

I-127 - AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO HUMANO

Victor Cochrane Santiago Sampaio⁽¹⁾

Químico pela Universidade Estadual do Ceará, Doutorando em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará.

José Capelo Neto

Engenheiro Químico e Doutor em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará e Professor do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Ítalo Lima dos Santos

Químico pela Universidade Federal do Ceará, Mestrando em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará e Professor do Instituto Federal do Maranhão.

Maria Aparecida Liberato Milhorne

Química pela Universidade Federal do Ceará, Doutoranda em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Seção Laboratorial de Qualidade de Água (SELAQUA), Bloco 720, Universidade Federal do Ceará, Av. Humberto Monte, s/n, Campus do Pici, CEP 60451-970, Fortaleza – CE, Brasil – Tel: +55 (85) 3366-9495 – e-mail: cochrane@ibest.com.br

RESUMO

A formação de trihalometanos na água de abastecimento humano representa um grande problema para a saúde pública, visto que esses compostos são suspeitos de serem carcinogênicos. A técnica referenciada para determinação de trihalometanos na água é a cromatografia gasosa, onde se utiliza o detector de captura de elétrons. Além disso, utiliza-se a extração líquido-líquido para extrair os trihalometanos do meio aquoso para o solvente aplicado.

Sendo assim, o presente trabalho consistiu na implantação e operação da análise de trihalometanos por cromatografia gasosa. A pesquisa foi dividida em três fases. A primeira fase foi a implantação do método de determinação de trihalometanos baseado pelo Standard Methods – Método 6232 - B 21ª edição/2005 WEF, AWWA, APHA. Duas extrações foram realizadas, uma manualmente e outra utilizando a centrífuga. A segunda fase foi a construção de uma curva utilizando somente clorofórmio utilizando um agitador de tubos na extração. A terceira fase foi a construção de uma curva utilizando a solução MIX (todos os trihalometanos) utilizando, também, um agitador de tubos.

A forma mais indicada para realizar a extração líquido-líquido na análise cromatográfica de trihalometanos é utilizando um agitador de tubos, visto que garante maior extração do analito e um índice de correlação numa faixa aceitável.

PALAVRAS-CHAVE: Trihalometanos, Cromatografia Gasosa, Extração líquido-líquido.

INTRODUÇÃO

Muitos agentes químicos são usados para desinfecção da água, onde se tem como objetivo garantir a produção de água potável, a destruição de microorganismos patogênicos e, conseqüentemente, evitar a transmissão de doença por veiculação hídrica. Entretanto, alguns agentes desinfetantes da água geram subprodutos que podem ser tóxicos.

Um dos subprodutos gerados na desinfecção são os trihalometanos os quais são suspeitos de serem cancerígenos e estão enquadrados como um dos parâmetros de controle estabelecidos pela Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde. A concentração máxima imposta é de 0,1 mg L⁻¹.

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre um sorvente estacionário. É voltada para compostos voláteis, onde esses devem apresentar uma pressão de vapor adequada com a temperatura de separação.

A extração líquido-líquido é proposta pelo Standard Methods – Método 6232 - B 21ª edição/2005 WEF, AWWA, APHA e esse trabalho apresenta três formas de extrair os trihalometanos da água. A partir dessas formas de extração, avaliou-se qual delas possuía maior índice de correlação (R^2) e qual conseguia extrair mais analito.

A linearidade da curva é um parâmetro importante no processo de validação de metodologia analítica e é a resposta obtida em função da concentração do analito. Para o índice de correlação, adotou-se o valor mínimo de 0,9900 para cada curva e observou-se qual forma de extração garantia esse valor.

A quantidade de analito extraída em um determinado volume de amostra é importante para avaliar o sinal registrado pelo cromatógrafo. Portanto, buscou-se determinar qual forma de extração concentrava maior quantidade de trihalometanos.

Dessa forma, a forma que garantia melhor coeficiente de correlação e que extraía maior quantidade de analito em um determinado volume de amostra foi identificada nesse trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi dividida em três fases, como mostrado na Figura 1.

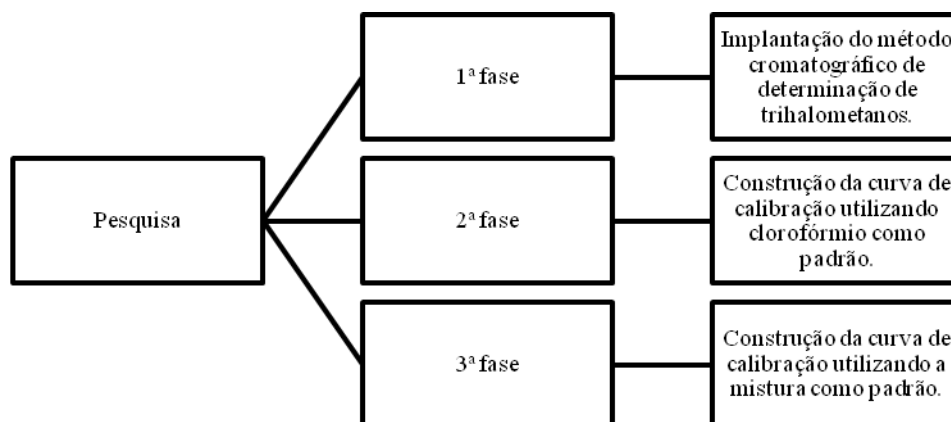


Figura 1: Fluxograma esquemático da 2ª etapa da parte experimental da pesquisa.

PRIMEIRA FASE: IMPLANTAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

A primeira fase compreendeu a implantação do método de determinação de trihalometanos baseado pelo Standard Methods – Método 6232- B 21ª edição/2005 WEF, AWWA, APHA. Esse procedimento adota a extração líquido-líquido como método de preparo da amostra utilizando o detector de captura de elétrons. Entretanto, o método não apresenta todos os dados a serem inseridos no cromatógrafo gasoso, como temperatura do injetor e temperatura do detector. Dessa forma, utilizaram-se os dados da United States Environmental Protection Agency (USEPA) – Method 551 (1990) como complementos para implantação do método.

Para aplicar a extração líquido-líquido, foram feitas duas tentativas de extração da amostra: agitação com a mão (manual) e agitação com uma centrífuga. O objetivo era extrair o máximo possível do analito da amostra aquosa de modo que houvesse uma linearidade com o índice de correlação adotado maior ou igual a 0,9900.

Constou da construção de uma curva só com um trihalometano, o clorofórmio. Para isso, utilizou-se uma ampola contendo 1 mL de solução de clorofórmio da marca Supelco®. A concentração era de $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ e foi diluída em álcool metílico 99,9% UV/HPLC – Espectroscópico em um balão volumétrico de 50 mL, resultando numa concentração final de $4.000 \mu\text{g L}^{-1}$ de clorofórmio. A solução padrão era injetada submersa no álcool metílico, sem formar bolhas. Essa solução *stock* era armazenada em um frasco âmbar sem ar ou com o mínimo de ar possível e mantida no congelador entre $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ e $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ na ausência de luz.

A partir dessa solução *stock*, preparavam-se concentrações de 10, 50, 70, 100, 130, 150 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esses pontos eram preparados em balões volumétricos de 50 mL e diluídos em água ultrapura. A solução *stock* era imersa na água ultrapura, sem formar bolhas. Essas soluções eram condicionadas a frio e vedadas com um filme para evitar a perda do analito sendo estáveis apenas por uma hora.

Dessa forma, transferia-se uma alíquota de 5 mL de cada amostra para tubos finos e volume total de 12 mL. Em seguida, adicionava-se o solvente n-pentano, utilizado também para análise de resíduo de pesticida, levava-se à centrífuga e deixava-se por 1 minuto para que houvesse extração. Para a extração manual, fazia-se uma agitação com a mão durante 1 minuto. Ao término do tempo, a amostra era deixada em repouso por dois minutos para haver a separação de fases (água + solvente). Caso não houvesse tal separação, a amostra era condicionada a 4 °C e, assim, conseguia-se separar uma fase de outra.

Retirava-se uma alíquota de aproximadamente 1 mL do solvente para um vial para cromatografia e injetava-se as amostras no cromatógrafo gasoso.

RESULTADOS DA PRIMEIRA FASE

Primeiramente, foi feita uma extração com a mão agitando bastante os tubos. Nota-se que há pontos de menor concentração com área maior do que pontos com concentração mais alta (Figura 2). Além disso, não houve linearidade aceitável entre os pontos, onde o índice de correlação foi 0,8811 e adotou-se R^2 aceitável maior ou igual que 0,9900. Uma possível causa para o erro de extração dos pontos “100” e “150” foi uma fadiga do analista, pois houve extrações antes e há a possibilidade da agitação ser menos intensa que as outras.

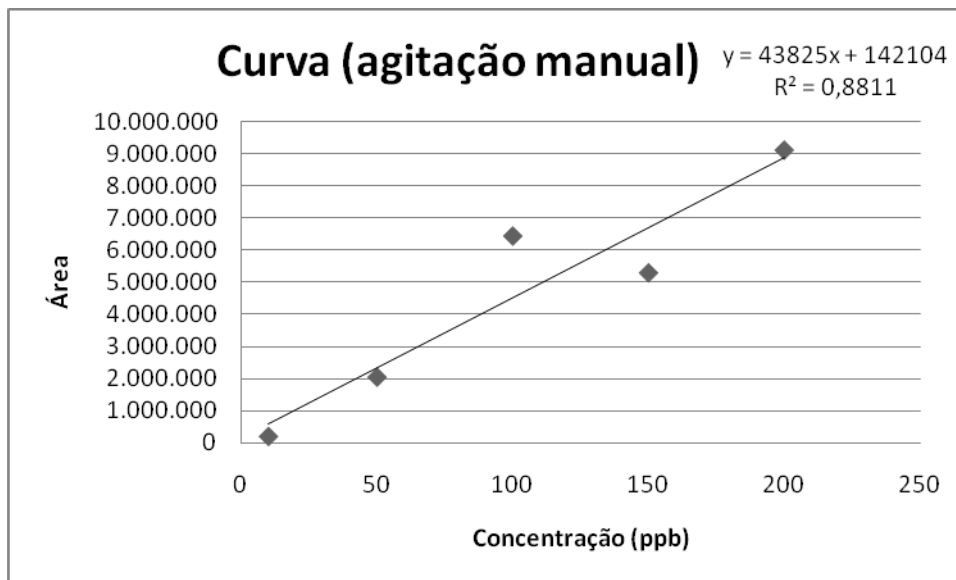


Figura 2: Gráfico da curva da cromatografia com extração manual.

Em virtude do erro da extração manual, foi realizado um novo teste, mas dessa vez com uma centrífuga. Assim, prepararam-se três pontos. Nota-se que houve aumento das áreas com o aumento das concentrações. Além disso, houve uma linearidade aceitável de $R^2 = 0,9994$, como mostrado na Figura 3.

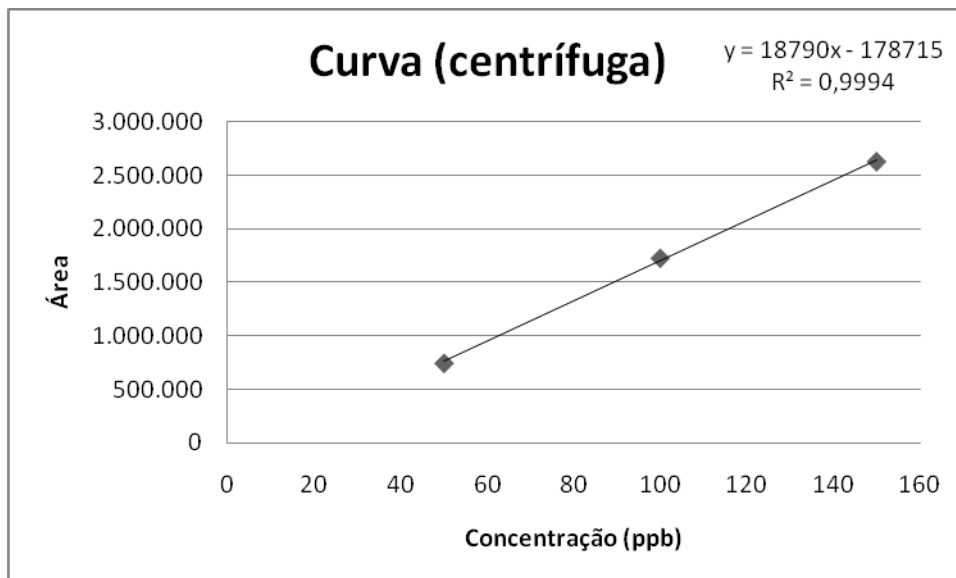


Figura 3: Gráfico da curva da cromatografia com extração na centrífuga.

Porém, comparando as áreas da análise com a centrífuga e da análise feita manualmente para uma mesma concentração, observa-se uma grande diferença nas áreas, como exposto na Figura 4.

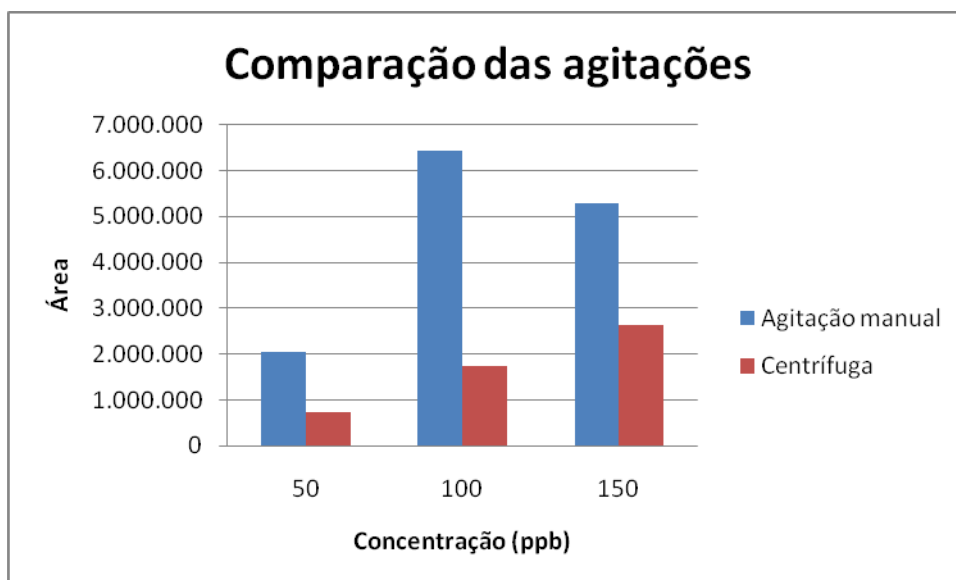


Figura 4: Gráfico da comparação da extração manual com a extração na centrífuga.

Nota-se que a extração manual extrai uma maior quantidade de analito em um determinado volume da amostra do que a extração com a centrífuga, porém pode haver erros durante a agitação dos tubos. Já a extração com a centrífuga apresentou um índice de correlação maior que 0,9900, porém a quantidade de analito extraída em um determinado volume de amostra é menor que a agitação manual, provavelmente, por uma menor intensidade na agitação.

SEGUNDA FASE: CURVA DO CLOROFÓRMIO

Foi construída uma curva só com um trihalometano, o clorofórmio, utilizando um agitador de tubos Vortex para realizar a etapa da extração. Essa fase segue o mesmo procedimento da primeira fase, porém muda-se somente a forma da extração. Avaliou-se a linearidade e a quantidade extraída do analito em um determinado volume de amostra.

RESULTADOS DA SEGUNDA FASE

Visto que as duas extrações apresentavam falhas, foi realizada uma nova tentativa com um agitador de tubos e prepararam-se sete pontos. Houve um aumento no valor da média das áreas com o aumento da concentração e uma linearidade aceitável entre os pontos, pois o índice de correlação foi 0,9902, quando o ponto de concentração $70 \mu\text{g L}^{-1}$ foi descartado, mostrado na Figura 5.

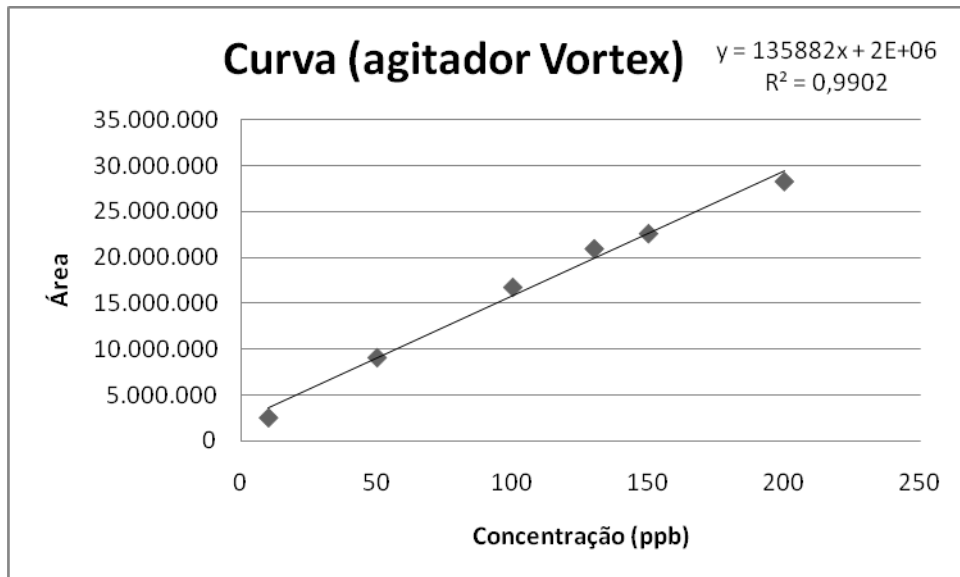


Figura 5: Gráfico da curva da cromatografia na extração com o agitador de tubos sem o ponto de concentração $70 \mu\text{g L}^{-1}$.

Além disso, quando se comparam os resultados, as áreas realizadas com o agitador de tubos são bem maiores que os outros dois testes, como mostrado na Figura 6.

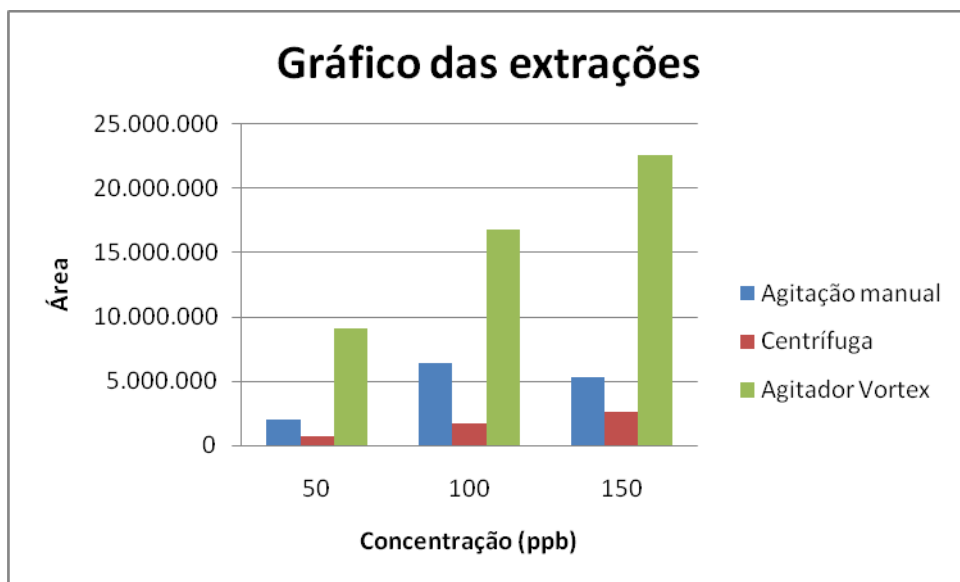


Figura 6: Comparação das diferentes extrações.

Portanto, a extração com o agitador de tubos Vortex consegue relacionar uma linearidade aceitável e maior extração do analito que as outras duas técnicas, visto que a agitação era mais vigorosa e utilizava praticamente a mesma intensidade para todos os tubos.

TERCEIRA FASE: CURVA DA SOLUÇÃO MIX

Essa fase seguiu o procedimento da segunda fase, porém utilizou-se como padrão a solução MIX (mistura dos quatro trihalometanos). Assim, gerou-se uma curva para cada composto. Assim como nas outras fases, avaliou-se a linearidade e a quantidade extraída do analito em um determinado volume de amostra.

RESULTADOS DA TERCEIRA FASE

Como houve uma linearidade aceitável para o padrão de clorofórmio, uma nova curva foi feita, porém, utilizando a solução MIX (mistura dos quatro trihalometanos).

Também houve linearidade aceitável para todos eles, como mostrado na Figura 7. Apenas o ponto de concentração 100 µg L⁻¹ do bromodiclorometano foi rejeitado para que seu índice de correlação ficasse acima de 0,9900.

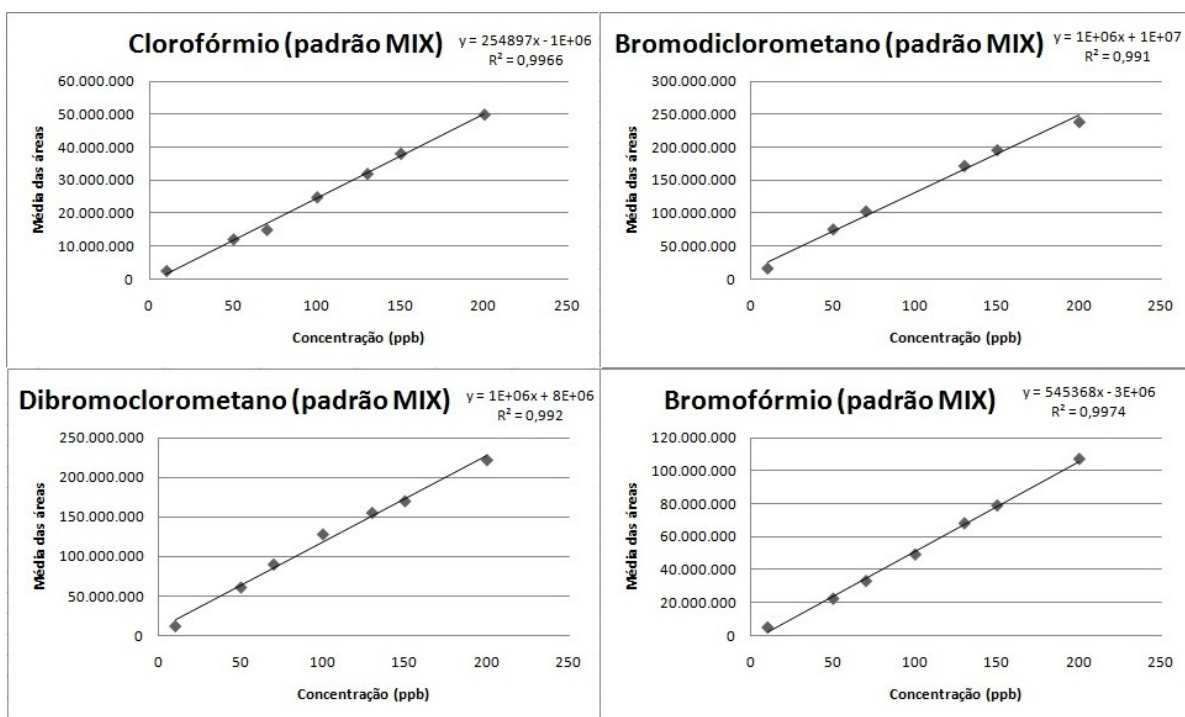


Figura 7: Curvas dos componentes da solução MIX.

Dessa forma, verificou-se que a extração usando um agitador de tubos garante uma intensidade semelhante para todas as amostras, resultando em uma extração proporcional para as diversas concentrações. Além disso, a quantidade de analito extraída em um determinado volume de amostra é maior para essa forma de extração.

CONCLUSÕES

Recomenda-se que a extração líquido-líquido da análise de trihalometano por cromatografia gasosa seja realizada utilizando um agitador de tubos, pois consegue-se extrair o analito ao máximo da amostra e há maior probabilidade de se conseguir um índice de correlação maior que 0,9900 nas curvas, visto que a intensidade será praticamente a mesma para todos os tubos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21 ed. Washington: APHA, 2005.
2. AQUINO NETO, Francisco Radler de; NUNES, Denise da Silva e Souza. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro – RJ: editora Interciência, 2003, 187 p.
3. DANIEL, Luiz Antonio *et al.* **Métodos Alternativos de Desinfecção da Água**. PROSAB, São Carlos, SP, 2001.
4. EPA. Method 551.1 - Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, 1990.
5. LANÇAS, Fernando M. Validação de métodos cromatográficos de análise. São Carlos – SP: Rima, 2004, 62 p.
6. LIBÂNIO, Marcelo. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. 2. ed. Campinas: Átomo, 2008. 446 p.