

Análise Instrumental II

2016

Prof. Fernando M. Lanças

ANÁLISE INSTRUMENTAL II

SQM 0418

Objetivos da disciplina:

Discutir conceitos relacionados a processos de separação de compostos em escala analítica e preparativa. Introduzir conhecimentos de métodos de análise cromatográficos usando diversos tipos de detectores espectrométricos e espectroscópicos.

Docentes:

Álvaro José dos Santos Neto
Emanuel Carrilho
Fernando Mauro Lanças

Programa da disciplina

Programa Resumido:

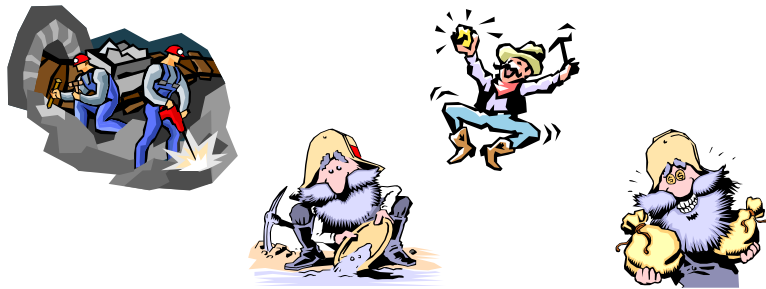
1. Extração por solvente
2. Técnicas cromatográficas de análise.
 - Cromatografia de adsorção, partição, troca iônica e exclusão
 - Cromatografia em fase gasosa de alta resolução (HRGC)
 - Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)
3. Espectrometria de Massas e seu acoplamento a técnicas cromatográficas
4. Técnicas eletroforéticas

Programa

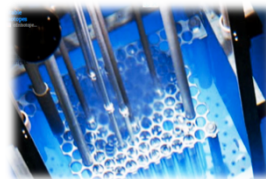
Aulas e avaliação sobre as Técnicas de Separação I: Cromatografia

10 de agosto:	Introdução às Técnicas de Separação. Extração.
17 de agosto:	Cromatografia Líquida Clássica. Teoria e cálculos.
24 de agosto:	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução.
31 de agosto:	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.
07 de setembro:	Recesso escolar.
14 de setembro:	Avaliação: Técnicas de Separação

Ontem



Hoje



Principais Técnicas de Separação

1. Técnicas Clássicas de Separação

Filtração

Destilação

Extração Líquido-Sólido

Extração Líquido-Líquido

Cromatografia

Eletroforese

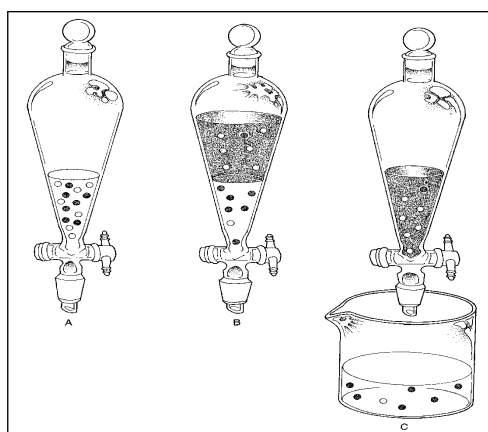
Extração em Fase Sólida

2. Técnicas de Extração com Fluidos Pressurizados: SFE, sub-SFE, ASE, PSE

3. Técnicas Miniaturizadas : SPME, SBSE, MEPS,...

4. Outras Técnicas de Separação: Quechers, MDSPE, MWE,

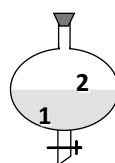
Extração Líquido-Líquido (LLE)





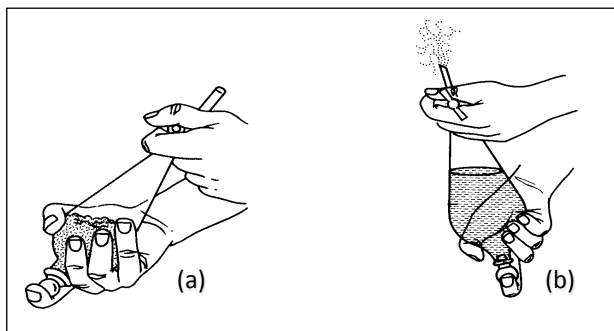
O Coeficiente de Distribuição, K

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



C_1 = concentração, no equilíbrio, do soluto A no solvente 1.
 C_2 = concentração, no equilíbrio, do soluto A no solvente 2.

Uso do Funil de Separação

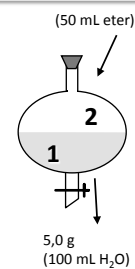


- (a) posição correta para segurar o funil de separação durante a agitação.
 (b) posição correta para expulsar os gases.

Exemplo de Cálculo

Suponha uma extração com solvente na qual o coeficiente de distribuição é 10 ($K = 10$).

- O sistema consiste de 5,0 g do composto orgânico dissolvidos em 100 mL de água (*solvente 1*). Comparar a eficiência de 3 extrações com porções de 50 mL de éter (*solvente 2*) com uma extração com 150 mL de éter.
- χ = quantidade do composto que permanece na fase aquosa.



Cálculo:

$$K = 10 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{\left(\frac{5,0 - \chi}{50} \frac{\text{g}}{\text{mL eter}}\right)}{\left(\frac{\chi}{100} \frac{\text{g}}{\text{mL H}_2\text{O}}\right)} = \frac{(5,0 - \chi)(100)}{50 \chi}$$

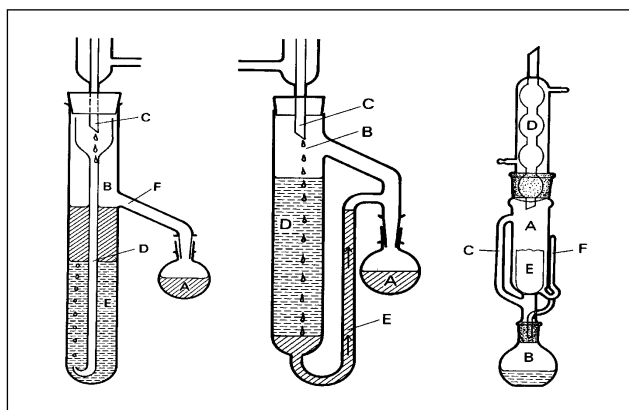
$$500 \chi = 500 - 100 \chi$$

$$600 \chi = 500$$

$$\chi = \mathbf{0,83 \text{ g}} \quad (\text{permanece na fase aquosa})$$

$$5,0 - \chi = \mathbf{4,17 \text{ g}} \quad (\text{na camada de éter})$$

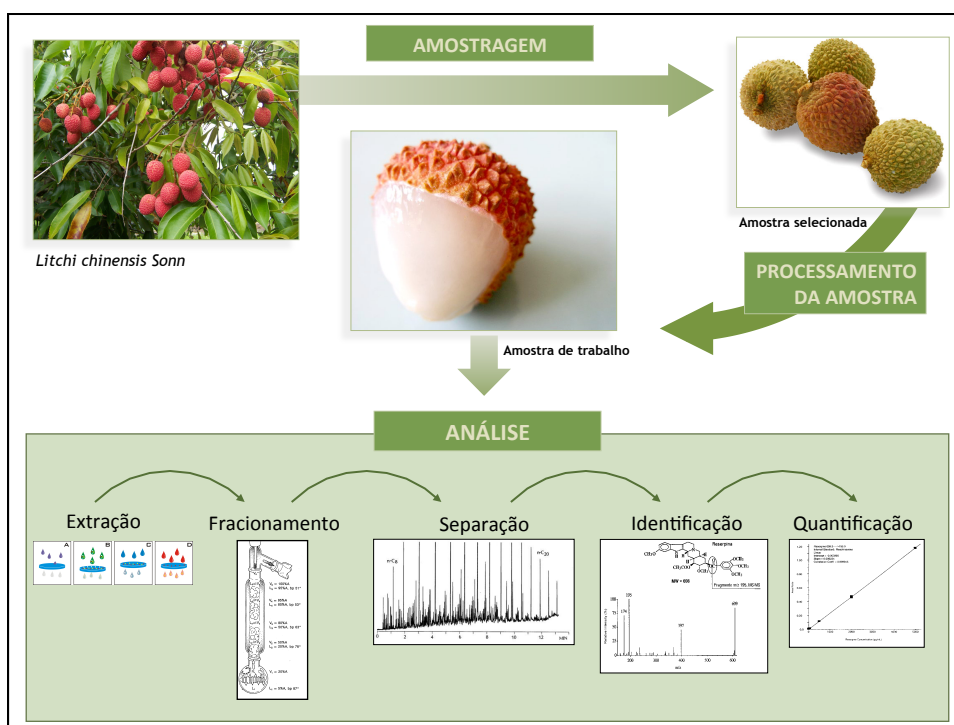
Extração Contínua



Solventes *mais leves*
que a água

Solventes *mais pesados*
que a água

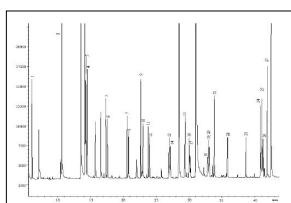
Extrator Soxhlet
para extrações
sólido-líquido



SEPARAÇÃO

Cromatografia

- HPLC
- HRGC
- SFC



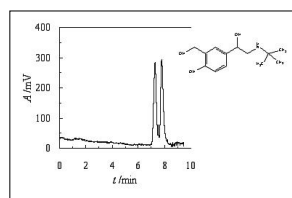
Eletroforese

- CZE
- MEKC
- CITP



Outras

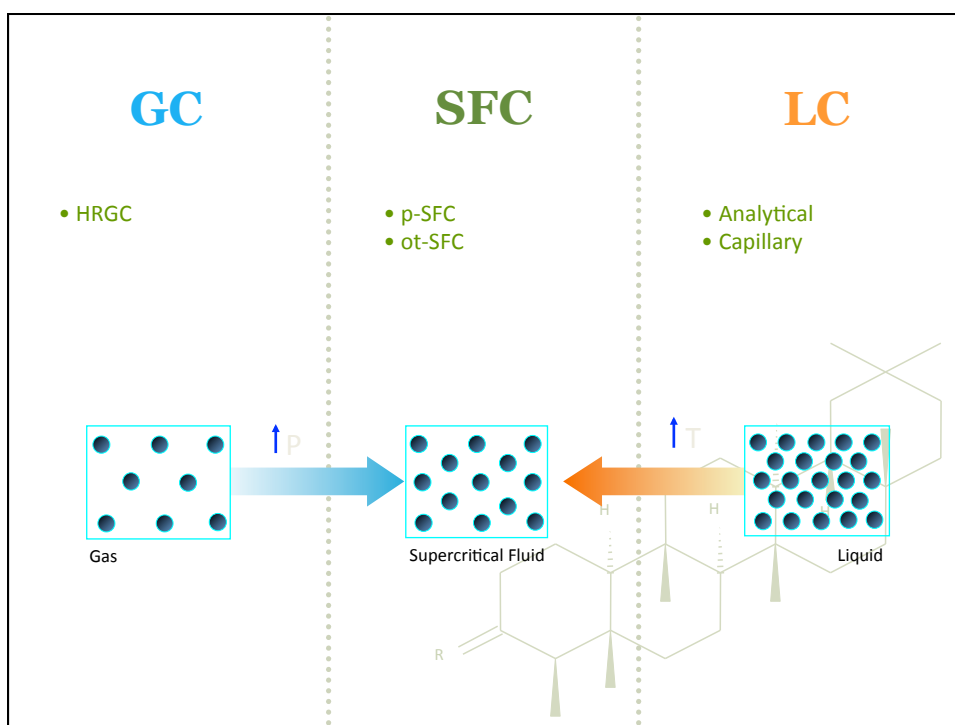
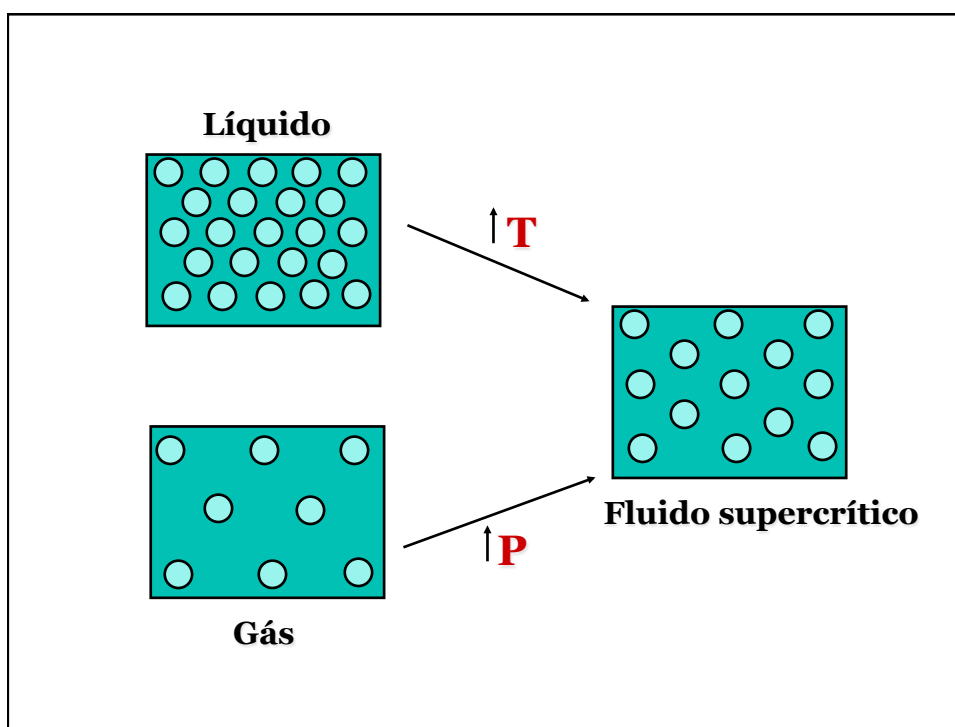
- CEC
- FFF
- ...



CROMATOGRAFIA

“Técnica de separação na qual a amostra sofre um processo de partição entre duas fases: uma permanece imóvel (**estacionária**) e a outra percola através dela (**móvel**)”.

F. M. Lanças, “Cromatografia Líquida de Alta Eficiência”, Ed. Átomo 2009.



Histórico da Cromatografia

- **1906:** Mikhail Semenovich Tswett - Cromatografia Líquida de Adsorção (pigmentos em plantas).
- **1938:** Izmailov - TLC (circular).
- **1941:** A.J.P. Martin, Synge - Cromatografia de Partição.
- **1944:** Consden, Gordon, Martin - Cromatografia em Papel.
- **1952:** Martin, James - Cromatografia Gasosa.
- **1968:** Kirkland, Hueber, Horvath - HPLC.
- **1982:** Novotny, Lee - SFC.



***Physikalisch-chemische Studien
Über das Chlorophyll. Die
Adsorptionen.***

M. Tswett, *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* 24, 316-326 (1906)

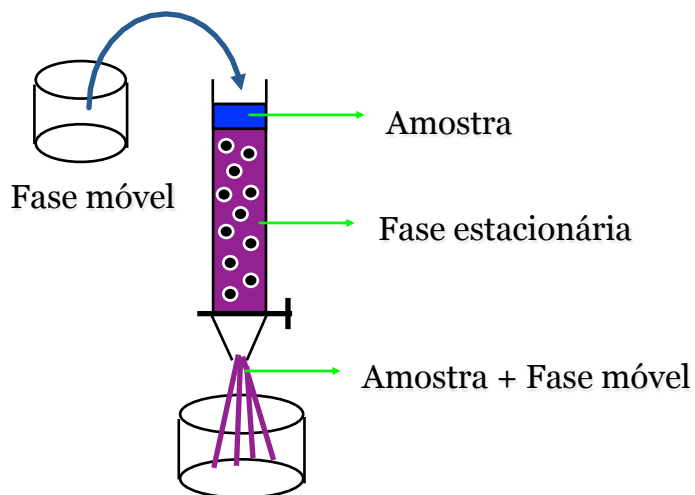
***Adsorptionsanalyse und
chromatographische Methode.
Anwendung auf die Chemie des
Chlorophylls.***

M. Tswett, *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* 24, 384-392 (1906)



M. S. Tswett

Exemplo



A separação cromatográfica

Separação de uma mistura de dois componentes A e B em uma coluna cromatográfica

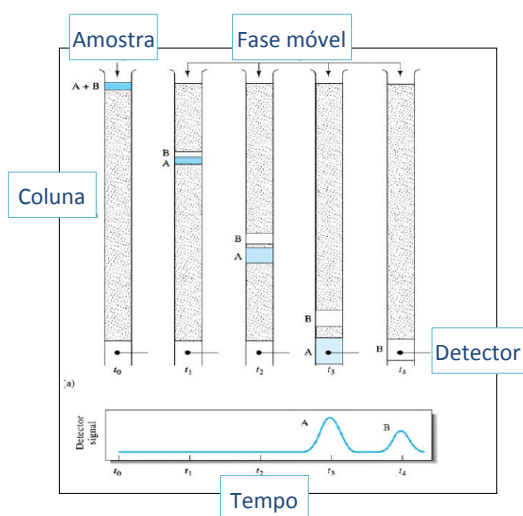
O sinal do detector é mostrado em cada etapa.

O sucesso da separação depende, em grande parte, da velocidade relativa na qual os componentes são eluídos.

Estas velocidades são determinadas pela magnitude das constantes de equilíbrio dos componentes particionados entre a fase estacionária e a fase móvel.



Reference:
Alan O'Riordan
Tyndall National Institute

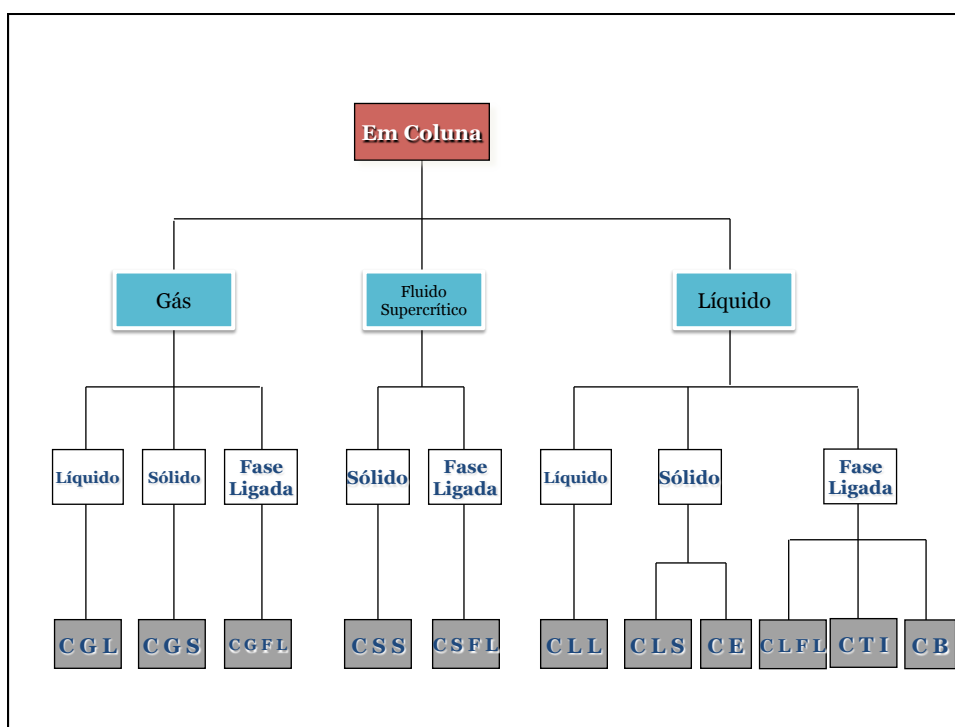
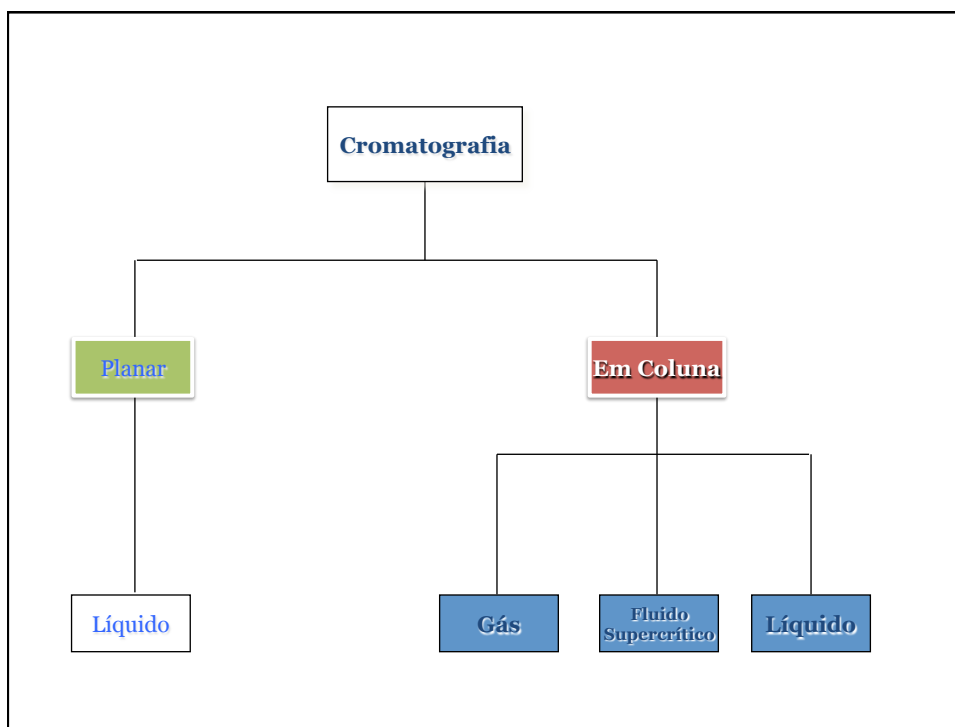


Nomenclatura e Simbologia

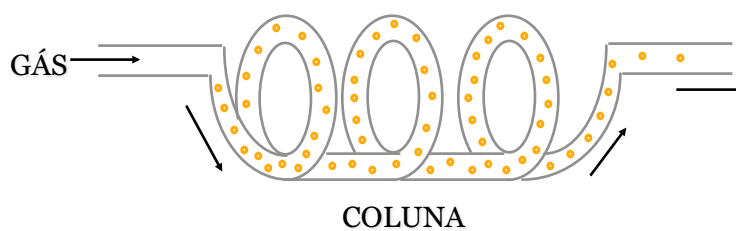
Fase móvel	Técnica	Simbologia
Líquido	Cromatografia líquida	LC, HPLC, CLAE
Gás	Cromatografia gasosa	GC, CG, HRGC
Fluido supercrítico	Cromat. fluido supercrítico	SFC

Classificação das Técnicas Cromatográficas

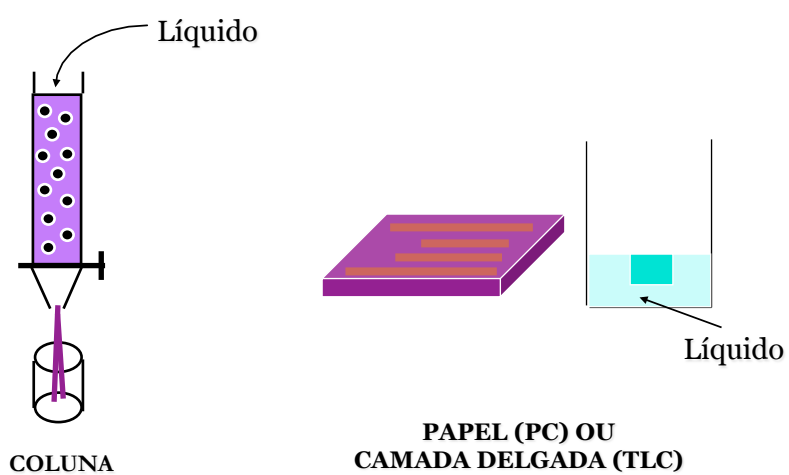
- Fase móvel: Gás, Líquido, Fluido Supercrítico.
- Fase estacionária: Tubo (coluna) ou Plano
- Mecanismo: Adsorção, Partição, Troca Iônica, ...



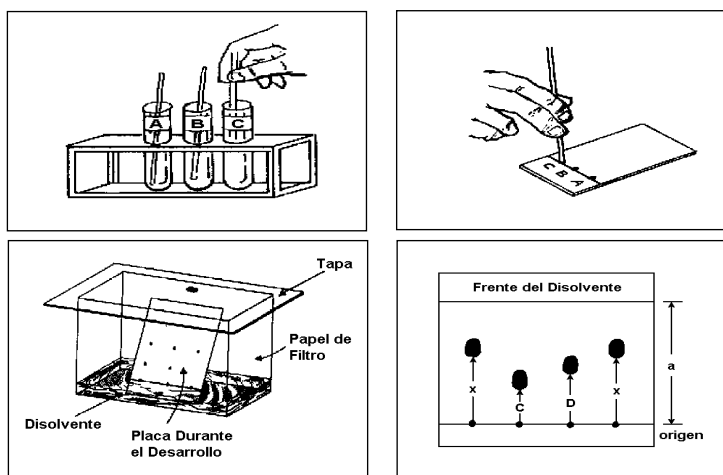
Cromatografia Gasosa (GC)



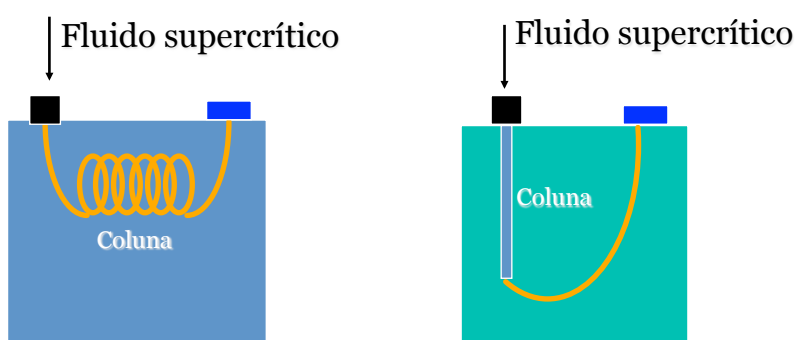
Cromatografia Líquida (LC)



Cromatografía Líquida Planar: Camada Delgada (TLC) ou Papel (PC)

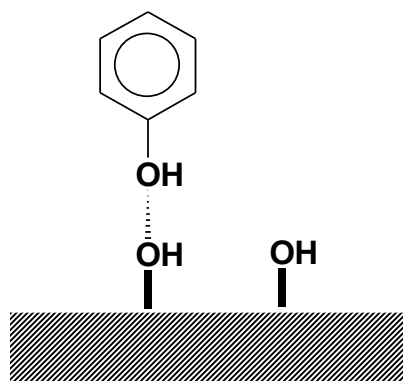


Cromatografía com Fluido Supercrítico (SFC)

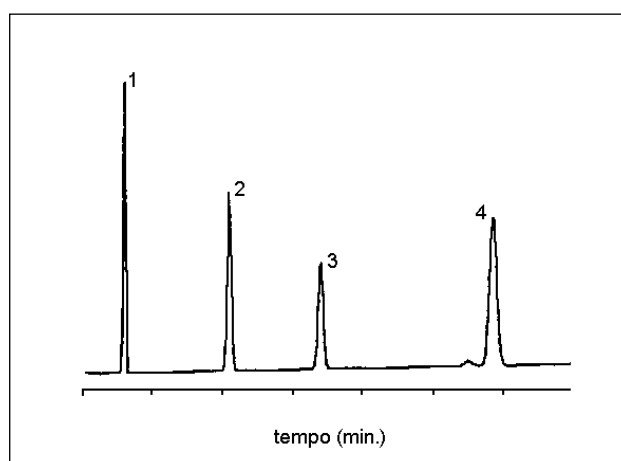


Mecanismos de Separação

1. Adsorção



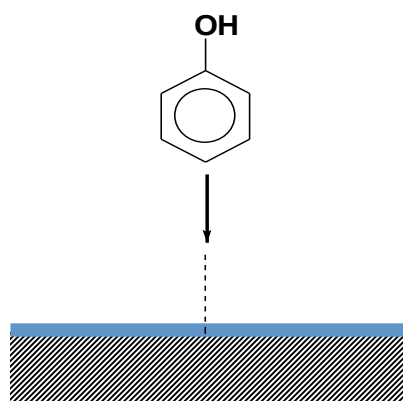
Exemplo - Adsorção



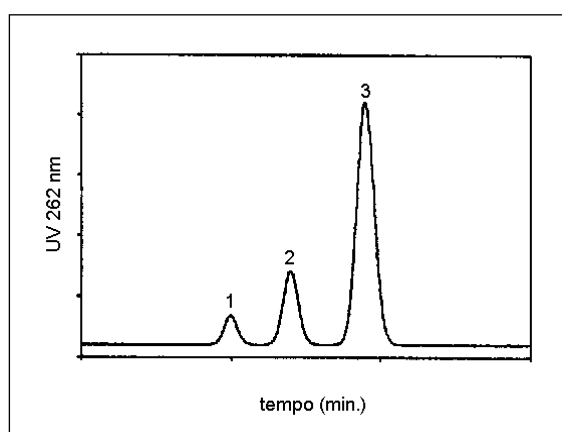
Separação de Isômeros

1. Anisol
2. 3-Nitroanisol
3. 4-Nitroanisol
4. 2-Nitroanisol

2. Partição



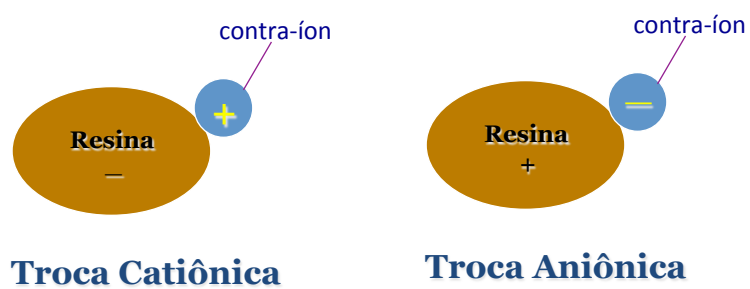
Exemplo - Partição



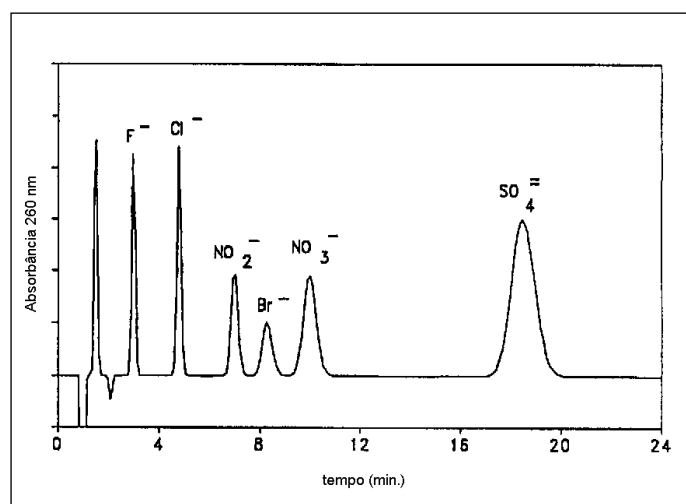
Analgéicos

1. Ácido acetilsalicílico
2. Acetaminofeno
3. Fenacetina

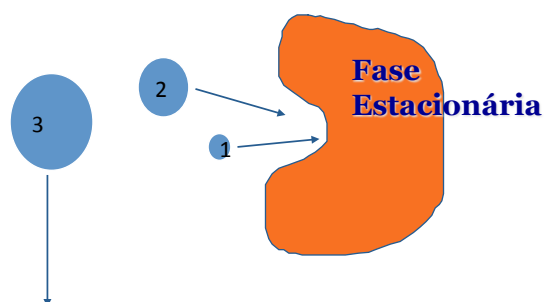
3. Troca Iônica



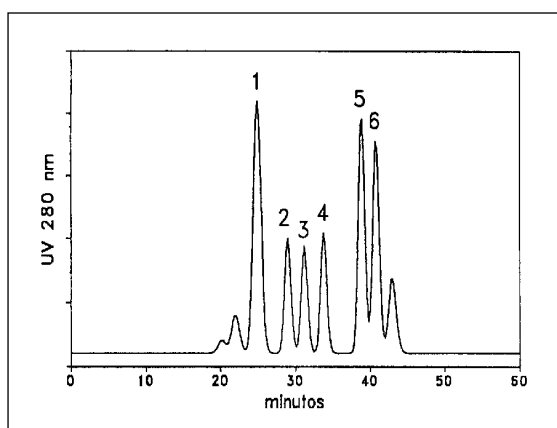
Exemplo - Troca Iônica



4. Exclusão



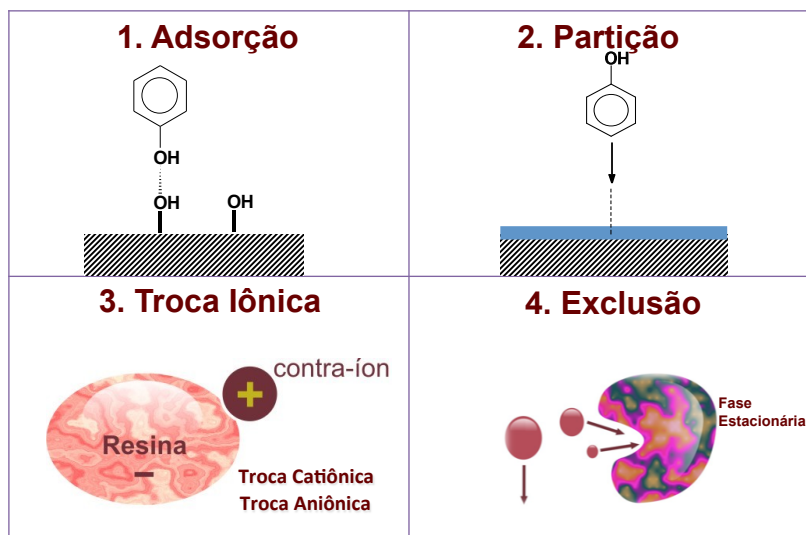
Exemplo - Exclusão



Proteínas

1. Ferritina
2. Aldolasa
3. Seroalbúmina
4. Ovoalbúmina
5. Quimotripsionógeno A
6. Citocromo C

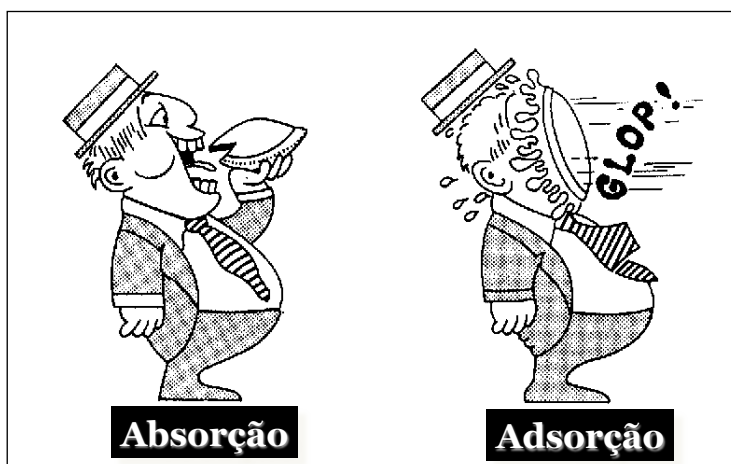
Mecanismos de Separação: Resumo



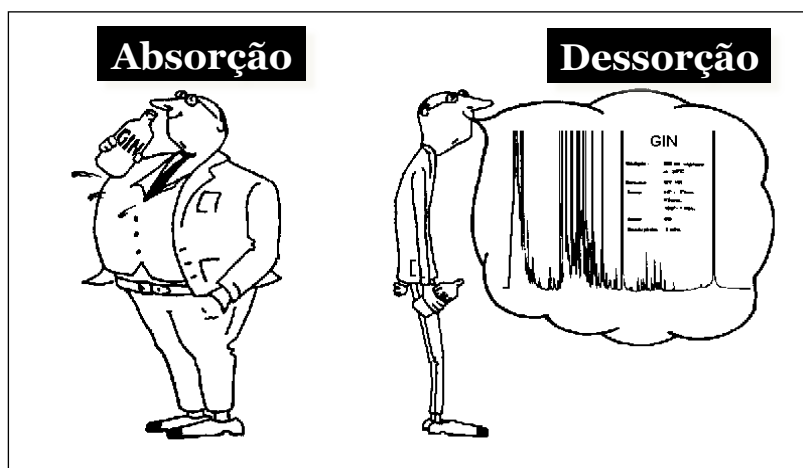
INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS DE ANÁLISE

14. Processo Cromatográfico - Cromatografia Líquida

Absorção / Adsorção



Absorção / Dessorção



Referências Básicas

Cromatografia em Geral

- Collins, C.H., Braga, G.L. E Bonato, P.S. (org.) “Fundamentos de Cromatografia”. Editora da UNICAMP, 2011 (e outras impressões).
- Livros sobre Análise Instrumental (ex. Skoog “**AN INTRODUCTION TO CHROMATOGRAPHIC METHODS**”, chap. 26) ou Química Orgânica.
- Collins, C.H. *Scientia Chromatographica* (vários artigos sobre o desenvolvimento da Cromatografia)

Referências Básicas

Cromatografia Gasosa

- Lanças, F. M., “*Cromatografia em Fase Gasosa*”, Acta Editora, 1993.
- McNair, H. M., “*Cromatografia de Gases*”, OEA, monografia No. 23.
- McNair, H. M. and Bonelli, E. , “*Basic Gas Chromatography*”, Varian, 1969.

Referências Básicas

Cromatografia Líquida

- Lanças, F. M., “*Cromatografia Líquida Moderna*”, Editora Átomo, 2009 (ou 2^a. Edição 2016).
- Johnson, E. and Stevenson, B., “*Basic Liquid Chromatography*”, Varian, 1978.
- McNair, H. M. and Esquivel, B., “*Cromatografia Líquida de Alta Pressión*”, OEA, monografia No. 10, série de química, 1973.

Referências Básicas

Fluido Supercrítico

- Lee, M. L. and Markides, K. E., “*Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*”, Chromatography Conferences, Inc., 1990.
- Vários artigos publicados no periódico *Quimica Nova* por Lanças e colaboradores