

REFLUXO EM FUNIL – UM DISPOSITIVO PARA AGILIZAÇÃO DO PROCESSO DE ROTINA ANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DA DQO (DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO)

Júlio C. Rocha, Roberto S. Barbiéri, Arnaldo A. Cardoso

Departamento de Química Analítica – Instituto de Química – UNESP – 14.800 – Araraquara – SP.

Celso A. F. Graner

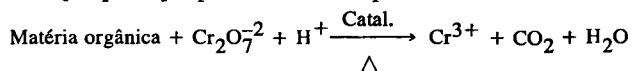
Departamento de Química – Instituto de Biociências – UNESP – 18.600 – Botucatu – SP

Recebido em 03/10/89

The use of test-tube shaped glass flasks is proposed for COD determination. These flasks are stoppered with a special type of funnel and placed in an aluminium digester block, instead of the conventional reflux system. With the block temperature adjusted between 110 and 120 °C, the system presents the same performance of the classical arrangement.

A poluição das águas se processa num ritmo muito mais assustador que a poluição da atmosfera, e o número de compostos lançados nas águas é maior que o número de poluentes encontrados no ar¹. Uma das características importantes no estudo de águas naturais e residuais é seu conteúdo em matéria orgânica^{2,3}. O parâmetro Demanda Química de Oxigênio (DQO) vem sendo amplamente empregado na avaliação da carga orgânica em águas superficiais e residuais, passível de ser consumida em oxidações aeróbicas.

Para a estimativa do teor de material orgânico em águas utilizam-se métodos de oxidação química. Empregando-se um composto fortemente oxidante como, por exemplo, o dicromato de potássio em meio ácido, a matéria orgânica é oxidada. A reação principal pode ser assim representada:



Neste caso, o método consiste em se oxidar a amostra com excesso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a quente, em meio ácido sulfúrico e sulfato de prata como catalisador. Após duas horas de refluxo, titula-se o dicromato de potássio residual com solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal utilizando-se ferroína como indicador.

O resultado final do teste expressa a quantidade (em mg de oxigênio equivalente ao $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) que foi utilizada para oxidação de um litro de amostra e pode assim ser entendida como uma "medida" da quantidade de matéria orgânica.

Em muitos casos, existe uma relação entre a DQO e a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio). Como a determinação da primeira é muito mais simples e rápida que a da segunda, a determinação da DQO cresce em importância, principalmente no caso de controles de efluentes ou de estações de tratamentos.

Em operação de rotina, a determinação da DQO requer a utilização de um sistema de refluxo para cada amostra por duas horas⁴. Como as determinações são feitas pelo menos em duplicata (inclusive o branco) a quantidade de material envolvido e o espaço ocupado tornam-se relativamente grandes. Isto limita, quase sempre, o número de determinações da DQO que poderiam ser feitas simultaneamente.

Neste trabalho propõe-se a substituição dos sistemas de refluxo utilizados convencionalmente por um bloco digestor de

alumínio para 15 provas (Fig. 1). As amostras são colocadas no digestor acondicionadas em tubos de vidro tampados com um funil. A haste do funil é curvada e sua extremidade toca a lateral do tubo (Fig. 2). O funil de vidro substitui o condensador de refluxo do sistema convencional permitindo um refluxo brando pela lateral do tubo, evitando projeção de material causada pelo gotejamento no centro da amostra.

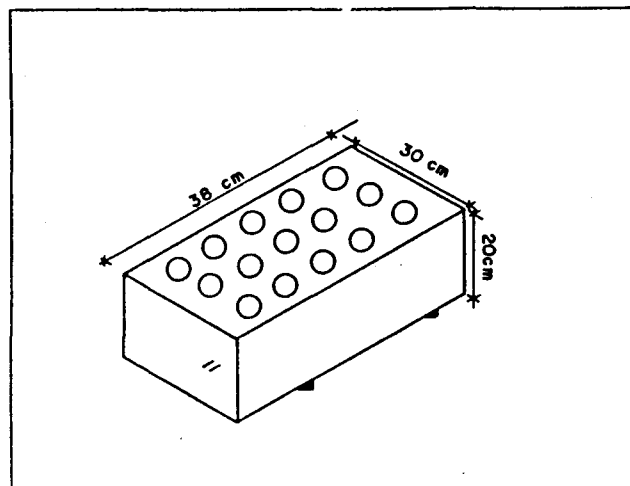


Figura 1. Bloco digestor de alumínio para 15 provas.

O bloco digestor deve ser ajustado de tal forma que a temperatura das amostras permaneça entre 110–120 °C. Constatou-se que com temperaturas mais elevadas os resultados diferem daqueles obtidos quando utiliza-se o processo convencional.

As contribuições de alternativa proposta para a execução de refluxo em funil foram a dispensa da utilização da vidraria, tal como balões e condensadores, de conjunto de aquecimento, de sistemas de refrigeração e a redução significativa do espaço físico ocupado nos laboratórios. O emprego dos tubos de vidro dispensa também a transferência das amostras para erlenmeyer, uma vez que a titulação do excesso de dicromato é feita diretamente no próprio tubo.

Os resultados do parâmetro DQO são interpretados considerando-se intervalos de valores permitidos para diferentes

FIGURA 2

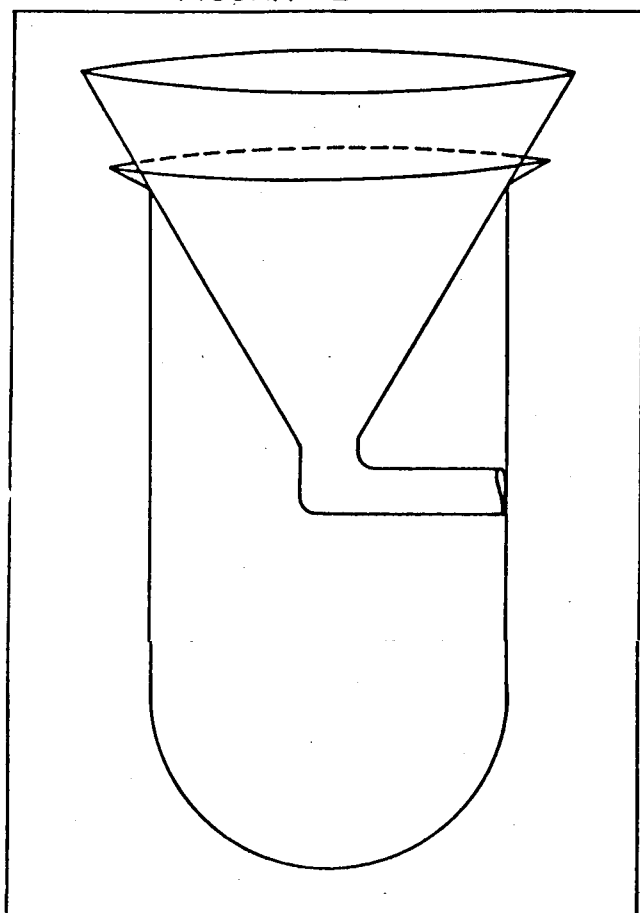


Figura 2. Tubo de vidro com o funil de haste curvada para refluxo.

classificações de despejos e/ou mananciais. Na tabela não foram observadas diferenças significativas entre as médias de 5 repetições de mesma concentração do padrão para DQO, ftalato ácido de potássio⁵ empregando-se o refluxo em funil ou o sistema convencional de refluxo^{4,5}.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Professor Romeu Magnani, à FAPESP (Proc.88/3391-7), à TECNAL-Equipamentos para Laboratórios Ltda., às funcionárias Maria Aparecida Polli Silvestre e Cilene do Carmo Federici.

TABELA

Valores de DQO (5 repetições) para concentrações crescentes do padrão ftalato ácido de potássio⁵ utilizando-se o sistema convencional de refluxo (SCR) e o refluxo em funil (RF).

DQO		DQO	
SCR	RF	SCR	RF
15	19	35	29
19	21	35	33
16	15	43	37
17	16	39	27
17	14	35	33
(*) m=17	m=17	m=37	m=32
(**) s=1,5	s=2,9	s=3,6	s=3,9
88	94	178	144
99	102	161	182
79	96	155	147
89	92	140	173
94	89	185	158
m=90	m=95	m=164	m=161
s=7,5	s=4,9	s=18	s=16
224	226	428	424
212	225	446	417
218	229	448	410
220	226	420	414
212	229	430	414
m=217	m=227	m=435	m=416
s=5,2	s=1,9	s=12	s=5,2

(*) média

(**) desvio padrão

REFERÊNCIAS

1. Fellenberg, G.; "Introdução aos problemas da poluição ambiental"; E.P.U./Springer/EDUSP, São Paulo (1980).
2. Benn, F. N.; McAuliffe, C. A.; "Química da poluição"; LTC/EDUSP, São Paulo (1981).
3. "Água - qualidade, padrões de potabilidade e poluição"; CETESB, São Paulo.
4. Rand, M. C.; Greenberg, A. E.; Taras, M. J. "Standard methods for the examination of water and wastewater"; WPCF/APHA/AWWA, Washington (1975).
5. Hump, H.H.; Krist, H. "Laboratory Manual for the examination of water, waste water, and soil"; Weinheim - FRG, VCH (1988).

CONSTRUÇÃO, AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA DE UM ELETRODO SELETIVO SENSÍVEL A SALICILATO

Renato C. Pereira, Luiz M. Aleixo, Osvaldo E. S. Godinho e Graciliano de Oliveira Neto
Instituto de Química – UNICAMP

Recebido em 13/10/89

A salicylate ion-selective electrode based on the Aliquat-Salicylate complex, incorporated in a PVC membrane and mounted on a conductor glass is described. Electrode response is Nernstian in the concentration range of 10^{-1} – 10^{-4} M. Among the common ions, bromide, iodide and nitrate interfered. Procedures for the determination of commercial aspirin tablets show an average recovery of 89,4% of de nominal values, which compares favourably with results obtained by the Brazilian Pharmacopeia method.

I. INTRODUÇÃO

A técnica de construção de eletrodos seletivos desenvolvida por Moody e Thomas¹, que utiliza membrana de PVC incluindo um material ativo, proporciona uma excelente alternativa ao emprego de “membrana líquida”. A eliminação da referência interna, como no caso dos microeletrodos desenvolvidos por Freiser e colaboradores², facilitou e barateou ainda mais a construção desses sensores.

Com a evolução dos eletrodos ion-seletivos, dentro de sua curta história e desenvolvimento, vários eletrodos seletivos sensíveis a salicilato têm sido descritos, dada a importância de sua determinação^{2,5-11}. Assim, completando estudos preliminares^{3,4} na tentativa de se construir um eletrodo sensível a salicilato com melhor desempenho geral, com boa resposta nernstiana, durabilidade e baixo custo, comparado aos já descritos, construiu-se e avaliou-se um eletrodo seletivo sensível a salicilato com um suporte de vidro condutor.

Esse eletrodo baseia-se na deposição de uma membrana do material ativo sobre a superfície de um vidro condutor, sendo similar aos já descritos “coated-wire” (microeletrodos de fio recoberto)² e ao de suporte de resina condutora¹¹, que permitem o estabelecimento de contato metálico interno com a membrana do material ativo, não sendo necessário o uso de um eletrodo de referência interno e solução interna.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1 – Soluções e Equipamentos

Todas as soluções e reagentes utilizados foram de grau analítico.

Eletrodo de referência: utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl Ingold modelo G 4478, preenchido com solução de cloreto de potássio 3 M.

Eletrodo de vidro: utilizaram-se vidros de borossilicatos comuns, com depósitos de óxidos metálicos sobre uma das superfícies planas.

II.2 – Preparação do Trocador Iônico

Utilizou-se o procedimento de Choi e Fung⁹ na obtenção do trocador iônico. Preparou-se uma solução de Aliquat-336S (cloreto de tricaprilmetilamônio (Aldrich)) em dibutilftalato

10% (V/V) que foi juntada a 10,00 ml de solução aquosa de salicilato de sódio $1,00 \times 10^{-1}$ M. Essa mistura final foi agitada por 15 minutos para completa conversão da forma de cloreto para salicilato. Após separação de fases, rejeitou-se a fase aquosa e a fase orgânica foi completamente secada com sulfato de sódio anidro, e o material ativo foi usado na construção das membranas.

II.3 – Obtenção da Membrana e Construção do Eletrodo

Obteve-se a membrana conforme procedimento de Thomas e colaboradores¹. A solução de salicilato de tricaprilmetilamônio em dibutilftalato (0,40 g) foi juntada a 0,12 g de PVC (cloreto de polivinila) em 2,0 ml de THF (tetraidrofurano) para completa dissolução.

Após homogeneização, a mistura final foi depositada sobre a superfície do vidro condutor e deixada à temperatura ambiente, para total evaporação do solvente e fixação da membrana.

II.4 – Avaliação do Eletrodo

II.4.1 – Curva de Calibração

As curvas de calibração foram obtidas por adições sucessivas de pequenos volumes de solução padrão de salicilato de sódio 0,1 M ou 1 M (força iônica $0,6 \text{ Mol.L}^{-1}$, ajustada com sulfato de amônio), a um bequer contendo 31 ml de solução tampão borato pH 8,5.

Os incrementos de solução padrão de salicilato foram previamente calculados de maneira a se obterem pontos interdiários na faixa de concentração de $1,00 \times 10^{-6}$ a $1,00 \times 10^{-1}$ M.

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($25 \pm 0,5$)°C, mantendo-se agitação constante após cada adição de padrão e estabilização do potencial em $\pm 0,1$ mV.

II.4.2 – Estudo da Interferência de Alguns Ânions Método das Soluções Misturadas¹³

A determinação do coeficiente de seletividade potenciométrico ($K_{\text{SAL,B}}^{\text{POT}}$)¹³ frente a vários ânions interferentes foi feita por extrapolação, nas curvas de calibração, a partir de medidas de potencial de solução contendo uma quantidade fixa do íon interferente (B) em $1,00 \times 10^{-3}$ M, na qual se adicionam pequenos incrementos da concentração conhecida do íon primário (salicilato).

II.4.3 – Aplicação Analítica

Após avaliação do eletrodo, foram feitas análises de amostras reais de aspirina, pelo método potenciométrico direto⁹ e pelo método padrão¹⁴, para efeito de comparação.

Para as determinações, foram triturados cerca de 20 comprimidos para cada série de análise.

– Determinação potenciométrica direta de ácido acetilsalicílico:

Uma tomada de ensaio, equivalente a cerca de 500 mg de ácido acetilsalicílico, foi refluxada com 25,00 ml de NaOH 0,5000 M por uma hora. A solução foi filtrada e transferida para um balão de 250 ml e o volume completado com água destilada.

Uma alíquota (10,00 ml) desta solução foi neutralizada com ácido sulfúrico diluído, usando-se verde de bromocresol como indicador e diluída com água destilada para 100 ml; a 25,00 ml desta solução foram adicionados 3,00 ml de solução borax $5,27 \times 10^{-2}$ M e 2,00 ml de solução de sulfato de amônio 2,0 M. A solução final foi agitada, mergulhando-se o conjunto de eletrodos indicador e referência, e a concentração de salicilato determinada como descrito acima.

III. RESULTADOS E CONCLUSÕES

A membrana obtida apresenta grande plasticidade e resistência mecânica. Isto pode estar relacionado ao uso do dibutilftalato como solvente, que permite a mobilidade do trocador iônico devido a sua boa viscosidade e baixa constante dielétrica.

A conversão do cloreto em salicilato de tricaprilmetilamônio foi obtida após exaustivos experimentos, em que se variava o volume da solução aquosa de salicilato de sódio e da solução Aliquat-336S – dibutilftalato.

O vidro condutor, além de servir como suporte para a membrana, confere uma maior condutância ao conjunto de eletrodos (indicador + referência), diminuindo sensivelmente o tempo de resposta. Esta é praticamente instantânea, não excedendo a 15 segundos para as concentrações abaixo de 10^{-3} M.

Pela tabela 1 pode-se constatar que as características analíticas mais importantes do eletrodo com suporte de vidro condutor, são semelhantes às de alguns tipos de eletrodos descritos na literatura, para análise de salicilato.

A vida útil do eletrodo foi de cerca de 6 meses, após 500 análises. Esta característica poderia ser explicada pela ausência de solução interna, que remove paulatinamente o material ativo da membrana. Além disso, a vida útil pode ser estendida por mais uma centena de análises, adicionando-se 1 – 2 gotas de dibutilftalato à superfície da membrana, no caso da inclinação (slope) do eletrodo tornar-se inferior a cerca de 50 mV.

Através das curvas de calibração observou-se que a resposta do eletrodo é nernstiana acima de $2,50 \times 10^{-4}$ M, com inclinação de $-55,8$ mV, por década de concentração e o limite de detecção é de $1,00 \times 10^{-4}$ M para salicilato.

É importante salientar que a inclinação é de $-58,0$ mV, na faixa de concentração de $1,00 \times 10^{-3}$ a $1,00 \times 10^{-1}$ M, justamente na região que abrange as amostras reais de aspirina.

A influência do pH na resposta do eletrodo, em diferentes concentrações de salicilato, também foi estudada. A melhor faixa de pH de trabalho está entre 7,0 e 9,5, tendo-se aproximadamente 100% em fons salicilato, optando-se por trabalhar em pH 8,50.

TABELA 1 - Comparação de alguns eletrodos seletivos sensíveis a salicilato.

TIPO DE ELETRODO	INCLINAÇÃO (SLOPE)	RESPOSTA LINEAR	LIMITE DE DETECÇÃO	DURABILIDADE
Vidro condutor	$-55,8$ mV	10^{-1} a 10^{-4} M	$2,50 \times 10^{-4}$ m	500 medidas 6 meses
Coated Wire ²	$-53,0$ mV	10^{-1} a 10^{-3} M	$1,00 \times 10^{-3}$ M	3 semanas
Membrana de PVC ⁹	$-56,0$ mV	10^{-1} a 10^{-4} M	$2,00 \times 10^{-4}$ M	200 medidas
Membrana de PVC ⁸	$-36,0$ mV	10^{-1} a 10^{-4} M	$5,00 \times 10^{-4}$ M	não fornece
Membrana de PVC ¹¹	$-59,0$ mV	10^{-1} a 10^{-3} M	$1,00 \times 10^{-3}$ M	não fornece
Membrana líquida ⁶	$-58,0$ mV	10^{-2} a 10^{-5} M	$1,00 \times 10^{-5}$ M	mínima
Membrana líquida ⁷	$-59,0$ mV	10^{-1} a 10^{-5} M	$2,00 \times 10^{-5}$ M	não fornece
Membrana líquida ⁵	$-58,0$ mV	10^{-1} a 10^{-3} M	$1,00 \times 10^{-3}$ M	não fornece

A tabela 2 apresenta os valores dos coeficientes de seletividade potenciométrica para vários ânions interferentes.

TABELA 2 - Coeficientes de seletividade para o eletrodo de salicilato a 25°C. A concentração do íon interferente (adicionado como sal sódico) foi de $1,0 \times 10^{-3}$ M.

Ânio Interferente	Coefficiente de Seletividade
Acetato	$6,6 \times 10^{-2}$
Benzoato	$8,3 \times 10^{-2}$
Brometo	$1,1 \times 10^{-1}$
Carbonato	$5,6 \times 10^{-2}$
Cloreto	$6,3 \times 10^{-2}$
Iodeto	$2,3 \times 10^{-1}$
Nitrato	$9,1 \times 10^{-2}$
Sulfato	$7,1 \times 10^{-2}$

Os resultados mostraram que aqueles ânions pouco interferem em concentrações superiores a $1,00 \times 10^{-3}$ M de salicilato; para faixas de concentrações inferiores a esta, íons iodeto, brometo e nitrato interferem significativamente.

As interferências de íons iodeto, brometo e nitrato podem ser correlacionadas ao equilíbrio de troca iônica que é estabelecido na interface membrana/solução, proporcionado pelo uso do método das soluções misturada.

TABELA 3 - Determinação potenciométrica direta de ácido acetilsalicílico em comprimidos farmacêuticos (valor nominal de 0,500 g).

AMOSTRA	Massa de Ácido Acetilsalicílico Encontrada	
	POTENCIOMETRIA DIRETA	MÉTODO F.B.14
1	0,446 g	0,440 g
2	0,446 g	0,438 g
3	0,450 g	0,437 g
4	0,447 g	0,438 g
MÉDIA	0,447 g	0,438 g
S	0,0019 g	0,0017 g
%	89,4	87,6

Os resultados obtidos na aplicação analítica do eletrodo pelo método potenciométrico direto e pelo método oficial¹⁴

(hidrólise com NaOH e titulação do excesso com H_2SO_4) são mostrados na tabela 3.

O método potenciométrico direto apresentou resultados ligeiramente superiores. As estimativas dos desvios padrões são semelhantes, indicando precisão comparáveis.

Na potenciometria direta o produto hidrolisado, salicilato, é determinado diretamente, mergulhando-se o eletrodo, o que torna o procedimento mais simples, quando se considera um grande número de amostras.

Os teores encontrados para o ácido acetilsalicílico, nas amostras comerciais farmacêuticas, pelos dois métodos, estão abaixo do que o recomendado (95,0%¹⁴). Como a concordância entre os resultados foi muito boa, é provável que não houve eficiente controle de qualidade por parte do fabricante.

É interessante notar, ainda, que resultados semelhantes foram encontrados também por Fung⁹, analisando comprimidos do mesmo medicamento, mas de outra marca.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPESP, pelas bolsas e suporte financeiro recebidos.

REFERÊNCIAS

1. Craggs, A.; Moody, C. J.; Thomas, J. D. R.; *J. Chem. Ed.*, (1974) 51, 541.
2. James, H.; Carmack, G.; Freiser, H.; *Anal. Chem.*, (1972) 44, 856.
3. Pereira, R. C.; Oliveira Neto, G.; Godinho, O. E. S. e Aleixo, L. M.; Anais da 39ª Reunião Anual da SPBC, Brasília (1987), p. 362.
4. Pereira, R. C.; Oliveira Neto, G.; Anais do 4º ENQA (1987), p. B14.
5. Haynes, W. M.; Wagenknecht, J. H.; *Anal. Lett.*, (1971) 4, 491.
6. Hadjiioannou, T. P.; Cristzapis, P. C.; *Anal. Chim. Acta*, (1981) 126, 51.
7. Papazoglou, A. M.; Diamandis, E. D.; Hadjiioannou, T. P.; *Anal. Chim. Acta*, (1984) 159, 393.
8. Chan, W. H.; Suowg, M.; Yipe, C. W.; *J. Chem. Ed.*, (1986) 63, 915.
9. Choi, K. K.; Fung, K. W.; *Anal. Chim. Acta*, (1982) 138, 385.
10. Rahni, M. A. N.; Guilbault, G. G.; Oliveira Neto, G.; *Anal. Chim. Acta*, (1986) 181, 219.
11. Ishibashi, N.; Jyo, A.; Matsumoto, K.; *Chem. Lett.*, (1973) 1297.
12. Lima, J. L. F. C.; Machado, A. A. S. C.; *Rev. Port. Quím.*, (1979) 21, 153.
13. Bailey, P. L.; "Analysis with Ion-selective Electrodes", Heyden, London, (1980) p. 46.
14. Cunha, F. A. (ed); "Farmacopéia Brasileira", 3ª ed., Org. Andrei Ed. Ltda., S. Paulo, (1977) p. 76.