

# OTIMIZAÇÃO PRELIMINAR DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO- E NITRO-FENÓIS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS USANDO SPE/GC-MS

Thaylanne Kadman Costa Duarte<sup>1</sup>; Jailson B. de Andrade<sup>2</sup>; Jeancarlo Pereira dos Anjos<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia Química; Iniciação científica – FAPESB; thay.crf@gmail.com

<sup>2</sup> Doutor em Química; Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA;

<sup>3</sup> Doutor em Química; Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; jeancarlo.anjos@fiieb.org.br

## RESUMO

Os compostos fenólicos estão entre as substâncias mais poluentes no meio ambiente. Sua propagação acontece através da lixiviação e infiltração a partir do lixo industrial em fontes de água o que leva a vários efeitos deletérios a todas as formas de vida. Dentre elas, existem os clorofenóis e os nitrofenóis, ambos estão entre as substâncias mais tóxicas encontradas no meio ambiente, incluindo a presença em corpos d'água. O presente trabalho teve como objetivo realizar uma avaliação preliminar das condições de extração para a futura determinação de cloro- e nitro-fenóis em amostras de águas superficiais utilizando SPE, seguida da análise por GC-MS. Para SPE, foram testados os solventes acetonitrila e o hexano como solvente de eluição e a fase adsorvente foi um cartucho C18. Valores obtidos através de análises cromatográficas indicaram que a acetonitrila foi mais eficiente que o hexano como solvente de eluição na SPE.

**PALAVRAS-CHAVE:** clorofenóis, nitrofenóis, extração em fase sólida, CG-MS.

## 1. INTRODUÇÃO

Os compostos fenólicos estão entre as substâncias mais poluentes no meio ambiente. A propagação destas substâncias acontece através da lixiviação e infiltração a partir do lixo industrial, em fontes de água, o que leva a vários efeitos deletérios a todas as formas de vida, já que possuem elevado poder cancerígeno e são de difícil biodegradabilidade. Dentre essa classe de substância estão os clorofenóis e nitrofenóis, os quais possuem a substituição do -cloro e grupo -nitro (NO<sub>2</sub>), respectivamente, no lugar de um ou mais hidrogênios presentes no anel do fenol. Ressalta-se que os clorofenóis são mais tóxicos que seus precursores fenólicos não clorados.<sup>1,2</sup>

Os limites máximos permitidos para algumas destas substâncias em água, sendo este um dos parâmetros de avaliação da qualidade de águas superficiais, é estabelecido pelo CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), por meio da resolução nº430/2011. Para a determinação de compostos fenólicos em amostras aquosas é necessária a utilização de metodologias que envolvam pré-concentração, devido às baixas concentrações destes compostos e, posteriormente, análises quantitativas e qualitativas.<sup>2</sup>

Uma dessas metodologias empregadas na análise de compostos fenólicos clorados e nitrados, em amostras aquosas, é a extração em fase sólida (SPE - solid phase extraction) que tem como princípio a utilização de um material sorvente que retém os analitos de interesse da matriz aquosa. Em seguida, os analitos são eluídos utilizando um solvente orgânico, os quais são levados para as análises quantitativas e qualitativas. Como forma de analisar quantitativa e qualitativamente muitas vezes é empregado um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS), devido à sua sensibilidade e seletividade na análise desejada.

Diante disso, este trabalho teve como objetivo realizar uma avaliação preliminar das condições de extração para a futura determinação de cloro- e nitro-fenóis em amostras de águas superficiais utilizando extração em fase sólida (SPE), seguida da análise por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS).

## 2. METODOLOGIA

Para otimização da etapa de extração utilizando SPE, foram avaliados dois solventes orgânicos (hexano e acetonitrila) para a eluição dos analitos utilizando cartuchos C18 como sorvente, conforme metodologia descrita por Oliveira (1999).<sup>3</sup> Para os testes utilizando os dois solventes, foi realizada a preparação de 10 mL da solução de trabalho (10 µg/L) contendo 13 compostos fenólicos clorados e nitrados (4-cloro-3-metilfenol, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-dinitrofenol, 4,6-dinitro-2-metilfenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, pentaclorofenol, fenol, 2,4,6-triclorofenol e 2,3,4,6-tetraclorofenol), em água ultrapura, a partir da diluição de uma solução estoque (200 mg/L, em metanol) contendo todos os analitos. A solução de trabalho foi preparada para simular uma matriz aquosa durante os testes de otimização.

Foi realizado o condicionamento do cartucho por meio da eluição de 5 mL de metanol (MeOH) e 20 mL de água ultrapura. Em seguida, passaram-se pelo cartucho 10 mL da solução padrão aquosa contendo os clorofenóis e nitrofenóis (10 µg/L) e, posteriormente, 0,3 mL de acetona para a remoção residual de água. Por fim, foram eluídos 10 mL do solvente orgânico (acetonitrila ou hexano) para extração dos analitos retidos no cartucho. Todo esse processo aconteceu em sistema a vácuo adaptado. Ao volume de solvente orgânico eluído do cartucho foi feita a adição da ponta de espátula de sulfato de sódio (NaSO<sub>4</sub>) que atua como dessecante. Ao fim, o solvente orgânico foi evaporado com fluxo de nitrogênio até a redução do volume a 1 mL.<sup>3</sup>

Para a realização das análises, o extrato foi injetado em um cromatógrafo a gás GC-2010 Plus equipado com detector GCMS-QP2010SE, no modo SIM, e coluna 5MS (comprimento: 30 m; diâmetro interno: 0,25 mm; espessura do filme: 0,25 µm). Todas as análises foram feitas em triplicata.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os compostos detectados, utilizando dois solventes orgânicos para a eluição dos analitos retidos no cartucho C18, bem como as respectivas áreas dos picos.

Tabela 1 – Avaliação dos solventes de eluição, usando SPE, para análise de cloro- e nitro-fenóis em amostras de águas superficiais

Composto	t <sub>R</sub> (solução-padrão) <sup>1</sup>	LD (µg/L) <sup>2</sup>	SPE			
			ACN		Hexano	
			t <sub>R</sub>	Área <sup>3</sup>	t <sub>R</sub>	Área <sup>3</sup>
Fenol	5,397	1,0	5,396	447	ND	ND
2-Clorofenol	5,583	5,0	5,594	527	5,615	76
2-Nitrofenol	7,436	5,0	7,440	41	ND	ND
2,4-Dimetilfenol	7,586	5,0	7,574	468	ND	ND
2,4-Diclorofenol	7,821	5,0	7,813	202	ND	ND
2,6-Diclorofenol	8,142	5,0	8,141	48	ND	ND
4-cloro-3-metil-fenol	8,852	5,0	8,840	240	ND	ND
2,4,6-Triclorofenol	10,836	5,0	10,811	931	ND	ND
2,4-Dinitrofenol	11,815	10	ND	ND	11,783	61
4-Nitrofenol	11,898	10	11,890	212	11,889	390
2,3,4,6-Tetraclorofenol	12,136	10	ND	ND	ND	ND
4,6-dinitro-2-metilfenol	12,427	10	ND	ND	ND	ND
Pentaclorofenol	13,258	10	ND	ND	ND	ND

<sup>1</sup>Solução padrão na concentração de 1 mg/L, sem etapa de extração usando SPE; <sup>2</sup>LD = limite de detecção prático instrumental, sem uso da SPE; <sup>3</sup>ND = não detectado.

É possível perceber que a maioria dos analitos eluiu do cartucho quando foi utilizada a acetonitrila como solvente de eluição. Além disso, o composto 2-clorofenol apresentou uma área de pico maior quando foi utilizada a acetonitrila. Dessa forma, podemos atestar que a acetonitrila mostrou-se mais eficiente que o solvente utilizado por Oliveira (1999)<sup>3</sup>, na eluição dos compostos retidos no cartucho C18. Novos testes com outros solventes têm sido executados para que, posteriormente, sejam selecionados os dois solventes mais eficientes na eluição dos analitos os quais serão avaliados em um planejamento experimental multivariado, onde outros parâmetros da etapa de extração serão otimizados de forma simultânea.

Algumas substâncias não foram detectadas quando foram utilizados ambos os solventes de eluição, como acontece com os compostos 2,3,4,6-tetraclorofenol, 4,6-dinitro-2-metilfenol e pentaclorofenol. Isso se deve ao fato da possibilidade de que nem todos os compostos possuem interação suficientemente forte com o adsorvente do cartucho (no caso, a fase C18), não ficando retidos para posterior eluição. Outra possibilidade é a baixa ou inexistente interação de alguns analitos com o solvente de eluição, ficando presos no cartucho contendo o material adsorvente. O composto 2,4-dinitrofenol não apresentou pico detectável com a eluição utilizando a acetonitrila e apresentou com o hexano, mostrando sua melhor interação com o segundo solvente.

### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível perceber através dos resultados que a acetonitrila foi o melhor solvente de eluição por apresentar uma maior quantidade de substâncias detectadas no cromatograma, além de áreas maiores que quando comparado ao emprego do hexano. Porém, outros testes estão sendo realizados, utilizando outros solventes orgânicos. Após esta etapa, será realizada a otimização multivariada de toda a etapa de extração para que se tenha uma otimização desta etapa do método de forma mais abrangente.

### **Agradecimentos**

À FAPESB, pela concessão da bolsa de iniciação científica.

### **5. REFERÊNCIAS**

<sup>1</sup> SILVEIRA DOS SANTOS et al., Desenvolvimento de metodologia analítica baseada em eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto: Aplicação em águas de chuva de regiões de Santa Catarina. **Eclética Química Journal**, v. 36, n. 2, p. 158-181, abr. 2018.

<sup>2</sup> Conselho Nacional do Meio Ambiente; <http://www.mma.gov.br/conama>, acessada em 29 de maio de 2019.

<sup>3</sup> Oliveira EC (1999). Aplicação da Extração em Fase Sólida na Pré-Concentração de Compostos Fenólicos Clorados em Efluentes de Branqueamento de Celulose. Tese de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre