

O MÉTODO DAS ADIÇÕES PADRÃO APLICADO À ANÁLISE CROMATOGRÁFICA QUANTITATIVA DE FENÓIS EM ÁGUAS RESIDUAIS

R.G. Berg, A.L.M. Murta e W. Kugler

Departamento de Química – UFPR; Caixa Postal 19081; 82500 – Curitiba (PR)

Recebido em 30/9/87

ABSTRACT

THE STANDARD ADDITION METHOD APPLIED TO THE QUANTITATIVE CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF PHENOLS IN WASTE WATERS

The standard addition method has been applied to trace analysis of phenols in a complex mixture. With the use of a capillary GC/MS system, ppm levels of 2,5-dimethylphenol and 3,4-dimethylphenol were determined.

INTRODUÇÃO

O método cromatográfico quantitativo da extrapolação linear por adição de padrão apresenta uma série de características que o tornam atraente em certas aplicações. Por exemplo, o padrão interno é a própria substância que vai ser dosada. Isto é especialmente importante quando a mistura é muito complexa, quando as interações com a matriz são significativas e quando houver dificuldade em se encontrar um padrão interno que satisfaça a exigência de eluir próximo do composto a analisar^{1,2}. Fazendo-se o uso de áreas relativas, não é necessário conhecer o volume exato injetado e o gráfico da calibração nos fornece o resultado da análise. Pode-se até afirmar que, de alguma forma, este método, inclui características da padronização interna e externa. Este método é frequentemente usado em espectrofotometria de absorção atômica, com o nome de método de adições padrão, sendo muito pouco usado em cromatografia.

A demonstração de como se obtém o valor da concentração do componente a ser quantificado, pode ser feita com o auxílio da Figura 1. Considere que concentrações conhecidas C_1, C_2, \dots , do componente a ser determinado são adicionadas a quantidades conhecidas da amostra a analisar. Após as determinações cromatográficas, obtém-se as áreas correspondentes A_1, A_2, \dots , que são lançadas no gráfico, obtendo-se os pontos 1, 2, ..., que definem uma reta. A intersecção desta reta com o eixo das abscissas define o ponto B_1 . A altura A_0 corresponde à área do pico do componente a ser determinado, sem qualquer adição de padrão. Pode-se constatar ainda que deslocando-se o eixo das ordenadas do ponto B para o ponto B_1 (linha pontilhada) obtém-se, para uma concentração nula, uma área também nula. Portanto, na amostra original, a área A_0 corresponderá a uma concentração C_0 (distância BB_1), que é a concen-

tração da amostra original. Procedimento análogo é efetuado para cada componente da mistura que se deseja determinar.

A análise de fenóis em águas residuais, onde estes componentes estão em concentrações muito baixas e a mistura é complexa caracteriza uma situação que recomenda o uso do método exposto. No presente trabalho, este método é aplicado à determinação de fenóis em água de lavagem em um processo petroquímico, onde o controle de poluentes é de grande importância.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizados os seguintes reativos e equipamentos neste trabalho.

Fenóis padrão-2,5-dimetilfenol; 3,4-dimetilfenol e 4-metoxifenol, adquiridos de Eastman Org. Chem., todos com grau p.a.;

Os demais produtos químicos utilizados foram de qualidade p.a.;

Coluna de destilação de Vigreux, com 50 cm x 2,5 cm;

Banho Ultrassom Branson, mod. B-220;

Cromatógrafo a gás Hewlett-Packard mod. 5970;

Detector seletivo de massa HP mod. 5970;

Coluna cromatográfica de sílica fundida com 50 m x 0,2 mm de diâmetro interno, com metilfenilsilicona quimicamente ligada e interligada.

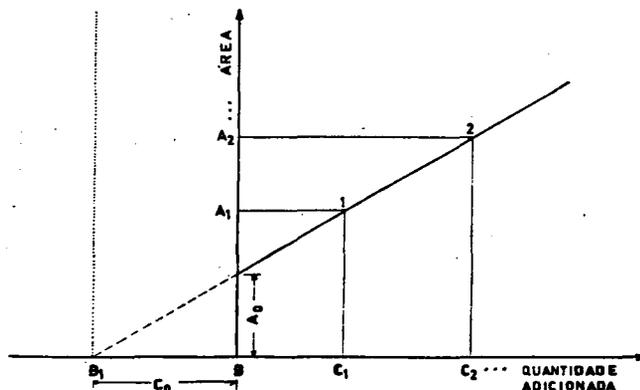


Figura 1. Gráfico da extrapolação linear por adição de padrão.

Preparo do solvente:

Utilizou-se o clorofórmio como solvente na preparação dos padrões e extração dos fenóis da amostra de água residual. O procedimento para a purificação de 1 (um) litro do mesmo foi:

- lavagem com ácido sulfúrico concentrado até não aparecer mais cor (3 frações de 200 mL);
- lavagem com água destilada (2 frações de 300 mL);
- lavagem com solução de NaOH a 10% (2 frações de 300 mL);
- lavagem com água destilada (2 frações de 300 mL);
- adição de cloreto de cálcio anidro (aprox. 20 g);
- percolação por coluna de alumina básica com 12 cm x 1,5 cm;
- destilação em coluna de Vigreux sob fluxo contínuo de nitrogênio, com razão de refluxo de 2 : 1.

Preparo dos padrões –

- Solução Padrão Concentrada – Os três padrões foram pesados na faixa de 0,01000 a 0,01600 g, transferidos para balões volumétricos aferidos de 10 mL, o volume completado com clorofórmio purificado, colocados sob nitrogênio seco e guardados em geladeira.
- Preparo de Soluções Padrão para Análise Qualitativa – As amostras a serem injetadas para esta análise foram obtidas por diluição de 50 μ L de cada solução padrão concentrada, em 5 mL de clorofórmio purificado.

Determinação do Coeficiente de Extração –

Foram tomadas alíquotas de 50 μ L de cada um dos três padrões das soluções padrão concentradas e dissolvidos em CHCl_3 , em balão aferido de 5 mL e completado o volume. Desta solução, foram tomados, com pipeta volumétrica, 2 mL e misturados com água (2 mL) purificada, agitados em banho de ultrassom por 5 minutos e deixados decantar por aproximadamente 30 minutos. A fração clorofórmio foi então separada, colocada em balão sob nitrogênio seco e guardada em geladeira, para posterior injeção no cromatógrafo.

Preparo da Amostra de Água de Lavagem de Óleo de Processo Petroquímico –

a) Destilação por arraste de vapor dos fenóis:

- tomada de uma alíquota de 50 mL da água de processo;
- completado o volume para 500 mL;
- ajustado o pH da solução para 4, com H_3PO_4 a 10%;
- adicionados 5 mL de solução de CuSO_4 (100 g/L) e destilação;
- atingidos os 450 mL de destilado, é interrompida a destilação e quando a ebulição cessa, são adicionados 50 mL de água ao balão. Prossegue-se a destilação até que o total de 500 mL tenha sido destilado.

b) Extração com clorofórmio –

- a 50 mL do destilado de água do processo são adicionados 50 mL de clorofórmio purificado;
- a mistura é agitada em banho de ultrassom por 5 minutos;
- transferência para funil de decantação de 125 mL e espera por 30 minutos;
- a fração clorofórmio é recolhida e armazenada sob nitrogênio, em geladeira.

c) Diluição das amostras para análise quantitativa –

Das soluções padrão concentradas, foram tomadas alíquotas de 50 μ L, levadas a balões aferidos de 5 mL e completado o volume com clorofórmio purificado. Estas amostras foram guardadas em geladeira, sob nitrogênio.

Condições cromatográficas:

- Programação de temperatura – inicial 50°C por 1 (um) minuto, programada a 10°C por minuto até 250°C;
- Sistema de Injeção – splitless, “purge off” por 30 segundos na injeção e depois “purge on” até o final.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra o cromatograma da separação de extrato com CHCl_3 1:1 (v/v) da água de lavagem de óleo em um processo da indústria petroquímica. Esta amostra de água, antes da extração, foi destilada por arraste de vapor na presença de H_3PO_4 e CuSO_4 , conforme descrito na parte experimental. Este procedimento tem como finalidade eliminar a presença de uma série de substâncias não fenólicas, tornando a mistura menos complexa e facilitando a análise cromatográfica.

Para a identificação qualitativa dos fenóis presentes na mistura e de interesse em serem dosados, foi efetuada a análise dos espectros de massa obtidos para todos os componentes do cromatograma, pelo sistema MS/computador. Também foi verificada a coincidência dos tempos de retenção dos fenóis assim encontrados com os de padrões injetados isoladamente. Foram caracterizados como fenóis os picos 1 e 2 da figura 2. O pico nº 1 corresponde ao 2,5-dimetilfenol e o nº 2 ao 3,4-dimetilfenol.

Para a determinação quantitativa dos fenóis presentes, é preciso estabelecer o grau de extração dos mesmos, da água (tendo o pH ajustado para 3 com CH_3COOH) com CHCl_3 , na proporção 1:1 (v/v). Conforme procedimento já descrito, os resultados obtidos são de 100% de extração para estes dois dimetilfenóis.

A análise de traços de substâncias com grupos polares, em misturas complexas, exige que se tome uma série de precauções. É preciso, por exemplo, certificar-se de não haver adsorção irreversível do composto a analisar, na coluna cromatográfica. Para isto, foi usado o método cromatográfico quantitativo da extrapolação linear por adição de

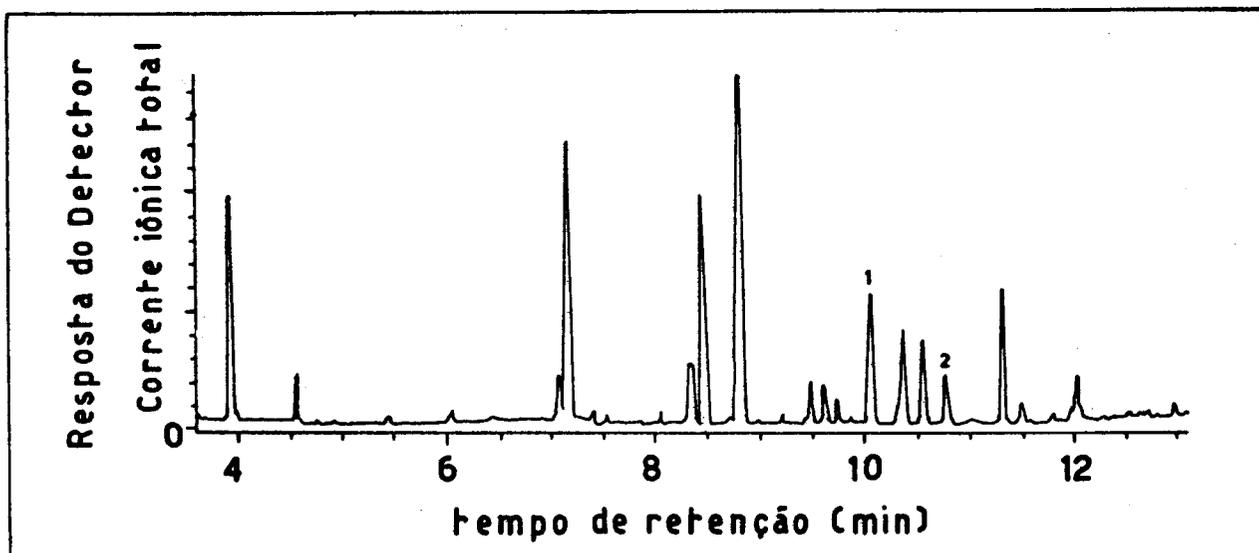


Figura 2. Cromatograma do extrato em CHCl_3 da água residual.

padrão, utilizando um fenol (4-metoxifenol), não presente na mistura.

A figura 3 apresenta o gráfico obtido quando se relacionam as quantidades de fenóis padrão adicionadas à mistura original e as áreas relativas extraídas do cromatograma. Observa-se que a reta que corresponde ao 4-metoxifenol passa pela origem. Isto comprova que não há adsorção deste

fenol na coluna. É razoável concluir que também os dimetilfenóis não estão sendo adsorvidos. Os resultados obtidos para o 2,5-dimetilfenol e para o 3,4-dimetilfenol estão também mostrados nesta figura. Estes valores são confiáveis pois os coeficientes de correlação para as retas são elevados, o que demonstra a reprodutibilidade dos resultados.

Assim, conclui-se que o método quantitativo da extra-

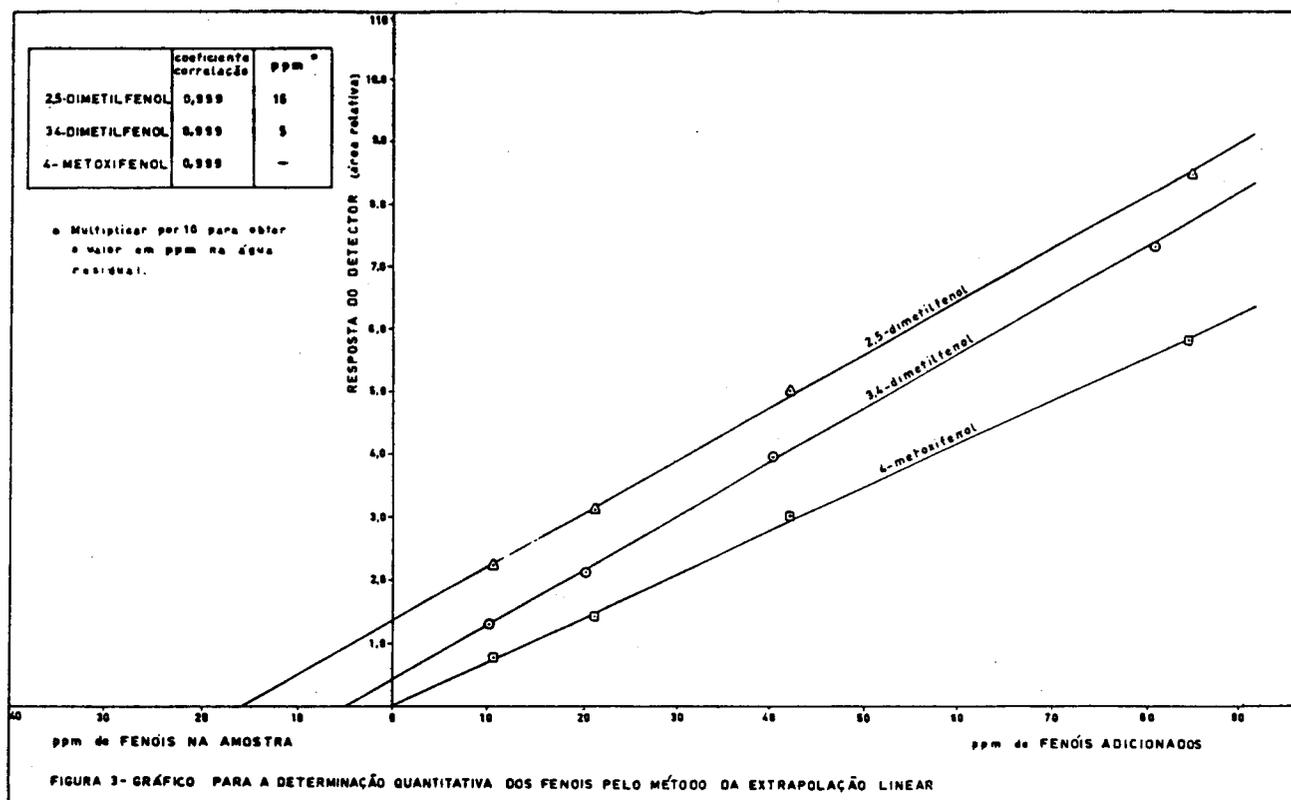


Figura 3. Gráfico para a determinação quantitativa dos fenóis pelo método da extrapolação linear.

polação linear por adição de padrão é uma alternativa importante para a análise de traços de substâncias em misturas complexas, em que existe a dificuldade experimental de se encontrar um padrão interno apropriado para o método da padronização interna.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à FINEP pelo apoio financeiro.

ARTIGO

TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS NO ESTUDO DE EQUILÍBRIOS EM SOLUÇÃO*.

M. Molina e C.B. Melios

Instituto de Química – UNESP, Caixa Postal 174; 14800 – Araraquara (SP)

Recebido em 3/2/88

ABSTRACT

Trends and prospects in the study of equilibria in solution.

The need for speciation of metal-ion complexes in multicomponent systems such as biological fluids, soils, fresh water, sea water, waste water, drains, etc. has grown substantially in recent years. As a consequence there has been much interest for reliable equilibrium data as well as for procedures that would allow stability constants of metal complexes measured at a given experimental condition, to be used at any other condition, in so far as solvent, ionic strength and temperature are concerned. The main approaches previously devised to attain this goal-together with their usefulness and limitations-are briefly discussed.

A new calculation approach, based on realistic criteria and theoretical grounds as well as an experimental design for gathering equilibrium data and parameters related with the ionic strength dependence of stability constants are presently proposed. The experimental procedure enables, amongst other favourable features, a) to perform a large number of measurements at high speed, for each investigated system, b) more precise and accurate results, c) the simultaneous use of several techniques, including the more recently developed ones.

I – INTRODUÇÃO

No período de 1945-1975, principalmente, um grande número de pesquisadores devotou esforços no sentido de

REFERÊNCIAS

- ¹ Snyder, L.R.; Kirkland, J.J.; "Introduction to Modern Liquid Chromatography" (2nd ed.), John Wiley, N. York (1979) p. 571.
- ² Johnson, E.; Stevenson, R.; "Basic Liquid Chromatography", Varian Associates, Palo Alto (1978) p. 241.

determinar as constantes de equilíbrio da protonação dos mais diferentes tipos de ligantes, as constantes referentes à sua interação com a maioria dos íons metálicos, bem como as associadas à hidrólise destes cátions¹⁻⁴.

Em consequência, um considerável acervo de parâmetros termodinâmicos acumulou-se e continua se acumulando na literatura, produção que, atualmente, está mais confinada a grupos especializados no setor, o que confere maior confiabilidade aos resultados. Esses parâmetros encontram-se, em sua maior parte, reunidos em compilações não críticas² e também selecionados criticamente^{1,3}.

Considerações a respeito da utilidade dos dados existentes sobre equilíbrios em solução são de grande importância. Têm sido consideráveis, porém pouco frutíferos, até o momento, os esforços da comunidade química que opera no campo no sentido de padronizar as condições experimentais com a finalidade de que os resultados obtidos para diferentes sistemas pudessem ser diretamente comparados. As tentativas neste sentido têm esbarrado nas mais diferentes dificuldades do tipo prático, de maneira que a situação atual na literatura é a da existência de uma considerável massa de dados obtidos nas mais diferentes condições experimentais (*i.e.*, as que convinhem a cada pesquisador, geralmente) de solvente, temperatura, força iônica e meio iônico, tornando-se tarefa difícil e, com frequência, praticamente impossível, interpolar e/ou extrapolar esses dados para determinadas condições práticas encontradas em ambientes reais ou para condições necessárias a qualquer usuário, com frequência interessado em correlacionar seus resultados com os de sistemas análogos, anteriormente investigados.

Assim sendo, o conhecimento da relação existente entre

* Parte deste trabalho foi apresentado em Conferência Plenária proferida no IV Encontro Nacional de Química Analítica, São Paulo, Setembro de 1987.