



CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

722 21

DAMAR / GQAR

SUPERINTENDÊNCIA DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIRETORIA DE ENGENHARIA

ABRIL / 1985

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

BIBLIOTECA

AV. PROF. FREDERICO HERRMANN, 100 - CEP. 05459 - PINHEIROS

SÃO PAULO - BRASIL

ANÁLISE DE ACROLEÍNA NA ATMOSFERA

MÉTODO DO 4-HEXIL-RESORCINOL

CLASS.	8207
AUTOR	Jo 14a
T.C.MBO	76.997

TÍTULO: ANÁLISE DE ACROLEÍNA NA ATMOSFERA - MÉTODO DO 4-HEXIL-RESORCINOL

RELATÓRIO ORIGINAL ENCONTRA-SE NA: DIVISÃO DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR

RESUMO

Dentre as diversas atividades programadas a serem executadas em 1985 no projeto "Avaliação de Qualidade do Ar na Região Metropolitana da Grande São Paulo", encontra-se a avaliação de acroleína na atmosfera de São Paulo.

Dado que não se possuía metodologia já implantada para o desenvolvimento desta atividade, o projeto "Desenvolvimento de Metodologia de Avaliação de Qualidade do Ar" previu tal implantação que é objeto deste relatório.

O método aqui descrito baseia-se na coleta de acroleína em solução de ácido tricloroacético/álcool contendo 4-hexil-resorcinol e cloreto de mercúrio e posterior determinação do material coletado via espectrofotométrica com desenvolvimento de cor pelo aquecimento da solução de coleta.

Este método mostra-se adequado às condições de amostragem por períodos de 2 horas, com o limite de detecção de 0,001 ppm o que é compatível aos valores encontrados na literatura para áreas urbanas.

Sua adequabilidade aos níveis encontrados na área urbana de São Paulo, será testada no projeto "Avaliação de Qualidade do Ar na Região Metropolitana da Grande São Paulo".

## ANÁLISE DE ACROLEÍNA NA ATMOSFERA

### MÉTODO DO 4-HEXIL-RESORCINOL

#### 1. PRINCÍPIO DO MÉTODO

Acroleína reage com 4-hexil-resorcinol em meio de álcool/ácido tricloroacético, na presença de  $\text{HgCl}_2$ , para formar uma substância azul, com máximo de absorção em 605 nm. A coleta da amostra é feita passando-se o ar através de um borbulhador que já contém todos os reagentes necessários para o desenvolvimento da cor.

#### 2. FAIXA DE CONCENTRAÇÃO E SENSIBILIDADE

Pode-se medir de 0,1 a 30  $\mu\text{g}$  de acroleína em 10 ml de solução de amostragem. Uma concentração de 0,001 ppm pode ser determinada em uma amostra de 60 litros de ar baseada numa diferença de 0,025 de absorbância em relação ao branco.

### 3. INTERFERÊNCIAS

3.1. Não há interferência de dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, ozona e outros poluentes orgânicos nas quantidades usualmente presentes na atmosfera. Uma leve interferência ocorre devido aos dienos: 1,5% devido a 1,3-butadieno e 2% devido 1,3-pentadieno.

A cor vermelha produzida por outros aldeídos e materiais desconhecidos não interferem nas medidas espectrofotométricas.

Aldeídos insaturados e cetonas em concentrações de 100 a 200 vezes maiores que acroleína não interferem.

Glioxal, 2,3-butanodiona e mono-olefinas não interferem.

Hidrocarbonetos aromáticos e fenóis em grande excesso sobre acroleína podem causar alguma interferência.

### 4. PRECISÃO E EXATIDÃO

4.1. Não há informações suficientes para determinar a precisão e exatidão do método.

## 5. APARELHAGEM

### 5.1. AMOSTRAGEM (FIGURA I)

5.1.1. Borbulhadores com haste de ponta porosa.

5.1.2. Bomba de vácuo capaz de manter uma pressão diferencial maior que 0,7 atm à vazão desejada.

5.1.3. Orifício crítico - pode ser uma agulha hipodérmica devidamente calibrada que mantenha uma vazão aproximada de 1 lpm. A agulha deve ser protegida por um filtro membrana colocado entre o filtro de gasolina e a agulha.

Periodicamente o orifício deve ser calibrado.

### 5.2. ANÁLISE

5.2.1. Banho de água - banho capaz de manter uma temperatura entre 58 e 60°C.

5.2.2. Espectrofotômetro - capaz de medir absorbância da solução a 605 nm.

5.2.3. Cella com caminho ótico de 5 cm

## 6. REAGENTES

Todos os reagentes devem ser grau P.A.

6.1. Etanol 96% .

6.2. Solução saturada de ácido tricloroacético

Dissolver 100 gramas do ácido em 10 ml de água, aquecendo em banho-maria. A solução obtida deve ter um volume de aproximadamente 70 ml.

O ácido tricloroacético possui em geral impurezas que afetam a intensidade de coloração do produto. Então a cada novo lote de solução deve ser preparada uma nova curva padrão. É conveniente preparar uma grande quantidade da solução de ácido tricloroacético para que a resposta seja uniforme.

Tanto o ácido tricloroacético sólido como sua solução são extremamente corrosivos à pele, portanto seu manuseio deve ser cuidadoso. Evitar respirar os fumos formados durante o preparo da solução.

6.3. Solução de cloreto de mercúrio 3%. Dissolver 3 g de  $\text{HgCl}_2$  em 100 ml de etanol. O cloreto de mercúrio é extremamente tóxico e contato direto deve ser evitado.

6.4. Solução de 4-hexil-resorcinol. Dissolver 5 gramas de 4-hexil-resorcinol (ponto de fusão entre 68 e 70°C) em 5,5 ml de etanol. O volume final da solução será de aproximadamente 10 ml.

6.5. Solução de amostragem. Misturar em ordem os reagentes nas seguintes proporções: 5 ml de etanol (6.1); 0,1 ml de 4-hexil-resorcinol (6.4); 0,2 ml de cloreto de mercúrio (6.3); e 5 ml de solução saturada de ácido tri-cloroacético (6.2).

A solução de amostragem pode ser guardada por uma semana no refrigerador ou um dia à temperatura ambiente.

Preparar a quantidade necessária usando um múltiplo de destas quantidades. Proteger da luz solar direta.

6.6. Acroleína purificada. Destilar aproximadamente 1 ml de acroleína partindo de 10ml utilizando aparelhagem conforme descrito na literatura ( 5 ), recolhendo-se a amostra em banho de gelo. O ponto de ebulição da acroleína a 760 mm Hg é 52,5°C. A temperatura do banho de água deve ser aproximadamente 70°C.

A acroleína polimeriza facilmente e deve ser mantida em refrigerador (temperatura 6°C), para evitar a polimerização.

Rejeitar os primeiros 2 ml de destilado (cabeça da destilação). O destilado deve ser incolor.

A acroleína é extremamente irritante aos olhos, portanto a destilação deve ser feita em capela.

- 6.7. Solução estoque de acroleína ( 1mg/ml). Pesar exatamente cerca de 0,1 g de acroleína purificada, recentemente destilada em um balão volumétrico de 100 ml contendo um pouco de etanol. Agitar e completar o volume com etanol. Anotar o valor de pesagem. Esta solução é estável por um mês se propriamente refrigerada.
- 6.8. Solução intermediária de trabalho de acroleína (10µg / ml). Diluir 1 ml da solução estoque para 100 ml com etanol. Esta solução é estável por um mês se propriamente refrigerada.
- 6.9. Solução final de trabalho de acroleína (1 µg/ml). Diluir 5 ml da solução intermediária de trabalho de acroleína (10 µg/ml) para 50 ml com etanol. Fazer diariamente.

## 7. PROCEDIMENTO

### 7.1. AMOSTRAGEM

A amostragem deve ser feita passando ar a uma vazão de 1 lpm por 60 minutos ou 2 lpm por 30 minutos, em 1 borbulhador contendo 10 ml da solução de amostragem. Um volume máximo de 60 litros pode ser passado através da solução de amostragem que haja decomposição desta.

Usando borbulhadores com ponta porosa a eficiência de coleta de acroleína está entre 70 e 80%.

## 7.2. ANÁLISE

- 7.2.1. Completar o volume da amostra para 10 ml com etanol.
- 7.2.2. Vedar o borbulhador com Parafilme e agitar.
- 7.2.3. Transferir os borbulhadores vedados para um banho de água a 60°C por 15 minutos para o desenvolvimento de cor.
- 7.2.4. Esfriar os borbulhadores em água corrente imediatamente após terem sido retirados do banho.
- 7.2.5. Ler a absorbância a 605 nm após 15 minutos, usando cela de 5 cm.
- 7.2.6. Deve ser feito um branco contendo 10 ml de solução de amostragem.

A solução de amostragem reagindo com acroleína, desenvolve cor, cujo máximo é alcançado em duas horas à temperatura ambiente. É conveniente que a análise seja feita tão logo seja terminada a amostragem. Após três horas do início de amostragem começa a haver perda de coloração da amostra.

Obs.: Limpeza do material - Não há necessidade de lavagem especial, entretanto como há interferência de dienos, as técnicas de lava-

gem devem garantir a ausência de material orgânico.

## 8. CALIBRAÇÃO

### 8.1. Preparo de curva padrão.

8.1.1. Pipetar 5 - 4,5 - 4,0 - 3,0 - 2,0 ml de etanol em balões de 10 ml.

8.1.2. Pipetar respectivamente 0 - 0,5 - 1,0 - 2,0 - 3,0 ml de solução final de trabalho de acroleína (6,9). Cada balão deve conter então 5 ml de solução.

8.1.3. Agitar. Adicionar em cada balão, os reagentes na seguinte ordem: 0,1 ml 4-hexil-resorcinol; 0,2 ml de solução 3% de  $\text{Hg Cl}_2$  e 5 ml de solução de ácido tricloroacético.

8.1.4. Misturar e desenvolver cor como descrito de 7.2.3 a 7.2.6.

8.1.5. Traçar a curva absorvância X  $\mu\text{g/ml}$  de acroleína calculando a melhor reta através da regressão linear.

## 9. CÁLCULOS

## 9.1. CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES DAS SOLUÇÕES DE ACROLEÍNA (UG/ML)

 9.1.1. Concentração de solução estoque

$$Ces \text{ (mg/ml)} = \frac{\text{massa de acroleína purificada (mg)}}{100}$$

Ces = concentração de solução estoque (6.7)

 9.1.2. Concentração da solução intermediária de trabalho

$$Ctri \text{ ( } \mu\text{g/ml)} = Ces \text{ (mg/ml)} \times 10$$

Ces = concentração da solução estoque (6.7)

Ctri = concentração da solução intermediária de trabalho (6.8).

 9.1.3. Concentração da solução final de trabalho

$$Ctrf \text{ ( } \mu\text{g/ml)} = \frac{Ctri \text{ (} \mu\text{g/ml)}}{10}$$

Ctri = concentração da solução intermediária de trabalho

Ctrf = concentração da solução final de trabalho (6.9).

9.1.4. Para calcular as concentrações obtidas em cada ponto de curva de calibração (8.1), utilizar a seguinte expressão:

$$Cpc = \frac{V \times Ctrf}{10,3}$$

Cpc - concentração no ponto de curva (  $\mu\text{g/ml}$  )

V - mililitros da solução final de trabalho

Ctrf - concentração da solução final de trabalho (  $\mu\text{g/ml}$  )

10,3 - volume final da solução

### 9.2. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO ATMOSFÉRICA DE ACROLEÍNA ( $\mu\text{g/ml}$ )

$$C \text{ ( } \mu\text{g/m}^3 \text{ )} = \frac{(A - A_0) - b}{a} \times \frac{13333,3}{Q \times T}$$

onde:

A = absorvância da amostra

A<sub>0</sub> = absorvância do branco

b = coeficiente linear obtido na regressão

a = coeficiente angular obtido na regressão

Q = vazão de amostragem (lpm)

t = tempo de amostragem (minutos)

Obs.: O fator 13333,3 é obtido de  $\frac{10 \times 1000}{0,75}$

onde:

10 = volume de solução de amostragem

1000 = fator de conversão de litros para m<sup>3</sup>

0,75 = eficiência de coleta

## EQUIPE DE TRABALHO:

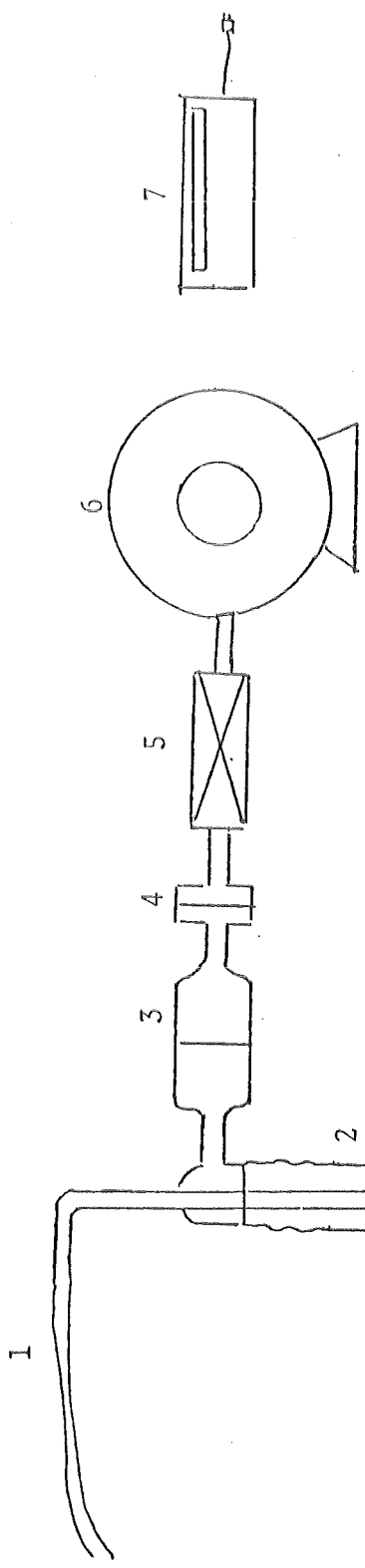
Carlos Roberto Sachi

Claudio Darwin Alonso

Maria Helena R. de Barros Martins

Relatório elaborado por: Maria Helena R. de Barros Martins  
e Claudio Darwin Alonso

SISTEMA DE AMOSTRAGEM



- 1. MANGUEIRAS TIPO TYGON
- 2. BORBULHADOR COM HASTE DE PONTA POROSA
- 3. FILTRO DE GASOLINA
- 4. PORTA FILTRO COM FILTRO MEMBRANA
- 5. ORIFÍCIO CRÍTICO
- 6. BOMBA DE VÁCUO
- 7. HORÂMETRO

FIGURA I

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. NIOSH - Manual of Analytical Methods Second Edition, Vol. 1 - pág. 118. U.S. Department of Health, Education and Welfare.
02. Methods of Air Sampling and Analysis. Second Edition Morris Katz, 297 - 300.
03. ALTSHULLER, A.P., MCPHERSON S.P.. "Spectrophotometric Analysis of Aldehydes in the Los Angeles Atmosphere" J. Air Pollution Control Assoc. 13, (3), 109, (1963).
04. COHEN, I.R., ALTSHULLER, A.P.. "A New Spectrophotometric Method for the Determination of Acrolein in Combustion Gases and in the Atmosphere" . Anal. Chem. 33, (6), 727, (1961).
05. VOGEL, A.I.-"Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa" 3<sup>a</sup> Ed. (1980) pág. 103.

Data Aquis.:
Indic.: DAMAR
Livraria: 15 pag.
Preço: Cr\$
Data Tomba: 30-9-81

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE  
SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA

Se este livro não for devolvido dentro do prazo regulamentar, o leitor ficará sujeito às penalidades do regulamento da biblioteca.

O prazo poderá ser prorrogado se não houver pedido para este livro.