



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Covilhã | Portugal

8º Encontro Nacional de CROMATOGRÁFIA

2, 3 e 4 | Dezembro | 2013

Faculdade de Ciências da Saúde
Universidade da Beira Interior

LIVRO DE RESUMOS



UBI
Covilhã
Portugal



Centro de Investigação em Ciências da Saúde
Health Sciences Research Centre



UBI
Covilhã
Portugal



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

Título:
8º Encontro Nacional de Cromatografia
Coordenação:
J. A. Queiroz, E. Gallardo
Editor:
Sociedade Portuguesa de Química
Edição e Execução:
Faculdade de Ciências da Saúde
Universidade da Beira Interior
Impressão:
Serviços Gráficos da
Universidade da Beira Interior
Tiragem:
230 Exemplares
ISBN:
978-989-98541-1-6

Índice

Agradecimentos

Programa

Comunicações plenárias

- Ultra-High Performance Liquid Chromatography: Fundamentals, Developments and Applications in the Determination of Multiresidues of Pesticides 27
Isabel Jardim (Universidade Estadual de Campinas- IQM UNICAMP, Brasil)
- Two-dimensional liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry for improving proteome coverage 29
Juan Pablo Albar (Centro Nacional de Biotecnologia – CICS, Espanha)
- Preparação de Amostras para Análises Cromatográficas no Século XXI: Tendências 31
Fernando M. Lanças (Universidade de S. Paulo - ISC, Brasil)

Comunicações convidadas

- Trends on automation of sample preparation based on bead injection technique 35
Marcela A. Segundo (FFUP)
- Bidimensional Liquid Chromatography for Bioanalysis 37
Eugênia Queiroz (Universidade de S. Paulo - FFCRLP, Brasil)
- The role of chromatography in Forensic Toxicology 39
Mário Barroso (INMLCF)
- Exploring the metabolomics of human fluids in disease research: the asthma case-study 41
Sílvia M. Rocha (UA)
- A cromatografia e a micotoxicologia alimentar 43
Armando Venâncio (UM)
- Floating Sampling Technology - A novel enrichment concept for static microextraction analysis 45
José Manuel F. Nogueira (FCUL)
- Aqueous Two-Phase Systems for Antibodies Purification: from macro to micro-scale 47
Raquel Aires-Barros (IBB-UL)

Comunicações Orais

- High Performance Liquid Chromatography analysis of anthocyanins for varietal differentiation of *Vitisvinifera L. red grapes* 51
I. Miranda, A. Aires, E. Rosa, F. Cosme, A. Barros

CO.02	Latest technological advances in high resolution mass spectrometry: ORBITRAP mass spectrometry S. Maia, M.R. Gregorio, B. Castro, V. Freitas	53	CO.14	Chromatographic techniques for genotoxic impurities in pharmaceutical products S. Santos	81
CO.03	Phenylethanoid glycosides in <i>Veronica urticifolia</i> extracts: characterization by HPLC-DAD-ESI/MS J.C.M. Barreira, D. Stojković, Z. Maksimovic, J. Zivkovic, C. Santos-Buelga, I.C.F.R. Ferreira	55	CO.15	Chromatographic multi-dimension in GC: Reality, alternative or just a separative extravagancy M. Gomes da Silva, E. Mateus	83
CO.04	Influência dos produtos da reação de Maillard isolados do malte por cromatografia de exclusão molecular na inibição da isomerização do xantohumulol D.O. Carvalho, L.F. Guido	57	CO.16	Comprehensive two-dimensional liquid chromatography applied to complex organic samples A.S. Paula, J.T.V. Matos, R.M.B.O. Duarte, A.C. Duarte	85
CO.05	Phenolic profile of wild fruits of <i>Rosa micrantha</i> ex Sm. and <i>Rosa canina</i> L. from Northeast Portugal R. Guimarães, L. Barros, M. Dueñas, A.M. Carvalho, M.J.R.P. Queiroz, C. Santos-Buelga, I.C.F.R. Ferreira	59	CO.17	Determinação de compostos α -dicarbonílicos utilizando a extração líquido-líquido assistida por <i>salting-out</i> I.M. Valente, R.M. Ramos, J.A. Rodrigues	87
CO.06	Quantitative analysis of opicapone and its active metabolite in rat matrices by high-performance liquid chromatography coupled to a diode array detector D. Gonçalves, G. Alves, A. Fortuna, P. Soares-da-Silva, A. Falcão	61	CO.18	Pre-miR-29 purification by amino acids-affinity chromatography P. Pereira, A. Sousa, J.A. Queiroz, A. Figueiras, F. Sousa	89
CO.07	Naproxen molecularly imprinted microspheres: two different approaches combining sol-gel and water-in-oil microemulsions M. Ornelas, M.J. Araújo, E.F. Marques, C. Dias-Cabral, M. Azenha, A.F. Silva	63	CO.19	Kinetic characterization of retinoic X receptor binding to specific and unspecific DNA oligoduplexes with quartz crystal microbalance R.M. Rodrigues, J. de-Carvalho, G.N.M. Ferreira	91
CO.08	Encapsulação de Cafeína e Diclofenac em Carvão Activado e MOF ZIF-8 C.A.R. João, J.A.C. Silva	65	CO.20	Molecular recognition of polynucleotides and plasmid DNA by L-methionine support E. Mota, F. Sousa, A. Sousa, J.A. Queiroz, C. Cruz	93
CO.09	Solving complex natural matrices with comprehensive two dimensional gás chromatography: <i>Sambucus nigra</i> L. volatile terpenoids characterization A.C. Salvador, A.J.D. Silvestre, S.M. Rocha	69	CO.21	Determinação de aminas biogénicas por extração líquido-líquido assistida por <i>salting-out</i> e cromatografia líquida de alta eficiência com deteção fluorimétrica R.M. Ramos, I.M. Valente, J.A. Rodrigues	95
CO.10	Seeds and stones from <i>Olea europaea</i> : phenolic compounds and antioxidant capacity J.S.G. Diogo, S. Silva, T. Serra, C.M.M. Duarte, M.R. Bronze	73	CO.22	Cartas de controlo para avaliação da precisão dos resultados cromatográficos (GC-FID) de metanol e outros compostos voláteis em aguardentes de origem vínica O. Anjos, R. Martins, I. Caldeira	97
CO.11	Influence of abiotic stress factors on rice volatile emission from Portuguese paddy fields C. Oliveira, N. Couto, E. P. Mateus, M. G. Silva, A.B. Ribeiro	75	CO.23	QUECHERS extraction and GC-MS for the analysis of polychlorinated biphenyls in wild and cultivated mussels T. Vieira Madureira, C. Santos, S. Velhote, C. Cruzeiro, E. Rocha, M.J.Rocha	99
CO.12	Application of bar adsorptive micro-extraction (BA μ E) for trace level analysis of testosterone and epitestosterone in urine samples for screening purposes in anti-doping control context S.M. Ahmad, C. Almeida, N.R. Neng, J.M.F. Nogueira	77	CO.24	Novel affinity chromatography processes for the purification of plasmid DNA using small aromatic molecules C. Caramelo-Nunes, P. Almeida, J.C. Marcos, C.T. Tomaz	101
CO.13	Desenvolvimento de uma metodologia analítica para a determinação de novas substâncias psicoativas em amostras biológicas C. Margalho	79	CO.25	Multicomponent chiral separations by analytical and preparative Liquid Chromatography A.E. Ribeiro, L.S. Pais, A.E. Rodrigues	103
			CO.26	Effect of pH in the adsorption mechanism of lysozyme on carboxymethyl cellulose F. Marques, G. Silva, M.E. Thrash Jr., A.C. Dias-Cabral	105
			CO.27	GC-MS as a tool towards identification of typical sugars occurred in <i>Helicobacter pylori</i> lipopolysaccharides L. Silva, A. Palma, J.A. Ferreira, M.A. Coimbra	107

P.068	Avaliação da estabilidade de cocaína e metabolitos em amostras de sangue <i>post-mortem</i> e <i>in vivo</i> C. Mourato, S. Costa, Mário Dias	263	P.082	Design of Experiments to improve pre-miR-29 purification by affinity chromatography A. Afonso, P. Pereira, J.A. Queiroz, A. Sousa, F. Sousa	293
P.069	Desenvolvimento de um método de descontaminação de cabelo humano: o caso dos canabinóides J. Restolho, M. Barroso, M. Dias, B. Saramago, C.A.M. Afonso	265	P.083	Integrating membrane technology with monolithic affinity chromatography in the supercoiled plasmid DNA purification C. Nunes, A. Sousa, J. Nunes, A.M. Morão, F. Sousa, J.A. Queiroz	295
P.070	Identificação e quantificação de ketamina e piperazinas em amostras de plasma utilizando um novo método de derivatização F.A. Guerra, I.E.D. Moreno, B.M. da Fonseca, M. Barroso, J.A. Queiroz, E. Gallardo	267	P.084	Two Different approaches for separation of pDNA isoforms using a CarbonylDilmidazole monolith matrix D. Bicho, A. Sousa, F. Sousa, J.A. Queiroz, C. T. Tomaz	297
P.071	Determination of tetrahydrocannabinol and major metabolites in plasma samples using microextraction by packed syringe and analysis by gas chromatography-tandem mass spectrometry L. Fernandes, B.M. da Fonseca, I.E.D. Moreno, M. Barroso, J.A. Queiroz, E. Gallardo	269	P.085	Effect of culture medium composition on the structural features of exopolysaccharides produced by <i>Ganoderma lucidum</i> in submerged culture I. Fraga, J. Coutinho, R. M. Bezerra, A.A. Dias, G. Marques, F. M. Nunes	299
P.072	Aplicação da microextração em seringa empacotada para a determinação de ketamina e norketamina em amostras de urina I.E.D. Moreno, B.M. da Fonseca, M. Barroso, A. Cruz, J.A. Queiroz, E. Gallardo	271	P.086	Produção de fumonisina B ₂ por estirpes de <i>Aspergillus Negros</i> T. Calado, L. Abrunhosa, A. Venâncio	301
P.073	Análise multivariada dos factores que influenciam a estabilidade do etanol em sangue T. Rosado, M. Dias, J. Costa Santos, M. Barroso	273	P.087	Ion exchange adsorption mechanism of lysozyme onto carboxymethyl cellulose at pH 5 G. Silva, F. Marques, M.E. Thrash Jr., A.C. Dias-Cabral	303
P.074	A cromatografia na análise de impressões de jacto de tinta A.C. Almeida Assis, M.F. Barbosa, C. Farinha	275	P.088	Thermodynamic study of linear plasmid DNA adsorption onto an ion exchange support P. Aguilar, F. Sousa, M.E. Thrash Jr., A.C. Dias-Cabral	305
P.075	Cyclodextrin-based ionic liquids as enantioselective stationary phases in Gas Chromatography N. Costa, S. Matos, M.D.R. Gomes da Silva, M.M.A. Pereira	277	Seminários de empresas		
P.076	HPLC monitoring of oligosaccharides hydrolysis over clay catalysts L. Vilcoq, V. Spinola, P. Moniz, F. Carvalheiro, L. C. Duarte, C. Fernandes, P. Castilho	279			
P.077	Estabelecimento de metodologia para determinação de ²¹⁰ Pb e ²²⁶ Ra por LSC : Resultados preliminares: preparação de amostras F. Lucas, J. Pratas, A. Pereira	281	Tecnocroma – Técnicas Analíticas Lda.	307	
P.078	Advances on Polyurethane Foams as Novel Sorption-desorption Phase for Static Microextraction Analysis - Application for monitoring fungicides in real samples I. Silva, C. Almeida, J.M.F. Nogueira	285	Soquímica Lda.	31	
P.079	Hexane isomers sorption on the rigid framework MOF MIL-100(Cr) P.A.P. Mendes, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues, P. Horcajada, C. Serre	287	Waters Technologies LC-MS Portugal, Unipessoal, Lda.	31	
P.080	A descrição matemática do processo da separação eletrocromatográfica baseados nos polímeros condutores V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets', Yu. V. Meslyuk	289			
P.081	Arginine monolith in the purification of Human Papillomavirus16 E6/E7 plasmid DNA-based vaccine A. Soares, A. M. Almeida, J.A. Queiroz, F. Sousa, A. Sousa	291			

CO.08. Encapsulação de Cafeína e Diclofenac em Carvão Activado e MOF ZIF-8

Catarina A. R. João¹, José A. C. Silva^{1*}

¹*Instituto Politécnico de Bragança, Apartado 134, 5301-857 Bragança, Portugal*
**jsilva@ipb.pt*

Uma nova classe de materiais porosos, de entre os quais se destacam os MOFs (Metal-Organic Frameworks), têm sido alvo de investigação em aplicações de sistemas de libertação controlada de fármacos, pelo facto de possuírem áreas de superfície elevadas, com tamanhos de poros excepcionalmente grandes ao mesmo tempo que são biodegradáveis e biocompatíveis [1]. Recentemente, foram realizadas experiências utilizando o ibuprofeno como uma droga modelo. Ao longo destes testes o MOF mostrou ter uma grande capacidade (até 1,4 gramas de droga por grama de sólido poroso) e um tempo de libertação bastante longo (até três semanas em fluido corporal simulado) [2].

O carvão ativado tem sido atualmente considerado, um dos materiais porosos mais eficientes no tratamento de casos de intoxicação humana, sobretudo quando a assistência é realizada até 5 horas após a intoxicação. O carvão ativado adsorve a substância tóxica e diminui a quantidade disponível para absorção pelo sistema digestivo. Os seus efeitos colaterais são mínimos. As substâncias tóxicas adsorvidas pelos poros são eliminadas com o carvão através das fezes. O carvão ativado é também utilizado no tratamento de úlceras da pele, na eliminação de gases intestinais. A sua utilização é indicada, para eliminação de toxinas existentes no sangue no caso de doenças renais e hepáticas, presentes no indivíduo [3].

Neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia experimental que utiliza uma técnica de cromatografia frontal num sistema HPLC, com o intuito de medir isotérmicas de adsorção da cafeína e do *diclofenac* (este conhecido como *Voltaren*®), permitindo medir o grau de encapsulação e a eficiência da libertação controlada. Serão testados dois tipos materiais porosos: o MOF ZIF - 8, e também o carvão ativado *Norit SX PLUS* como potenciais sistemas de encapsulação e libertação controlada.

A Figura 1 mostra uma curva de rutura típica do composto diclofenac em carvão activado NORIT Sx Plus para um caudal de 1 mL/min e uma concentração de diclofenac de 5 mg/L. É possível verificar que o tempo de saturação do carvão ronda as 40 horas o que significa que a capacidade de adsorção do carvão é bastante elevada (cerca de 150 mg/g).

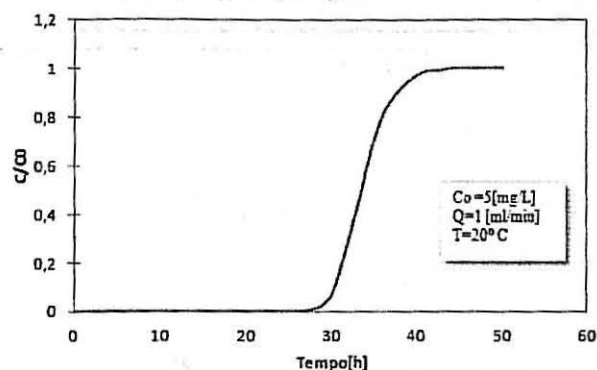


Figura 1. Curva de rutura do diclofenac em carvão activado NORIT Sx Plus à temperatura de 20°C, caudal de 1 mL/min e concentração de diclofenac 5 mg/L.

A Figura 2 mostra a isotérmica de adsorção do diclofenac no carvão activado à temperatura de 20°C. É possível verificar que a capacidade de adsorção do diclofenac no carvão activo é bastante elevada com valores que podem atingir 350 mg/g para concentrações de diclofenac da ordem dos 30 mg/L.

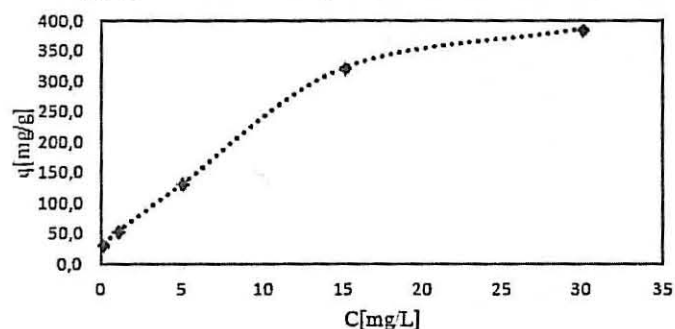


Figura 2. Isotérmica de equilíbrio de adsorção do diclofenac a 20°C no carvão ativo NORIT Sx.

A Figura 3 mostra uma curva de rutura típica da adsorção de cafeína no MOF ZIF-8 para um caudal de 4 mL/min e concentração de cafeína de 5 mg/L. Observa-se a rutura da cafeína logo após 1 min o que revela que a capacidade de encapsulação é pequena nestas condições. Uma explicação possível para este efeito poderá a ser a grande resistência à transferência de massa que o material ZIF-8 exerce para a entrada da cafeína nos poros do ZIF-8. A Figura 4 mostra as isotérmicas de adsorção da cafeína e diclofenac no ZIF-8 onde a capacidade de encapsulação não ultrapassa para os dois fármacos valores superiores a 0,25 mg/g para uma concentração de 30 mg/L no eluente.

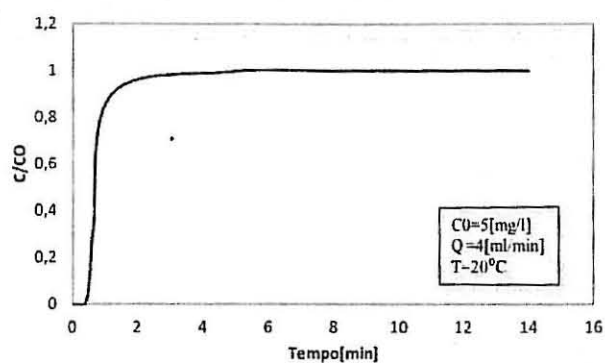


Figura 3. Curva de rutura do diclofenac no ZIF-8 à temperatura de 20°C, caudal de 4 mL/min e concentração de diclofenac 5 mg/L.

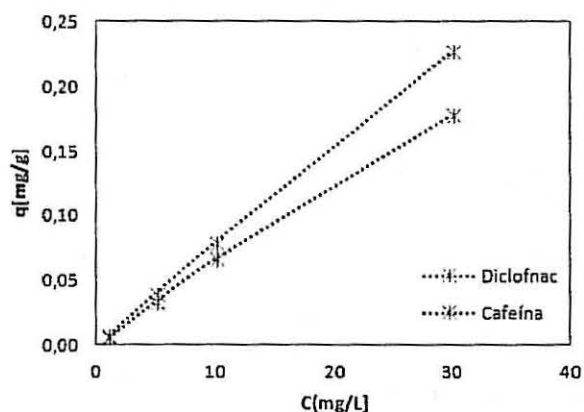


Figura 4. Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do diclofenac e cafeína a 20°C no MOF ZIF-8.

- [1] C. Gaudin, D. Cunha, E. Ivanoff, P. Horcajada, G. Chevé, A. Yasri, O. Loget, C. Serre, G. Maurin; A quantitative structure activity relationship approach to probe the influence of the functionalization on the drug encapsulation of porous metal-organic frameworks; Microporous and Mesoporous Materials, 2012.
- [2] Alistair C. McKinlay, Russell E. Morris, Patricia Horcajada, Gérard Férey, Ruxandra Gref, Patrick Couvreur, and Christian Serre; BioMOFs: Metal–Organic Frameworks for Biological and Medical Applications; Angew. Chem. Int. Ed 2010, 49, 6260 – 6266.
- [3] J.L. Sotelo, A. Rodriguez, S. Álvarez, J. García; Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column; Chemical Eng. Research and Design; 2012, 967-974.

P.079. Hexane isomers sorption on the rigid framework MOF MIL-100(Cr)

Patricia A. P. Mendes¹, José A. C. Silva^{1*}, Alirio E. Rodrigues³,
Patricia Horcajada², Christian Serre²

¹*Instituto Politécnico de Bragança, Apartado 134, 5301-857 Bragança, Portugal*

²*Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, 78035 Versailles cedex, France*

³*LSRE, Faculdade de Engenharia, Rua do Dr. Roberto Frias, S/N, 4200-465 Porto, Portugal*

**jsilva@ipb.pt*

There is a huge diversity of metal-organic frameworks (MOFs) bearing different compositions, architectures, pore sizes and capacities. Depending of their structural and chemical features, the affinity between the adsorptive molecules and the framework will be modified and consequently cause a better or worse adsorption and separation capacity. A post synthetic method is a fast and easy alternative that can be used to adapt the pore size and host-guest by tuning the nature of the functional groups grafted.

In this work we studied the hexane isomers sorption on the MIL-100(Cr) [1]. The first part of the study was related to the pattern MIL-100(Cr) solid, the second dealt with the MIL-100(Cr) grafted with EtAp (Ethylamine pure) and the third with MIL-100(Cr)MEDA (Methyl ethylene diamine). The synthesis and characterization of MIL-100 (Cr), MIL-100(Cr)EtAp and MIL-100(Cr)MEDA was performed at *Institut Lavoisier de Versailles*. The separation and adsorption capacity of each MOF were evaluated through breakthrough experiments in a chromatographic system at LSRE using an equimolar mixture of four hexane isomers: n-hexane (nHEX) (RON 25), 3-methylpentane (3MP) (RON 75), 2,3-dimethylbutane (23DMB) (RON 103) and 2,2-dimethylbutane (22DMB) (RON 94) with the objective to the develop an adsorptive process to separate hexane isomers (kinetic diameter very similar) in order to improve the quality of gasoline measured by the octane number (RON).

The grafting consists on a post-synthesis substitution of a solvent molecule coordinated on the Lewis acid unsaturated metal sites (CUS) of the MOF by an amine group. In the MIL-100(Cr) (Material from *Institut Lavoisier*), grafting with ethylamine occurs through a substitution of water by ethylamine molecules. The kinetic diameter of the hexane isomers is indeed between 4.3 and 6.2 Å and the free diameters of the pentagonal and hexagonal windows at the entrance of the two types of mesoporous cages of MIL-100(Cr) are close to 5.5 Å and 8.6 Å. Coordinated water molecules point at the center of the windows. At this stage, only the pentagonal windows might lead to the isomers separation considering

the larger dimension of the hexagonal ones. So, the objective was to graft with an amine to reduce the size of the windows to improve the adsorption and selectivity of the hexane isomers. Two types of ethylamine precursors were used: pure ethylamine and an aqueous ethylamine solution (70 %; 1 mol MIL-100(Cr): 1 mol $C_2H_5-NH_2$ ratio). For the pure ethylamine, it is necessary to work at room temperature, due to low boiling point (15.8 °C), but as the typical grafting conditions require higher temperatures, close to 150 °C, we increased the reaction times. Although the aqueous solution of ethylamine can be heated at 150 °C; this solution contains water, which might reduce the efficacy of the amine grafting.

Fig. 1 shows typical quaternary breakthrough curves of the hexane isomers in MIL-100(Cr) under a partial pressure of 1.6 kPa and 10 kPa at 343 K obtained at LSRE. A roll-up phenomenon of the less adsorbed components is observed meaning that there is competition for sorption of the hexane isomers in MIL-100(Cr). The increase in mixture pressure has an influence on the degree of the roll-up phenomena since the amount adsorbed increases and consequently the competition effect is also higher. We can observe significant adsorbed amounts ranging from 27 wt% at 10 kPa to 12.5 wt% at 1.6 kPa. The sorption hierarchy is here $nHEX > 3MP > 22DMB > 23DMB$ with the selectivity 3.1 for the ratio $nHEX/22DMB$ and for ratio $23DMB/22DMB$ one reaches 1.3. These values are reasonable and might be interesting for the separation of the compounds taking into account that adsorbed amounts are here considerable. Similar results were found for the MIL-100(Cr) grafted with EtAp (Ethylamine pure) and MIL-100(Cr)MEDA (Methyl ethylene diamine).

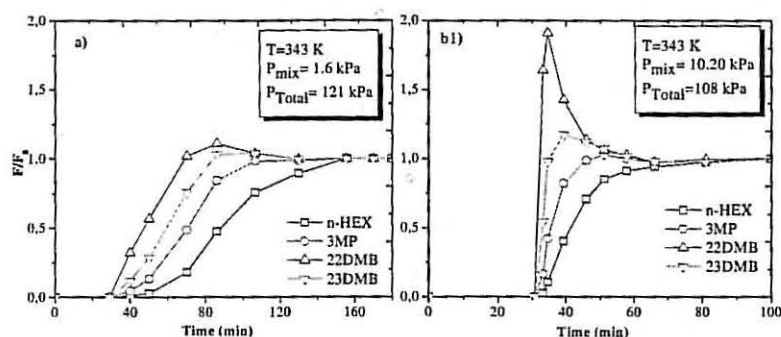


Figure 1 Quaternary breakthrough curves of the hexane isomers in MIL-100(Cr) at 343 K. (a1) $pp = 1.6$ kPa and (b2) $pp = 10$ kPa.

[1] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 6296-6301.