



NORMA TÉCNICA

L5.142

Nov/1991
11 PÁGINAS

Determinação de óleos e graxas em águas: método da
extração por solvente

RENOVAGADA

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](http://www.cetesb.sp.gov.br)

CETESB	ÁGUA – DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS MÉTODO DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE Método de ensaio	L5.142 NOV/91
--------	--	------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Documento complementar.....	1
3 Definição.....	1
4 Aparelhagem.....	1
5 Execução do ensaio.....	3
6 Resultados.....	8
Anexo - Referências bibliográficas.....	11

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de óleos e graxas em amostras de águas naturais e de abastecimento, águas residuárias domésticas e industriais.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de óleos e graxas em concentrações variando de 5 a 1 000 mg/L.

2 DOCUMENTO COMPLEMENTAR

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

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

3 DEFINIÇÃO

Para os efeitos desta Norma é adotada a seguinte definição:

3.1 Óleos e graxas

São todas as substâncias que o solvente empregado consegue extrair de uma amostra acidificada, que não se volatilizam durante a evaporação do solvente.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

4.1.1 Balança analítica, precisão $\pm 0,0001$ g.

4.1.2 Estufa, 103°C.

4.1.3 Banho-maria.

4.1.4 Dessecador completo.

4.1.5 Funil de separação, vidro borossilicato, 2 000 mL tampa e torneira de teflon.

4.1.6 Proveta de vidro graduada de 100 e 1 000 mL.

4.1.7 Funil raiado, diâmetro interno 50 mm.

4.1.8 Funil de Buchner, diâmetro 11 cm.

4.1.9 Vidro de relógio, diâmetro 12 cm.

4.1.10 Conjunto para extração, composto de:

- a) extrator Soxhlet, vidro borossilicato, tamanho médio, capacidade até o topo do sifão 85 mL, com juntas esmerilhadas 34/45 superior e 24/40 inferior;
- b) condensador Allihn, vidro borossilicato, com junta esmerilhada 34/45;
- c) balão de ebulição, vidro borossilicato, fundo chato 125 mL, junta esmerilhada 24/40.

4.1.11 Almofariz.

4.1.12 Vidro de relógio, diâmetro 12 cm.

4.1.13 Cápsula de porcelana, 100 ou 200 mL.

4.1.14 Conjunto para extração, composto de:

- a) extrator Soxhlet, vidro borossilicato, tamanho grande, capacidade até o topo do sifão 200 mL, com juntas esmerilhadas 45/50 superior e 24/40 inferior;
- b) condensador Allihn, vidro borossilicato, com junta esmerilhada 45/50;
- c) balão de ebulição, vidro borossilicato, fundo chato, 125 mL, junta esmerilhada 24/40.

4.2 Reagentes

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

4.2.1 Triclorotrifluoretano, $\text{Cl}_3\text{F}_3\text{C}_2$, p.e. 47°C , de preferência redestilado, para se obter resíduo mínimo após evaporação.

Nota: Pode-se empregar éter de petróleo, p.e. $35-60^\circ\text{C}$, ou n-hexano, C_6H_{14} , p.e. 69°C , de preferência redestilado, para se obter resíduo após evaporação da ordem de 0,1 mg/L, esperando-se obter resultados diversos para cada solvente.

4.2.2 Sulfato de sódio anidro, Na_2SO_4 .

4.2.3 Sulfato de magnésio monohidratado, $MgSO_4 \cdot H_2O$, ou $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, seco em estufa por uma noite a $103^\circ C$, em camada fina.

4.2.4 Ácido clorídrico, HCl, conc.

4.2.5 Solução de ácido clorídrico 1:1

Adicionar lentamente 500 mL de HCl conc., a 500 mL de água destilada e desionizada.

4.2.6 Suspensão auxiliar de filtração

Preparar uma suspensão com 10 g de CELITE em 1 000 mL de água destilada e desionizada e acrescentar 5 g de CAOLIM, do tipo para cromotografia em camada delgada.

4.2.7 Papel de filtro, nº 40, diâmetro 5,5 cm ou equivalente.

4.2.8 Papel de filtro, nº 40, diâmetro 11 cm ou equivalente.

4.2.9 Disco de musseline, diâmetro 11 cm ou equivalente.

4.2.10 Algodão hidrófilo, previamente extraído com solvente.

4.2.11 Cartucho de extração, 25 x 80 mm previamente extraído com solvente.

4.2.12 Cartucho de extração, previamente extraído com solvente 33 x 80 mm.

4.2.13 Algodão de vidro, previamente extraído com solvente.

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípios gerais

Na determinação do óleos e graxas não se mede uma quantidade absoluta de uma substância específica, mas determina-se quantitativamente as substâncias solúveis no solvente empregado. Quer dizer que são considerados graxas os ácidos graxos, as gorduras animais, os sabões, as graxas, as ceras, os óleos vegetais e qualquer outro tipo de substância que o solvente consegue extrair de uma amostra acidificada, que não se volatilizam durante a evaporação. Isto equivale a dizer que os óleos e graxas são definidos pelo número e pelo solvente empregados. A observação rigorosa dos detalhes de procedimento é fundamental para se obter resultados repetitivos.

5.2 Princípio do método

Os óleos e graxas dissolvidos ou emulsificados são extraídos da

amostra acidificada, com um solvente orgânico. A quantidade de matéria restante no balão, após a evaporação do solvente, é considerada óleos e graxas.

5.2.1 Existem variações do método, adaptando-o aos diversos tipos de amostra, a saber:

Método A: da partição - gravimétrico - aplica-se a águas naturais (de abastecimento, de rios, de represas), em que a quantidade de poluentes é aparentemente pequena.

Método B: da extração em Soxhlet - aplica-se a águas poluídas, residuárias, efluentes industriais e esgotos, quando a quantidade de poluentes é maior.

Método C: da extração em Soxhlet, modificada - aplica-se a lodos e outras amostras sólidas ou semi-sólidas.

5.3 Interferentes

5.3.1 Os óleos e graxas saponificados tendem a permanecer na forma de emulsão, que se quebra acidificando a amostra até pH = 1.

5.3.2 Alguns materiais, tais como gorduras insaturadas ou ácidos graxos, se oxidam facilmente, o que entretanto se minimiza controlando, durante a evaporação, a temperatura e o deslocamento de vapor.

5.3.3 Os solventes variam muito na sua capacidade de dissolver não só óleos e graxas, mas substâncias também, tais como enxofre e colorantes.

5.3.4 Frações de baixo ponto de ebulição, tais como óleos lubrificantes, querosene e gasolina, se perdem, total ou parcialmente, por evaporação na temperatura necessária para remover os últimos traços de solventes.

5.3.5 Certos tipos de despejos industriais podem necessitar modificações do método para melhorar a recuperação de alguns constituintes. Qualquer modificação no método analítico deve ser citada em conjunto com o resultado final.

5.3.6 O método, tal como está apresentado, não se aplica para a determinação de óleos e graxas em amostras que apresentem uma nítida camada de óleos separada. Neste caso, determina-se a quantidade de óleo, expressa em volume/volume, e a concentração de óleos e graxas na porção aquosa, expressa em mg/L.

5.3.7 Interferentes

Compostos sulfurosos como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de enxofre (SO_2), podem ser removidos adicionando-se ácido fosfórico (H_3PO_4) até $pH = 4$ seguido de aeração por agitação. Esse processo deve ser utilizado antes da preservação da amostra.

5.4 Coleta de amostra

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

5.5 Método A

5.5.1 Procedimento

5.5.1.1 Para evitar perdas, todo o volume de amostra coletado deve ser utilizado; marcar o frasco de coleta com um traço no nível do líquido, para posterior verificação do volume original da amostra.

5.5.1.2 Verificar o pH da amostra. Se necessário, ajustá-lo para $pH < 2$ dentro do próprio frasco de coleta. Eventualmente poderá ser necessário um ajuste para $pH = 1$ (5.3.1).

5.5.1.3 Transferir todo o volume de amostra para o funil de separação.

5.5.1.4 Lavar o frasco de coleta com 15 mL de solvente (4.2.1) e acrescentar esta porção ao funil.

5.5.1.5 Adicionar mais 25 mL de solvente (4.2.1) ao funil e agitar por 2 minutos.

5.5.1.6 Esperar que as duas camadas se separem e recolher a porção de amostra numa proveta.

5.5.1.7 Filtrar a porção que contém o solvente em papel de filtro (4.2.7) adaptado em funil raiado, recolhendo o filtrado em balão tarado (precisão $\pm 0,0001$ g).

Nota: Pode-se colocar alguns gramas de sulfato de sódio anidro (4.2.2) no papel de filtro, para auxiliar a quebra de emulsões e remover água.

5.5.1.8 Voltar a porção de amostra para o funil de separação, lavando a proveta com 15 mL de solvente (4.2.1) e acrescentando essa porção ao funil.

5.5.1.9 Repetir os itens 5.5.1.5 a 5.5.1.7.

5.5.1.10 Se necessário, repetir 5.5.1.8 e 5.5.1.9.

5.5.1.11 Lavar o funil de separação com 20 mL de solvente (4.2.1)

e filtrar esta porção, recolhendo-a no balão tarado.

5.5.1.12 Lavar o papel de filtro duas vezes com porções de 5 mL de solvente (4.2.1), recolhendo estas porções na balão tarado também.

Taragem do balão de ebulição:

Nota: Lavar o balão com mistura sulfocrômica, enxaguar com água e água destilada, secar a 103°C por 2 horas, esfriar em dessecador e deixar em dessecador até o momento do uso. Pesá-lo no momento de ser usado (precisão $\pm 0,0001$ g).

5.5.1.13 Destilar e recolher o solvente, para posterior recuperação, até que restem cerca de 10 mL apenas, em banho-maria a 70°C.

5.5.1.14 Desconectar o condensador, deixando evaporar completamente estes 10 mL.

5.5.1.15 Inclinar um pouco o balão para facilitar a remoção dos vapores de solvente e passar uma corrente de ar seco por 1 minuto.

5.5.1.16 Esfriar o balão em dessecador por 30 minutos exatamente e pesar (precisão $\pm 0,0001$ g).

5.5.1.17 Efetuar uma prova em branco, evaporando uma porção de solvente (100 mL) em balão tarado.

5.6 Método B

5.6.1 Procedimento

5.6.1.1 Para evitar perdas, todo o volume de amostra coletado deve ser utilizado: marcar o frasco de coleta com um traço do nível do líquido, para posterior verificação do volume da amostra.

5.6.1.2 Verificar o pH da amostra. Se necessário, ajustá-lo para pH < 2 dentro do próprio frasco de coleta. Eventualmente poderá ser necessário um ajuste para pH = 1 (5.3.1).

Nota: Certos derivados de óleos presentes em despejos industriais, solubilizados ou emulsificados, são melhor recuperados quando a amostra é saturada com cloreto de sódio (300 g/L) imediatamente após a acidificação até pH = 1.

5.6.1.3 Num funil de Buchner colocar um disco de musseline (4.2.9) e um disco de papel de filtro (4.2.8). Molhar o disco e o papel com água destilada e desionizada e adaptá-los bem ao funil.

5.6.1.4 Aplicando vácuo primeiro, passar por este filtro 100 mL de suspensão auxiliar a filtração (4.2.6), distribuindo-a em uma camada uniforme.

5.6.1.5 Lavar a camada com água destilada e desionizada e aplicar vácuo até que o filtrado desta lavagem se apresente límpido e, então, deixar o vácuo ligado até esgotar toda a água.

5.6.1.6 Filtrar toda a amostra por esse filtro, aplicando vácuo até esgotar toda a água.

5.6.1.7 Com auxílio de uma pinça, transferir o papel de filtro para um vidro de relógio. Acrescentar o material aderente às bordas da musseline; enxugar os lados e o fundo do frasco de coleta, a bagueta e o buchner com pequenos pedaços de papel de filtro molhados em solvente. Acrescentar esses pedaços de papel ao vidro de relógio.

5.6.1.8 Enrolar todos esses papéis e colocá-los no cartucho de extração (4.2.11). Enxugar o vidro com mais um pequeno pedaço de papel molhado e colocá-lo também no cartucho.

5.6.1.9 Cobrir o material do cartucho com um pouco de algodão hidrófilo (4.2.10) e secar o conjunto a 103°C por 30 minutos exatamente.

5.6.1.10 Colocar o cartucho no extrator Soxhlet e fazer a extração a 20 ciclos por hora durante 4 horas (ou durante um tempo suficiente para se obter um total de 80 ciclos), colocando cerca de 100 mL de solvente (4.2.1) no balão tarado.

5.6.1.11 Destilar e recolher o solvente, para posterior recuperação, até que restem cerca de 10 mL, em banho-maria a 70°C.

5.6.1.12 Desconectar o condensador, deixando evaporar completamente estes 10 mL.

5.6.1.13 Inclinar um pouco o balão para facilitar a remoção dos vapores de solvente e passar corrente de ar seco por 1 minuto.

5.6.1.14 Esfriar o balão em dessecador por 30 minutos exatamente e pesar com precisão $\pm 0,0001$ g.

5.6.1.15 Efetuar uma prova em branco, evaporando um volume de solvente (100 mL) em balão tarado.

5.6.1.16 Às vezes é necessário submeter o filtrado do Método B à extração pelo Método A e somar os resultados.

5.7 Método C

5.7.1 Procedimento

5.7.1.1 Num béquer de 150 mL pesar aproximadamente 20 g de lodo (precisão $\pm 0,5$ g).

5.7.2.2 Adicionar HCl concentrado (4.2.4) até pH = 1 (geralmente 0,3 mL, o que se mede com papel indicador de pH).

5.7.2.3 Adicionar 25 g de sulfato de magnésio monohidratado (4.2.3), misturar bem com uma bagueta e espalhar pelas paredes do béquer.

5.7.2.4 Deixar em repouso 15-30 minutos, remover o material solidificado e triturar em almofariz.

5.7.2.5 Transferir o pó para o cartucho de extração (4.2.12). Recolher o material ainda retido no béquer e no almofariz com papel de filtro molhado em solvente e colocá-lo também no cartucho.

5.7.2.6 Cobrir o material do cartucho com algodão e extrair em Soxhlet com 200 mL de solvente (4.2.1) em balão tarado a 20 ciclos/hora por 4 horas (ou por um tempo suficiente para se obter um total de 80 ciclos).

5.7.2.7 Se o extrato se apresentar turvo, filtrá-lo por lã de vidro para outro balão tarado (precisão $\pm 0,0001$ g).

5.7.2.8 Lavar o frasco e o algodão com solvente.

5.7.2.9 Destilar e recolher o solvente até que restem apenas cerca de 10 mL, em banho-maria a 70°C.

5.7.2.10 Desconectar o condensador e deixar evaporar completamente estes 10 mL.

5.7.2.11 Inclinar um pouco o balão para facilitar a remoção dos vapores de solvente e passar uma corrente de ar seco.

5.7.2.12 Esfriar em dessecador por 30 minutos exatamente e pesar (precisão $\pm 0,0001$ g).

5.7.2.13 Em separado, determinar a % de sólidos secos da amostra.

5.7.2.14 Efetuar uma prova em branco, evaporando um volume de solvente (100 mL), em balão tarado (precisão $\pm 0,0001$ g).

6 RESULTADOS

6.1 Expressões dos resultados

6.1.1 Método A

$$\text{mg/L óleos e graxas} = \frac{(M_2 - M_1) 1000}{\text{mL amostra extraída}} - M_3$$

onde:

M_2 = peso do balão com resíduo de óleos e graxas, mg

M_1 = peso do balão vazio, mg

M_3 = valor da prova em branco, mg/L

6.1.2 Método B

$$\text{mg/L óleos e graxas} = \frac{(M_2 - M_1) \cdot 1000}{\text{mL amostra filtrada}} - M_3$$

onde:

M_2 = peso do balão com resíduo de óleos e graxas, mg

M_1 = peso do balão vazio, mg

M_3 = valor da prova em branco, mg/L

6.1.3 Método C

$$\% \text{ óleos e graxas em base seca} = \frac{(M_2 - M_1) \times 100}{M_3 \times M_4}$$

onde:

M_2 = peso do balão com resíduo de óleos e graxas, g

M_1 = peso do balão vazio, g

M_3 = quantidade de lodo, g

M_4 = teor de sólidos = $\frac{\% \text{ sólidos secos}}{100}$

6.2 Precisão e exatidão

Conforme o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, os métodos B, C e D foram testados por um único laboratório em uma amostra de esgoto doméstico. Por este método de óleos e graxas a concentração era 12,6 mg/L. Quando porções de 1 litro de amostra de esgoto doméstico foram dosadas com 14,0 mg de uma mistura de óleos, com recuperação de 93% e desvio-padrão de 0,9 mg.

6.2.1 Conforme o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, o método A a concentração era 17,5 mg/L. Quando porções de 1 litro de amostra de esgoto doméstico foram dosadas com 14,0 mg de uma mistura de óleos com uma recuperação de 99% e desvio-padrão de 1,4 mg.

REVOGADA

ANEXO A - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 17 ed., New York, APHA, AWWA, WPCF, 1990.
- A-2 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of methods for chemical analysis of water and wastes. Washington, EPA. Office of Technology Transfer, 1974 (EPA-625/6-74-003).
- A-3 SAWYER, C N. & McCARTY, P.L. - Chemistry for sanitary engineers. 2 ed., New York, McGraw-Hill Book Co, c 1967. (Series in Sanitary Science and Water Resources Engineering).