

Universidade de Coimbra

• Physics and Chemistry (pedagogical branch) Chemistry (scientific branch, with specialization in Organic or Inorganic or Physical Chemistry)

Universidade de Lisboa

• Physical Chemistry (specialization in physical chemistry of ionic processes in gas phase, in physical chemistry of ionic processes in solution and in physical chemistry of materials)

Universidade Nova de Lisboa

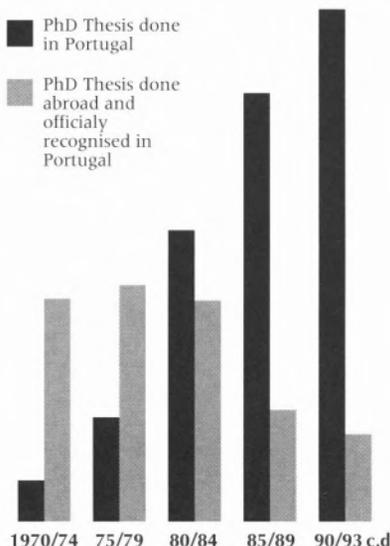
Technological organic chemistry

Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico

• *Chemical Engineering - Applied Chemistry

* Although being an M Sc in Chemical Engineering, over 90% of its curriculum is in Chemistry

Appendix 4
Number of Ph.D.Theses in chemistry^a done in Portugal or done abroad and officially recognised in Portugal^b



a. It includes also Biochemistry and Chemical Engineering when the main emphasis of the theses is in Chemistry

b. Source: Data up to 1985- A R.Dias *et al* *Jornal da Educação* November, 1986. Data after 1985- Teresa Duarte, Instituto de Prospectiva, private communication

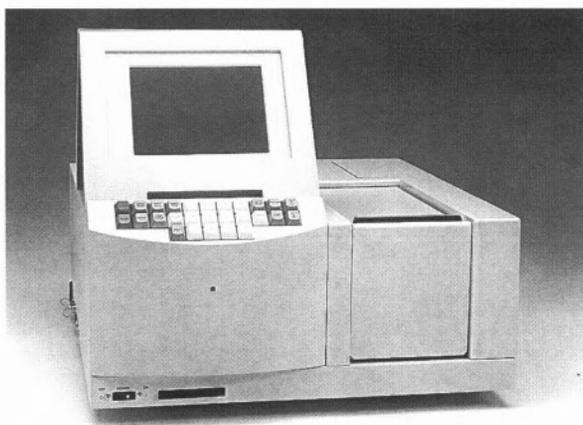
c. Figures not available yet for 1994

d. Although the average of Ph D Theses done in Portugal for this period is ca 18/year it is interesting to notice the following trend: 1990-13, 1991-9, 1992-19, 1993-32

A. Romão Dias
Instituto Superior Técnico,
Universidade Técnica de Lisboa

Maria Helena Garcia
Faculdade de Ciências,
Universidade de Lisboa

ESPECTROFOTÓMETRO MODELO U2001 DA HITACHI



- Duplo feixe.
- Monitor incorporado.
- Traçado de espectros e impressão de resultados e curvas em impressora Epson.
- Possibilidade de verificação das performances do aparelho usando a carta GLP/GMP permitindo ao utilizador o cumprimento das normas ISO 9000 e GLP/GMP.
- Conjunto completo e diversificado de acessórios.



SOQUÍMICA

Sociedade de Representações de Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69
Sede Social: Av da Liberdade, 220-2º • 1298 LISBOA CODEX
Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34

Banhos do Doutor Lourenço

RAMALHO ORTIGÃO

O edifício em que existe o estabelecimento de banhos sulphureos, fundado em 1868 pelo dr. Agostinho Vicente Lourenço, foi mandado construir pela administração da Santa Casa da Misericórdia de Lisboa como o intuito de aproveitar as águas do Arsenal da Marinha.

Este edifício está situado no bôco do Carvalho, perto do largo de S. Pedro. O interior do estabelecimento é formado de tres pavimentos. No andar terreo ha uma espaçosa sala rodeada de quartos e ornada de columnas de ferro que sustentam as galerias dos dois pavimentos superiores. Esta sala é illuminada por uma grande e elegante claraboia, que serve igualmente para ventilar o edificio.

As duas galerias dão acesso para os banhos do segundo e do terceiro pavimento. Aos lados das galerias ha dois corredores que dão communicação para outros camarins igualmente de banho, perfazendo o numero de sessenta gabinetes, onde diariamente se podem ministrar mil banhos, abrindo-se o estabelecimento ás cinco horas da manhã e fechando-se ás seis horas da tarde.

Os quartos de banho são espaçosos e têm uma ou duas tinas de zinco, forradas exteriormente de madeira envernizada.

As maquinas de aspiração e elevação das aguas, as de lavagem, enxugo e cylindragem da roupa estão collocadas no pavimento terreo.

A agua vem do Poço do Arsenal para os banhos do estabelecimento movida por uma bomba a vapor e conduzida por uma encação de mil metros de extensão, feita de manilhas de barro vidrado.

A comissão encarregada pelo governo de estudar em 1869 os banhos sulphureos do dr. Agostinho Vicente Lourenço diz, ácerca das respectivas aguas, o seguinte:



Banhos do Dr. Lourenço, a S. Paulo

“A agua sulphurea que chega ao estabelecimento dos banhos tem em cada litro uma quantidade de sulphydrico tres vezes superior á das aguas das Caldas da Rainha, as mais estimadas no reino como aguas sulphureas, e são mais ricas que todas as aguas do continente do reino e quasi todas as *sulphureas salinas* conhecidas na Europa.»

Segue o mapa comparativo em que as aguas dos Banhos do Doutor Lourenço figuram como contendo em 1:000 grammas de agua 0^{gr}.0253743 de acido sulphydrico.

O relatorio acrescenta:

«A comissão não querendo alongar muito este relatorio deixa de apresentar um mappa completo das principaes aguas sulphureas estrangeiras, e menciona sómente duas d'ellas, a de Enghien e a de Uriage, porque, esta, principalmente, tem notavel analogia com a agua do Arsenal.

ENGHIEN

Acido sulphydrico livre

Fonte de Peligot... 0^{gr}.015695, agua 1 litro

Fonte de la Pecherie 0,046281, agua 1 litro

URIAGE

Acido sulphydrico livre... 0^{gr}. 01597, agua 1 litro.»

Esta ultima agua sulphurosa (a de Uriage) deixa, pela evaporação de um litro, um residuo solido de 15^{gr}.2792, formado de carbonato de cal e magnesia, sulphato de cal, magnesia e soda, iodureto de calcio, e principalmente chlorureto de sodio, que ascende n'um litro a 7^{gr}.23617. Deve pois comparar-se com a agua do Arsenal, posto que o residuo solido d'esta agua possa attingir o dobro e talvez mais. A agua de Uriage, attentos os saes que contém, é a mais mineralizada de França.

No estabelecimento alludido, em que se encontram tambem simples banhos de limpeza, custa cada banho sulphureo, sem roupa, 400 réis. Vende-se para fóra do estabelecimento cada 32 litros de agua por 100 réis. São gratuitos os banhos para os soldados, para os marinheiros e para os portadores de um attestado authentico de pobreza.

Os banhos do Doutor Lourenço são muito preconizados, principalmente na cura dos lymphatismos e das nevalgias.

in Ramalho Ortigão, *Banhos de Caldas e Águas Mineraes, Porto, 1875.*

“Destilação: da Escala Laboratorial para a Escala Industrial”

GABRIELA BERNARDO-GIL, MIGUEL CASQUILHO*

A destilação é o processo de separação de misturas líquidas mais utilizado na indústria e também no laboratório. Baseia-se na diferença das composições dos componentes em fase líquida e na fase de vapor que a acompanha, a certa pressão e temperatura.

As operações de separação atingem os seus objectivos pela criação de duas ou mais zonas coexistentes que diferem em temperatura, pressão, composição e ou estado de fase. Cada espécie molecular na mistura a separar reage numa maneira própria a diferentes ambientes impostos por estas zonas. Consequentemente, à medida que o sistema tende para o equilíbrio, cada espécie estabelece uma concentração diferente em cada zona, o que resulta numa separação entre as espécies.

A transferência de massa inerte à destilação dá-se simultaneamente, quer da fase líquida para a fase vapor por vaporização, quer da fase vapor para a fase líquida por condensação. Devido ao facto de, no equilíbrio, as pressões de vapor dos vários componentes serem diferentes, a transferência de massa resulta num aumento da composição do componente mais volátil na fase vapor e num aumento da composição do componente menos volátil na fase líquida.

A destilação é uma técnica útil para separar um líquido de impurezas que o acompanhem, as quais tenham diferentes pontos de ebulição ou não sejam voláteis. Igualmente, quando produtos não-voláteis solúveis num solvente são dele isolados por evaporação, o solvente pode ser recuperado por condensação.

Para que um líquido destile, tem de ser aquecido até à ebulição. À medida que o líquido é aquecido, a sua pressão de vapor aumenta até que iguala a pressão aplicada (por exemplo, a pressão atmosférica), sendo o ponto de ebulição, como se sabe, a temperatura a que a sua pressão de vapor iguala a pressão de trabalho. Quando uma substância pura é destilada a pressão constante, a temperatura do vapor que destila permanece

constante durante o processo, se for fornecido calor suficiente para assegurar uma taxa de destilação uniforme e se se evitar o sobreaquecimento.

FUNDAMENTOS DO EQUILÍBRIO DE FASES

Imagine-se um recipiente fechado contendo um líquido puro e espaço sobrenadante à pressão atmosférica. A uma dada temperatura, algumas das moléculas líquidas possuem energia suficiente para se libertarem da superfície e passam para o estado vapor; por outro lado, as moléculas na fase vapor colidem entre si, com a superfície líquida e com a parede do reservatório, condensando. A pressão (mensurável por um manómetro colocado no gás) que se estabelece quando se atinge o equilíbrio termodinâmico entre a fase vapor e a fase líquida de um componente puro denomina-se *pressão de vapor* do componente puro ou *pressão de saturação* (P^s) e depende da temperatura.

Com base em extensiva experimentação, foram desenvolvidas correlações para o cálculo da pressão de saturação, sendo a mais vulgar a designada de Antoine, que possui três parâmetros, A , B e C , dependentes da substância:

$$\log_{10} P^s = A - \frac{B}{t + C} \quad (1)$$

Esta equação é dimensional, dependendo os valores dos seus parâmetros (A , B , C) das unidades utilizadas para a pressão e a temperatura. Por exemplo, para a água, e com t em °C, esses valores são $A = 7,9668$, $B = 1668,210$ e $C = 228,00$, vindo P^s em mm Hg [1]. No sistema internacional (SI), por exemplo, e com logaritmo neperiano e t em K, concluir-se-ia por cálculo tomarem esses parâmetros os valores $A = 16,3292$, $B = 3841,195$ e $C = -45,15$, sendo P^s em kPa.

Se, no recipiente fechado, se introduzir uma mistura líquida binária (componentes a e b), a uma temperatura constante, evaporam-se mais

moléculas do componente que tem maior pressão de vapor. Assim, a fase vapor ficará mais rica no componente mais volátil e a fase líquida mais rica no componente menos volátil. A pressão total do sistema (P) será a soma das pressões exercida pelo componente a (p_a , pressão parcial de a) e exercida pelo componente b (p_b , pressão parcial de b):

$$P = p_a + p_b \quad (2)$$

Considerando a hipótese de as fases serem ideais, a pressão parcial do componente a é proporcional à sua fracção molar na fase líquida, x_a , sendo o factor de proporcionalidade a pressão de vapor dessa substância pura à temperatura considerada, P_a^s , facto traduzido pela *lei de Raoult*:

$$p_a = P_a^s x_a \quad (3)$$

A pressão parcial do componente a é igualmente proporcional à sua fracção molar na fase vapor, y_a , sendo a constante de proporcionalidade a pressão total do sistema, o que é representado pela *lei de Dalton*:

$$p_a = P y_a \quad (4)$$

O quociente entre a pressão parcial e a fracção molar na fase líquida do componente a denomina-se *volatilidade* desse componente (α_a):

$$\alpha_a = \frac{p_a}{x_a} = P \frac{y_a}{x_a} \quad (5)$$

A volatilidade relativa de um componente a em relação a um componente b , α_{ab} , é o quociente entre as volatilidades dos dois componentes.

$$\alpha_{ab} = \frac{P y_a / x_a}{P y_b / x_b} = \frac{P_a^s}{P_b^s} \quad (6)$$

Numa mistura binária (isto é, considerada como constituída só por dois componentes), é, necessariamente, $x_b = 1 - x_a$ e $y_b = 1 - y_a$, respectivamente nas fases líquida e vapor. Se a volatilidade relativa se

assumir mantida constante, é fácil determinar a fracção molar na fase vapor a partir da fracção molar na fase líquida:

$$y_a = \frac{\alpha_{ab} x_a}{1 + (\alpha_{ab} - 1)x_a} \quad (7)$$

Se a lei de Raoult se mantiver aplicável, a volatilidade relativa é igual à razão entre as pressões de vapor dos dois componentes:

$$\alpha_{ab} = P_a^s / P_b^s \quad (8)$$

Para o projecto de colunas de destilação é vulgar utilizarem-se os denominados coeficientes K :

$$K_a = y_a / x_a \quad (9)$$

Na prática, existem exemplos de sistemas que se comportam como quase ideais e outros que são francamente não ideais. De entre estes, podemos referir os denominados *azeótropos homogêneos* e os *azeótropos heterogêneos*. O ponto azeotrópico é caracterizado pela igualdade de composições entre a fase líquida e a fase vapor (não "funcionando", assim, a destilação neste caso). No ponto azeotrópico, no caso de azeótropos homogêneos, o vapor está em equilíbrio com uma só fase líquida, enquanto que, para os azeótropos heterogêneos, o vapor está em equilíbrio com duas fases líquidas.

Nas Figuras 1 a 4, estão representadas curvas de equilíbrio de misturas de álcoois e água que possuem as características referidas. O sistema metanol-água (Figura 1) tem um comportamento que podemos designar por normal; os sistemas etanol-água (Figura 2) e 1-propanol-água (Figura 3) apresentam azeotropia homogênea, enquanto que a mistura 1-butanol-água (Figura 4) apresenta azeotropia heterogênea.

Se a fase líquida apresentar um comportamento não-ideal, o que é frequente, a Equação 3 transforma-se em:

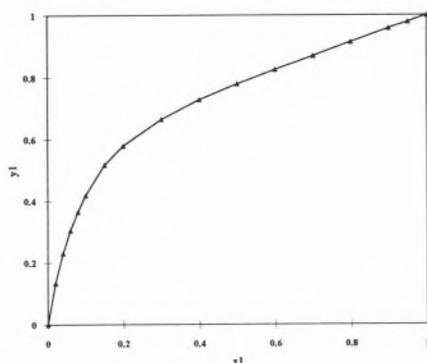


Fig. 1 - Curva de equilíbrio da mistura metanol (1)-água (2)

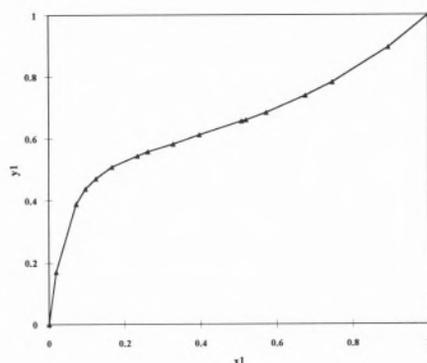
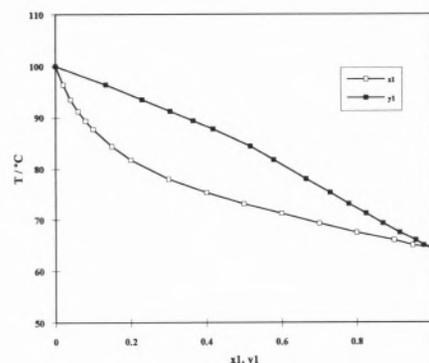


Fig. 2 - Curva de equilíbrio do sistema etanol (1)-água (2) [2].

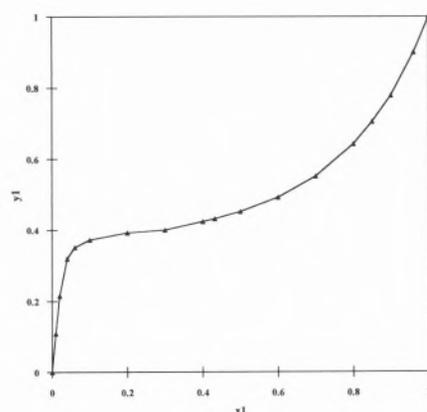
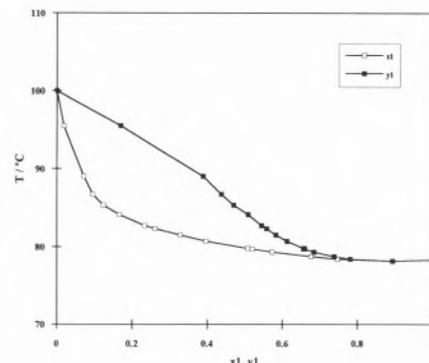


Fig. 3 - Diagrama de equilíbrio do sistema 1-propanol (1)-água (2) [2].

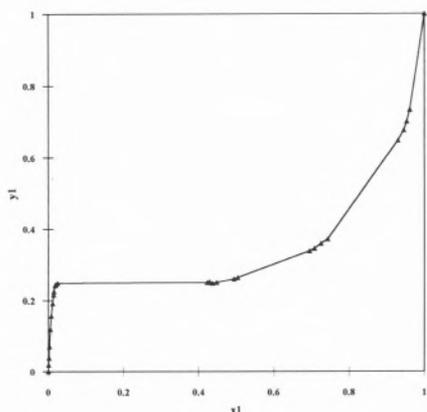
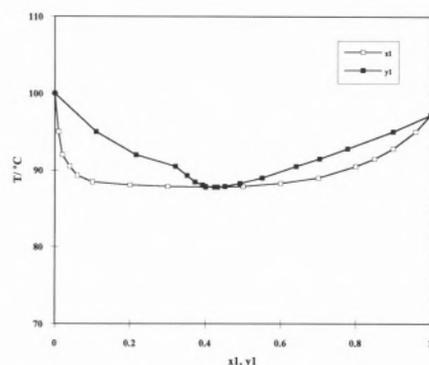
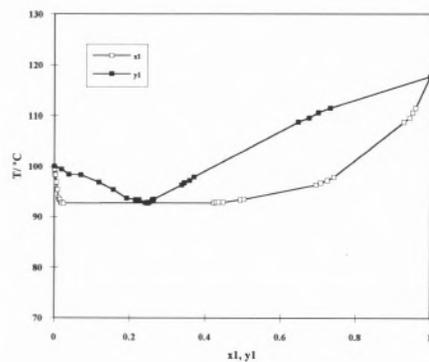


Fig. 4 - Diagrama de equilíbrio do sistema 1-butanol (1)-água (2) [3].



$$p_a = \gamma_a P_a^s x_a \quad (10)$$

em que γ_a é o coeficiente de actividade do componente a .

Existem várias correlações, empíricas e semi-empíricas (sendo as mais vulgares as de van Laar, Margules, de Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC), para a determinação dos coeficientes de actividade em função das condições: composição, pressão e temperatura [4].

TIPOS DE DESTILAÇÃO

A destilação pode ser conduzida por um de dois métodos principais. O primeiro baseia-se na produção dum vapor por ebulição da mistura líquida a separar e condensação da fase vapor sem permitir que qualquer líquido regresse à caldeira contactando com o vapor; o segundo método baseia-se no regresso de parte do condensado (conhecido por *refluxo*) à caldeira sob condições tais que esse líquido é posto em contacto íntimo com o vapor que sobe para o condensador.

O tipo básico desta operação é a *destilação simples*. Se unicamente estiver presente uma carga inicial, esta é uma forma de *destilação descontínua* ("batch distillation") e as composições do resíduo e do produto (vapor) variam com o tempo. Trata-se da chamada *destilação diferencial*. Se, em contrapartida, a alimentação ao processo for contínua, com contínua remoção dos produtos líquido e vapor, então temos uma *destilação "flash"* (ou "*flash*" de equilíbrio). Estes dois tipos de destilação incluem-se no primeiro dos dois métodos acima referidos.

No segundo método insere-se a *destilação fraccionada*, ou *fraccionação*, usada para separar várias substâncias voláteis duma mistura, como por exemplo a separação do petróleo nas suas numerosas fracções. O vapor da mistura ebuliente é passado através duma coluna vertical que, em certas unidades industriais, pode ir além de 60 m de altura e até vários metros de diâmetro (veja-se a Figura 11 que mostra uma parcela

de uma coluna de grande diâmetro). As contínuas condensação e reevaporação causam mudança na composição e na temperatura, até se obter um vapor puro (para efeitos práticos) no topo. Cada componente (ou "fracção") da mistura é sucessivamente obtido no processo e pode, se for caso disso, ser retirado a diferentes alturas da coluna.

Presentemente, a maioria dos processos de destilação industrial são contínuos, com uma corrente de produto rica em componentes com pontos de ebulição baixos (isto é, os componentes mais voláteis), ou seja o *destilado* ou corrente de *topo*. Uma parte desta corrente pode ser devolvida (após condensação) ao processo de destilação como *refluxo*. A outra corrente de produto, com os componentes menos voláteis, sai pela base da coluna, como *resíduo* ou corrente de *base*.

Quando a destilação convencional não é eficaz, pode adicionar-se uma outra substância escolhida de modo a interagir com os componentes presentes de forma a melhorar a sua separabilidade. Se esta substância for um líquido relativamente não-volátil fornecido à coluna, nomeadamente como parte (ou todo) do refluxo, e que sairá na base, temos uma *destilação extractiva*. Se a substância forma um *azeótropo* com um ou mais componentes, temos uma *destilação azeotrópica*; esta substância pode sair da coluna pelo topo (azeótropo de baixo ponto de ebulição) ou pela base (azeótropo de alto ponto de ebulição).

Em casos de elevados pontos de ebulição dos componentes a separar, nomeadamente para evitar decomposições ou alterações químicas (como polimerizações), recorre-se frequentemente à *destilação sob vácuo*, podendo este ser apenas uma pequena redução da pressão de trabalho. Este é um processo que se usa na tecnologia de refinação dos óleos alimentares para evitar a sua degradação térmica quando se efectua a desodorização *por arrastamento com gás inerte*.

Outro método de reduzir a tem-

peratura de operação, com a vantagem de utilizar equipamento mais simples é a *destilação por arrastamento com vapor* que ocorre quando uma corrente de vapor é introduzida para reduzir as pressões parciais efectivas a que a destilação se dá.

Os tipos de destilação enumerados são, em seguida brevemente apresentados.

DESTILAÇÃO DIFERENCIAL

Neste processo, o vapor formado pela ebulição do líquido é imediatamente retirado do sistema, considerando-se que cada massa de vapor produzido num curto espaço de tempo está em equilíbrio com o líquido. Como o vapor é mais rico no componente mais volátil, o líquido que fica torna-se sucessivamente mais pobre nesse constituinte, acarretando uma progressiva variação da composição do produto. Embora em cada instante o vapor esteja em equilíbrio com o líquido, a totalidade do vapor produzido não está em equilíbrio com o líquido residual.

O caso prático mais comum do uso deste tipo de destilação é a purificação de produtos em regime descontínuo, que pode ser efectuada utilizando apenas um balão aquecido onde se coloca a substância a purificar, logo seguido de um condensador, para condensar o vapor que se volatilizou; ou utilizando, a seguir ao balão, uma coluna (de pratos ou com um enchimento). Pode incluir-se na destilação diferencial a destilação do bagaço de uvas para a obtenção de aguardente.

DESTILAÇÃO POR ARRASTAMENTO COM VAPOR

Como se disse, quando o material a ser destilado tem um ponto de ebulição elevado ou quando, se se utilizar a destilação directa, há o perigo de haver decomposição por efeito da temperatura, pode recorrer-se à destilação por arrastamento com vapor.

O vapor passa directamente pelo líquido no ebulidor, "arrastando" a substância a ser destilada, que convém tenha uma solubilidade baixa no vapor ou seja mesmo imiscível com ele. Uma mistura de vapor e material vaporizado é recolhida e condensada, e as fases líquidas originadas, cada uma contendo um dos componentes, são separadas por gravidade. Embora qualquer gás inerte possa ser utilizado, normalmente usa-se vapor de água por uma questão económica.

Exemplos de aplicação da destilação por arrastamento com vapor de água são a obtenção de aromas (óleos essenciais) e outros produtos, nomeadamente antioxidantes, que podem ser utilizados nas indústrias alimentar, farmacêutica, de perfumaria ou cosmética, pela passagem de vapor de água por um leito de plantas, caules, folhas ou flores. Os extractos obtidos são, normalmente, misturas de muitos componentes.

Uma outra aplicação típica é a destilação da resina do pinheiro. O vapor de água é injectado no leito de resina, arrastando a aguarrás, que é um líquido à temperatura ambiente, ficando no destilador o pez, um sólido à temperatura ambiente.

DESTILAÇÃO "FLASH" OU DE EQUILÍBRIO

A destilação "flash", normalmente realizada em regime contínuo, consiste na vaporização parcial do líquido, de tal modo que vapor e líquido residual se encontram em equilíbrio. A mistura de vapor e líquido sai do destilador, separando-se de seguida vapor e líquido, com imediata condensação do vapor.

A destilação "flash" é vulgarmente utilizada para a separação de componentes que possuam diferenças consideráveis entre os pontos de ebulição. No entanto, não é eficiente para a separação de componentes que tenham volatilidades próximas, porquanto nesse caso tanto o vapor condensado como o líquido residual serão impuros. Através de redestila-

ções sucessivas, poder-se-ão obter apenas pequenas quantidades de componentes quase puros, pelo que este método não é eficaz para destilações industriais. O método adequado para esse fim usa o denominado princípio da *rectificação*.

DESTILAÇÃO CONTÍNUA COM RECTIFICAÇÃO

Uma coluna de destilação para funcionamento em contínuo, com rectificação, é constituída por uma série de elementos, vulgarmente chamados *pratos*, colocados uns sobre os outros, com espaçamento constante, que se consideram *andaes de equilíbrio*. Com a numeração habitual dos pratos, de cima para baixo, designa-se por *de topo* o prato nº. 1 e por *de base* o de ordem N . Em cada prato, de ordem n , entram duas correntes, uma líquida, de caudal (molar) L_{n-1} (do prato superior), e outra de vapor, de caudal V_{n+1} (do prato inferior), e saem outras duas correntes, uma líquida, de caudal L_n (para o prato inferior) e outra de vapor, de caudal V_n (para o prato superior). Em cada prato, dá-se um contacto íntimo entre líquido e vapor, admitindo-se, portanto, que as correntes que saem de cada prato estão em equilíbrio (fracções molares y_n no vapor e x_n no líquido).

A Figura 5, que mostra o diagrama de equilíbrio duma mistura a tratar, ilustra o mecanismo da rectificação, estando nela representadas as

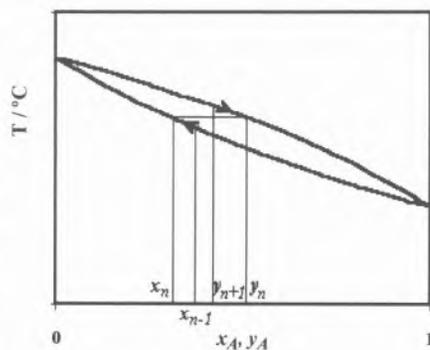


Fig. 5 - Diagrama de equilíbrio, mostrando o mecanismo da rectificação.

fracções molares das quatro correntes relativas ao prato n .

Como se disse, as correntes que saem do prato estão em equilíbrio, mas as que entram no mesmo prato não estão. Quando o vapor do prato $n+1$ e o líquido do prato $n-1$ contactam, as suas concentrações tendem para o equilíbrio, como indicam as setas. Parte do componente mais volátil, A , vaporiza, diminuindo a composição do líquido, de x_{n-1} para x_n , e parte do componente menos volátil, B , condensa, aumentando a concentração do vapor, de y_{n+1} para y_n . Como as correntes líquidas estão no seu *ponto de bolha* (prestes a vaporizar) e as de vapor no seu *ponto de orvalho* (prestes a condensar), o calor necessário para vaporizar o componente A deve ser fornecido pelo calor produzido na condensação de B .

Cada prato na coluna funciona como dispositivo de transferência, no qual o componente A é transferido para a corrente de vapor e o componente B para a corrente líquida. Como as concentrações do componente mais volátil, A , no vapor e no líquido aumentam de baixo para cima na coluna, a temperatura diminui concomitantemente.

Na Figura 6, mostra-se o esquema duma coluna de destilação fraccionada.

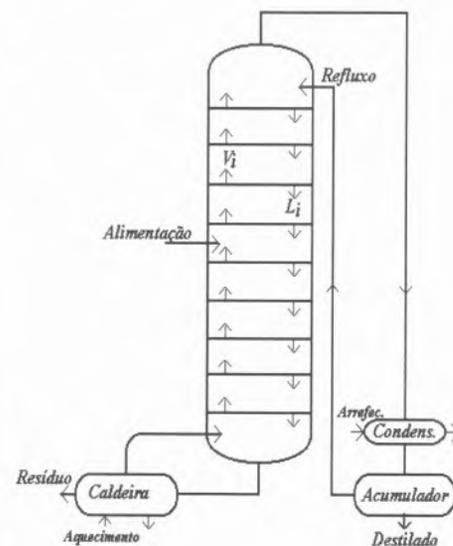


Fig. 6 - Esquema duma coluna de destilação fraccionada.

onada contínua. A alimentação à coluna de destilação pode ser efectuada na base, dando-se, nesse caso, apenas o processo de rectificação, ou seja, obtendo-se puro apenas o componente mais volátil (no topo). No entanto, a alimentação que pode ser um líquido, um vapor ou uma mistura de ambos, é, normalmente, efectuada num certo ponto da coluna, o *prato de alimentação*, conseguindo-se, assim, estabelecer duas zonas, designadas de *rectificação* e *esgotamento*. Mediante um mecanismo de sucessivos equilíbrios que se estabelecem ao longo da coluna, obter-se-á, no topo, uma corrente aproximadamente pura do componente mais volátil e, na base, uma corrente também praticamente pura do componente menos volátil.

A corrente que sai do prato de topo é conduzida para um *condensador*. Parte da corrente condensada regressa à coluna, constituindo o *refluxo*, e a restante é retirada como produto de topo ou *destilado*. Na base, o líquido descendente é revaporizado na caldeira e, parcialmente, reconduzido à coluna. O restante constitui o produto de base, ou *resíduo*.

Note-se que, em vez de pratos, pode haver *enchimento*, com finalidade semelhante (de "sede" de contacto) e, para efeito de cálculo, relacionáveis através do conceito de *altura equivalente a um prato teórico* (na literatura, HETP).

DESTILAÇÕES AZEOTRÓPICA E EXTRACTIVA

Se bem que a destilação fraccionada seja uma operação eficaz para a separação de misturas de componentes voláteis, tanto à escala laboratorial como à escala industrial, frequentemente, ela, por si só, é impraticável. Pode, então, ser necessário recorrer quer a destilação azeotrópica, quer extractiva.

Em geral, a volatilidade dum componente aumenta com a sua pressão de vapor e diminui com o aumento do peso molecular (isto é, massa molecular) e do ponto de ebu-

lição. Compostos com pontos de ebulição próximos conduzem a destilações muito difíceis, como é o caso, por exemplo, do par benzeno+ciclohexano, com pontos de ebulição de 80,10 e 80,74 °C, respectivamente, que exige colunas com 100 ou mais pratos teóricos.

A ideia subjacente a estes tipos de destilação é a modificação das volatilidades dos componentes da mistura a separar, o que se consegue mediante adição de certas substâncias, que, conforme os casos, se designam por *arrastador*, *aditivo* ou *solvente extractivo*.

Um exemplo de destilação azeotrópica é a separação entre a água e o etanol. Uma destilação fraccionada de misturas etanol+água conduz à obtenção de etanol a perto de 95%. A purificação posterior do etanol pode ser conseguida através duma destilação azeotrópica, introduzindo como *arrastador*, por exemplo, benzeno, tolueno ou tricloroetileno. Neste último caso, o resíduo contém apenas etanol e uma pequena fracção do *arrastador*, que é, em seguida, separado por uma destilação simples.

Na destilação extractiva, ao contrário da azeotrópica, a substância a adicionar não deve formar azeótropos com qualquer dos componentes da mistura, mas ser facilmente separável destes. Como exemplos de destilações extractivas, citam-se os casos da separação de aromáticos a partir de misturas parafínicas, usando diversos solventes (furfural, fenol, anilina) e a separação de butanos e butenos, com furfural.

EFICIÊNCIAS

Para traduzir os pratos "ideais" numa coluna de destilação em pratos reais, é necessário conhecer a *eficiência* do prato. Usam-se três tipos de eficiência: (1) global, que corresponde à coluna no seu todo; (2) de Murphree, que se refere a um único prato; e (3) local, respeitante a um ponto específico num prato (que não referiremos).

A eficiência *global*, η_0 , é fácil de usar mas é a menos fundamentada.

Define-se como a razão do número de pratos ideais necessários numa coluna para o número real de pratos. Por exemplo, se se prevêem 8 pratos ideais e se a eficiência de prato for 60 %, o número real de pratos é $8/0,60 = 13,3$, logo, 14 (porquanto 13 não cumpririam a separação pretendida).

A eficiência de Murphree, η_M , é definida por

$$\eta_M = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (11)$$

em que y_n é fracção molar efectiva do componente mais volátil na fase vapor que sai do prato n , y_{n+1} é a fracção molar do componente mais volátil na fase vapor em equilíbrio com o líquido que sai (desce) do prato n .

Em colunas pequenas, o líquido num prato está suficientemente agitado pelo fluxo de vapor através das perfurações dos pratos para que não haja heterogeneidades na concentração do líquido à medida que atravessa o prato. A concentração do líquido que desce é a do líquido que está em todo o prato. Nestas condições de homogeneidade, a eficiência não ultrapassa 100%, como seria de esperar.

Em colunas maiores, o líquido não está completamente misturado, havendo heterogeneidade de concentração. Pode-se concluir teoricamente, sem dificuldade, com base nesta heterogeneidade, que a eficiência de Murphree pode chegar a ser superior a 100%, resultado que, de há muito, tem sido observado em colunas de grandes dimensões.

Embora se tenham feito estudos minuciosos sobre a eficiência de pratos, a sua estimativa é fortemente empírica. Conhecem-se, contudo, os factores mais influentes, que permitem atender às situações mais típicas.

A condição mais importante para obter eficiências satisfatórias é o bom funcionamento dos pratos. É essencial um contacto adequado e íntimo entre o vapor e o líquido. Perturbações como a excessiva formação de espuma ou arrastamento, má distribuição do vapor (devida a estabelecimento de caminhos prefe-

renciais), gotejamento, reduzem a eficiência.

A eficiência de prato é uma função da taxa de transferência de massa entre líquido e vapor. Os métodos de cálculo das eficiências de Murphree estão descritos [5], situando-se os valores típicos na gama de 0,60 a 0,75.

DIMENSIONAMENTO DE COLUNAS

A altura duma coluna de destilação é determinada pelo número real de pratos ou por uma altura de enchimento equivalente. No primeiro caso, encontram-se facilmente referenciados métodos de determinação do espaçamento entre pratos [7], sendo o valor típico cerca de 20 cm.

A resolução das equações dos balanços de massa, de energia e de equilíbrio ao longo da coluna permitem determinar o número de pratos, bem como os perfis de temperatura, composição, pressão e outras variáveis. Este sistema de equações é vulgarmente conhecido por equações MESH, de "Massa", "Equilíbrio", "Soma" (de relações de fracções molares) e "H" (para designar a entalpia). A sua resolução é bastante difícil por se tratar de equações implícitas e não-lineares, pelo que têm sido desenvolvidos vários métodos de resolução, mais ou menos rigorosos e com capacidade de convergência adequada às diferentes situações.

M, balanço de massa para o componente *i* no prato *n*:

$$L_{i-1} x_{ki-1} (V_k + W_k) y_{ki} - (L_i + U_i) x_{ki} + V_{i+1} y_{ki} + F_i z_{ki} = 0 \quad (12)$$

E, relações de equilíbrio:

$$K_{ki} = y_{ki} / x_{ki} \quad (13)$$

S, somas:

$$\sum_k y_{ki} = \sum_k x_{ki} = 1 \quad (14)$$

H, balanços entálpicos:

$$L_{i-1} h_{i-1} - (V_i + W_i) H_i - (L_i + U_i) h_i + V_{i+1} H_{i+1} + F_i H_{Fi} - q_i = 0 \quad (15)$$

em que L_n é o caudal molar do líquido que sai do prato *n*, V_n é o caudal molar do vapor que sai do prato *n*, F_n é o caudal molar da alimentação que entra no prato *n*, h_n é a entalpia específica do líquido que sai do prato *n*, H_n é a entalpia específica do vapor que sai do prato *n*, h'_{Fn} é a entalpia específica da alimentação que entra no prato *n*, q_n representa as perdas de calor do prato *n* para o exterior, x_{in} é a fracção molar do componente *i* no líquido que sai do prato *n*, y_{in} é a fracção molar do componente *i* no vapor que sai do prato *n* e z_{in} é a fracção molar do componente *i* na alimentação que entra no prato *n*.

A outra característica fundamental no projecto duma coluna de destilação, além da altura, é o seu diâmetro, que assume valores desde poucos centímetros na escala laboratorial até mais de 10 m nas grandes instalações, nomeadamente nas refinarias de produtos petroquímicos. O factor primordial no cálculo do diâmetro é o caudal de vapor que ascende na coluna.

Quanto ao caudal de vapor, ele não pode ser tão baixo que não molhe os pratos (ou o enchimento) — caso em que a transferência de massa seria incipiente — nem tão elevado que inunde a coluna — causando a o seu não funcionamento (eficiência nula). Estes caudais extremos denominam-se, respectivamente, *pontos de carga* e de *inundação*. Usam-se valores entre 60 e 90% do caudal de inundação, sendo o valor mais corrente o de 80%. Previnem-se, assim, perturbações de difícil controlo, umas endógenas, como, por exemplo, formação de espumas e arrastamento de líquido pelo vapor; outras exógenas, nomeadamente variação de composição da alimentação (como é o caso das ramas de petróleo provenientes dos vários continentes).

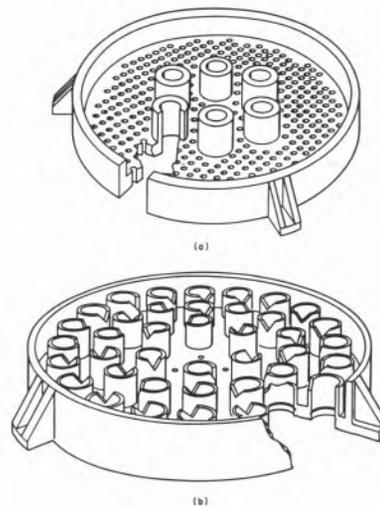


Fig. 7 - Exemplos de pratos

EQUIPAMENTO PARA DESTILAÇÃO

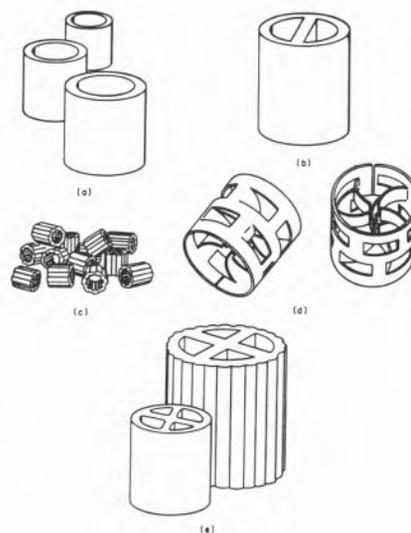


Fig. 8 - Enchimentos aleatórios, tipo anel

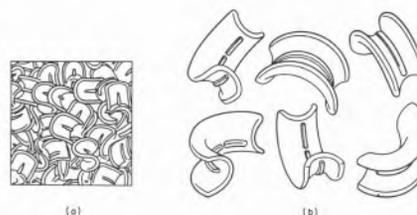


Fig. 9 - Enchimentos aleatórios, tipo sela

As colunas de destilação são, como se disse, constituídas por pratos ou por um enchimento, pretendendo-se com qualquer dos tipos de elementos promover um contacto interfásico intenso.

Nos primeiros tempos, as colunas eram todas constituídas por pratos (Figura 7). Em vez de pratos, verificou-se, entretanto, que um enchimento, devido à sua muito maior *área interfacial*, é bastante mais eficiente. Desenvolveram-se, assim, numerosos tipos de geometrias para os chamados *enchimentos aleatórios*, tais como anéis de "pall" e de Raschig ou selas de Berl (Figuras 8 e 9).

Modernamente, são cada vez

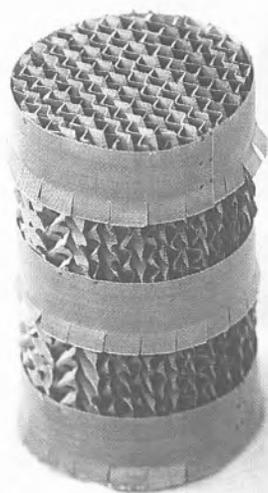


Fig. 10 - Elemento de enchimento Sulzer, tipo CY com 10 cm de diâmetro.



Fig. 11 - Elemento de enchimento Sulzer, tipo Mellapack para coluna de grande diâmetro (cortesia de Sulzer Portugal, Lda.).

mais utilizados os *enchimentos estruturados*, ainda mais eficientes, como os diversos enchimentos Sulzer ("Mellapack", BX, CY, etc.) (Figuras 10 e 11).

ESCALA LABORATORIAL E ESCALA INDUSTRIAL

No laboratório, recorre-se com frequência à destilação, quer como operação de separação ou purificação de componentes para diversos fins, quer como meio de estudo para as aplicações industriais, das quais o equipamento laboratorial serve como primeiro modelo, sendo outros o semi-piloto, o piloto, o semi-industrial.

Toda a teoria exposta se aplica ao tratamento dos vários casos, no entanto, quando o objectivo é a aplicação industrial, para se transporem os resultados para grande escala, é necessário envolver conceitos do denominado "*scale-up*". De facto, a *analogia* ou *similitude*, perspectiva atraente e que pareceria resolver todas as questões de aumento de escala, está longe de ser totalmente aplicável, porque a extrapolação das conclusões à escala laboratorial é comprometida por dificuldades

como: condições de fronteira, efeitos de parede, relações diâmetro de coluna / diâmetro de enchimento, relações área / volume, perdas caloríficas, velocidades, caudais, deslocamentos radiais e axiais dos fluidos, entre outros.

Uma coluna de grande interesse no laboratório é a de Oldershaw (Figura 12). Permite a determinação de eficiências de pratos perfurados para misturas a separar industrialmente, com notável facilidade de extrapolação destes resultados.

Para consolidar os aspectos laboratorial e industrial, e a título exemplificativo, mostram-se nas Figuras 13 e 14, colunas de destilação por arrastamento com vapor de água (respectivamente, laboratorial e industrial). Têm sido utilizadas para a extracção de *óleos essenciais*, nomeadamente, aroma de alecrim e eucalipto (acompanhado de outros componentes) proveniente de folhas de eucalipto.

Uma coluna de rectificação com 2 m de altura de enchimento Sulzer CY de 3 cm de diâmetro e que tem sido usada no laboratório para separar e purificar componentes da aguarrás (α -pineno, β -pineno, limoneno, etc.) observa-se na Figura 15.

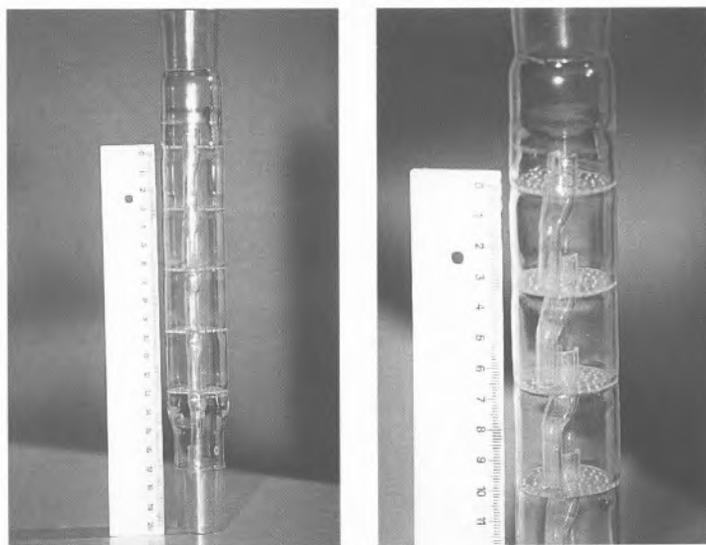


Fig. 12 - Coluna de Oldershaw com 3 cm de diâmetro e 5 pratos perfurados: a) aspecto geral, b) pormenor.

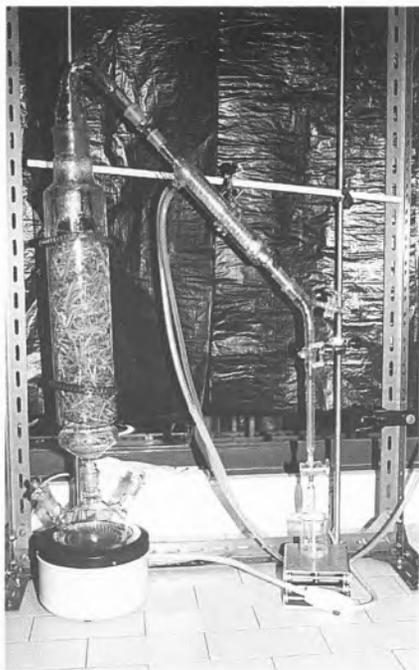


Fig. 13 – Equipamento laboratorial de destilação por arrastamento com vapor de água.



Fig. 14 – Equipamento industrial de destilação por arrastamento com vapor de água (cortesia de Socidestilda).

Na Figura 16, mostra-se uma coluna industrial de cerca de 20 m de altura com enchimento, na qual se rectifica habitualmente eucaliptol, que é também usada para a purificação do terpineol, entre outros componentes de produtos na sua maioria naturais.

A EVOLUÇÃO DA DESTILAÇÃO

Do ponto de vista dos cálculos da destilação, embora excedam o âmbito deste texto, refere-se que existem modelos, alguns bastante rigorosos para a resolução das equações MESH e de toda a hidráulica da coluna, utilizando cálculos matemáticos bastante complexos. Assim, no intuito de obter resultados de uma forma expedita, durante muito tempo usaram-se métodos simplificados, alguns por via gráfica (como o método de McCabe-Thiele), outros por via analítica (por exemplo, os métodos de Colburn, de Underwood, de Fenske, ou de Gilliland). Naturalmente, existem programas, tanto de âmbito académico como de interesse industrial,

que resolvem os problemas citados, quer nas formas simplificadas, quer em versões rigorosas, incluindo,

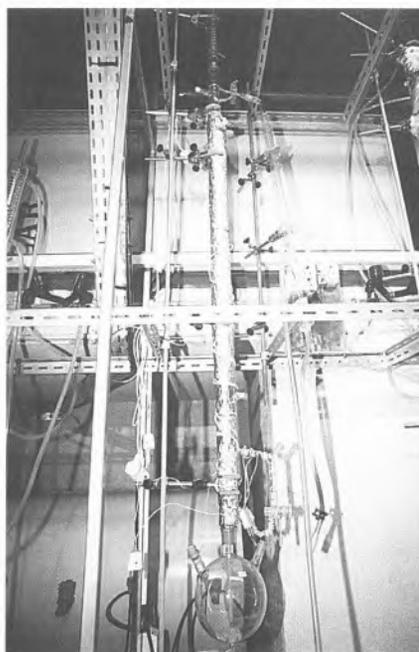
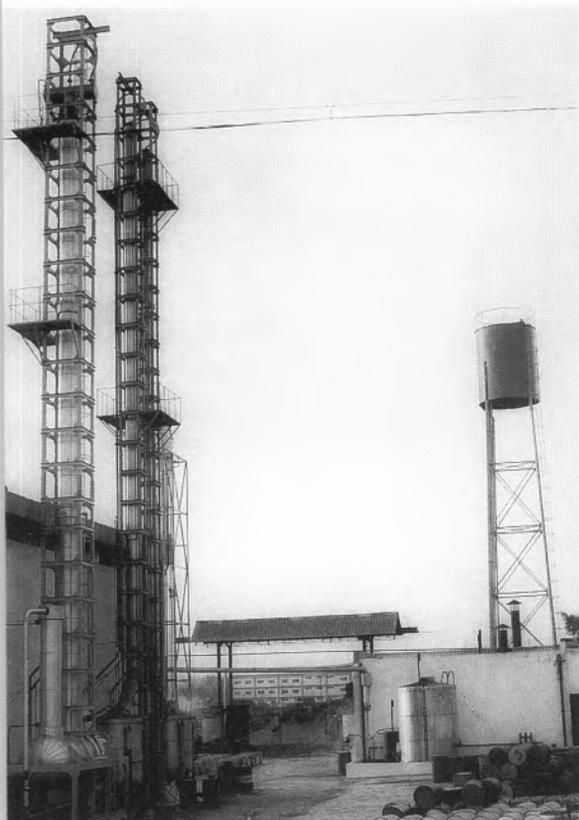


Fig. 15 – Equipamento laboratorial de rectificação com com 2 m de altura de enchimento Sulzer CY de 3 cm de diâmetro.

nalguns casos, todo o projecto. Estão entre os mais divulgados os pioneiros *CHES* e o *FLOWTRAN* e, ultimamente, o *ASPEN* (com a versão académica *MAX*) e o *PROCESS*, em versões muito actualizadas, com facilidades interactivas e executáveis em computadores pessoais.

Os enchimentos das colunas de destilação representam um progresso notável em relação à versão inicial de andares de equilíbrio. O estado actual do conhecimento, sobretudo no que respeita a enchimentos estruturados, representa uma fase de exploração, acompanhada de confidencialidade, sendo esta uma área de investigação a prosseguir.

Para além do que se possa depreender do exposto, as colunas de destilação são frequentemente utilizadas não individualmente, mas integradas em sistemas de várias colunas, conjunto que, por sua vez, está inserido num processo industrial. O tratamento matemático destes casos é evidentemente mais complexo, o que, apesar da existência de “hardware” e “software” avançados (in-



cluindo o controlo automático) capazes de resolver muitas situações, deixa aberta uma via de estudo conducente a uma verdadeira *integração de processos*.

* Departamento de Engenharia Química, IST, Av. Rovisco Pais, 1096 LISBOA Codex

REFERÊNCIAS

1. BOUBLIK, T., Fried, V., HALA, E., "The Vapour Pressures of Pure Substances", Elsevier, New York, 1973.
2. HALA, E., WICHTERLE, I., POLAK, J., BOUBLIK, T., "Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures", Pergamon Press, Oxford, 1968.

3. ELLIS, S. R. M., GARBETT, R. D., "A New Equilibrium Still for the Study of Partially Miscible Systems", *Industrial & Engineering Chemistry*, **52**, 385, 1960.

4. REID, Robert C., PRAUSNITZ, John M., SHERWOOD, Thomas K., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill Book Comp., New York, 1975.

5. McCABE, W. L., SMITH J. C., "Unit Operations in Chemical Engineering", McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.

6. VAN WINKLE, M., "Distillation", McGraw-Hill Book Company, New York, 1967.

7. LUDWIG, E., E., "Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants", vol. 2, 2nd. ed., Gulf Publishing Company, Book Division, Houston, TX, 1989.

Fig. 16 - Colunas de rectificação industriais (cortesia de Socidestilda).

EN EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.

Só com uma lupa poderá ver a verdadeira dimensão das grandes marcas que representamos!



MMM Estufas de Laboratório

// **Struers** Metalografia

⊕ **SHIMADZU** Ensaio Tracção / Dureza / Microdureza

☁ **SPECTRO** Espectrometros de emissão óptica: ICP:CHISPA.RA/OS-X

Retsch Moinhos / Peneiros / Análise granulométrica laser

KIKA Equipamento de laboratório / Calorímetros / Reactores

AND Balanças de precisão / Instrumentação para controlo ambiental

LaMOTTE Kits análises de águas, solos e ar

LISBOA
Tels. (01) 352 85 41 - 352 73 29 - 352 72 93 - Fax (01) 352 87 52

PORTO
Tels. (02) 948 69 05 - 948 68 68 - 948 68 47 - Fax (02) 948 61 32