

Química Analítica

Aula 4

Extrações

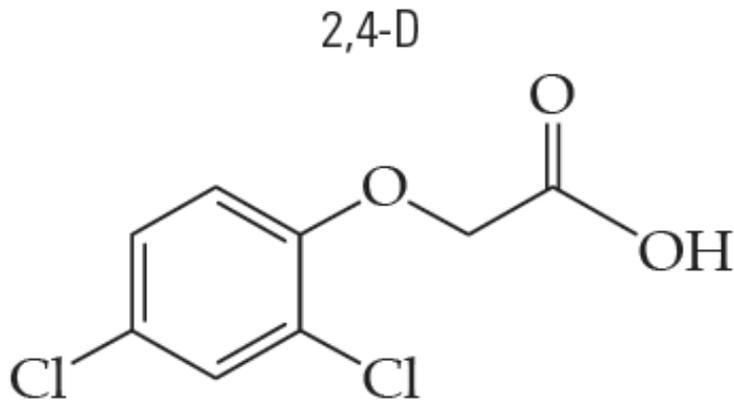
Prof. Jan Schripsema

(jan@uenf.br)



Herbicidas

- O termo 'Revolução Verde' refere-se a uma grande mudança na produção de alimentos, que começou na década de 1940.
- Uma mudança acarretada pela Revolução Verde foi o aumento do uso de produtos químicos no controle de ervas daninhas e insetos.
- O primeiro composto químico a ser utilizado em larga escala para esse fim foi o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), um herbicida que serve para matar ervas daninhas de folha larga (veja a estrutura do composto 2,4-D na figura a seguir)



Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

**2,4-D: o agrotóxico da soja
contra os vinhedos gaúchos**

<https://www.youtube.com/watch?v=CHwr133uMmc>



Análise Herbicidas

- Muitos métodos são empregados na medição de 2,4-D e de outros produtos químicos em amostras ambientais.
- Esse tipo de análise requer técnicas capazes de lidar com uma variedade de amostras complexas, desde água e solo até plantas e tecidos animais.
- Para ajudar em tal análise, muitas vezes é necessário, em primeiro lugar, isolar o analito de interesse dos demais componentes da amostra.



Separação química

O que é uma separação química?

- Isolar 2,4-D de uma amostra ambiental é um exemplo de **separação química**, método que envolve o isolamento completo ou parcial de uma substância química de outra em uma mistura de duas ou mais substâncias. Há muitas formas de se realizar uma separação química:
 - ✓ a precipitação,
 - ✓ a filtração,
 - ✓ a centrifugação e
 - ✓ a destilação.



Separação química

Como as separações químicas são utilizadas em química analítica?

Separações químicas são muito úteis para:

- ✓ remover uma substância de outros agentes que possam interferir na medição;
- ✓ colocar um analito em uma matriz que seja mais compatível com o método de análise;
- ✓ ajustar o volume da amostra a um nível mais compatível com o método de medição;
- ✓ examinar diversos analitos em uma amostra.



Extração

O que é uma extração?

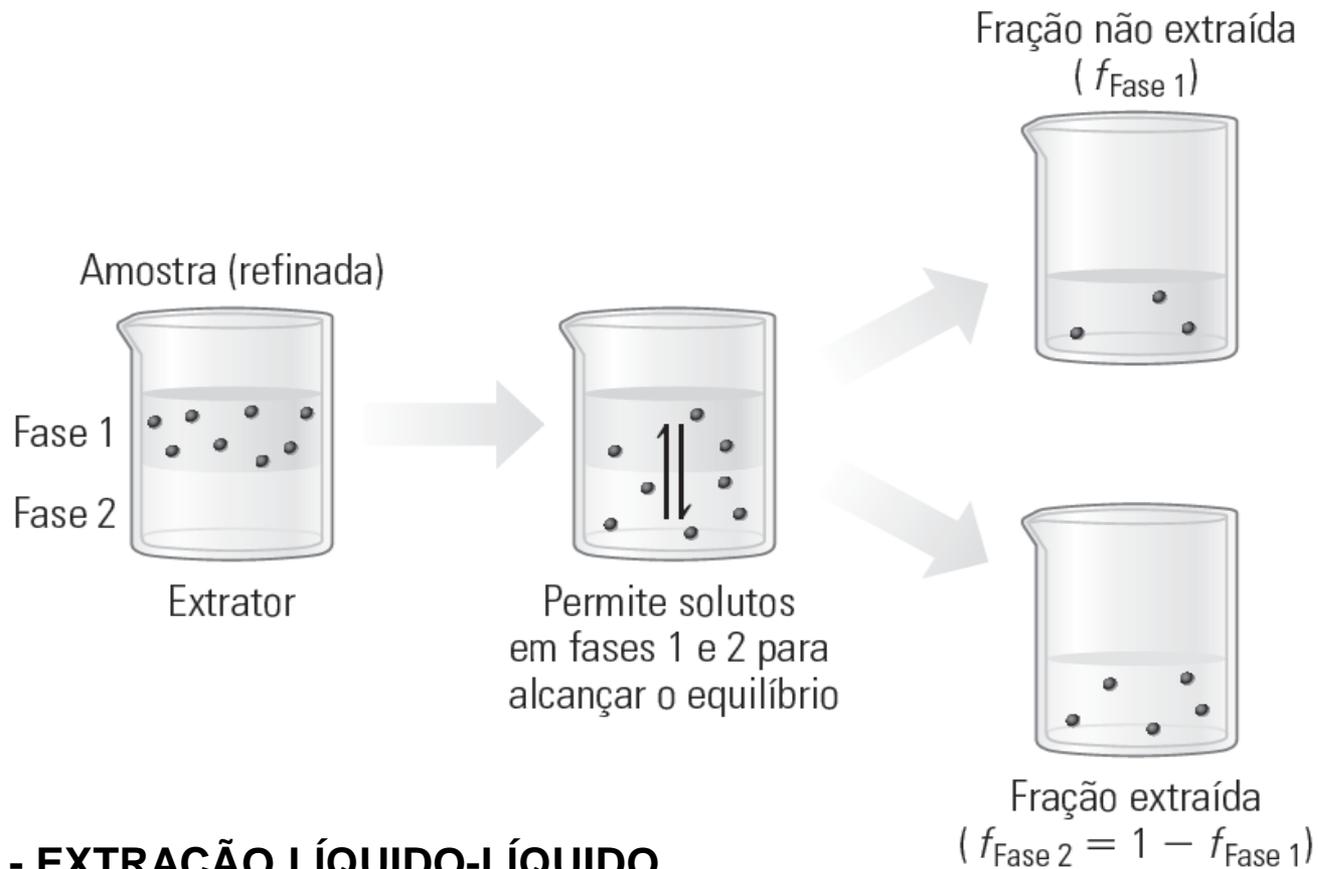
- **Definição de extração.** Uma **extração** é uma técnica de separação que usa diferenças na capacidade dos solutos de se distribuírem entre duas fases mutuamente insolúveis.

Essas fases insolúveis podem ser dois líquidos imiscíveis, um líquido e um sólido ou um gás e um sólido.

A figura a seguir mostra uma extração realizada com dois líquidos imiscíveis, um dos quais é a amostra. Esse método é conhecido como **extração líquido-líquido**.



Extração líquido-líquido



#QUÍMICA - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

https://www.youtube.com/watch?v=BIV_kX7tVjo&t=47s

Extração líquido-líquido

A amostra ou fase que continha as substâncias químicas de interesse é conhecida como *refinado*, e o líquido combinado com a amostra é o *extrator*.

A mistura final do analito com a fase de extração costuma ser chamada de 'extrato'.

No caso da extração do analito A entre duas fases líquidas (fase 1 e fase 2), podemos descrever esse processo como segue.



Extração líquido-líquido

Podemos escrever uma expressão de equilíbrio para essa extração

$$K_D^\circ = \frac{a_{A,\text{Fase 2}}}{a_{A,\text{Fase 1}}} \quad \text{ou} \quad K_D = \frac{[A]_{\text{Fase 2}}}{[A]_{\text{Fase 1}}}$$

A constante de equilíbrio baseada em atividade (K_D°) na equação acima é chamada de **constante de partição**, enquanto a constante de equilíbrio baseada em concentração (K_D) é conhecida como **razão de partição**.



Extração líquido-líquido

Muitos analitos podem existir em múltiplas formas de solução. Exemplos disso são os ácidos fracos e as substâncias químicas que formam complexos com outras substâncias.

Podemos utilizar concentrações analíticas para descrever a distribuição global de uma substância em duas fases. Essa tarefa é realizada usando-se a **razão de distribuição** (D_c),

$$D_c = \frac{C_{A, \text{Fase 2}}}{C_{A, \text{Fase 1}}}$$



Extração líquido-líquido exercício

Um composto A tem um coeficiente de distribuição

$$K_d = \frac{[A]_{\text{CHCl}_3}}{[A]_{\text{água}}} = 3,000.$$

- Uma solução de 10,00 g do composto A em 500 ml água vai ser extraído duas vezes com 250 ml de clorofórmio. Calcula a porcentagem de composto A que vai ficar na água.
- Quanto vai ficar na água, quando em vez de extrair duas vezes com 250 ml, a extração seria feita 5 vezes com 100 ml de clorofórmio.



Exemplo de cálculo para exercício:

$$[A]_{\text{CHCl}_3} = 3,000 [A]_{\text{água}}$$

$$[A]_{\text{CHCl}_3} = Q_{\text{CHCl}_3} / V_{\text{CHCl}_3}$$

$$[A]_{\text{água}} = Q_{\text{água}} / V_{\text{água}}$$

$$Q_{\text{CHCl}_3} = 10,00 - Q_{\text{água}}$$

Substituindo:

$$\frac{10,00 - Q_{\text{água}}}{V_{\text{CHCl}_3}} = 3,000 \times Q_{\text{água}} / V_{\text{água}}$$

$$10,00 = 2,50 \times Q_{\text{água}}$$

$$Q_{\text{água}} = 4,00 \text{ g} = 40,0 \% \text{ depois a primeira extração com 250 ml}$$

[A] = concentração de A, Q = quantidade, V = volume



Extrações

- **Tipos gerais de extração.**

Tipo de extração	Descrição
Extração acelerada por solvente	Uso de temperatura e pressão elevadas para aumentar a velocidade e a extensão de uma extração.
Adsorção gás-sólido	Uso de um material sólido para adsorver e separar gases em uma mistura gasosa.
Extração líquido-líquido	Extração de uma amostra líquida com uma fase líquida.
Extração assistida por micro-ondas	Uso de radiação de micro-ondas para aumentar a velocidade e a extensão de uma extração.
Extração em fase sólida	Extração de uma amostra líquida ou gasosa com suporte sólido contendo superfície adsorvente ou revestimento químico capaz de interagir com analitos.
Microextração em fase sólida	Uso de fibras revestidas ou não revestidas expostas por uma seringa na extração de analitos.
Extração de Soxhlet	Uso combinado de destilação e extração na obtenção de analitos das amostras sólidas.
Extração com fluido supercrítico	Uso de fluido supercrítico como fase de extração.



Extrações

Uso e descrição das extrações

- **Extrações de etapa única.** Usa uma etapa para colocar uma amostra em contato com a fase de extração.
- Extração de etapa única:

$$f_{\text{Fase 1,1}} = \frac{1}{1 + D_c (V_2/V_1)}$$

Podemos determinar a fração que foi transferida para a fase 2 após uma extração ($f_{\text{Fase 2,1}}$),

$$f_{\text{Fase 2,1}} = 1 - f_{\text{Fase 1,1}}$$

$$\text{OU } 1 = f_{\text{Fase 1,1}} + f_{\text{Fase 2,1}}$$



Extrações

Uso e descrição das extrações

- **Extração multietapas.** Outra maneira de aumentar a extensão de uma extração usando várias porções da fase 2.

Podemos descrever a extensão global dessa extração multiplicando primeiro cada uma das frações não extraídas.

- Para uma extração multietapas:

$$f_{\text{Fase1},n} = \left[\frac{1}{1 + D_c (V_2 / V_1)} \right]^n$$



Extrações

Uso e descrição das extrações

A fração total de soluto transferida para a fase 2 após n etapas ($f_{\text{Fase 2},n}$) é

$$f_{\text{Fase 2},n} = 1 - f_{\text{Fase 1},n}$$

- **Extrações com reações paralelas.** Usa as reações paralelas para converter um analito em uma forma que seja mais fácil ou mais difícil de extrair.

A tabela a seguir mostra como as reações ácido-base podem ser utilizadas para essa finalidade.

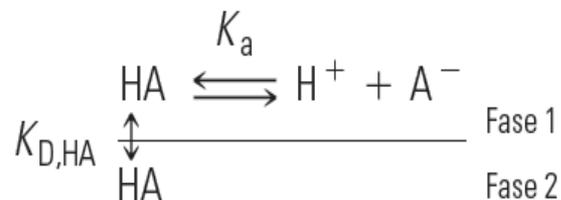


Extrações

Tipo de extração

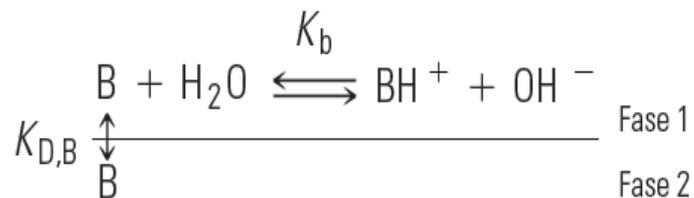
Razão de distribuição

Extração de um ácido fraco monoprotico (HA)



$$D_c \approx \frac{[\text{HA}]_{\text{Fase 2}}}{[\text{HA}]_{\text{Fase 1}} + [\text{A}^-]_{\text{Fase 1}}} = \frac{K_{D,HA}}{1 + K_a/[\text{H}^+]}$$

Extração de uma base fraca monoprotica (B)

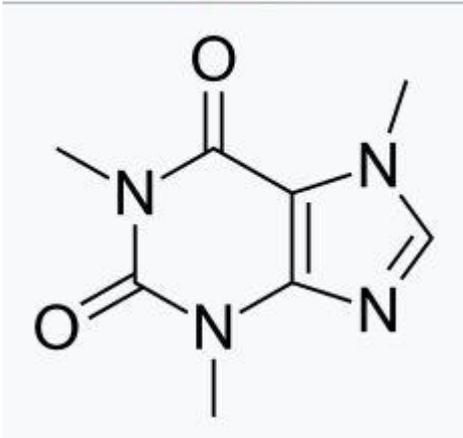


$$\begin{aligned}
 D_c &\approx \frac{[\text{B}]_{\text{Fase 2}}}{[\text{B}]_{\text{Fase 1}} + [\text{BH}^+]_{\text{Fase 1}}} = \frac{K_{D,B}}{1 + K_b/[\text{OH}^-]} \\
 &= \frac{K_{D,B}}{1 + K_b[\text{H}^+]/K_w}
 \end{aligned}$$

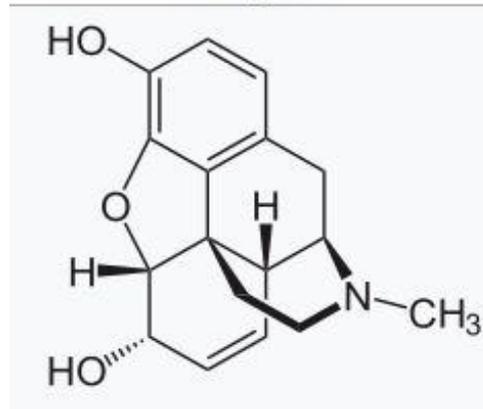


Alcaloídes

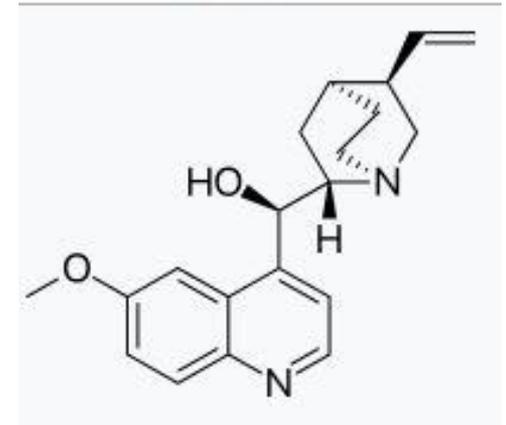
Caffeine



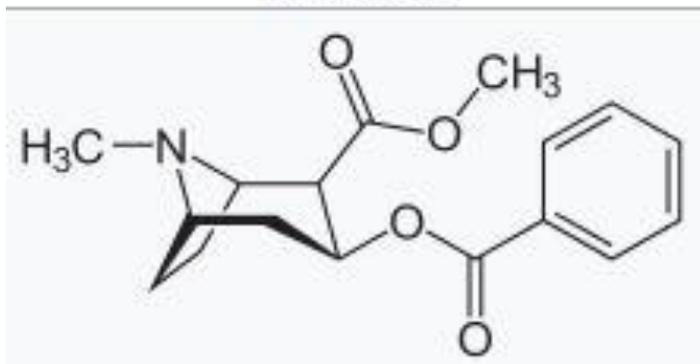
Morphine



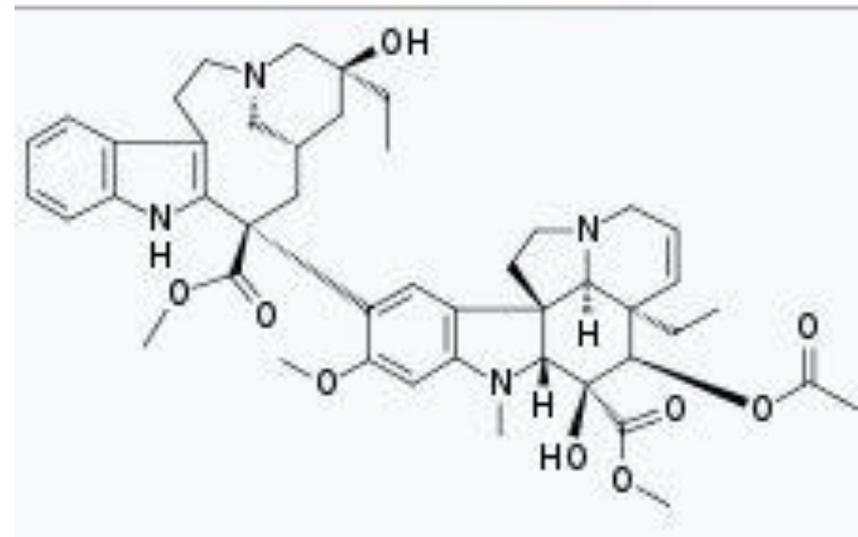
Quinine



Cocaine

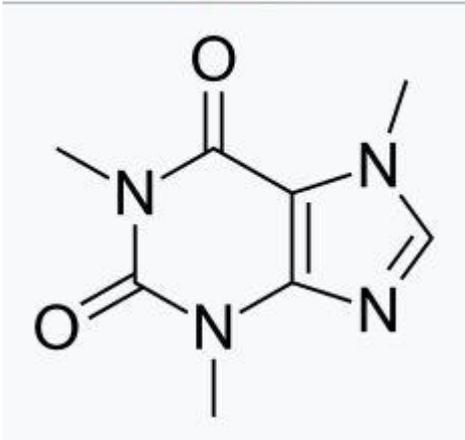


Vinblastine

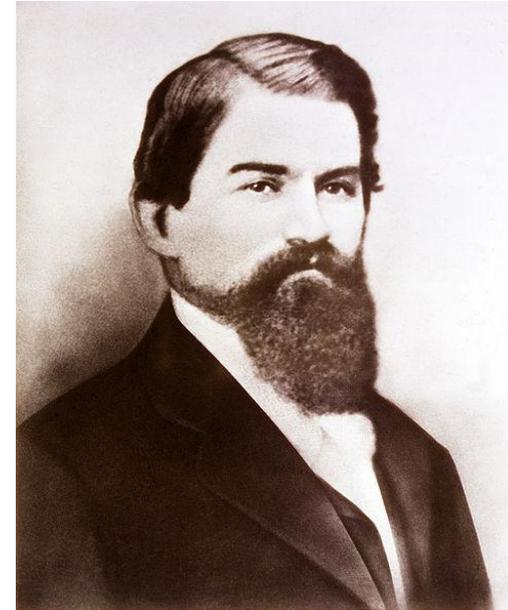
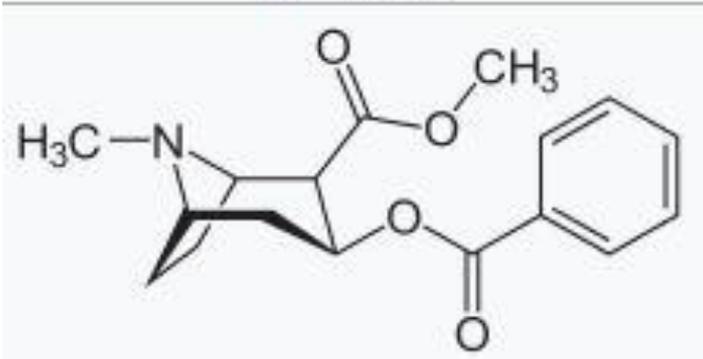


Alcaloídes

Caffeine



Cocaine

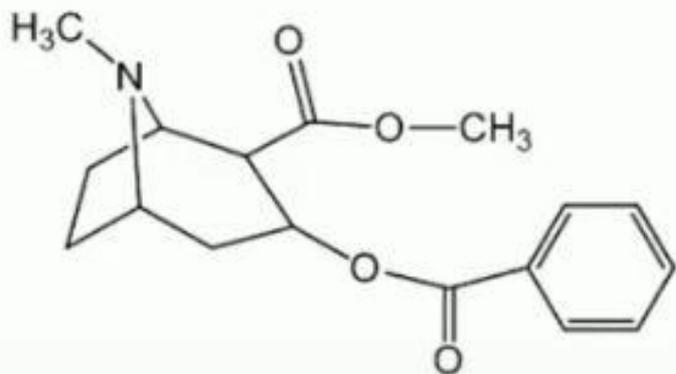


Dr. John Pemberton
(1831-1888)

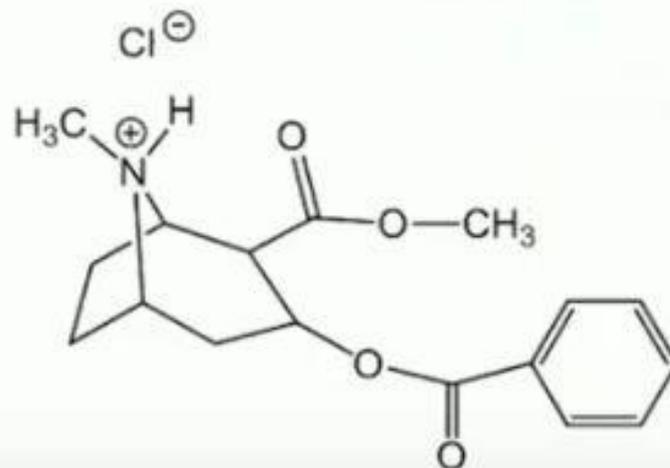


Extração Acido - Base

Os alcaloides na forma de base livre são solúveis em solventes orgânicos



Os alcaloides na forma de sal são solúveis em soluções aquosas



Extração de Alcaloides

<https://www.youtube.com/watch?v=vW3bgYcsTTA>



Extrações

Uma forma de usar essas reações paralelas é mover um soluto de sua fase de extração de volta para uma fração pura de seu solvente original – *retroextração*.

Ao lidar com analitos que são íons metálicos, reações de complexação também podem ser utilizadas para controlar a extensão de uma extração.

Neste caso, adiciona-se um ligante que formará um complexo neutro com o íon metálico, tornando possível extrair esse íon em um solvente orgânico.

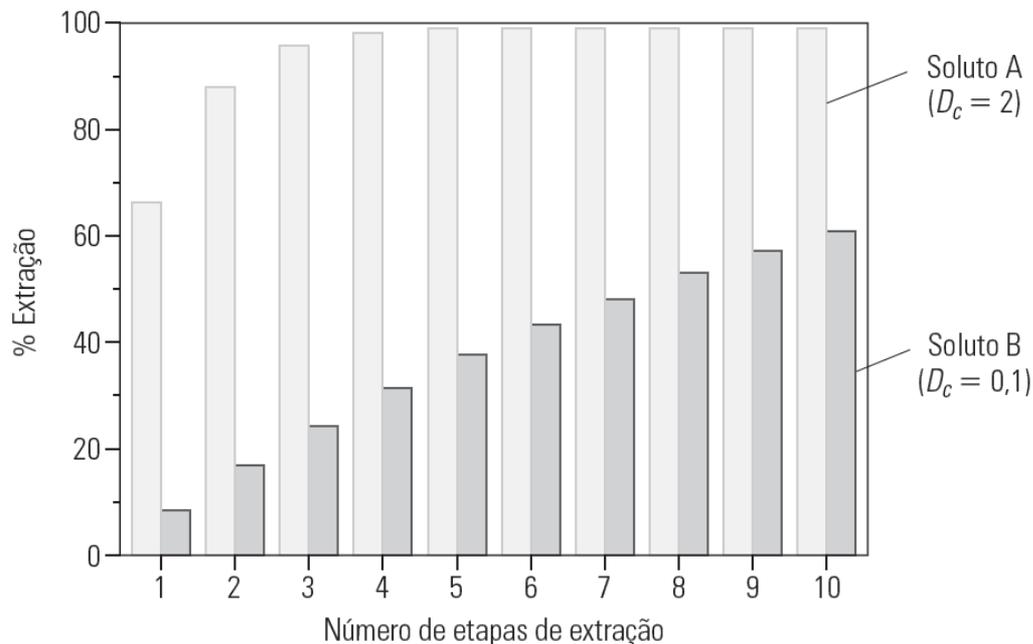


Extrações

Uma análise mais detalhada sobre as extrações

- **Grau de extração versus pureza do soluto.** Por que não usamos sempre um grande número de etapas de extração?

A razão é que múltiplas etapas de extração também aumentam a extração de todas as outras substâncias na amostra.



Extrações

Uma análise mais detalhada sobre as extrações

Após cinco extrações, mais de 99 por cento de A foram extraídos e 38 por cento de B.

Se continuarmos, acabaremos chegando a um ponto no qual praticamente se extraiu todo A e B, produzindo a mesma quantidade relativa que tínhamos na amostra original!

Esse efeito é conhecido como *coextração*, e representa um problema sempre que se usam extrações múltiplas.



Extrações

Uma análise mais detalhada sobre as extrações

O grau de coextração de duas substâncias químicas dependerá de suas razões de distribuição.

Separações ainda melhores são obtidas com maiores diferenças em razões de distribuição.

Extrações envolvendo múltiplos solutos sempre apresentam uma compensação entre a quantidade de analito recuperado e o grau em que o analito se submete a coextração com outros solutos.



Extrações

Uma análise mais detalhada sobre as extrações

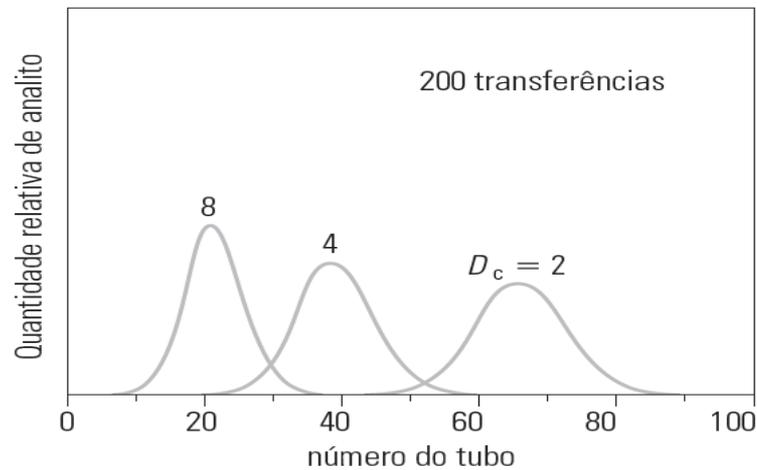
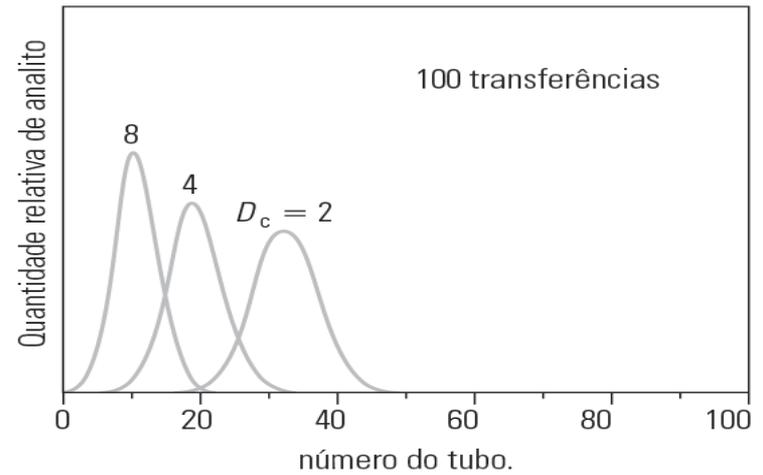
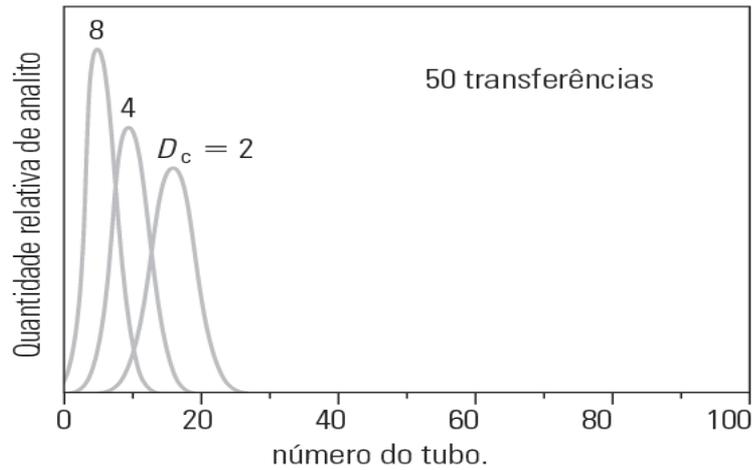
- **Extrações contracorrente.** Esse método difere de uma extração tradicional na medida em que usa várias frações de ambas as fases, 1 e 2.

Os gráficos a seguir mostra alguns resultados obtidos por extração contracorrente.

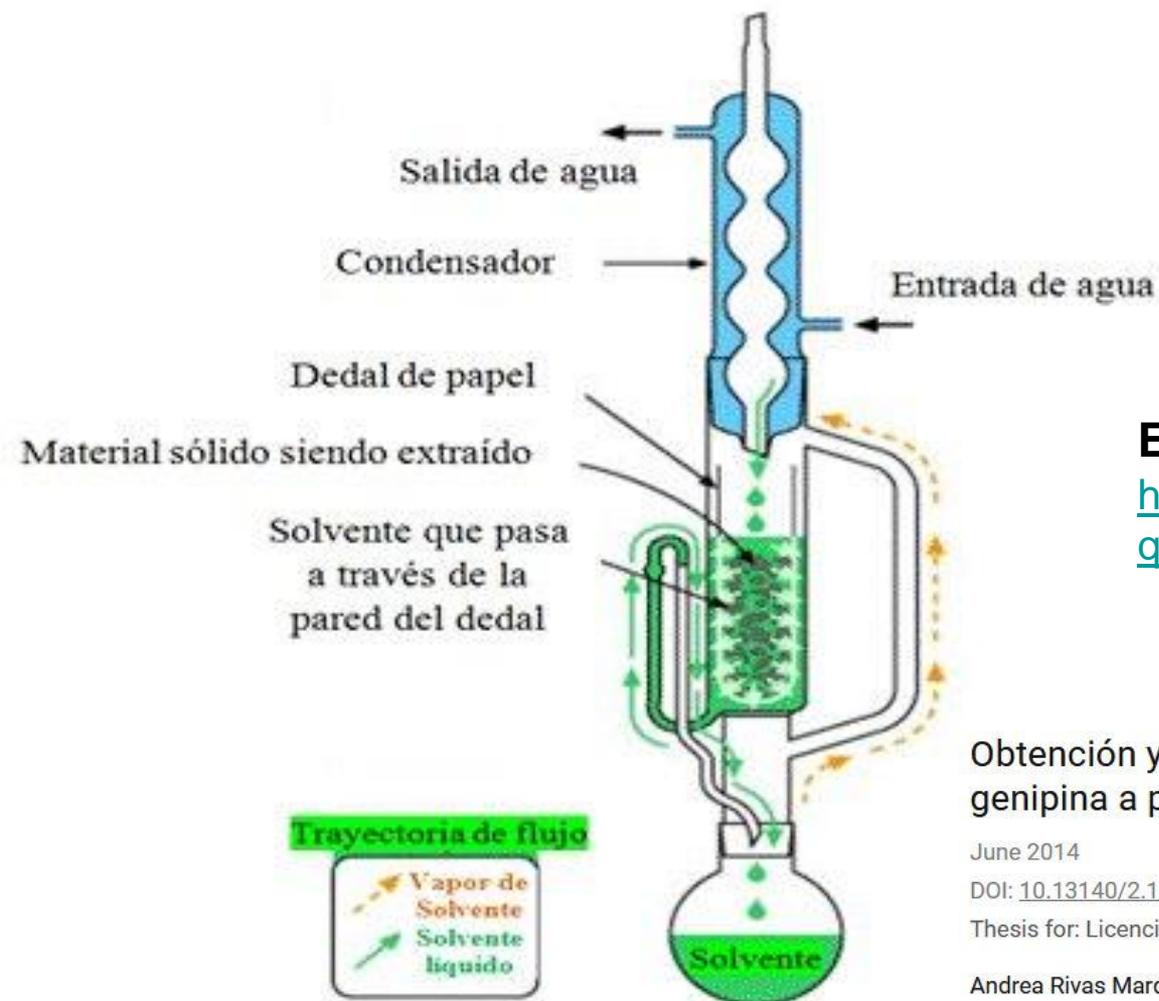
Um dos problemas dessa técnica é que ela pode ser demorada e entediante de se realizar.



Extrações



Extracção por Soxhlet



Extracção por Soxhlet

<https://www.youtube.com/watch?v=qJx6x481U6Q>

Obtención y caracterización del entrecruzante natural genipina a partir del fruto del caruto (*Genipa americana* L.)

June 2014

DOI: [10.13140/2.1.1160.3204](https://doi.org/10.13140/2.1.1160.3204)

Thesis for: Licenciado en Química · Advisor: Cristóbal Lárez Velásquez

Andrea Rivas Marquina · Cristóbal José Lárez Velásquez

6-Apr-21

27



Grupo Metabolômica



Literatura

Fonte dos Slides:

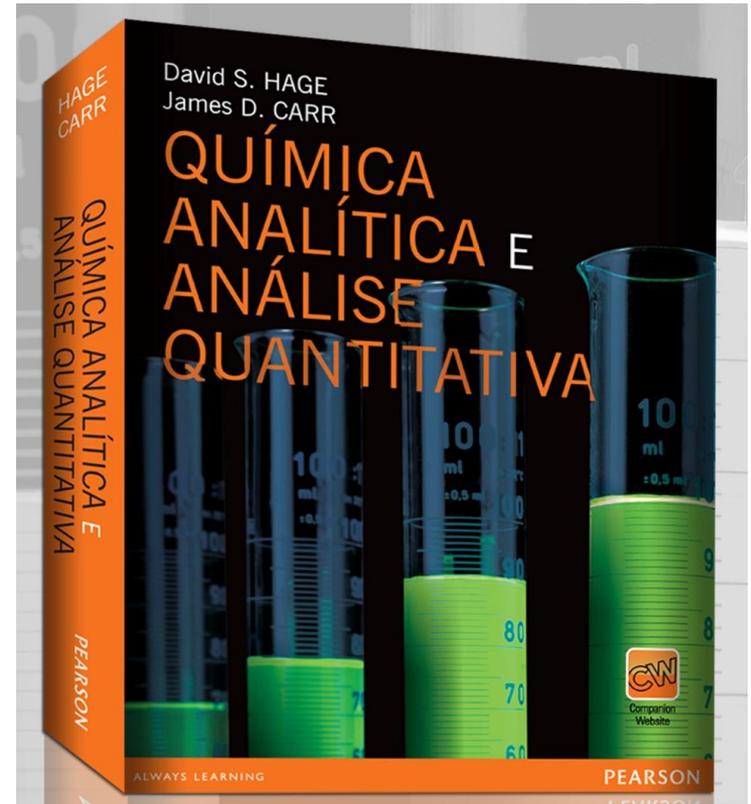
Química Analítica e Análise Quantitativa
Hage/Carr - Pearson/Prentice Hall

Outra literatura:

Análise Química Quantitativa Vogel -
Jeffery/Bassett/Mendham/Denney
LTC Editora

Química - A Ciência Central, 9ª Edição - Pearson/Prentice Hall

Química Geral - Vol. 1 - Brady/Humiston – 2ª Edição – LTC Editora



Prova

Fazer em casa. Escrever a mão e enviar fotografia da prova antes da próxima aula. Indicar como os cálculos são feitos (algarismos significativos / incerteza absoluta).

Um soluto, S, tem uma razão de distribuição entre água e éter igual a 7,5. Calcule a eficiência de extração de uma alíquota de 50 mL de uma solução aquosa com 50 mL de éter com (a) uma porção de 50 mL; (b) duas porções de 25 mL cada; (c) 4 porções de 12,5 mL cada; (d) cinco porções de 10 mL cada.

Baseado nos resultados obtidos nos itens acima discuta a eficiência das extrações múltiplas frente a extração simples.



Videos desta aula:

2,4-D: o agrotóxico da soja contra os vinhedos gaúchos

<https://www.youtube.com/watch?v=CHwr133uMmc>

#QUÍMICA - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

https://www.youtube.com/watch?v=BIV_kX7tVjo&t=47s

Extração de Alcaloides

<https://www.youtube.com/watch?v=vW3bgYcsTTA>

Extração por Soxhlet

<https://www.youtube.com/watch?v=qJx6x481U6Q>

