

hora. Estes resultados foram obtidos pelo sistema de fluxo mostrado na Fig. 4B, onde as soluções reagentes são impulsionadas por gravidade. Utilizando-se este sistema e soluções de Cu(II) medidas em $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$, pode-se estudar a influência de todos os parâmetros da AIF (caminho de reação, fluxo, volume injetado) no sinal analítico. Não se notou diferença significativa na precisão dos resultados impulsionando as soluções com bomba peristáltica.

O preço total do instrumento aqui descrito é de cerca de Cr\$ 6.000,00. O desempenho é idêntico, quer se utilizem pilhas ou com uma outra fonte não perecível na alimentação do DEL. Em regime de trabalho de 4 horas diárias o instrumento funcionou durante 4 meses alimentado por pilhas. Sua utilização em análises de rotina pode-se tornar menos dispendiosa com a substituição do registrador potenciométrico pelo circuito detector de picos previamente descrito (8). Porém, para finalidades didáticas, o registrador é necessário para a completa visualização do sinal da AIF e as modificações por ele sofridas com as alterações dos parâmetros analíticos.

As características de linearidade, sensibilidade e precisão observadas e a possibilidade de se trabalhar com soluções reagentes impulsionadas por gravidade demonstram que o fotômetro se presta a determinações através da técnica de AIF e constitui um meio econômico

de se ilustrar na prática os conceitos envolvidos nesta técnica.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos Professores Wallace A. de Oliveira, Nivaldo Baccan e João Carlos de Andrade pelas facilidades concedidas durante a execução deste trabalho.

Referências

- ¹ J. Růzička e E.H. Hansen, "Flow Injection Analysis", John Wiley, New York, (1981)
- ² D. Betteridge, E.L. Dagless, B. Fields e N.F. Graves, *Analyst*, **103**, 897, (1978).
- ³ D. Betteridge, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **312**, 441, (1982).
- ⁴ J.C. de Andrade, J.C. Rocha, C. Pasquini e N. Baccan, *Analyst*, **108**, 621, (1983).
- ⁵ B.F. Reis, E.A.G. Zagatto, A.O. Jacinto, F.J. Krug e H. Bergamin F^o, *Anal. Chim. Acta*, **119**, 305, (1980).
- ⁶ Catálogo Siemens, Optoelectronics Data Book, (1976).
- ⁷ P.W. Carr, *Critical Rev. in Anal. Chem.*, **2**, 491 (1972).
- ⁸ C. Pasquini, W.A. de Oliveira e C. Pasquini, *Química Nova*, **5**, 51, (1982).

EDUCAÇÃO

SEPARAÇÃO DE UMA MISTURA DE ISÔMEROS POR CROMATOGRAFIA DE COLUNA

José A. R. Rodrigues *, Concetta Kascheres e Luzia Koike

*Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
13.100 Campinas, S.P., Brasil*

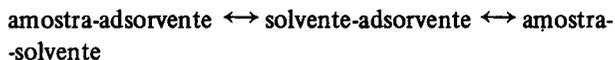
Recebido em 19/05/81

Estamos descrevendo uma experiência que vem sendo realizada com sucesso no curso de química orgânica experimental do Instituto de Química da UNICAMP. Ela ilustra os fundamentos da cromatografia de adsorção em coluna e em camada delgada, uma técnica comum e muito empregada para separar os componentes de uma mistura ou para purificar uma substância. Vários livros textos^{1,2} sugerem alternativas diferentes, utilizando o tradicional isolamento dos pigmentos vegetais, como clorofila e carotenos, confundindo os alunos no início de um curso experimental, por serem moléculas relativamente complexas, para o estágio de aprendizado em que aqueles se encontram. Como temos notado que a maioria dos estudantes que chegam a esta Universidade para fazer um curso de pós-graduação em química, não tiveram uma introdução à técnica de cromatografia de adsorção, achamos oportuno divulgar a experiência que utilizamos no quinto semestre de graduação.

Cromatografia de Adsorção

Os componentes de uma amostra movem-se com o solvente pela coluna com velocidades diferentes, dependendo de vários fatores, tais como a natureza de cada substância, a natureza do solvente e a atividade do adsorvente. A separação dos constituintes de uma mistura é efetuada através da passagem do solvente pela coluna e baseia-se na interação dos componentes da amostra e do solvente com a superfície do adsorvente. Um adsorvente sólido ativo tem uma grande área superficial, dispondo de inúmeros sítios polares que podem se combinar reversivelmente ou adsorver pequena concentração de substâncias, através de forças de atração eletrostática. O solvente movendo-se pela superfície do adsorvente compete com a amostra adsorvida e com o adsorvente, e então desloca seus constituintes reversivelmente e continuamente pela coluna. Este processo pode

ser visualizado como uma competição entre a amostra, o solvente e o adsorvente e pode ser expresso pelo seguinte equilíbrio:



A velocidade de eluição dos componentes vai depender da natureza de cada um destes. Compostos polares ou polarizáveis, tais como álcoois, ácidos carboxílicos, amidas e aminas, são adsorvidos mais fortemente e eluídos menos prontamente do que compostos pouco polares, tais como compostos halogenados, aldeídos, cetonas, éteres e hidrocarbonetos.

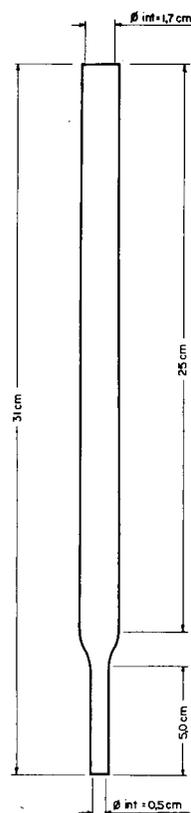
A atividade do adsorvente sólido vai também determinar a velocidade com que as substâncias são eluídas. A atividade é determinada pelo seu conteúdo de água e pela granulação das partículas.

O solvente empregado também afetará a velocidade de eluição. Quanto mais polar for o solvente, mais rapidamente os componentes se moverão. Decorre daí que a escolha do solvente vai ser determinada pela natureza dos componentes a serem separados. Solventes pouco polares são empregados para substâncias fracamente adsorvidas e solventes polares para aquelas fortemente adsorvidas. Alguns solventes comumente utilizados estão listados a seguir na ordem de aumento da polaridade: hexano < tetracloreto de carbono < benzeno < cloreto de metileno < clorofórmio < éter etílico < acetato de etila < etanol < metanol < água.

Separação da mistura de isômeros: o-nitrofenol e m-nitrofenol

As substâncias que empregamos são os isômeros o-nitrofenol e m-nitrofenol³, que possuem diferentes poder de adsorção em sílica e apresentam a vantagem de terem cores diferentes, o que permite visualização fácil da separação, à medida em que a coluna está sendo desenvolvida. A comprovação da eficiência do isolamento é feita por cromatografia de camada delgada e os compostos são posteriormente caracterizados pelos seus pontos de fusão e espectros na região de infravermelho. Aos alunos é solicitada uma explicação para as diferentes velocidades de migração dos isômeros na coluna, que salientam muito bem o efeito das pontes de hidrogênio intramoleculares, refletidas nas diferenças de ponto de fusão e nos espectros na região do infravermelho. As colunas empregadas são muito simples, foram construídas em nossa vidraria, e as dimensões foram otimizadas (vide figura). A experiência cobre um período normal de laboratório (4 horas), foi testada por dois anos consecutivos e 90% dos alunos conseguiram isolamento quantitativo dos isômeros. Os insucessos, em geral, são devidos ao emprego de colunas úmidas ou de diluição excessiva da mistura durante a transferência para a coluna. Os isômeros recuperados são guardados para utilização posterior. Faz parte da mesma aula uma introdução à cromatografia de camada delgada (CCD)⁴.

Material empregado: 1 coluna de vidro (vide dimensões na figura), 6 tubos de ensaio, 2 erlenmeyers de 125 ml, 1



pipeta tipo Pasteur, 1 bagueta de vidro, 2 placas de vidro 5 x 20 cm para CCD, 1 chumaço de algodão, 1 funil de transferência comum (8 cm de diâmetro), areia lavada, 1 cuba cromatográfica de vidro (10 cm de diâmetro), 1 cuba de igual dimensão à da anterior contendo atmosfera saturada de vapores de iodo.

Reagentes utilizados: 50 ml de clorofórmio, 40 ml de éter etílico, 10 g de sílica gel (Kieselgel 0,05-0,2 mm, Merck ou similar), sílica gel para CCD (Kieselgel G nach Stahl, Merck ou similar) e 0,300 g da mistura de o-nitrofenol e m-nitrofenol.

Equipamentos empregados: 1 banho-maria, 1 aparelho para ponto de fusão, 1 espectrofotômetro infravermelho.

Parte Experimental

Adapte um chumaço de algodão na parte inferior da coluna (com ajuda de uma bagueta de vidro), e junte areia lavada (seca) até atingir 1 cm de altura. Passe pela coluna cerca de 20 ml de clorofórmio para retirar o ar do algodão e da areia, deixando alguns mililitros de solvente na coluna. Pese 10 g de sílica gel (Kieselgel 0,05-0,2 mm) em um erlenmeyer de 125 ml, adicione cerca de 20 ml de clorofórmio, agite bem a suspensão e transfira todo o material para a coluna (para facilitar use um funil), recolhendo o solvente que eluir em outro recipiente. A sílica deve ficar muito bem compactada, e para isso utilize uma rolha de borracha presa a um bastão para golpear a coluna, até que a altura permaneça inalterada. Durante toda a operação nunca permita que a sílica fique sem solvente. Pese (em um pequeno tubo de ensaio) 0,150 g de o-nitrofenol e

0,150 g de m-nitrofenol⁵ e dissolva no menor volume possível de clorofórmio (cerca de 1 ml) e se a dissolução não foi completa, aqueça a mistura em banho-maria. Com o solvente apenas cobrindo a sílica, transfira quantitativamente (com a ajuda de uma pipeta Pasteur) a solução de isômeros diretamente sobre a sílica, deixando-a escorrer pelas paredes da coluna, a uma altura de cerca de 1 cm da sílica, evitando causar qualquer perturbação no empacotamento. Permita que a solução seja adsorvida lentamente pela sílica, deixando o eluente gotejar da coluna (mas não a deixe secar) e então acrescente mais clorofórmio. Desenvolva a coluna recolhendo amostras de 3 ml em tubos de ensaio. Quando a primeira mancha colorida terminar de sair, mude o solvente para éter etílico e proceda como anteriormente até a saída da outra mancha. Reúna as frações que pertencem à mesma substância (fácil de notar pela diferença de tonalidade) e evapore o solvente em um banho-maria (na capela). Em caso de dúvida das frações pertencerem à mesma substância faça teste em placas de CCD (Kieselgel G), usando clorofórmio como eluente e

revelando as manchas em uma cuba saturada com vapores de iodo. Determine a porcentagem de cada isômero recuperado. Confirme qual fração pertence a cada isômero, através do ponto de fusão e espectro de infravermelho.

Referências:

- ¹ J. Cason e H. Rapoport, "Laboratory Text in Organic Chemistry", Prentice-Hall, New Jersey, 3a. ed., 1970.
- ² C.A. Mackenzie, "Experimental Organic Chemistry", Prentice-Hall, New Jersey, 4a. ed., 1971.
- ³ Estes compostos podem ser adquiridos no comércio ou serem sintetizados pelos alunos numa etapa posterior do Curso de Química Orgânica Experimental.
- ⁴ B.S. Furniss et al., "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", Longman, London, 4a. ed., 1978.
- ⁵ Uma alternativa é distribuir uma mistura contendo quantidades desconhecidas; os alunos determinarão a massa de cada isômero, podendo o professor deste modo avaliar a eficiência do trabalho individual.

EDUCAÇÃO

CONFIRMAÇÃO DE FÓRMULAS MOLECULARES DE COMPLEXOS METÁLICOS ATRAVÉS DA ANÁLISE QUANTITATIVA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.

Carlos A.L. Figueiras
Eva V. Marques
Ruy M. Machado

Departamento de Química
Universidade Federal de Minas Gerais
30.000 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 01/03/83

1. INTRODUÇÃO

A espectrofotometria de fluorescência de raios X é sabidamente um método eficaz para análise química quantitativa¹⁻⁵. Mesmo em equipamentos menos sofisticados, é possível a determinação rápida e cômoda de teores de elementos químicos com número atômico acima de $Z = 11$.

No presente trabalho, este método analítico foi utilizado para a determinação do teor metálico em uma série de cinco complexos de elementos de transição (Mn, Ti, Zn e V) e, através destes teores, obteve-se uma confirmação adicional para as fórmulas moleculares destes complexos, as quais foram propostas com base na microanálise elementar, condutimetria em solução e outros métodos analíticos.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos padrões

Quantidades conhecidas de óxidos de cada um dos metais foram misturadas com borax previamente desidratado e pulverizado. As misturas, depois de homogeneizadas

por vigorosa agitação, foram fundidas em um forno de indução Rigaku mod. 831 para produção de pastilhas vítreas. Estas foram levadas ao espectrômetro juntamente com as pastilhas contendo os complexos em análise. Foram preparados padrões contendo 50, 100, 500 e 1000 ppm do elemento metálico. As pastilhas dos complexos foram preparadas de modo a conter cerca de 300 ppm do metal correspondente.

2.2. Análise espectrométrica

As medidas de intensidade de raios X emitidos pelas amostras e padrões foram feitas em um conjunto Rigaku, mod. Geigerflex-KGX. Para os elementos Ti, Zn e V foi utilizado um tubo de $\text{Cr}(K_{\alpha})$ e, para a análise de Mn, foi utilizado um tubo de $\text{W}(K_{\alpha})$ a fim de se evitar a interferência da linha $\text{Cr}(K_{\beta})$ do tubo original. Todas as intensidades foram medidas na linha K_{α} dos elementos. Um levantamento parcial de espectro de cada um dos elementos foi realizado em torno da linha K_{α} de modo a se estabelecer as condições adequadas para a medida do ruído de fundo e posterior correção das leituras de intensidade. Em todas as medidas foi utilizado um cristal analisador de LiF ($2d = 4,028\text{\AA}$) e o detector empregado foi um cristal de cintilação