

DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE ÁGUA EM SOLVENTES ORGÂNICOS POR MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

E. Sabadini, R.A. Bariccatti, F.B.T. Pessine e T.D.Z. Atvars*

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Caixa Postal 6154 - Campinas - CEP 13081-970 - SP

Recebido em 8/4/93; cópia revisada em 1/7/93

The determination of the water content in organic solvents (acetone, dioxane, ethanol and polyethylene glycol 200) has been made using a spectrophotometric method based on the acid-base equilibrium of acridine orange dye (AO). It has been demonstrated that this equilibrium may be displaced by the water content in these solvents and may be followed by the concentration of the monoprotonated form of the dye (AOH⁺). The intensity of the visible absorption band of this form is quantitatively related to the water content.

Keywords: water content; organic solvents; spectrophotometry.

I. INTRODUÇÃO

A determinação do conteúdo de água em muitos produtos químicos é importante pois essa modifica suas propriedades físicas e químicas. Existem muitos métodos de análises químicas que podem ser utilizados com o propósito de realizar essa determinação, destacando-se entre eles: cromatografia gasosa, gravimetria, ressonância magnética nuclear, espectroscopia na região do infravermelho do espectro¹, e o método clássico que emprega titulação usando o reagente de Karl Fisher. Nesse último caso alguns inconvenientes em sua aplicação tem sido identificados, entre eles o fato da reação ser lenta, a precisão da metodologia não é alta, podem existir interferências causadas por impurezas e contaminantes, tais como mercaptanas, compostos carbonílicos, aminas e peróxidos, e finalmente, a técnica é bastante trabalhosa^{2,3}. Visando minimizar esses problemas muitos estudos tem sido realizados procurando desenvolver procedimentos automáticos, tais como a análise por injeção em fluxo (FIA) acoplada com detectores eletroquímicos⁴ ou bioamperométricos⁵. Entretanto, mesmo nesses casos não foi ainda possível eliminar os problemas da sensibilidade baixa e das interferências⁶.

Ruzicka et al² sugeriram que os problemas apresentados pelo procedimento de Karl Fisher podem ser reduzidos usando FIA e detecção espectrofotométrica de corantes que são sensíveis ao conteúdo de água nos solventes. Muitos desses corantes foram testados e os autores observaram vantagens e desvantagens nessas metodologias. Assim, por exemplo, micro-concentrações de água puderam ser determinadas em acetona e em dioxano usando espectrofotometria de corantes tais como tetraacetato de chumbo, corantes azo e haletos de cobalto².

Solventes orgânicos de diversas procedências podem possuir conteúdos diferentes de água em função de processos de fabricação, purificação e estocagem sob condições não apropriadas. Isto é particularmente significativo no caso de solventes higroscópicos. Por outro lado, o uso de solventes secos se constitui em muitos casos em condição essencial para sua aplicação e as etapas de secagem podem se constituir em etapas exaustivas do trabalho experimental. Neste sentido é conveniente que se disponha de uma metodologia mais simples e barata para a determinação do conteúdo de água em solventes, permitindo inclusive um acompanhamento rápido do próprio processo de secagem. Este trabalho apresenta os resultados da

aplicação de um método espectrofotométrico simples e com essas finalidades. Nesse caso se utilizou o corante alaranjado de acridina para o acompanhamento espectrofotométrico, já que se o solvente estiver contaminado pela água o corante estará presente na sua forma monoprotonada AOH⁺. Assim a intensidade da banda de absorção na região do espectro visível atribuída a essa espécie permite que se quantifique o conteúdo de água. Nesse trabalho são apresentados os resultados para os seguintes solventes: acetona, dioxano, etanol e polietileno glicol 200.

II. EXPERIMENTAL

Alaranjado de acridina (3,6-bis(dimetilamino)acridina), marca British Drug Houses, foi recebido na forma de hidrocloreto. Para a sua purificação utilizou-se o seguinte procedimento: o corante foi dissolvido em uma mistura de água/etanol (1/1 v/v) e precipitado pela adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 0,01 M. O sólido formado foi exaustivamente lavado com água destilada, seco a 70 °C, armazenado sob vácuo e protegido da luz.

Polietileno glicol 200 (Riedel de Haen), acetona (Carlo Erba, grau espectroscópico) e dioxano (Merck, P.A.) foram utilizados sem purificação. Etanol (Merck, P.A.) foi seco usando-se óxido de cálcio, após o que foi destilado e estocado sobre peneira molecular (4Å).

Os espectros eletrônicos de absorção foram obtidos em espectrofotômetro Varian Cary 2300, utilizando-se uma cela de quartzo de 10 mm de caminho óptico.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectros eletrônicos de absorção

Visando ilustrar o equilíbrio de ionização do alaranjado de acridina dissolvido em solventes orgânicos contendo água, são apresentados os resultados com a acetona. Os resultados obtidos com os outros solventes são similares. O equilíbrio de ionização desse corante dissolvido em acetona pode ser deslocado da forma neutra (AO) para a forma monoprotonada (AOH⁺), se quantidades pequenas (20µl) de uma solução aquosa acidificada (pH = 3) for adicionada a 3 ml de uma solução de alaranjado de acridina em acetona 10⁻⁶M. Na figura 1 estão mostrados os máximos das bandas de absorção eletrônicas,

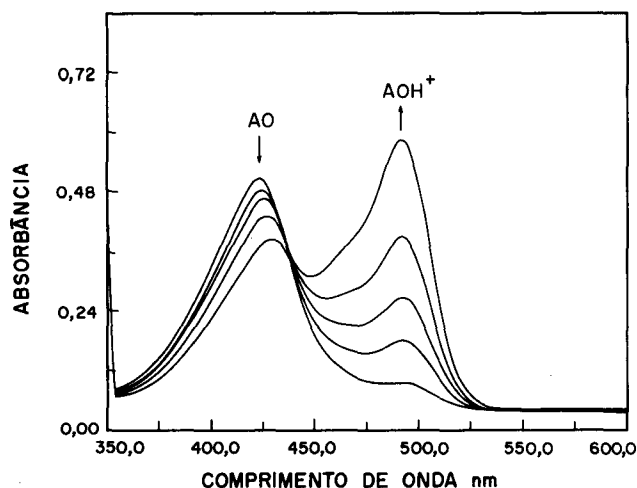
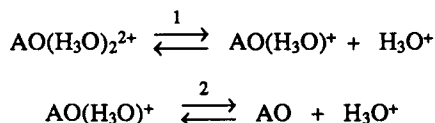


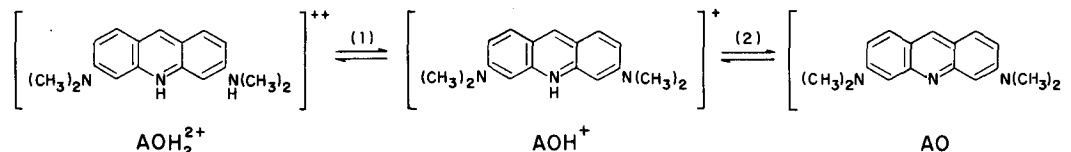
Figura 1. Espectro eletrônico de absorção do alarjado de acridina em soluções de acetona $[AO = 10^{-6} M]$, contendo adições sucessivas de 20 μl a 3 ml de soluções aquosas ácidas ($pH = 3$) (de 1 a 5 em ordem crescente das adições).

nos comprimentos de onda de 425 nm e 495 nm para as formas AO e AOH^+ , respectivamente. Existe um ponto isobéstico em 439 nm indicando a presença de um único equilíbrio de ionização entre essas duas formas. O aparecimento desse ponto é importante, já que indica que não existem dímeros do corante presentes em solução na concentração utilizada⁸. De fato, a presença de dímeros desse corante em solução pode ser detectada pela forte absorção na região de 465 nm do espectro, que se sobrepõe às bandas vibrônicas presentes no espectro da forma monoprotonada. Devido a essa sobreposição, tem-se observado que a forma mais segura de se identificar a presença de dímeros do alarjado de acridina é através da espectroscopia de excitação. A forma AOH^+ desse corante é susceptível à reação de desprotonação em soluções alcalinas resultando na forma neutra, ou a uma protonação adicional em soluções fortemente ácidas resultando na forma diprotonada AOH_2^{2+} ⁹. O esquema 1 mostra o equilíbrio químico entre essas formas. Zanker⁸ determinou as constantes para esses equilíbrios em soluções aquosas de pH diferentes, a 20°C :



onde: $pK_1 = 1,26$ e $pK_2 = 10,45$.

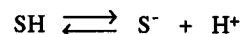
Essas três formas (AO, AOH^+ e AOH_2^{2+}) apresentam bandas de absorção na região ultravioleta/visível do espectro, na faixa entre 200 nm e 550 nm. Entretanto, para os objetivos do presente trabalho é suficiente apenas que se considere a faixa espectral entre 350 nm e 550 nm, que está relacionada com as



Esquema 1. Formas do corante alarjado de acridina envolvidas no equilíbrio químico: AOH_2^{2+} (diprotonada), AOH^+ (monoprotonada) e AO (neutra).

bandas de absorção das formas neutra e monoprotonada do corante.

Diferentemente da água que apresenta um equilíbrio iônico de auto-ionização produzindo H_3O^+ , que por sua vez pode protonar o alarjado de acridina, os solventes orgânicos em geral apresentam um equilíbrio de ionização com valores muito pequenos de constantes de equilíbrio. Safarik et al¹⁰ forneceram os valores para as constantes de auto-ionização de alguns solventes orgânicos (SH), representados pela equação química genérica:



e determinaram valores de $pK = 21,4$, $21,1$ e $19,1$ para o dioxano, acetona e etanol, respectivamente. Esses valores são muito maiores que o $pK = 14,0$ (a 25°C) para a auto-ionização da água. Apesar de não se dispor do valor de pK para o polietileno glicol 200, supõe-se que esse valor deva também ser bastante alto, já que esse polímero é formado por uma cadeia oxietilênica com grupos hidroxilas terminais. Esses dados sugerem que deva ser possível, em função do fato de que a quantidade de H^+ é muito pequena, se isolar a espécie neutra do corante (AO) em solventes orgânicos, e, consequentemente, se identificar a presença de água no meio orgânico, pela banda de absorção em 495 nm, atribuída a forma AOH^+ do corante.

3.2 Equilíbrios químicos no sistema solvente/água/corante

A figura 2 mostra a dependência do máximo de absorvância da forma AOH^+ ($\lambda = 495$ nm) com a razão entre as quantida-

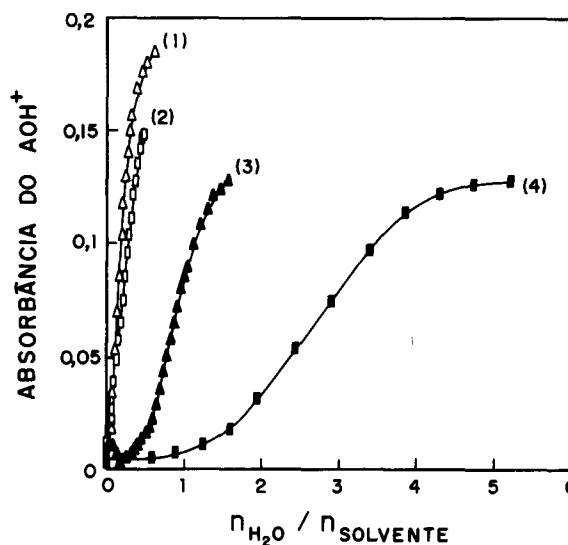
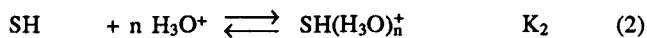


Figura 2. Máximo de absorvância do AOH^+ versus razão R entre as quantidades molares $n_{\text{água}} / n_{\text{solvente}}$ ($[AO] = 10^{-6} M$) para acetona (1), etanol (2), dioxano (3) e polietileno glicol 200 (4).

des molares de água e do solvente orgânico $R = n_{\text{água}} \cdot n_{\text{solvente}}$. A concentração do corante nos diferentes solventes é aproximadamente de $10^{-6}M$. A partir dessa figura pode-se observar que existe uma correlação monotônica entre o valor da constante de equilíbrio para a formação de AOH^+ e o número de átomos de oxigênio presentes na molécula de solvente. Além disso os valores para a razão R a partir dos quais existe uma mudança total de cor da solução, para cada solvente orgânico, são próximos à proporção de átomos de oxigênio no solvente, isto é: $R = 1, 1, 2$ e 5 , para acetona, etanol, dioxano e polietileno glicol 200, respectivamente.

Estes resultados podem ser explicados supondo-se as seguintes reações de equilíbrio:



onde SH representa o solvente orgânico.

Devido a basicidade maior do átomo de oxigênio do anel central da molécula de alaranjado de acridina, comparada com a basicidade do átomo de oxigênio dos solventes, a constante de equilíbrio K_1 é maior do que K_2 . Entretanto, a despeito da maior basicidade do corante comparada aos solventes, a reação de equilíbrio (2) predomina sobre a reação (1) devido ao fato de existir um número de moles maior de solvente orgânico comparado com o de corante, da ordem de 10^7 vezes maior (concentração utilizada de corante igual a $10^{-7}M$). Esses valores relativos podem ser calculados a partir da concentração de corante em solução. Como os sítios de protonação das moléculas de solvente são os átomos de oxigênio, pode-se considerar que a possibilidade de conversão do AO para AOH^+ na solução de polietileno glicol 200 (que apresenta 5 grupos oxietilênicos por molécula e conseqüentemente 5 átomos de oxigênio por molécula) deveria ser 5 vezes menor do que em acetona ou etanol (que apresentam um átomo de oxigênio por molécula).

Além das reações de protonação, as moléculas de água também interagem com as moléculas de solvente através de pontes de hidrogênio com o átomos de oxigênio, como representado pela reação de equilíbrio (3). Conseqüentemente, essa reação é competitiva com a reação descrita pela equação de equilíbrio (2). Além disso, a concentração relativa de moléculas de água é aproximadamente 10^7 vezes maior que a de íons H_3O^+ , e pode-se assumir que o número de átomos de oxigênio da moléculas de solvente ligados aos íons H_3O^+ seja desprezível, comparado com o número de grupos interagindo com as moléculas de água. Entretanto, apesar do número de moléculas de água que sofrem auto-ionização ser desprezível, comparado ao número total de moléculas de água, ele é significativo se comparado com o número de íons H_3O^+ que estão ligados à molécula de corante. Portanto, existe uma interconversão gradativa entre as formas AO e AOH^+ , quando a concentração de água no solvente orgânico aumenta, e a mudança completa de cor depende da razão R entre o número de moles de água e átomos de oxigênio do solvente.

A partir dessas considerações deve-se esperar que a mudança completa de cor da solução irá ocorrer para $R = 1$ para acetona e etanol, $R = 2$ para dioxano e $R = 5$ para o polietileno glicol 200, como mostrado na figura 2.

3.3 Faixa de determinação do conteúdo de água

A figura 3 mostra a dependência do máximo de absorbância da forma AOH^+ com o conteúdo de água para cada solvente orgânico. Pode-se notar que existem faixas diferentes de conteúdo de água em cada caso, que podem ser determinadas por

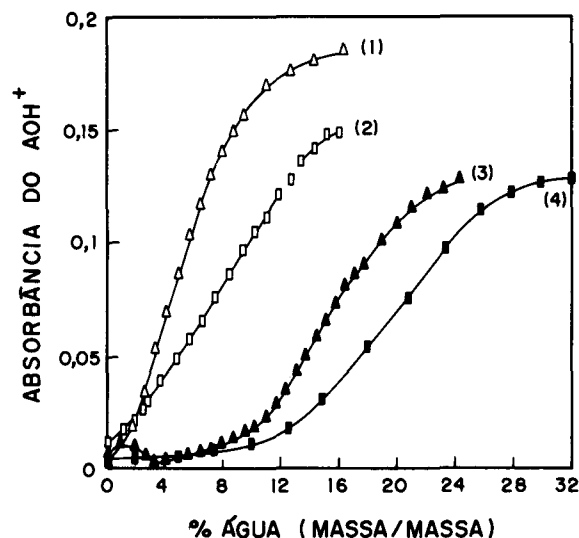


Figura 3. Máximo de absorbância do AOH^+ versus conteúdo de água (massa/massa) ($[AO] = 10^{-6}M$) para: acetona (1), etanol (2), dioxano (3) e polietileno glicol 200 (4).

esse método espectroscópico. Portanto, a sensibilidade do corante AO como sonda molecular na determinação do conteúdo de água por método espectrofotométrico é maior no caso da acetona e do etanol, do que nos casos do dioxano e do polietileno glicol 200. A partir dos resultados mostrados na figura 3 é possível se estabelecer as faixas de determinação do conteúdo de água para cada solvente, sob as condições experimentais de $T = 25^\circ C$ e $[AO] = 10^{-6}M$ (tabela 1).

Tabela 1. Faixa de determinação de conteúdo de água para os diferentes solventes.

solvente	% em massa
acetona	0-12
etanol	0-14
dioxano	3-23
PEG 200	4-28

3.4 Sugestão para procedimento experimental

Para se realizar um trabalho de rotina na determinação do conteúdo de água de solventes orgânicos pode-se utilizar um procedimento experimental padrão. Nesse caso se prepara uma solução estoque de alaranjado de acridina no solvente seco desejado, na concentração de $10^{-5}M$. Prepara-se, também, 10 amostras, em balões volumétricos de 10 ml, formadas por: a. 1 ml da solução do alaranjado de acridina no solvente orgânico; b. adiciona-se em cada frasco quantidades bem determinadas de água; c. completa-se o volume total dos balões com o solvente orgânico anidro. Essas amostras irão se constituir no conjunto de calibração do conteúdo de água. Registra-se um espectro eletrônico de absorção de cada amostra. Constrói-se um gráfico da absorbância máxima correspondente à forma AOH^+ do corante ($\lambda = 495\text{ nm}$) em função da concentração de água. Prepara-se uma solução do corante no solvente orgânico desejado, na mesma concentração utilizada na obtenção da

curva de calibração. Registra-se o espectro nas mesmas condições anteriores e através da curva de calibração se determina o conteúdo de água.

IV. CONCLUSÃO

Esse trabalho mostrou que o corante alaranjado de acridina pode ser útil para uma determinação quantitativa do conteúdo de água em solventes orgânicos, por método espectrofotométrico. O método descrito nesse trabalho apresenta as seguintes características: 1. está baseado nas absorções eletrônicas das formas neutra (AO) e monoprotonada (AOH⁺) do alaranjado de acridina, que são bem separadas ($\Delta\lambda = 70$ nm); 2. o deslocamento do equilíbrio químico destas formas depende da concentração de água no solvente orgânico, através do equilíbrio de auto-ionização da água, produzindo H₃O⁺; 3. a faixa de aplicabilidade do método depende da natureza química do solvente, através do número de sítios de protonação presentes; 4. os resultados apresentados foram obtidos utilizando-se uma concentração de alaranjado de acridina de 10⁻⁶ M, o que permitiu uma variação mensurável na densidade óptica do corante, na faixa de concentração de água utilizada em cada caso; 5. para o acompanhamento rotineiro e sequencial do processo de secagem de solventes orgânicos pode-se utilizar procedimentos bastante simples de verificação, como o de dissolver um pequeno cristal do corante e acompanhar a evolução da intensidade da banda de absorção em $\lambda = 495$ nm em um espectrofotômetro convencional.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os apoios financeiros concedidos pela FAPESP, FAEP-UNICAMP e PADCT/CNPq. R.A.B agradece à FAPESP pela bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

1. Mitchell Jr, J.; Smith, D.M., in *Aquametry Part I: Treatise of Methods for Determination of Water*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, (1977).
2. Guzman, M.; Pavon, J.L.P.; Gonzalo, E.R.; Hatfield, C.; Ruzicha, J.; Christian, C.D.; *Analyst*, (1991), **116**, 1043.
3. Kagevall, I.; Astron, O.; Cedercron, A.; *Anal. Chim. Acta*, (1990), **114**, 199 .
4. Escott, R.E.A.; Taylor, A.F.; *Analyst*, (1985), **110**, 847.
5. Liang, C.; Vacha, P.; Van der Linden, W.E.; *Talanta*, (1988), **59**, 35.
6. Liang, Y.Y.; *Anal. Chem.*, (1990), **62**, 2504 .
7. Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, (1988).
8. Zanker, V.; *Z. Phys. Chem.*, (1952), **199**, 225 .
9. Yamaoka, K.; Shimadzu, M.; *Bull. Chem. Soc. Japan.*, (1983), **56**, 55 .
10. Safarik, L.; Stransky, Z.; *Titrimetric Analysis in Organic Solvents* (in Wilson and Wilson's *Comprehensive Analytical Chemistry*), Elsevier Publishers, Amsterdam, (1986), **22**, p.54.

Publicação financiada pela FAPESP