

QFL 1313

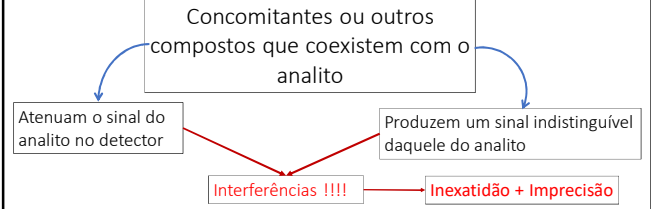
Extrações e Separações no preparo de amostras

D.C. Harris, Análise Química Quantitativa, 8ª Edição, Cap. 22
 Skoog, West, Holler, Crouch, Fundamentos de Química Analítica, tradução da 8ª edição Americana, Thompson, cap. 30

Preparo de amostra/Separações

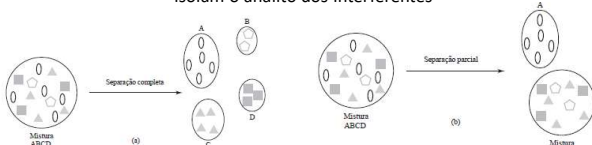
Preparo de amostra: Etapa mais demorada e que causa mais erros em uma análise química

Poucas técnicas analíticas são específicas para uma única espécie química



Preparo de amostra/Separações

Separações existem para contornar/minimizar essas interferências
 Isolam o analito dos Interferentes

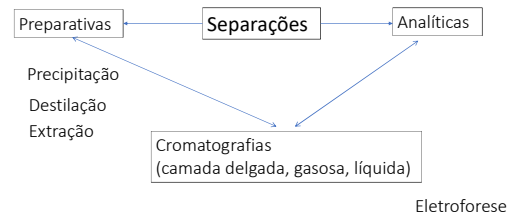


Princípios de Separação: Em (a) os quatro componentes são separados completamente de modo que cada componente ocupa uma região diferente do espaço. Em (b) o componente A é isolado dos outros

Separações: Transporte de material e redistribuição espacial

Preparo de amostra/Separações

Separações requerem energia, pois a mistura a volume constante é espontânea e é acompanhada por aumento a entropia



Preparo de amostra/Separações

TABELA 30-1

Método	Base do Método
Separação mecânica de fases	
Precipitação e filtração	Diferenças na solubilidade dos compostos formados
Destilação	Diferenças na volatilidade dos compostos
Extração	Diferenças na solubilidade em dois líquidos imiscíveis
Troca iônica	Diferenças na interação de reagentes com uma resina de troca iônica
Cromatografia	Diferenças na velocidade de movimentação de solutos passando por uma fase estacionária
Eletofórese	Diferenças na velocidade de migração de espécies com carga em um campo elétrico
Fracionamento por campo e fluxo	Diferenças na interação com um campo ou gradiente aplicado perpendicularmente à direção de transporte

Skoog

Preparo de amostra/Separações

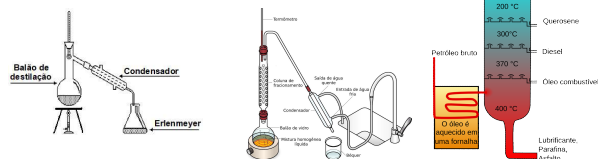
Precipitação Seletiva por controle de pH

Solubilidade dos sulfetos/ Solubilidade de Hidróxidos, carbonatos, etc

Destilação

Separação de componentes voláteis dos não voláteis

Destilação fracionada



Preparo de amostra/Separações

Extração com solventes

Técnica baseada na transferência de um soluto de uma fase para outra imiscível.

Objetivos:

- isolar um dos componentes
- concentrar o analito
- remover interferentes




Preparo de amostra/Separações

Extração com Solventes

Mecanismo:

- Transporte de massa por difusão e convecção (**Agitação**) até a interface.
- Transferência de fase (partição)
- Transporte de massa por difusão e convecção na outra fase
- O processo é reversível.

A área de contato entre as fases é importante: maior área de contato

↓

maior a probabilidade da espécie atingir a interface

↓

maior a probabilidade de transferência entre as fases

É um processo de equilíbrio de partição

Preparo de Amostras -Extração Com Solvente


$$K = \frac{aS_{org}}{aS_{aq}} \approx \frac{[S]_{org}}{[S]_{aq}}$$

K = coeficiente de partição do soluto S entre os solventes aquoso (aq) e orgânico (org)

$$K = \frac{[S]_{org}}{[S]_{aq}} = \frac{(1-q)m/V_{org}}{qm/V_{aq}}$$

Resolvendo para q:

$$q = \frac{V_{aq}}{V_{aq} + KV_{org}}$$



V_{aq} = volume do solvente aquoso
 V_{org} = volume do solvente orgânico
 q = fração de S que permanece na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica
 m = número de mols de S

Preparo de Amostras -Extração Com Solvente

Para 2 extrações:

$$q = \left(\frac{V_{aq}}{V_{aq} + KV_{org}} \right)^2$$

Para n extrações:

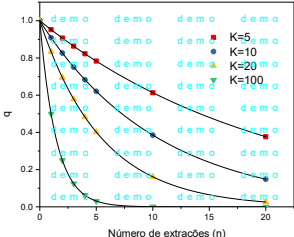
$$q = \left(\frac{V_{aq}}{V_{aq} + KV_{org}} \right)^n$$

Exemplo: Um soluto A distribuído entre tolueno e água tem um coeficiente de partição 3 (concentração na fase tolueno é 3 x maior do que na água ao se atingir o equilíbrio). Supor que 100 mL de uma solução aquosa 0,01 M em A é extraída com tolueno. Qual é a fração do soluto que permanece na fase aquosa após a extração com:

(a) 500 mL de tolueno a) 0,0625
 (b) 5 extrações sequenciais com 100 mL de tolueno b) $9,76 \times 10^{-4}$

Preparo de Amostras -Extração Com Solvente

Efeito do valor K na eficiência de extração



$V_{aq} = 500 \text{ mL}$
 $V_{org} = 5 \text{ mL}$

É muito mais eficiente efetuarmos muitas extrações com volumes pequenos do que poucas extrações com volumes grandes

Preparo de Amostras -Extração Com Solvente

Coeficiente de Partição Octanol/Água

$$\log P_{O/W} = \log \frac{[S]_O}{[S]_W}$$

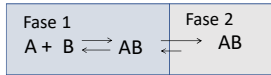
Valores Tabelados

Handbooks
 PubChem
 ChemSpider
 etc

$\log P_{O/W} < 1.5$ – polar
 $1.5 < \log P_{O/W} < 4$ – moderadamente polar
 $\log P_{O/W} > 4$ – apolar

Preparo de Amostras -Extração Com Solvente

Extração com solvente e equilíbrios químicos



Formação de AB aumenta poder de extração da fase 2

Preparo de Amostras -Extração Com Solvente

Extração com solvente e equilíbrios químicos

Considerações:

- A fase fixa será sempre aquosa
- A fase extratora será sempre orgânica e imiscível com a fase aquosa
- Na fase orgânica o soluto não sofrerá outros equilíbrios

O soluto que sofre partição poderá ser:

- Uma base neutra (não carregada eletricamente)
- Um ácido neutro (não carregado eletricamente)
- Um complexo neutro
- Um complexo com baixa densidade de carga e contorno hidrofóbico

Extração com solvente – efeito do pH

Geralmente:

Espécies neutras são mais solúveis em solventes orgânicos
Espécies carregadas são mais solúveis em meio aquoso

Considere uma amina, cuja forma neutra (B) se distribui entre as fases orgânica e aquosa e o ácido conjugado (BH⁺) solúvel apenas na fase aquosa



Coefficiente de distribuição $D = \frac{\text{Concentração total na fase orgânica}}{\text{Concentração total na fase aquosa}}$

$$D = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq} + [BH^+]_{aq}}$$

Substituindo $K = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq}}$ e $K_a = \frac{[H^+][B]_{aq}}{[BH^+]_{aq}}$

$$D = \frac{KK_a}{[H^+] + K_a} = \alpha_B K$$

Extração com Solvente – efeito do pH

Para um ácido fraco:

$$D = \frac{K[H^+]}{[H^+] + K_a} = \alpha_{HA} K$$

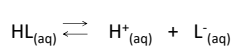
O coeficiente de distribuição (D) é usado no lugar do coeficiente de partição (K) quando lidamos com uma substância que se distribui em mais de uma forma química, como B e BH⁺

$$q = \frac{V_{aq}}{V_{aq} + KV_{org}} \rightarrow q = \frac{V_{aq}}{V_{aq} + DV_{org}}$$

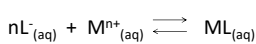
Exemplo: Assuma que o coeficiente de partição de uma amina B é 3 e o $K_a = 1 \times 10^{-9}$. Se 50 mL solução aquosa da amina (conc. 0,010 M) forem extraídos com 100 mL de solvente, qual será a concentração total restante na fase aquosa se: a) pH = 10,0; b) pH = 8,0

Em pH = 10, $D = 2,72$ e $C_{B,t,aq} = 1,55 \times 10^{-3}$ mol/L
Em pH = 8,0, $D = 0,27$ e $C_{B,t,aq} = 6,40 \times 10^{-3}$ mol/L

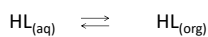
Extração com solvente Efeito de um agente de quelação



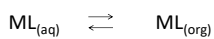
$$K_a = \frac{[H^+]_{aq}[L^-]_{aq}}{[HL]_{aq}}$$



$$\beta = \frac{[ML_n]_{aq}}{[M^{n+}]_{aq}[L^-]_{aq}^n}$$



$$K_L = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}}$$

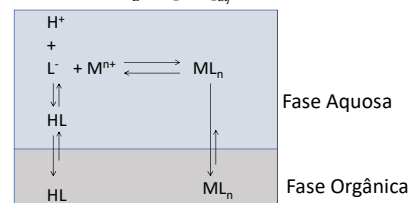


$$K_M = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n]_{aq}}$$

Extração com solvente Efeito de um agente de quelação

Distribuição do metal quelato entre as duas fases

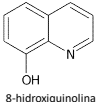
$$D \approx \frac{K_M \beta K_a^n [HL]_{org}^n}{K_L^n [H^+]_{aq}^n}$$



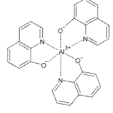
Extração com solvente

Efeito de um agente de quelação

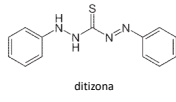
Alguns exemplos de quelantes:



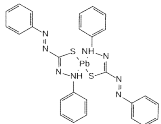
8-hidroxiquinolina



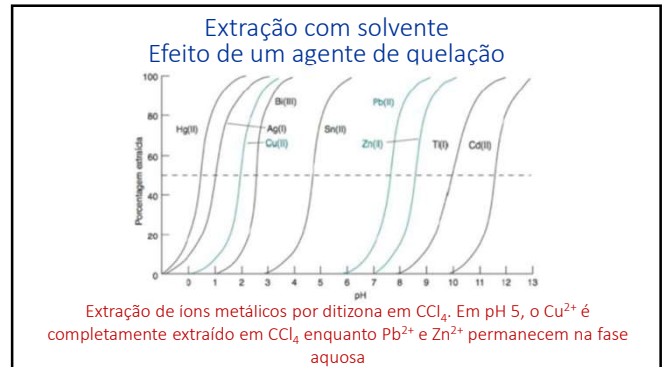
ditizona



ditizona



ditizona



Extração com solvente - Limitações

Solventes usados são caros e tóxicos:

- Benzeno
- Hexano
- Tetracloroeto de carbono
- Clorofórmio

Gera muito resíduo

É comum a formação de emulsões, o que dificulta ou impossibilita a separação eficiente das fases

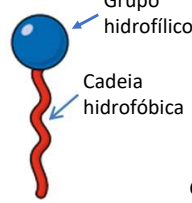
Difícil automatizar Expõe o analista a vapores de solventes

Usa vidraria pesada que quebra com facilidade

Na sua forma convencional, não atende aos critérios da Química Verde

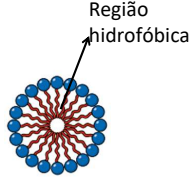
Extração micelar

Extração com surfactantes na concentração micelar crítica



Grupo hidrofílico

Cadeia hidrofóbica



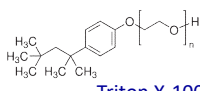
Região hidrofóbica

Concentração micelar crítica – formação de micelas

Extração micelar

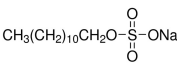
Exemplos de Surfactantes:

Não iônicos

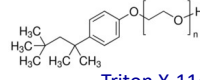


Triton X-100

Iônico



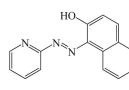
Dodecilsulfato de sódio



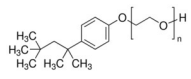
Triton X-114

Extração micelar

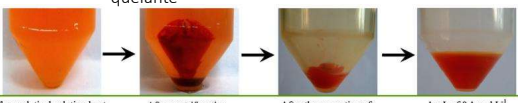
Ren et. Al. Determination of Lead, Cadmium, Copper, and Nickel in the Tonghui River of Beijing, China, by Cloud Point Extraction–High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. J Environ. Quality doi:10.2134/jeq2013.04.0140



1-(2-pyridilazo)-2-naphthol (PAN) quelante



Triton X-114 surfactante



The analytical solution kept in the thermostatic bath (40°C, 20-25 min)

After centrifugation (5000 r min⁻¹, 10 min)

After the separation of the aqueous phase by inverting the tube

1 mL of 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ in ethanol was added

Extração Micelar

Sugestão de leitura:

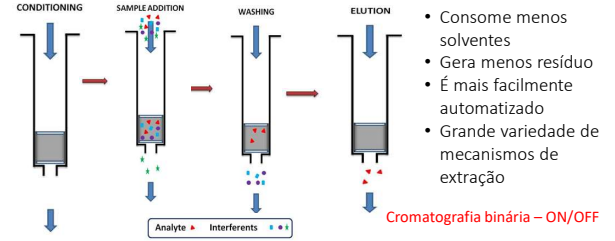
N. Maniasso, Ambientes micelares em química analítica, Química Nova 24 (2001) 87 – 93

C. C. Nascentes, M.A.Z. Arruda, N. Maniasso, Experimentos didáticos em química analítica envolvendo separação de fase e pré-concentração, Química Nova 25 (2002) 483-489

Extração em Fase Sólida

Um adsorvente sólido, natural ou modificado, é usado para reter os analitos, ou os interferentes

Contorna algumas das limitações da extração líquido-líquido



Extração em Fase Sólida

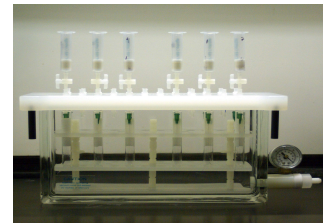
Realizada em pequenas colunas recheadas com um adsorvente:

- Suporte em recipientes de polipropileno (Seringas)
- Material empacotado com partículas de 30 – 70 μm
- Filtros de polipropileno com poros de 20 μm retêm massas de 50 mg a 10 g do adsorvente



Extração em Fase Sólida

Um sistema comercial de extração em fase sólida por vácuo, contendo 16 posições para colocação de cartuchos de extração.



Cartuchos podem conter de 50 mg a 10 g da fase de extração

Extração em Fase Sólida – Mecanismos de retenção

	Mecanismo	Adsorvente	Estrutura
Partição/Adsorção	Fase Reversa	$\text{C}_8, \text{C}_{18}$ PEDVB, carvão ativo	
	Fase Normal	Sílica gel Alumina	
Troca Iônica	Catiônica	Carboxílico Sulfônico	
	Aniônica	Amino Amônio quaternário	

Extração em Fase Sólida – Mecanismos de retenção

Fase reversa

Fase Normal

Cyanopropyl Sorbent

Hydrogen bonding between aromatic analyte and the cyano surface.

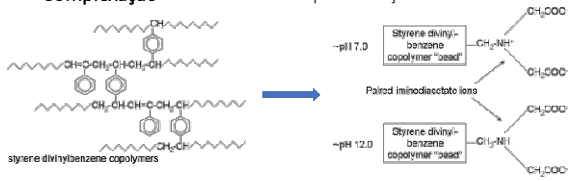
Troca Iônica

2,4D herbicide

Extração em Fase Sólida – Mecanismos de retenção

Reconhecimento molecular – colunas de imunoafinidade

Complexação - Resina Chelex 100 para extração de metais



Ácido iminodiacético imobilizado em polímero de poliestireno - divinilbenzeno

Vídeos sobre Extração em Fase Sólida

Vídeo bem básico sobre como se faz a extração no cartucho:

<https://www.youtube.com/watch?v=EuG9bXlaPF4&t=173s>

Vídeo mostrando as 4 etapas: condicionamento, carregamento, lavagem e eluição:

<https://www.youtube.com/watch?v=Gkdow0i4F68>

Preparo de amostra/Separações - Sumário

Extração líquido-líquido é um processo de partição do analito entre duas fases imiscíveis

A eficiência da extração depende da solubilidade do analito nas duas fases

A extração é mais eficiente em várias etapas com pequenas alíquotas do extrator do que uma única etapa com um volume grande de extrator

Para solutos com propriedades ácido-base a extração depende do pH

Extração de complexos metálicos depende do pH e da estabilidade do complexo

Extração líquido-líquido é um processo trabalhoso e envolve solventes orgânicos caros e tóxicos

Extração micelar é mais rápida e evita uso de solventes tóxicos- atende demanda por métodos limpos de análise, assim como sistemas de extração em fase sólida

Campo de pesquisa atual – várias estratégias seguem em desenvolvimento – CO₂ supercrítico, por exemplo