

EXTRAÇÕES

Marcos Y. Kamogawa

Extração

Processo que consiste em misturar intimamente uma amostra com um solvente fluido, **que solubilize pelo menos um componente**, por separação de fases.

Tipos

- Extração por solvente
- Extração líquido-líquido
- SFE- Fluido supercrítico
- SPE – Solid Phase Extraction
- SPME - Solid Phase Micro Extraction
- MAE - Microwave Assisted Extraction
- ASE - Accelerate Solvent Extraction
- USE - Ultra Sonification Extraction
- Etc...

3

Aplicações

- Nutrição animal e vegetal
- Especiação
- Biodisponibilidade
- Ambientais
- Clínicas
- Análise química

4

Fundamentos

- Solubilidade
 - Interação solvente x soluto
 - Energia reticular e solvatação
 - pH
 - Espécie química
 - Reações de Oxidação-Redução
 - Espécie química
 - Reações de Complexação
 - solvatação

5

Exemplo de procedimento

Extração por solvente

**Análise química de tecido vegetal, Circular nº 74 IAPAR,
Londrina, PR**

Miyazawa, M., Pavan, M.A., Bloch, M.F.M.

- Extração sem digestão
 - 400 mg de amostra do material vegetal
 - Frasco de vidro cilíndrico de 50 ml
 - 20 mL de HCl 1 M – pesar e anotar a massa
 - 15 min a 80°C em banho-maria
 - Esfriar à temperatura ambiente
 - Agitar por 45 minutos em agitador horizontal a 250 rpm

7

Extração sem digestão

- Extração sem digestão
 - Pesar e ajustar a massa com água destilada.
 - Filtrar
 - Determinar Ca, Mg, K, Na, Mn, Cu, Zn e B

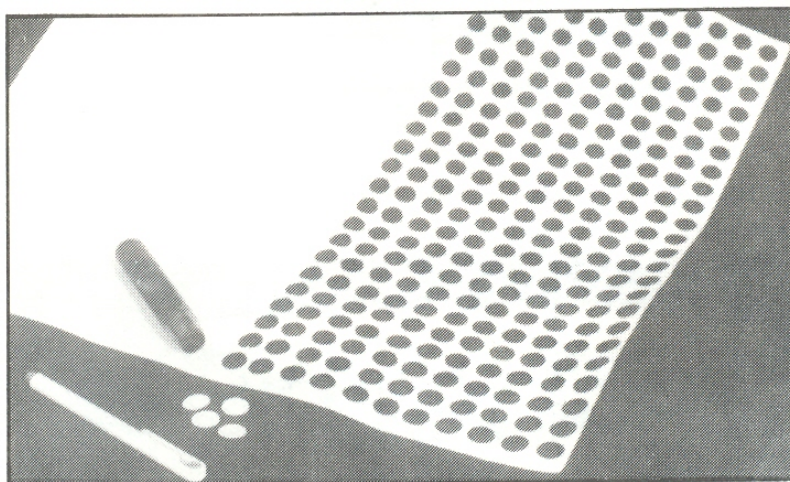
Solúveis em ácido
diluídos

Solúveis em ácido
clorídrico

Solúvel em água

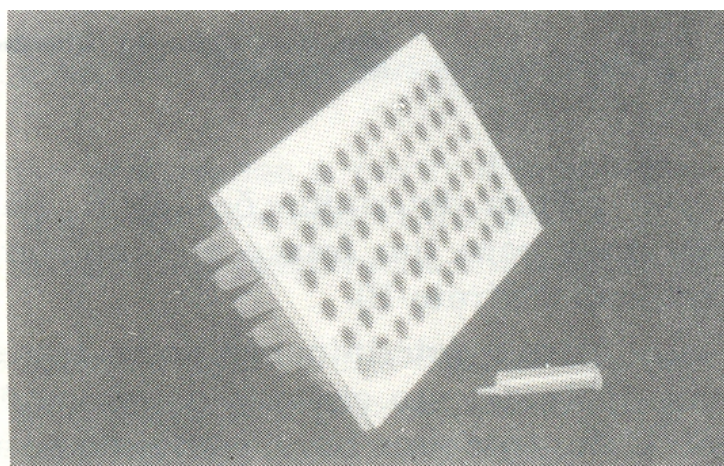
8

Extração sem digestão



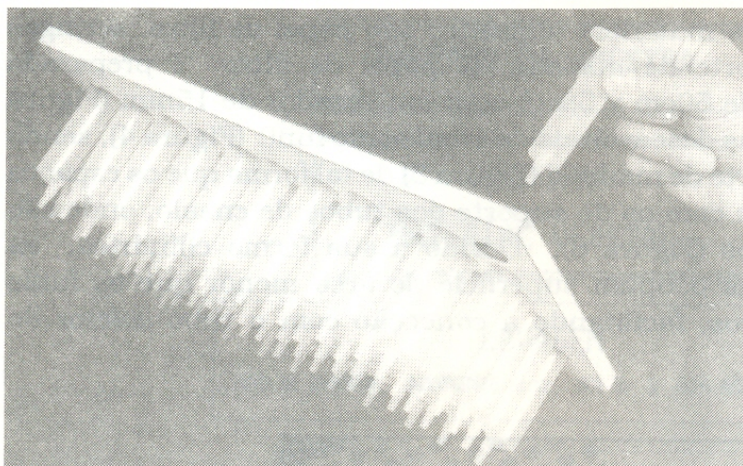
Miyazawa, M., Pavan, M.A., Bloch, M.F.M.

Extração sem digestão



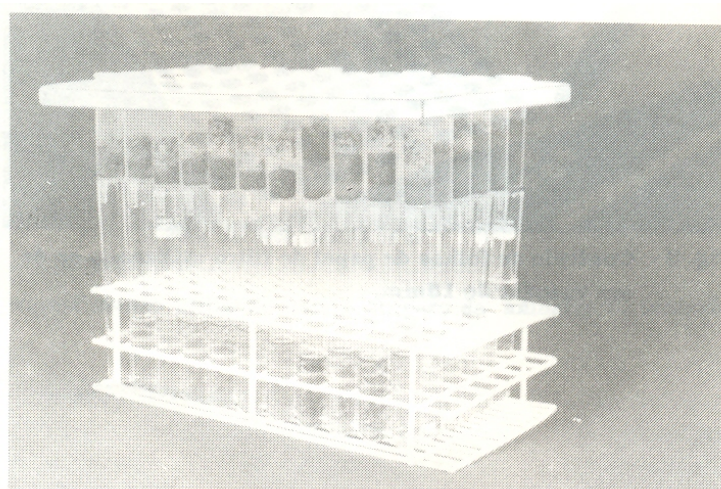
Miyazawa, M., Pavan, M.A., Bloch, M.F.M.

Extração sem digestão



Miyazawa, M., Pavan, M.A., Bloch, M.F.M.

Extração sem digestão



Miyazawa, M., Pavan, M.A., Bloch, M.F.M.

Exemplo de procedimento

Extração sequenciais

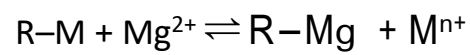
Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bissom, M., Analytical Chemistry, 51 (7), 844, 1979.

- Solubilizar frações específicas da fase sólida
- Frações
 - Trocável
 - Ligados a carbonatos
 - Ligados a óxidos de ferro e manganês
 - Ligados a matéria orgânica
 - Residual

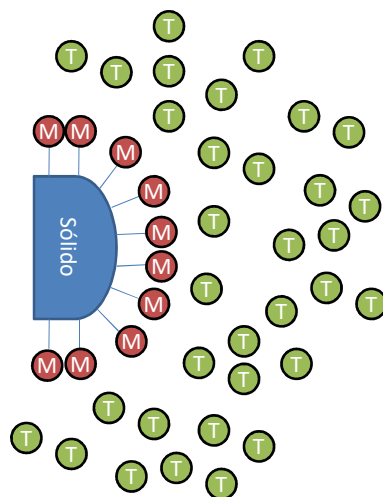
Extrações Sequenciais

- 1 grama de sedimento
- Trocável
 - Temperatura ambiente
 - 8 mL MgCl_2 1 M ou NaOAc 1M
 - Agitação contínua por 1 hora



15

Extrações Sequenciais - Trocáveis



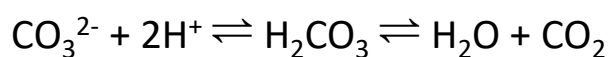
16

Extrações Sequenciais – Ligados a Carbonatos

- Ligados a carbonatos
 - Resíduo do procedimento “trocável”
 - Temperatura ambiente
 - 8 mL NaOAc 1 M com pH ajustado para 5 com HOAc
 - Agitação contínua por 5 h

17

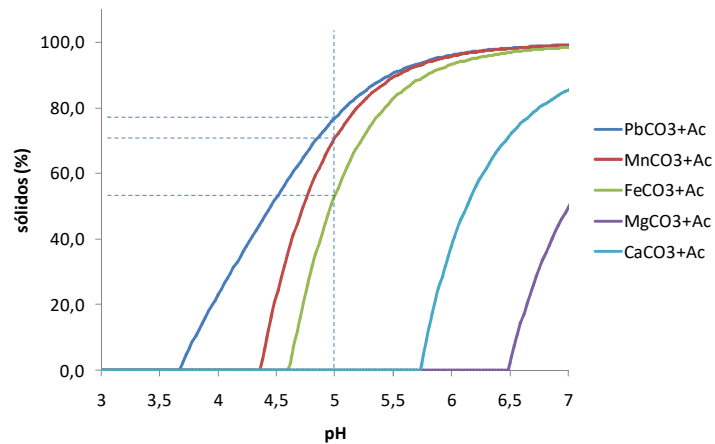
Extrações Sequenciais – Ligados a Carbonatos



- CaCO_3 Kps = $3,36 \times 10^{-9}$
- MgCO_3 Kps = $6,82 \times 10^{-6}$
- PbCO_3 Kps = $7,40 \times 10^{-14}$
- FeCO_3 Kps = $3,13 \times 10^{-11}$
- MnCO_3 Kps = $2,24 \times 10^{-11}$
- CdCO_3 Kps = $1,0 \times 10^{-12}$

18

Solubilidade dos Carbonatos em função do pH



19

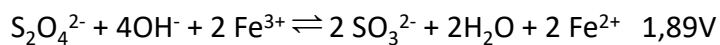
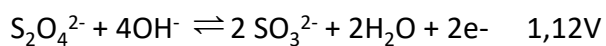
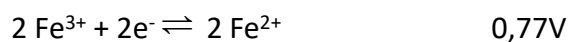
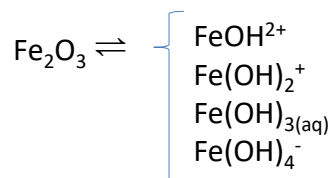
Extrações Sequenciais - Óxidos de Fe e Mn

- Ligados a Óxidos de Fe e Mn
 - Resíduo do procedimento “ligados a carbonatos”
 - $96 \pm 3^\circ \text{C}$
 - 20 mL ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 0,3 M + Citrato-Na 0,175 M + 0,025 Citrato-H
 - Agitação ocasional
 - 5 horas de extração

20

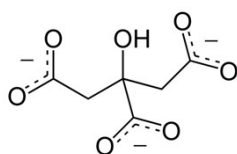
Extrações Sequenciais - Óxidos de Fe e Mn

- Hematita - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

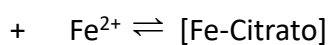


21

Extrações Sequenciais - Óxidos de Fe e Mn



Citrato



$$K_{\text{est}} = 1,32 \times 10^2$$

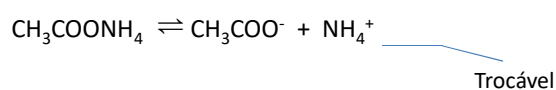
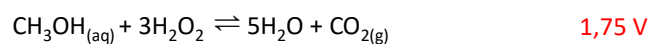
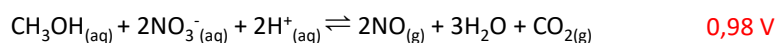
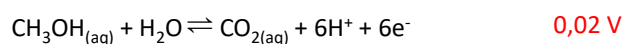
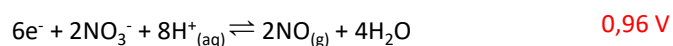
22

Extrações Sequenciais - matéria orgânica

- Ligados a matéria orgânica
 - Resíduo do procedimento “Óxidos de Fe e Mn”
 - $85 \pm 2^\circ\text{C}$
 - 3 mL HNO_3 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ + 5 mL H_2O_2 30% (m/v) pH ajustado para 2 com HNO_3
 - Agitação ocasional por 2 h
 - Adição de mais 3 mL de H_2O_2 30% (m/v)
 - Aquecimento 85°C por mais 3 h.
 - Resfriar e adicionar 5 mL NH_4OAc 3,2 M em 20% HNO_3 ajustar o volume para 20 mL e agitar por 30 min.

23

Extrações Sequenciais - matéria orgânica



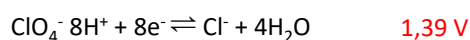
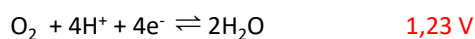
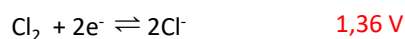
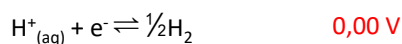
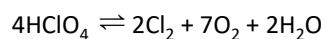
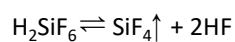
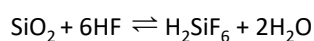
24

Extrações Sequenciais - Residual

- Residual
 - Resíduo do procedimento “Matéria orgânica”
 - Digestão HF-HClO₄ (5:1) – 10 mL HF e 2 mL HClO₄ aquecer até a secagem em cadinho de platina.
 - Adicionar mais 10 mL HF e 1 mL de HClO₄ aquecer até a secagem. Adicionar 1 mL de HClO₄ até fumos brancos.
 - Adicionar 2 mL de HCl concentrado e diluir para 25 mL.
- Centrifugação entre cada etapa
 - 10000 rpm por 30 min.
 - Lavar com 8 mL de água e descartar o sobrenadante.

25

Extrações Sequenciais - Residual



26

Extrações Parciais

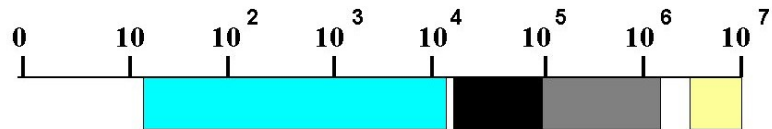
- Os resultados obtidos, quando comparados à outros procedimentos, devem considerar as diferenças físicas e químicas.
- Cada elemento deve ser avaliado individualmente.

27

Preparo de Amostras Assistidas por ondas Ultrassônicas

Marcos Y. Kamogawa
kamogawa@usp.br

Ondas Ultrassônicas



Human hearing		16Hz - 18kHz
Conventional power ultrasound		20kHz - 100kHz
Extended range for sonochemistry		20kHz - 2MHz
Diagnostic ultrasound		5MHz - 10MHz

Aplicações

Área	Aplicação
Biologia	Homogeneização, rompimento de células, esterilização, extração em plantas.
Engenharia	Limpeza de metal, soldagem, teste de fadiga, refinamento de metal em pedaço, perfuração.
Geologia	Localização de mineral e depósito de óleo, estabelecimento de profundidade.
Industrial	Filtração, cristalização, dispersão de sólidos, crescimento de cristais, degaseificação, produção de pó, tratamento de suspensão mineral, emulsificação, etc.
Medicina	Esterilização, fisioterapia, inalações.
Física	Cavitação, fenômeno de ondas acústicas, velocidade do som.
Polímeros	Polimerização, despolimerização, degradação de peso molecular.

Ultrassom e reações químicas

- O ultra-som de alta potência é capaz de gerar ondas acústicas, que ao passarem através de um meio líquido, produzem cavitação acústica.
- Ondas de alta potência causam permanentes mudanças físicas e químicas porque produzem cavitação e microfluxos nos líquidos, aquecimento e ruptura de sólidos e instabilidade na superfície da interface de sistemas líquido-líquido e líquido-gás.
- **Sonoquímica**, que é a área da Química que estuda as transformações químicas causadas pelas ondas ultra-sônicas.

Cavitação

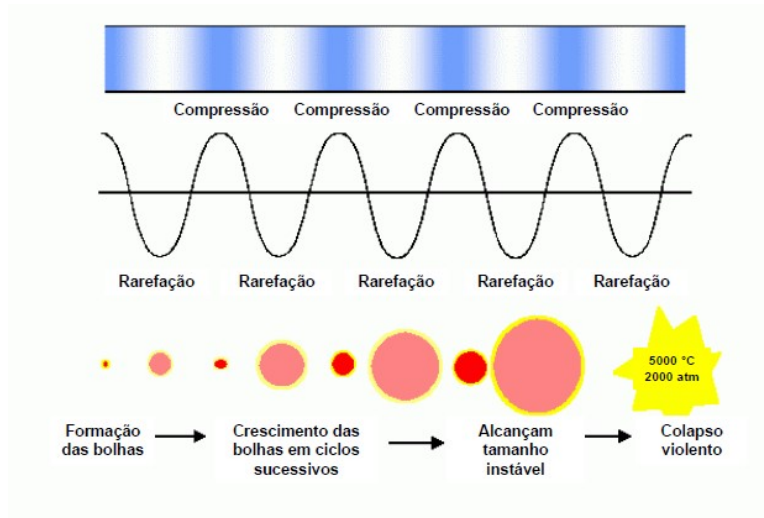


Figura: Dário dos Santos Junior - V workshop de preparo de amostras, 2004.

Cavitação

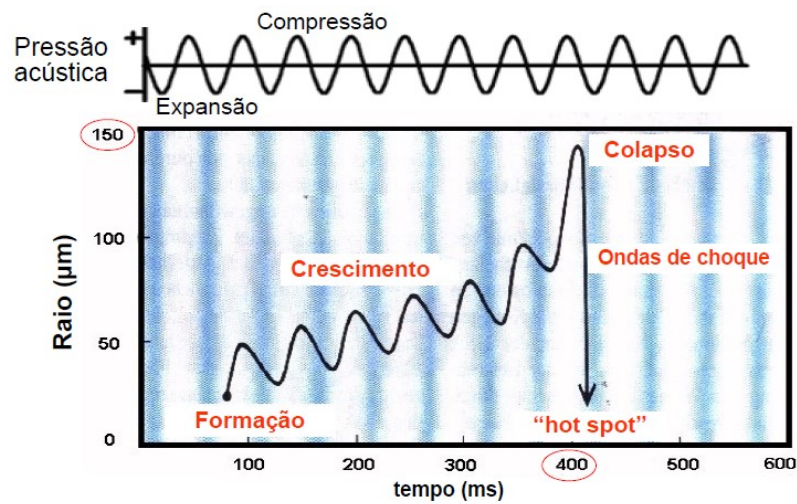
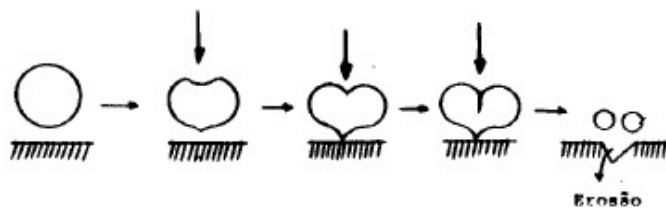
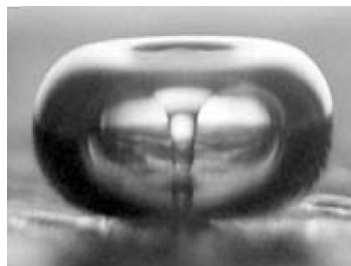


Figura: Dário dos Santos Junior - V workshop de preparo de amostras, 2004.

Cavitação x Reações químicas



Temperatura e Pressão

- Temperaturas de 5000°C
- Pressões de 2000 atm
- Taxas de aquecimento/resfriamento maiores que $10^{10} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$
- Temperaturas e pressões alcançados em pontos locais por período de tempo muito curto, durante a implosão da cavidade.

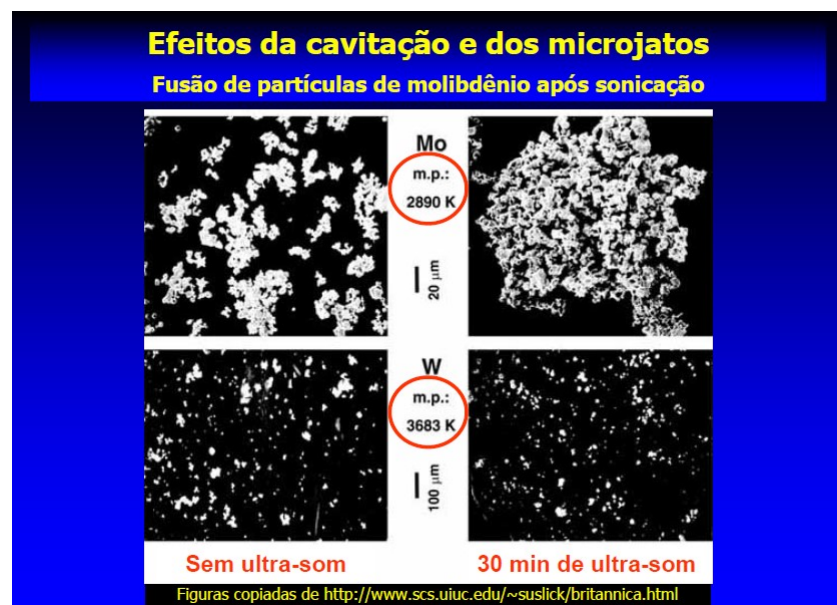
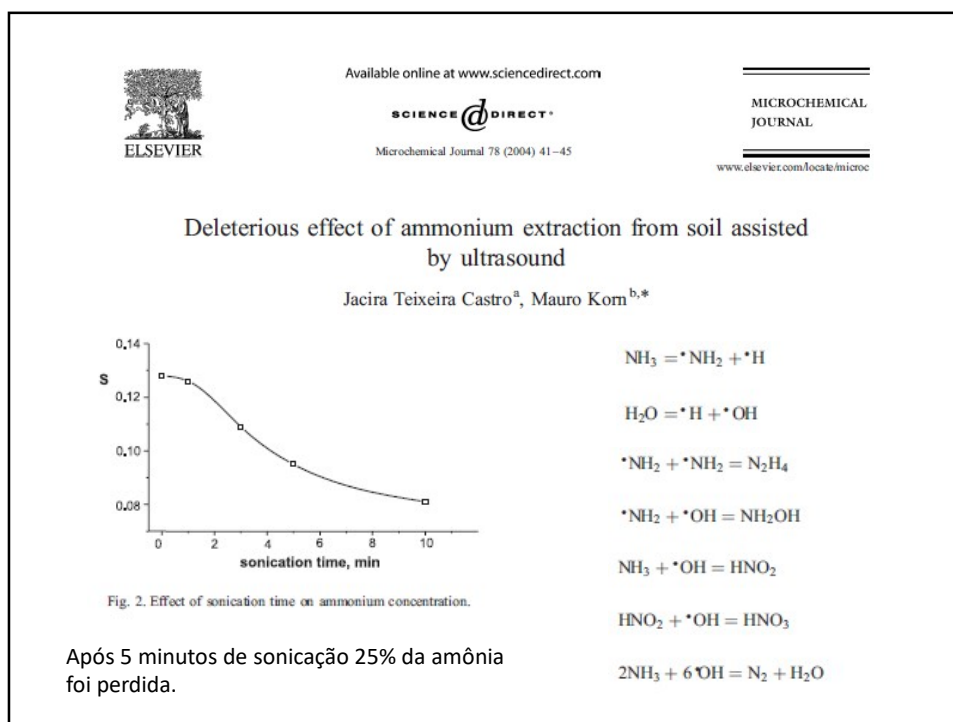
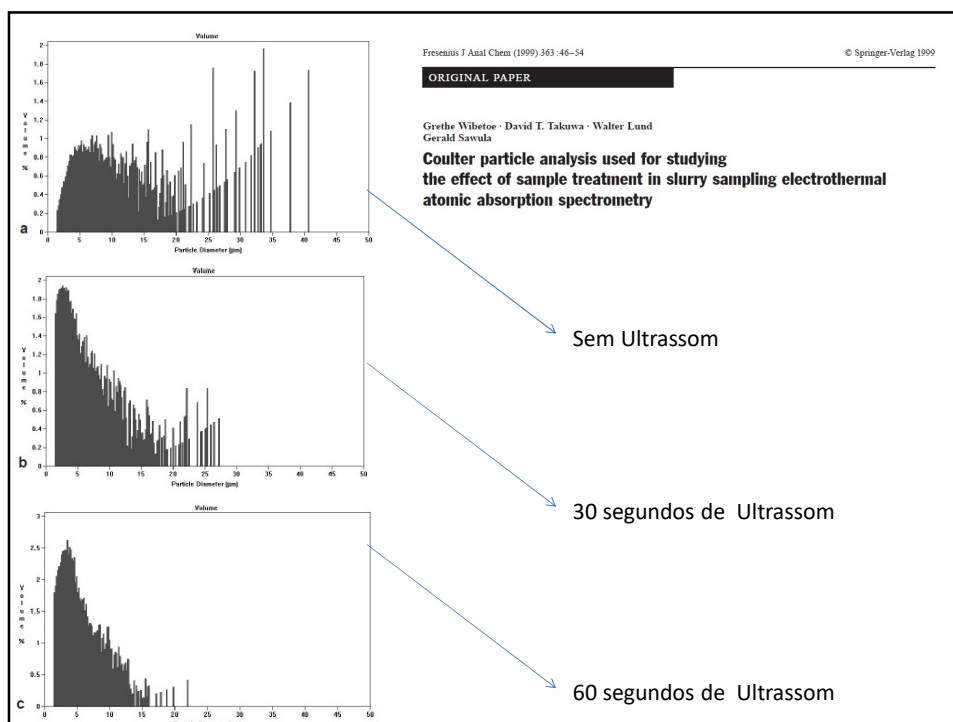


Figura: Dário dos Santos Junior - V workshop de preparo de amostras, 2004.

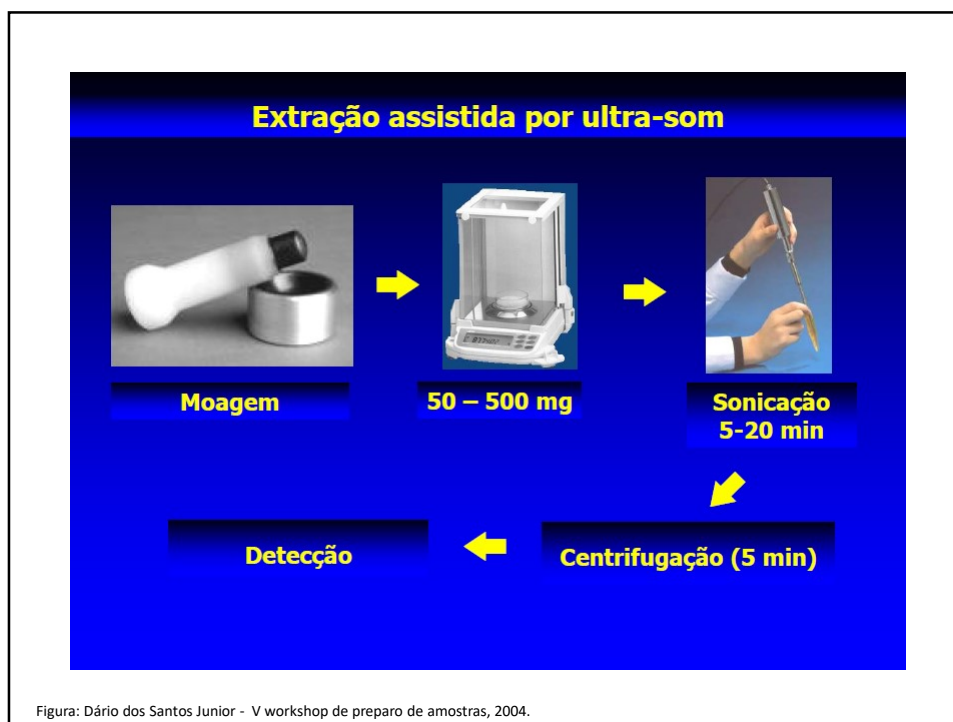




Aplicações analíticas

Fundamentos

- Solubilidade
 - Interação solvente x soluto
 - Energia reticular e solvatação
 - pH
 - Espécie química
 - Reações de Oxidação-Redução
 - Espécie química
 - Reações de Complexação
 - solvatação



Instrumentação comercialmente disponível

Sondas ultra-sônicas



500 e 750 Watt (20 kHz)
250 µL a 1 L



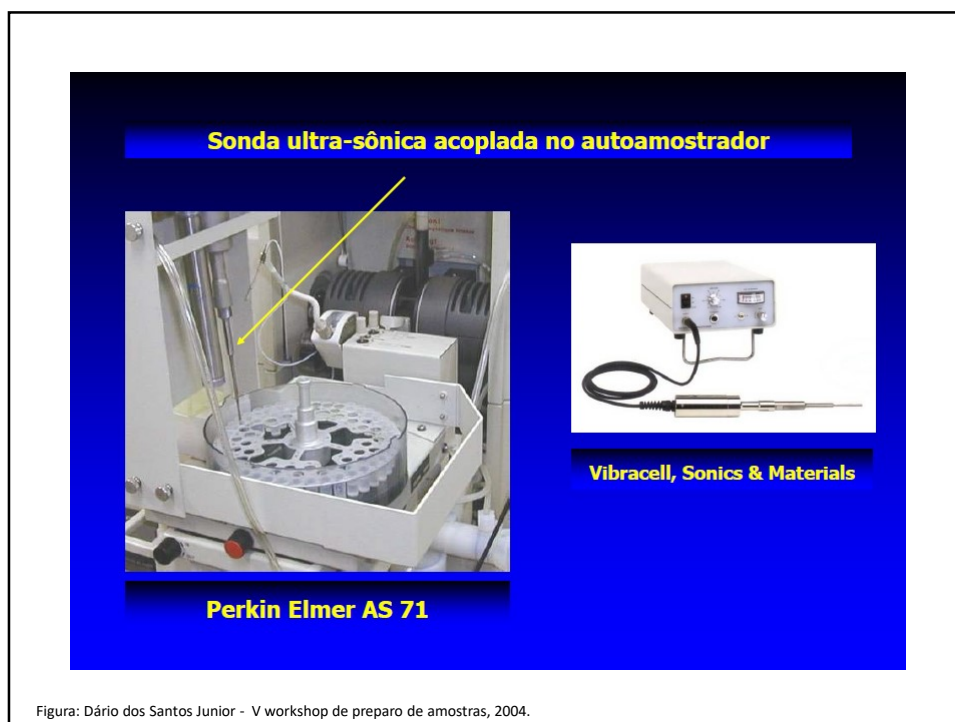
**Caixa de
contenção de som**



130 Watt, 20 kHz
150 µL a 150 mL


<http://www.sonicsandmaterials.com>

Figura: Dário dos Santos Junior - V workshop de preparo de amostras, 2004.



Frequência analítica



<http://www.sonicsandmaterials.com/>

Figura: Dário dos Santos Junior - V workshop de preparo de amostras, 2004.

Frequência analítica



Aquasonic 75D - VWR



Figura: Dário dos Santos Junior - V workshop de preparo de amostras, 2004.



Analytica Chimica Acta 439 (2001) 211–227

ANALYTICA
CHIMICA
ACTA

www.elsevier.com/locate/aca

The multivariate optimisation of ultrasonic bath-induced acid leaching for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry

Pilar Bermejo-Barrera*, Óscar Muñiz-Naveiro,
Antonio Moreda-Piñeiro, Adela Bermejo-Barrera

	[HNO ₃] (M)	[HCl] (M)	Volume (ml)	
As	0.5	3.0–3.5	5.5–6.0	Banho ultra-sônico com água a 20°C Tempo de sonicação: 10 min Volume do ácido: 6 ml
Ca	3.4–3.8	2.8–3.2	5.8–6.2	
Cd	2.5	2.5	5.5–6.0	
Co	0.5	2.5	5.5–6.0	Tamanho da partícula: 300 µm Massa de mexilhão: 200 mg
Cr	3.8–4.0	2.4–2.7	5.5–6.0	
Cu	3.6–4.0	3.0–3.5	5.9–6.3	
Hg	0.5	2.5	7.0–7.5	
Mg	3.0–3.5	2.8–3.2	5.8–6.2	
Mn	3.4–3.8	2.5–3.0	6.0–6.5	
Pb	2.5	2.0	6.0–6.5	
Zn	3.3–3.7	3.4–3.8	5.8–6.2	
Fe	4.5	4.0	–	

TORT-1		DORM-1	
	Certified value (µg g ⁻¹)		Found value (µg g ⁻¹)
As	24.6 ± 2.2	As	17.7 ± 2.1
Ca ^a	0.895 ± 0.058	Ca ^a	–
Cd	26.3 ± 2.1	Cd	0.086 ± 0.012
Co	0.42 ± 0.05	Co	0.049 ± 0.014
Cr	2.4 ± 0.6	Cr	3.6 ± 0.40
Cu	439 ± 22	Cu	5.22 ± 0.33
Fe	186 ± 11	Fe	63.6 ± 5.3
Hg	0.33 ± 0.06	Hg	0.798 ± 0.074
Mg ^a	0.25 ± 0.02	Mg ^a	0.121 ± 0.013
Mn	23.4 ± 1.0	Mn	1.32 ± 0.26
Pb	10.4 ± 2.0	Pb	0.40 ± 0.12
Se	6.88 ± 0.47	Se	1.62 ± 0.12
Zn	177 ± 10	Zn	21.3 ± 1.0
			22.4 ± 0.6

Parâmetros que influenciam a cavitação

- Gases dissolvidos
- Temperatura da água
- Volume de água dentro do reservatório (banho)
- Adição de detergentes
- Posição do frasco de extração (vertical e horizontal)
- Número de frasco

Conclusões

Extração ultra-sônica

Características desejáveis

- ☺ **Simples e robusto**
- ☺ **Baixo custo**
- ☹ **Baixa frequência analítica**
- ☺ ☹ **Multielementar**
- ☺ **Acidez residual (5 – 10 ml, < 20% v/v HNO₃)**
- ☺ ☹ **Confiabilidade metrológica**

Figura: Dário dos Santos Junior - V workshop de preparo de amostras, 2004.