



NORMA TÉCNICA

L5.122

Jun/1991
8 PÁGINAS

Determinação de surfactantes aniônicos em águas - método do azul de metileno: método de ensaio

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	ÁGUAS – DETERMINAÇÃO DE SURFACTANTES ANIÔNICOS – MÉTODO DO AZUL DE METILENO	L5.122
	Método de ensaio	JUN/91

SUMÁRIO

- 1 Objetivo
- 2 Documento complementar
- 3 Definições
- 4 Aparelhagem
- 5 Coleta de amostras
- 6 Execução do ensaio
- 7 Resultados

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de surfactantes aniônicos em amostras de águas naturais e de abastecimento.

1.2 O presente método se aplica à determinação de surfactantes aniônicos para baixas concentrações em torno de 0,025 mg/L LAS.

1.3 O presente método é usado para se estimar os surfactantes aniônicos presentes em amostras de efluentes domésticos e industriais e de lodos, devendo-se levar em conta a possibilidade da presença de outros tipos de MBAS e interferentes.

1.4 O método não se aplica para determinar surfactantes aniônicos em águas salinas, dada a presença de elevada concentração de cloretos.

2 DOCUMENTO COMPLEMENTAR

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

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

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as definições de 3.1 a 3.8.

3.1 Surfactante

É um composto orgânico que apresenta, na mesma molécula, um ou

mais grupos estruturais que têm afinidade pela fase em que a molécula está dissolvida, e um ou mais grupos que não têm tal afinidade. A exposição, as propriedades de solubilidade, as localizações e os tamanhos relativos desses grupos em relação ao todo da molécula conferem ao composto atividades de superfície quando em solução. Quando se trata de fase aquosa, quanto ao grupo hidrófilo os surfactantes se classificam em: catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfóteros.

3.2 Surfactante catiônico

Aquele que possui um ou mais grupos polares que, quando dissolvido ou disperso em água, apresenta cargas positivas.

3.3 Surfactante aniônico

Aquele que possui um ou mais grupos polares que, quando dissolvido ou disperso em água, apresenta cargas negativas.

3.4 Surfactante não iônico

Aquele que, quando dissolvido ou disperso em água, não apresenta cargas.

3.5 Surfactante anfótero

Aquele que contém na sua estrutura grupos hidrofílicos que apresenta tanto cargas positivas como negativas.

3.6 Substâncias ativas frente ao azul de metileno (MBAS)

São todas as substâncias que reagem com o azul de metileno nas condições do teste.

3.7 Alquil benzeno sulfonato (ABS)

Nome genérico do surfactante aniônico resultante da sulfonação de um benzeno aquilato.

3.8 Alquil sulfonato (LAS)

Nome genérico do LAS em que o grupo alquila é linear e não ramificado.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

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

4.1.2 Pipetas graduadas, de vidro borossilicato e de volumes diversos.

4.1.3 Balões volumétricos, de vidro borossilicato e de volumes diversos

4.1.4 Funis de separação, de vidro borossilicato, com capacidade de 500 mL e com tampa e torneira de teflon.

4.1.5 Provetas graduadas, de vidro borossilicato e de volumes diversos.

4.1.6 Espectrofotômetro, para uso a 652 nm.

4.2 Reagentes

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

4.2.1 Álcool isopropílico, 95%.

4.2.2 Clorofórmio, CHCl_3

4.2.3 Solução ácido sulfúrico 1N

Adicionar lentamente 28 mL de H_2SO_4 concentrado, a 80 mL de água destilada e desionizada e diluir a 1000 mL.

4.2.4 Solução de hidróxido de sódio 1N

Dissolver 40 g de NaOH em 800 mL de água destilada e desionizada. Após a dissolução, diluir a 1000 mL com água destilada e desionizada.

4.2.5 Reagente azul de metileno

Dissolver 100 mg de azul de metileno $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ em 100 mL de água destilada e desionizada. Transferir 30 mL para um balão volumétrico de 1000 mL. Adicionar 500 mL de água destilada e desionizada, 6,8 mL de H_2SO_4 concentrado e 50 g de fosfato diácido de sódio monoidratado, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Após a dissolução, diluir a 1000 mL com água destilada e desionizada.

4.2.6 Solução estoque de alquilato sulfonato linear (1000mg/L LAS)

Pesar uma quantidade de material de referência correspondente a 1000 mg de alquilato sulfonato linear (LAS) 100% ativo. Dissolver em água destilada e desionizada e diluir a 1000 mL. (1,00 mL = 1,00 mg LAS). Armazenar sob refrigeração para minimizar a biodegradação. Se necessário, preparar semanalmente.

Pegar 10 mL de solução diluir para 1000 mL (1,00 mL = 0,01 mg LAS).

Alternativa: Pode ser usada a solução-estoque de dodecil hidrogênio sulfato de sódio, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$, como padrão secundário padronizado contra padrão LAS da EPA. Dissolver 1,2075 g de dodecil hidrogênio sulfato de sódio $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$, previamente seco a 105°C , em 800 mL de água destilada e desionizada. Após a dissolução, diluir a 1000 mL.

4.2.7 Solução lavadora de fosfato

Adicionar lentamente 6,8 mL de ácido sulfúrico, H_2SO_4 concentrado a 500 mL de água destilada e desionizada. Adicionar 50 g de fosfato diácido de sódio monoidratado, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$. Após a dissolução, diluir a 1000 mL com água destilada e desionizada.

4.2.8 Solução alcoólica de indicador fenolftaleína

Dissolver 1,0 g de fenolftaleína, $[C_6H_4COO.C(C_6H_4OH)_2]$, em 60 mL de etanol, C_2H_5OH , e diluir a 100 mL com água destilada e desionizada.

4.2.9 Solução de peróxido de hidrogênio 30%

Adicionar 30 mL de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 130V, em 50 mL de água destilada e desionizada. Após a homogeneização, diluir a 100 mL com água destilada e desionizada.

5 COLETA DE AMOSTRAS

5.1 As amostras para a determinação de surfactantes aniônicos são coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

6 EXECUÇÃO DO ENSAIO

6.1 Princípio do método

O LAS e outros surfactantes aniônicos, tais como os alquil sulfatos e os alquil polietoxil sulfatos, reagem com azul de metileno, formando um complexo azul, extraído em clorofórmio, e o extrato é lavado com solução ácida para hidrolizar complexos menos estáveis de substâncias interferentes ao extrair os fragmentos em água. A intensidade de cor do extrato de clorofórmio, proporcional à concentração de surfactantes aniônicos, é medida pelo espectrofotômetro a 652 nm. A concentração é expressa em mg/L de substâncias ativas frente ao azul de metileno.

6.2 Interferentes

6.2.1 Compostos orgânicos quimicamente semelhantes, tais como fosfatos, sulfatos e carboxilatos orgânicos e fenóis, complexam o azul de metileno, interferindo, portanto positivamente. Os seus complexos que se formam são hidrolisados e separados por solução de fosfato ácido.

6.2.2 Aminas competem com o azul de metileno, interferindo, portanto, negativamente.

6.2.3 Cianatos, cloretos, nitratos e tiocianatos formam pares iônicos com azul de metileno, interferindo, portanto, positivamente. Cloretos com azul de metileno interferem em concentrações a partir de 1000 mL.

6.2.4 Sulfitos descoloram o azul de metileno, interferindo negativamente, e são eliminados com adição de peróxido de hidrogênio.

6.3 Procedimento

6.3.1 Processamento de amostra

6.3.1.1 Num funil de separação, colocar um volume de amostra adequado à concentração esperada de surfactantes aniônicos, conforme Tabela 1.

TABELA 1 - Escolha do volume adequado

Concentração esperada mg/L (MBAS)	Volume adequado de amostra
0,025 - 0,08	400
0,08 - 0,4	250
0,4 - 2,0	100

Nota: Em caso de volumes inferiores a 100 mL, diluir a amostra a 100 mL com água destilada e, em seguida, colocar a solução no funil.

6.3.1.2 Adicionar, gota a gota, a solução de hidróxido de sódio 1N (4.2.4) ao funil, até tornar a solução alcalina à fenolftaleína produzindo uma coloração rósea.

6.3.1.3 Eliminar a coloração rósea adicionando, gota a gota, solução de ácido sulfúrico 1N (4.2.3).

6.3.1.4 Adicionar 10 mL de clorofórmio (4.2.2) e 25 mL de reagente azul de metileno (4.2.5). Agitar o funil vigorosamente por 30 segundos, tendo o cuidado de abrir a torneira do funil algumas vezes durante a agitação.

Nota: Agitação excessiva pode ocasionar problemas com as emulsões formadas, e algumas amostras podem necessitar de tempo maior para que as fases se separem.

6.3.1.5 Para quebrar emulsões persistentes, adicionar um pequeno volume de álcool isopropílico (4.2.1), nunca ultrapassando 10 mL. Adicionar o mesmo volume de álcool isopropílico em todos os padrões.

6.3.1.6 Se houver descoloração de azul de metileno por sulfitos adicionar gotas de solução de peróxido de hidrogênio (4.2.9).

6.3.1.7 Uma vez separadas as fases, agitar lentamente a amostra mais uma vez, aguardar a separação novamente.

6.3.1.8 Transferir a porção de clorofórmio para um segundo funil de separação.

6.3.1.9 Repetir a extração mais duas vezes, empregando 10 mL de clorofórmio cada vez e combinando todos os extratos no mesmo funil.

Nota: Se a coloração azul da fase aquosa enfraquecer-se e desaparecer, repetir o procedimento com menor volume de amostra.

6.3.1.10 Adicionar aos extratos combinados 50 mL de solução lavadora de fosfato (4.2.7) e agitar o funil vigorosamente por 30 segundos. Deixar separar as fases, agitar lentamente o funil mais uma vez e transferir a porção de clorofórmio para um balão volumétrico de 100 mL, passando o clorofórmio por 1 μ de vidro pré-lavada com clorofórmio.

6.3.1.11 Extrair a solução lavadora de fosfato duas vezes com 10 mL de clorofórmio cada vez, juntando estes extratos ao balão volumétrico de 100 mL.

6.3.1.12 Completar o volume do balão volumétrico até a marca com clorofórmio e homogeneizar.

6.3.1.13 Fazer a leitura dos padrões e amostras em % de transmitância ou absorbância, utilizado como comprimento de onda 652 nm, após ajustar % de transmitância ou zero de absorbância com o branco.

6.3.1.14 Construir uma curva de calibração % T x mg/L LAS, utilizando papel monolog e, a partir dessa curva, elaborar uma tabela de % T x mg/L LAS.

Nota: Opcionalmente, pode-se fazer a regressão linear dos pares absorvância/concentração e, com a equação obtida, elaborar uma tabela.

6.3.2 Construção de curva-padrão

6.3.2.1 Preparar soluções-padrão de várias concentrações de LAS, fazendo diluições da solução-padrão (4.2.6) em balão volumétrico, conforme a Tabela 2.

TABELA 2 - Preparo de soluções-padrão

Concentração de LAS mg/L	Volume de solução 4.2.6 a elevar para 1000 ml com água destilada e desionizada
0,0	0
0,1	10
0,3	30
0,5	50
0,7	70
0,9	90
1,1	110
1,3	130
1,5	150
2,0	200

6.3.2.2 Preparar uma série de 10 funis de separação contendo 100 mL de uma das soluções-padrão.

6.3.2.3 Proceder com cada uma das soluções-padrão conforme itens de 6.3.1.2 a 6.3.1.14.

Nota: A curva de calibração vale para um determinado aparelho; deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes ou feita alguma alteração do aparelho.

7 RESULTADOS

7.1 Expressão do resultado

7.1.1
$$\text{mg/L MBAS} = \frac{\text{mg LAS} \times 100}{\text{volume da amostra}}$$

onde:

mg LAS = valor correspondente a % de transmitância obtida (obtida da curva ou tabela).

7.1.2 O resultado é expresso em termos de substâncias ativas frente ao azul de metileno, ou seja, em termos de LAS aparente.

7.2 Precisão e exatidão

Conforme o "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, uma amostra sintética contendo 270 µg LAS/L em água destilada foi analisada em 110 laboratórios com um desvio padrão relativo de 14,8 e um erro relativo de 10,6%.