



NORMA TÉCNICA

L5.125

Dez/1995
9 PÁGINAS

Determinação de fenóis em águas - método colorimétrico da 4-
amino-antipirina: método de ensaio

RENOVADO

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

<http://www.cetesb.sp.gov.br>

CETESB	ÁGUA - DETERMINAÇÃO DE FENÓIS MÉTODO COLORIMÉTRICO DA 4-AMINO-ANTIPIRINA	L5.125
	Método de ensaio	DEZ/95


SUMÁRIO


- 1 Objetivo
- 2 Documento complementar
- 3 Definição
- 4 Aparelhagem
- 5 Execução do ensaio
- 6 Resultados

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método da determinação de fenóis, fenóis orto e metassubstituídos, fenóis parassubstituídos, em que o substituinte é um grupo carboxil (-COOH), um grupo metoxil (-OCH₃), um grupo ácido sulfônico (-SO₃H) ou um halogênio (-Cl, -Br, -I), pelo método colorimétrico da 4-amino-antipirina, em amostras de águas naturais e de abastecimento e em efluentes industriais e domésticos.

1.2 O presente método se aplica à determinação de compostos fenólicos em concentrações de até 50 mg/L em C₆H₅OH. Para concentrações superiores a 1 mg/L, quando não é necessária uma grande sensibilidade, o corante amino-antipirina formado não precisa ser concentrado. Para concentrações inferiores a 1 mg/L é feita uma concentração por extração do corante amino-antipirina em clorofórmio.

1.3 O presente método não inclui fenóis parassubstituídos em que o substituinte seja um grupo alquil (-C_nH_{2n+1}), aril (-) , nitro

(-NO₂), benzoil (-C-) , nitroso (-NO) ou aldeído (-C-R).

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{R} \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

1.4 Esta Norma é complementar ao Decreto Estadual nº 8468, artigos 11, 12, 13, 18 e 19A, de 8/9/76.

2 DOCUMENTO COMPLEMENTAR

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água. CETESB, 1988.

3 DEFINIÇÃO

Para os efeitos desta Norma é adotada a definição constante em 3.1.

3.1 Fenóis

São os derivados hidroxilados do benzeno e dos seus núcleos condensados.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

4.1.1 Equipamento para destilação, ver Figura, composto de:

- balão de destilação para amônia, 1000 mL, tampa esmerilhada, junta 19/38, vidro de borossilicato;
- condensador Graham, 200 mm, haste longa, vidro de borossilicato.

4.1.2 Béquer, 500 mL, vidro de borossilicato.

4.1.3 Proveta, 50-100 mL, vidro de borossilicato.

4.1.4 Funil raiado, diâmetro 5 cm, haste longa.

4.1.5 Papel de filtro nº 41, diâmetro 125 mm, ou similar.

4.1.6 Funil de separação, 250-1000 mL, vidro de borossilicato, tampa e torneira de teflon.

4.1.7 Pipetas graduadas, 5-10 mL, vidro de borossilicato.

4.1.8 Pipetas volumétricas, de volumes diversos e vidro de borossilicato.

4.1.9 Balões volumétricos, de capacidades diversas e vidro de borossilicato.

4.1.10 Medidor de pH.

4.1.11 Espectrofotômetro, para uso a 460 nm e 510 nm.

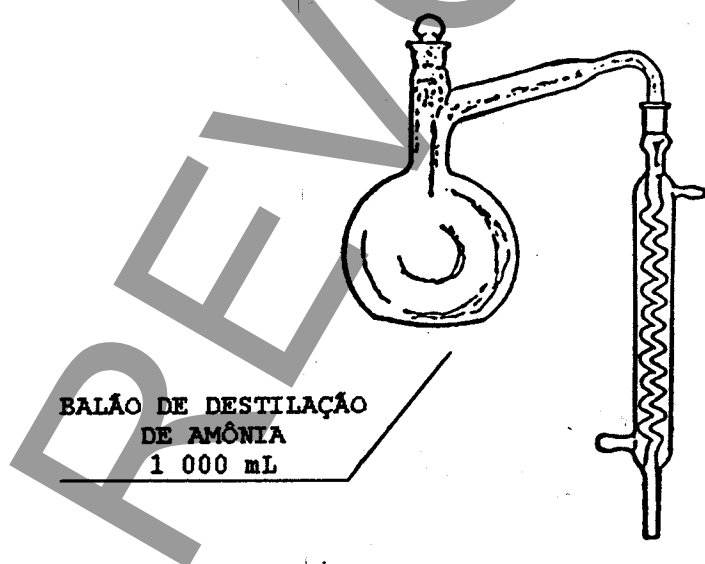


FIGURA - Equipamento para destilação

12,5 com hidróxido de sódio e extraem-se os óleos com tetracloreto de carbono; em seguida, ajusta-se o pH da fase aquosa em 4 com ácido fosfórico e só então se adiciona sulfato de cobre, evitando assim a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, que é oxidante.

5.2.5 Condições alcalinas interferem na reação e podem degradar o fenol; são eliminadas pela adição de ácido fosfórico.

5.2.6 Compostos não fenólicos voláteis que reagem com 4-amino-antipirina constituem interferência positiva.

5.2.7 A maioria dos interferentes é separada na destilação prévia da amostra.

5.3 Reagentes

Todos os reagentes devem ser p.a. -A.C.S.

5.3.1 Água destilada e desionizada isenta de fenóis e de cloro.

5.3.2 Cloreto de sódio, p.a., NaCl .

5.3.3 Clorofórmio, p.a., CHCl_3 .

5.3.4 Sulfato de sódio, anidro, p.a., Na_2SO_4 .

5.3.5 Hidróxido de amônio, p.a., NH_4OH , conc.

5.3.6 Solução de ácido fosfórico 1 + 9:

- diluir 10 mL H_3PO_4 85% a 100 mL com água destilada (5.3.1).

5.3.7 Solução de sulfato de cobre:

- dissolver 100 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água destilada (5.3.1) e diluir a 1000 mL.

5.3.8 Solução de cloreto de amônio:

- dissolver 50 g de NH_4Cl em água destilada (5.3.1) e diluir a 1000 mL.

5.3.9 Solução de ácido sulfúrico 1 N:

- adicionar 28 mL de H_2SO_4 conc., LENTAMENTE, a uma porção de água destilada (5.3.1) e diluir a 1000 mL.

5.3.10 Solução de hidróxido de sódio 2,5 N:

- dissolver 100 g de NaOH em água destilada (5.3.1) e diluir a 1000 mL.

5.3.11 Solução de amino-antipirina:

- dissolver 2,00 g de amino-antipirina em água destilada (5.3.1) e diluir a 100 mL.

Nota: Estabilidade 1 dia.

5.3.12 Solução de persulfato de potássio a 5%:

- dissolver 5,00 g de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) em água destilada (5.3.1) e diluir a 100 mL.

5.3.13 Solução-estoque de fenol padronizada:

- dissolver 1,00 g de fenol em água destilada (5.3.1) recém-fervida e esfriada, e diluir a 1000 mL.

Padronização:

- num Erlenmeyer de 500 mL, com tampa, colocar 100 mL de água destilada, 50 mL de solução-estoque de fenol (5.3.13) e 10 mL de solução de bromato-brometo (5.3.16);
- imediatamente adicionar 5 mL HCl conc. e agitar o frasco fechado com cuidado. Se a cor marrom do bromo livre não persistir, adicionar mais solução de bromato-brometo, em porções de 10 mL, até a coloração persistir. Em geral são necessárias quatro porções;
- manter o frasco fechado por dez minutos e adicionar cerca de 1,00 g de iodeto de potássio;
- preparar um branco do mesmo modo, utilizando-se água destilada (5.3.1) e 10 mL de solução bromato-brometo (5.3.16);
- titular o branco e o fenol com solução de tiossulfato de sódio 0,025 N empregando amido como indicador;
- a concentração da solução-estoque de fenol é:

$$\text{mg/L fenol} = 7,842 (A-B-C)$$

onde:

A = mL tiossulfato gasto para o branco

$$B = \frac{\text{mL bromato-brometo adicionado}}{10}$$

C = mL tiossulfato gasto para amostra.

5.3.14 Solução intermediária de fenol

- diluir 10,0 mL da solução-estoque (5.3.13) de fenol a 1000 mL com água recém destilada (5.3.1): 1,00 mL = 10,0 μm fenol.

Nota: Estabilidade um dia.

5.3.15 Solução-padrão de fenol

- diluir 50,0 mL da solução intermediária de fenol (5.3.14) a 500 mL com água destilada (5.3.1) recém-fervida e esfriada; 1,00 mL = 1,0 μm de fenol.

Nota: Estabilidade duas horas.

5.3.16 Solução de bromato-brometo 0.10 N:

- dissolver 2.7884 g de KBrO_3 anidro em água destilada (5.3.1); adicionar 10.00 g de KBr , cristais, dissolvê-los e diluir a 1000 mL com água destilada (5.3.1).

5.4 Coleta de amostras

5.4.1 As amostras para a determinação de fenóis são coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, CETESB, 1988.

5.5 Procedimento

5.5.1 Destilação preliminar da amostra.

5.5.1.1 Num béquer, colocar 500 mL de amostra, ajustar seu pH em 4.0 com solução de ácido fosfórico 1 + 9 (5.3.6) e adicionar 5 mL de solução de sulfato de cobre (5.3.7).

Nota: Omitir, se já foi efetuado no momento da coleta.

5.5.1.2 Transferir a amostra para o sistema de destilação.

5.5.1.3 Destilar 450 mL de amostra recolhendo o destilado num balão volumétrico de 500 mL: parar a destilação e, quando a ebulição cessar, adicionar mais 50 mL de água destilada isenta de fenóis (5.3.1). Prosseguir a destilação até recolher um total de 500 mL de destilado.

Notas: a) Se o destilado apresentar-se turvo, acidificá-lo com solução de ácido fosfórico, adicionar sulfato de cobre e repetir 5.5.1.2 e 5.5.1.3.

b) Se o segundo destilado ainda apresentar-se turvo, tratar uma nova porção da amostra original, conforme 5.5.2.

5.5.1.4 Em paralelo, efetuar um branco, tratando 500 mL de água destilada conforme 5.5.1.1, 5.5.1.2 e 5.5.1.3.

5.5.2 Tratamento quando o segundo destilado for turvo:

5.5.2.1 Num funil de separação, colocar 500 mL de amostra original acidificada a pH = 4.5 com solução de ácido sulfúrico 1 N (5.3.9) e adicionar 150 g de cloreto de sódio (5.3.2).

5.5.2.2 Extrair a solução cinco vezes com clorofórmio (5.3.3) usando porções de 40, 35, 25, 25, 25 mL cada vez, recolhendo os extratos de clorofórmio em outro funil de separação.

5.5.2.3 Tratar o extrato combinado de clorofórmio três vezes com solução de hidróxido de sódio 2.5 N (5.3.10) usando porções de 4, 3, 3 mL cada vez, recolhendo os extratos alcalinos num béquer.

5.5.2.4 Aquecer ligeiramente o extrato alcalino combinado em banho-maria para remover traços de clorofórmio, esfriar e diluí-lo a 500 mL em balão volumétrico com água destilada isenta de fenol (5.3.1).

5.5.2.5 Prosseguir conforme 5.5.1.

5.5.3 Método colorimétrico direto para concentrações de 0.0 a 50.0 mg/L, com sensibilidade de 1 mg/L.

5.5.3.1 Processamento da amostra:

- a) a 100 mL de destilado da amostra, ou a um volume que não contenha mais do que 0.5 mg de fenol diluído a 100 mL, adicionar 2.0 mL de solução de cloreto de amônio (5.3.8) e ajustar o pH em 10 ± 0.2 com hidróxido de amônio (5.3.5);
- b) adicionar em seguida 2.0 mL de solução de amino-antipirina (5.3.11), agitar bem, adicionar 2.0 mL de solução de persulfato de potássio (5.3.12) e agitar bem novamente;
- c) em paralelo, efetuar um branco, tratando 100 mL de destilado da prova em branco, conforme "a" e "b";
- d) após 15 minutos, transferir uma porção de mistura para uma cela de passo óptico de 3/4", e ler a % transmitância a 510 nm, utilizando o branco como referência, para ajustar o aparelho em 100%;
- e) correr pelo menos um padrão com cada lote de amostras para verificar a confiabilidade do processo.

5.5.3.2 Construção da curva de calibração

- a) preparar as soluções-padrão de várias concentrações de fenol, fazendo diluições da solução-padrão (5.3.13) em balão volumétrico, conforme a Tabela 1.

TABELA 1 - Preparo de soluções-padrão (Método fotométrico direto)

Concentração de fenol mL	Volume de solução (5.3.13) a elevar a 1 000 mL com água destilada mL
0.0 (branco)	0.0
1.0	1.0
2.0	2.0
3.0	3.0
4.0	4.0
5.0	5.0

- b) tratar 500 mL de cada solução, conforme 5.5.1.1 a 5.5.1.3;
- c) tratar 100 mL de cada destilado, conforme 5.5.3.1, "a", "b" e "d";
- d) construir uma curva % transmitância x mg fenol/L, utilizando papel monolog, ou absorvância x mg fenol/L, utilizando papel milimetrado. A partir da curva-padrão, elaborar uma tabela % transmitância x mg fenol/L.

Notas: a) Opcionalmente pode-se fazer a regressão linear dos pares absorvância x concentração e, a partir da equação, elaborar uma tabela.

- b) A curva de calibração vale para um determinado aparelho e respectivas celas de cada passo óptico, e deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes, ou for feita alguma alteração no equipamento e/ou celas.

5.5.3.3 Ajuste do espectrofotômetro

Em vista da grande variedade de marcas e de modelos de espectrofotômetros existentes, é recomendado seguir as instruções para funcionamento e condições de operação do manual que acompanha o instrumento.

5.5.4 Método da extração com clorofórmio para concentrações de 0.000 a 1 000 µg/L, com sensibilidade menor do que 1 µg/L.

5.5.4.1 Processamento da amostra:

- a) efetuar o desenvolvimento da cor conforme 5.5.3 numa porção em separado de destilado da amostra; comparar a coloração obtida com aquela obtida a partir de soluções-padrão; determinar assim o volume adequado de destilado a utilizar;
- b) a 500 mL de destilado da amostra, ou a um volume menor contendo não mais que 50 µg de fenol diluído a 500 mL, adicionar 10 mL de solução de cloreto de amônio (5.3.8) e ajustar o pH em $(10,0 \pm 0,2)$ com hidróxido de amônio (5.3.5);
- c) transferir para um funil de separação, adicionar 3,0 mL de solução de amino-antipirina (5.3.11), agitar bem, adicionar 3,0 mL de solução de persulfato de potássio (5.3.12) e agitar bem novamente; aguardar três minutos para que a cor se desenvolva;
- d) fazer imediatamente uma extração com clorofórmio (5.3.3), empregando 25 mL ou 50 mL, conforme a cela a ser empregada seja de 1 a 5 ou de 10 cm, respectivamente. Agitar o funil dez vezes, aguardar a separação das fases, agitar dez vezes novamente e aguardar nova separação;
- e) filtrar o extrato de clorofórmio por papel de filtro contendo um camada de 5,00 g de sulfato de sódio anidro (5.3.4);
- f) em paralelo, efetuar um branco, tratando 500 mL de destilado de prova em branco, conforme as alíneas "b", "c", "d" e "e";
- g) transferir uma porção do extrato para uma cela de passo óptico adequado a ler a % transmitância utilizando o branco como referência para ajustar o aparelho em 100%;
- h) correr pelo menos um padrão com cada lote de amostras, para verificar a confiabilidade do processo.

5.5.4.2 Construção da curva de calibração

- a) preparar soluções-padrão de várias concentrações de fenol, fazendo diluições da solução-padrão (5.3.15), conforme a Tabela 2;
- b) tratar 500 mL de cada solução conforme os itens 5.5.1.1 a 5.5.1.3;
- c) tratar 500 mL de cada destilado conforme o item 5.5.4.1, "b", "c", "d", "e" e "g";

d) contruir uma curva % transmitância x mg fenol/L, utilizando papel monolog (ou absorvância x mg fenol/L, utilizando papel milimetrado). A partir da curva padrão, elaborar uma tabela % transmitância x mg fenol/L (ou absorvância x mg fenol/L).

- Notas: a) Opcionalmente pode-se fazer a regressão linear dos pares absorvância x concentração e, a partir da equação, elaborar uma tabela.
b) A curva de calibração vale para um determinado aparelho e respectivas celas de cada passo óptico, e deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes ou for feita alguma alteração no equipamento e/ou celas.

TABELA 2 - Preparo de soluções-padrão (Método da extração com clorofórmio)

Concentração de fenol mg/L	Volume de solução (5.3.15) a elevar a 1 000 mL com água destilada mL
0.0	0.0
5.0	5.0
10.0	10.0
20.0	20.0
40.0	40.0
60.0	60.0
80.0	80.0
100.0	100.0

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

A concentração de fenol é dada por:

$$\text{mg/L fenol} = \frac{A \times 100}{V_D}$$

onde:

A = valor correspondente a % transmitância, obtido da tabela;
V_D = volume de destilado empregado.