

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

BIBLIOTECA

AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 CEP 05489 - PINHEIROS

SÃO PAULO - BRASIL

MÉTODOS DE AMOSTRAGEM EM CHAMINÉ

ARQUIVO TECNICO

DAMC/GQAR

Superintendência de Tecnologia do Ar  
Diretoria de Saneamento do Ar e de  
Controle das Fontes de Poluição.

8302  
C338m(RCET)  
022951



14088



022951

Outubro/78

8302  
C338m (RCET)  
022951

|        |        |
|--------|--------|
| CLAS.  |        |
| AUTOP. |        |
| TOTAL  | 22.951 |

- CONTEÚDO -

- Método 1 - Determinação dos Pontos para tomada da amostra e de velocidades em fontes estacionárias.
- Método 2 - Determinação de Velocidade do fluxo e de Vazão (Tubo de Petot tipo S).
- Método 3 - Determinação da Composição do efluente e do peso molecular (base seca).
- Método 4 - Determinação de umidade dos gases.
- Método 5 - Determinação de emissão de material particulado de fontes estacionárias.
- Método 6 - Determinação de dióxido de enxofre em emissões de fontes estacionárias.
- Método 7 - Determinação de óxidos de Nitrogênio em fontes estacionárias.
- Método 8 - Determinação de névoas de ácido sulfúrico e dióxido de enxofre em fontes estacionárias.
- Método 9 - Determinação de gás sulfídrico em fontes estacionárias.
- Método 10 - Determinação de amônia livre em fontes estacionárias.
- Método 11 - Determinação de cloro livre e de ácido clorídrico em fontes estacionárias.
- Método 12 - Determinação de fluoretos em fontes estacionárias.

- CONTEÚDO -

- Método 1 - Determinação dos Pontos para tomada da amostra e de velocidade em fontes estacionárias.
- Método 2 - Determinação de Velocidade do fluxo e de Vazão (Tubo de Petot tipo S).
- Método 3 - Determinação da Composição do efluente e do peso molecular (base seca).
- Método 4 - Determinação de umidade dos gases.
- Método 5 - Determinação de emissão de material particulado de fontes estacionárias.

MÉTODO 1 - Determinação dos pontos para a tomada da amostra e de velocidade em fontes estacionárias.

1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

- 1.1. PRINCÍPIO - São selecionados o local e o número de pontos na secção transversal da chaminé para que se possa ter uma amostra representativa.
- 1.2. APLICABILIDADE - Este método se aplica somente a fluxos gasosos emitidos diretamente para a atmosfera, sem processamento posterior.

2. PROCEDIMENTO

- 2.1. Escolha do local de amostragem e do número mínimo de pontos na secção transversal da chaminé.
- 2.1.1. Escolha um local de amostragem que esteja, no mínimo, 8 diâmetros da chaminé acima ou 2 diâmetros abaixo de qualquer turbulência, como por exemplo, um cotovelo, uma expansão, uma redução, etc... Para secções retangulares, determine o diâmetro equivalente da seguinte forma :

$$\text{diâmetro equivalente} = 2 \left( \frac{\text{comprimento} \times \text{largura}}{\text{comprimento} + \text{largura}} \right) \quad \text{equação 1 - 1.}$$

- 2.1.2. Quando o critério acima puder ser seguido, o número mínimo de pontos na secção transversal é 12.
- 2.1.3. Algumas situações tornam impraticáveis o critério acima. Quando isto acontecer escolha um local adequado e pela figura 1 - 1 determine o número mínimo de pontos na secção transversal. Em hipótese alguma pode-se ter um ponto com distância inferior a 2,5 cm da parede da chaminé. Para se obter o número mínimo de pontos para uma chaminé com diâmetro inferior a 61 cm, multiplique o número de pontos da figura 1 - 1 por 0,67.
- 2.1.4. Para usar a figura 1 - 1, primeiro meça a distância do local escolhido às turbulências, inferior e superior, mais próximas. Determine o número de pontos correspondente a cada distância, usando a figura 1 - 1. Escolha o maior dos valores obtidos, ou então adote um número maior, de tal forma que, para dutos circulares este número seja múltiplo de 4, e para dutos retangulares siga o critério da seção 2.2.2.

2.2. "Lay - out" do corte transversal e localização dos pontos.

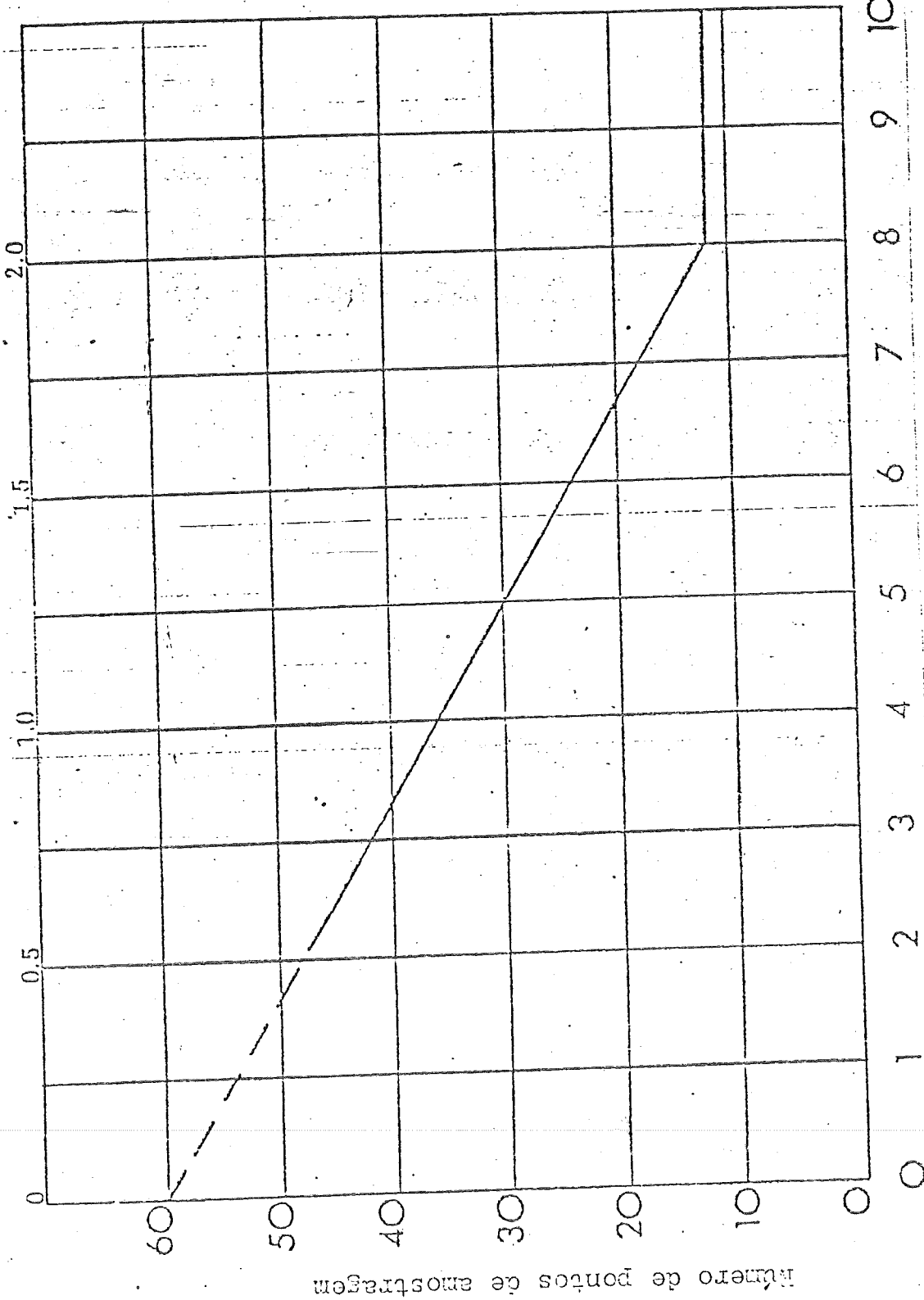
- 2.2.1. Para dutos circulares coloque os pontos, no mínimo, em dois diâmetros de acordo com a figura 1 - 2 e tabela 1 - 1. Esses diâmetros devem dividir a secção transversal em partes iguais.

2.2.2. Para dutos retangulares, divida a secção transversal em um número de áreas iguais igual ao número de pontos, de tal maneira que a relação entre o comprimento e a largura das áreas elementares esteja entre 1 e 2. Coloque os pontos no centro de cada área elementar de acordo com a figura 1 - 3 .

### 3. BIBLIOGRAFIA

1. Federal Register, vol.36, nº 247 - Thursday, December 23, 1971 - Environmental Protection Agency - USA.
2. "Determining Dust Concentration in a Gas Stream", ASME Performance Test Code de 27, New York, N.Y., 1967.
3. Devorkin, Howard - "Air Pollution Source Testing Manual" , Air Pollution Control District, Los Angeles, California.
4. "Methods for Determination of Velocity, Volume, Dust and Mist Content of Gases " - Western Precipitation Division - Joy Manufacturing Co., Los Angeles, California, Boletim WP - 50, 1968.
5. "Standard Method for Sampling Stacks for Particulate Matter" - 1971 Book of ASTM Standards, Part 23, Philadelphia, Pa. 1971 - ASTM D-2928-71.

Número de diâmetros antes de um cotovelo, expansão, redução, etc.



Número de diâmetros após um cotovelo, expansão, redução, etc.

Figura 1-1. Número mínimo de pontos.

Tabela 1-1. Localização dos pontos transversais em chaminés circulares  
(Distância da parede interna ao ponto - porcentagem do diâmetro da chaminé)

| Ponto No | Números de pontos transversais em um diâmetro |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|          | 2   | 4    | 6    | 8    | 10   | 12   | 14   | 16   | 18   | 20   | 22   | 24   |
| 1        | 14.6  | 6.7  | 4.4  | 3.3  | 2.5  | 2.1  | 1.0  | 1.6  | 1.1  | 1.3  | 1.1  | 1.1  |
| 2        | 95.4  | 25.0 | 14.7 | 10.5 | 8.2  | 6.7  | 5.7  | 4.9  | 4.4  | 3.9  | 3.5  | 3.2  |
| 3        |   | 75.0 | 29.5 | 19.4 | 14.6 | 11.3 | 9.0  | 8.5  | 7.5  | 6.7  | 6.0  | 5.5  |
| 4        |   | 93.3 | 70.5 | 32.3 | 22.6 | 17.7 | 14.6 | 12.5 | 10.2 | 9.7  | 8.7  | 7.9  |
| 5        |   |      | 85.3 | 67.7 | 31.2 | 25.0 | 20.1 | 16.9 | 11.6 | 12.9 | 11.6 | 10.5 |
| 6        |   |      | 95.6 | 80.6 | 65.8 | 35.5 | 26.9 | 22.0 | 18.6 | 16.5 | 14.6 | 13.7 |
| 7        |   |      |      | 89.5 | 77.4 | 64.5 | 36.6 | 28.3 | 23.6 | 20.1 | 18.0 | 16.1 |
| 8        |   |      |      | 96.7 | 85.4 | 75.0 | 37.4 | 31.5 | 29.6 | 25.0 | 21.0 | 19.4 |
| 9        |   |      |      |      | 91.0 | 82.3 | 73.1 | 62.5 | 39.2 | 30.6 | 26.1 | 23.0 |
| 10       |   |      |      |      | 97.5 | 89.2 | 79.9 | 71.7 | 61.8 | 32.3 | 21.5 | 21.2 |
| 11       |   |      |      |      |      | 93.3 | 85.4 | 79.0 | 70.6 | 61.2 | 33.3 | 33.2 |
| 12       |   |      |      |      |      | 97.9 | 90.1 | 83.1 | 76.4 | 69.4 | 60.7 | 37.8 |
| 13       |   |      |      |      |      |      | 94.3 | 87.5 | 81.2 | 75.0 | 66.5 | 61.2 |
| 14       |   |      |      |      |      |      | 93.2 | 91.5 | 85.6 | 79.6 | 73.9 | 67.7 |
| 15       |   |      |      |      |      |      |      | 95.1 | 89.1 | 83.5 | 78.2 | 72.8 |
| 16       |   |      |      |      |      |      |      | 93.1 | 92.5 | 87.1 | 82.0 | 77.0 |
| 17       |   |      |      |      |      |      |      |      | 95.6 | 90.3 | 85.1 | 80.5 |
| 18       |   |      |      |      |      |      |      |      | 93.6 | 93.6 | 88.4 | 83.9 |
| 19       |   |      |      |      |      |      |      |      | 96.1 | 91.3 | 86.0 |      |
| 20       |   |      |      |      |      |      |      |      | 93.7 | 91.0 | 88.5 |      |
| 21       |   |      |      |      |      |      |      |      |      | 96.5 | 92.1 |      |
| 22       |   |      |      |      |      |      |      |      |      | 94.4 | 91.5 |      |
| 23       |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 96.0 |      |
| 24       |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 97.0 |

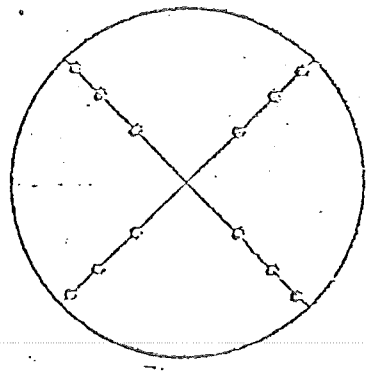


Figura 1-2. Seção transversal de uma chaminé circular dividida em 12 áreas iguais, mostrando a localização dos pontos transversais no centro de cada área.

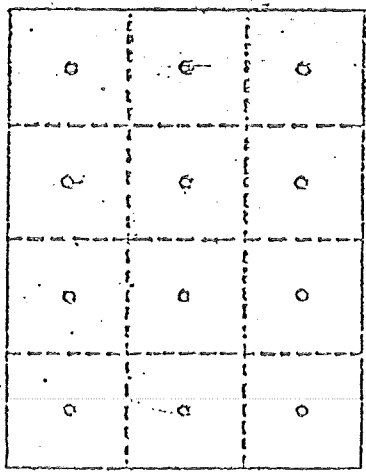


Figura 1-3. Seção transversal de uma chaminé retangular dividida em doze áreas iguais, mostrando a localização dos pontos transversais no centro de cada área.

MÉTODO 2 - Determinação de velocidade do fluxo e de vazão (Tubo Pitot tipo S).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UNPEL  
CENTRO DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA

1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

- 1.1. PRINCÍPIO - A velocidade do fluxo é determinada a partir da densidade do gás e da medida da pressão de velocidade usando um tubo Pitot tipo S (Stauscheibe ou tipo reverso).
- 1.2. APLICABILIDADE - Este método é aplicável na determinação de velocidade de fluxos gasosos, com o objetivo de se determinar a vazão do duto e orientar na realização da amostragem.

2. APARELHAGEM

- 2.1. Tubo Pitot - tipo S (figura 2 - 1), ou equivalente, com um coeficiente - constante em mais ou menos 5%, na região de trabalho.
- 2.2. Manômetro diferencial - um manômetro inclinado, ou equivalente, para medir pressão de velocidade com uma precisão de 10% do valor mínimo.
- 2.3. Medidor de temperatura - Par termoelétrico ou equivalente, acoplado ao tubo Pitot para medir a temperatura na chaminé com uma precisão de 1,5% da temperatura absoluta mínima da chaminé.
- 2.4. Manômetro - manômetro de mercúrio em U, ou equivalente, para medir pressão estática com uma precisão de 2 mm Hg (0,1" de Hg).
- 2.5. Barômetro - Para medir pressão atmosférica com uma precisão de 2 mm Hg (0,1" de Hg).
- 2.6. Analizador de gás - para determinar a composição dos gases, e o peso molecular.
- 2.7. Tubo Pitot - tipo "standard", para calibrar o tubo Pitot tipo S.

3. PROCEDIMENTO

- 3.1. Monte a aparelhagem como mostrado na figura 2 - 1. Certifique-se que todas as conexões estão apertadas e livres de vazamento. Determine a pressão de velocidade e a temperatura nos pontos especificados no método 1.
- 3.2. Determine a pressão estática na chaminé.

3.3. Determine o peso molecular do gás efluente através da análise de sua composição, como indicado no método 3.

#### 4. CALIBRAÇÃO

4.1. Para calibrar o tubo Pitot, determine a pressão de velocidade em algum ponto de um fluxo gasoso usando um tubo Pitot tipo S e um tubo Pitot "standard" de coeficiente conhecido. A calibração deve ser feita no laboratório e a velocidade do fluxo gasoso deve variar na faixa de trabalho. Recomenda-se que esta calibração seja repetida após cada uso do tubo Pitot no campo.

4.2. Calcule o coeficiente do tubo Pitot usando a equação 2 - 1.

$$C_{P_{\text{teste}}} = C_{P_{\text{std}}} \sqrt{\frac{\Delta P_{\text{std}}}{\Delta P_{\text{teste}}}} \quad \text{equação 2 - 1}$$

onde

$C_{P_{\text{teste}}}$  = coeficiente do tubo Pitot tipo S

$C_{P_{\text{std}}}$  = coeficiente do tubo Pitot "standard" ( se for desconhecido adote 0,99)

$\Delta P_{\text{std}}$  = pressão de velocidade determinada com o tubo Pitot "standard"

$\Delta P_{\text{teste}}$  = pressão de velocidade determinada com o tubo Pitot tipo S

4.3. Compare os coeficientes do tubo Pitot tipo S determinados em duas posições ( uma vez um dos ramos mede pressão total e outra vez mede pressão estática). Estes coeficientes não devem diferir em mais de 0,01.

#### 5. CÁLCULOS

Use a equação 2 - 2 para calcular a velocidade do fluxo.

$$V_c = K_p C_p (\sqrt{\Delta p})_m \sqrt{\frac{T_c}{P_c M}} \quad \text{equação 2 - 2}$$

onde :

$V_c$  - velocidade do fluxo, cm/seg.

$$K_p = 119,40 \times 10^2 \left( \frac{\text{cm}^2 \times \text{mmHg} \times \text{mol}}{\text{seg}^2 \times \text{K}} \right)^{1/2}$$

$C_p$  - coeficiente do tubo Pitot, adimensional

$(\sqrt{\Delta p})_m$  - raiz quadrada média dos valores de pressão de velocidade, cm de  $H_2O$ .

$P_c$  - pressão absoluta da chaminé, mm Hg

$T_c$  - temperatura média da chaminé, K

$M$  - peso molecular do efluente (base úmida)

$$M = M_s (1 - B_{WO}) + 18 B_{WO}$$

$M_s$  - peso molecular do efluente (base seca) (do método 3)

$B_{WO}$  - proporção de vapor d'água no efluente (do método 4).

### CÁLCULOS VARIANTES

Use a equação 2 - 2 para calcular a velocidade do fluxo.

$$V_c = K_p C_p (\sqrt{\Delta p})_m \sqrt{\frac{T_c}{P_c M}} \quad \text{equação 2 - 2}$$

onde :

$V_c$  - velocidade do fluxo, pés por segundo

$$K_p = 85,48 \frac{\text{pés}}{\text{seg}} \left( \frac{\text{"Hg lb}}{\text{lb. mol } \varnothing R} \right)^{1/2}$$

$C_p$  - coeficiente do tubo Pitot

-  $(\sqrt{\Delta p})_m$  - raiz quadrada média dos valores de pressão de velocidade, "de  $H_2O$  .

$P_c$  - pressão absoluta da chaminé, " de Hg

$T_c$  - temperatura média da chaminé  $\varnothing R$

M - Peso molecular do efluente (base úmida)

$$1b/1b-mol = M_s ( 1 - B_{wo} ) + 18 B_{wo}$$

M<sub>s</sub> - Peso molecular do efluente (base seca) (do método 3).

B<sub>wo</sub> - Proporção de vapor d'água no efluente gasoso (do método 4).

A figura 2 - 2 é um modelo de impresso para medida de velocidade. Use as médias das duas últimas colunas da figura 2 - 2 para entrar na equação 2 - 2. Use a equação 2 - 3 para calcular a vazão da chaminé.

$$Q = 3600 ( 1 - B_{wo} ) V_c A \frac{T_p}{T_c} \frac{P_c}{P_p} \quad \text{equação 2 - 3}$$

onde :

Q - vazão da chaminé, base seca, condições padrão, pés cúbicos/hora (cm<sup>3</sup>/hora)

A - Área da secção transversal da chaminé, pés<sup>2</sup> (cm<sup>2</sup>).

T<sub>p</sub> - Temperatura absoluta nas condições padrão, 530°R (298,2°K)

P<sub>p</sub> - Pressão absoluta nas condições padrão 29,92 "de Hg (760 mmHg)

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Federal Register, Vol. 36, nº 247 - Thursday, December 23, 1971 - Environmental Protection Agency - USA.
2. Mark, L.S., "Mechanical Engineers' Handbook, McGraw - Hill Book Co., Inc., Inc., New York, N.Y., 1951.
3. Perry, J.H., Chemical Engineers' Handbook, McGraw - Hill Book Co., Inc., New York, N.Y., 1960.
4. Shigehara, R.T., W.F. Todd, W.S. Smith - "Significance of Errors in Stack Sampling Measurements".
5. "Standard Method for Sampling Stacks for Particulate Matter" - 1971 Book of ASTM Standards, Part 23, Philadelphia, Pa., 1971 - ASTM D-2928-71.
6. Vennard, J.K., "Elementary Fluid Mechanics" - John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 1947.



CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA

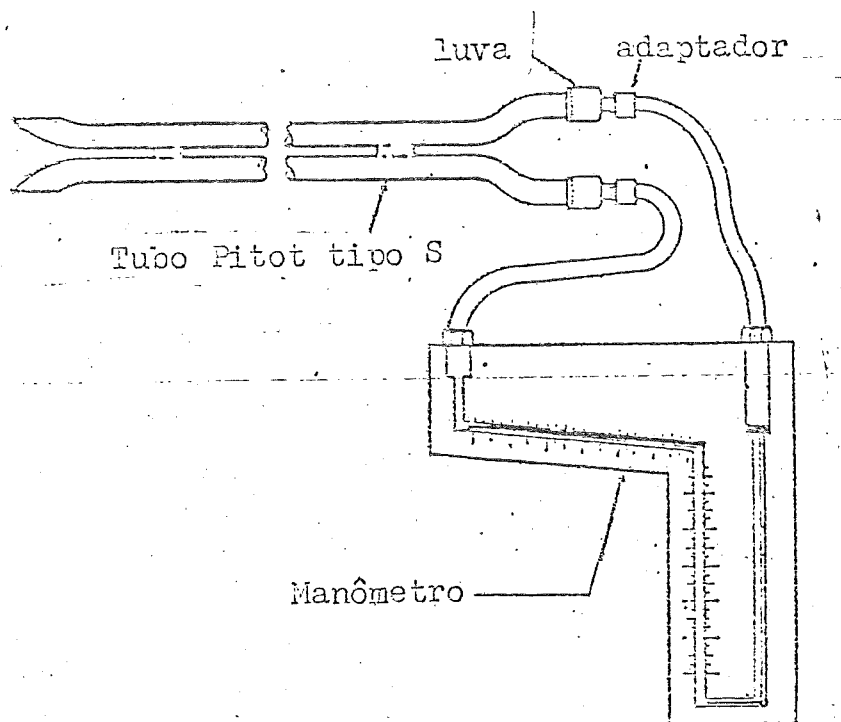


Figura 2-1. Montagem do tubo Pitot-manômetro

## MÉTODO 3 - Determinação da composição do efluente e do peso molecular (base seca)

### 1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

1.1. PRINCÍPIO - Uma amostra integrada ou instantânea é tomada de um ponto de amostragem e analisada para se tirar sua composição com um aparelho de Orsat.

1.2. APLICABILIDADE - Este método é aplicável na determinação da composição do efluente ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ), e do seu peso molecular.

### 2. APARELHAGEM

2.1. Amostra instantânea (ver figura 3 - 1).

2.1.1. Sonda - de aço inox ou vidro Pyrex, equipada com filtro para remover material particulado.

2.1.2. Bomba - um bulbo com um sô sentido de fluxo, para levar amostra ao analisador.

2.2. Amostra integrada (ver figura 3 - 2)

2.2.1. Sonda - de aço inox ou vidro Pyrex, equipada com filtro para remover material particulado.

2.2.2. Condensador - para remover excesso de umidade.

2.2.3. Válvula de agulha - para controlar a vazão.

2.2.4. Bomba - tipo diafragma, sem vazamento para empurrar o gás.

2.2.5. Medidor de vazão - para medir vazão de 0 a 1 l/min (0 a 0,035 cfm).

2.2.6. Balão flexível - Tedlar ou equivalente, com capacidade de 56 a 85 litros (2 a 3 pés cúbicos). Teste o balão contra vazamentos no laboratório antes de usá-lo.

2.2.7. Tubo Pitot - tipo S, ou equivalente, acoplado a sonda, para permitir que a vazão de amostragem possa ser regulada proporcionalmente à velocidade do fluxo, quando esta varia com o tempo ou então quando se amostra em diversos pontos.

2.3. Análise

2.3.1. Aparelho de Orsat; ou equivalente

### 3. REAGENTES

3.1. Análise

3.1.1. Solução da Bureta

Solução 20% (em peso) de sulfato de sódio e 5% (em volume) de ácido sulfúrico, com algumas gotas de alaranjado de metila.

5.2. Ar em excesso - use a equação 3 - 1 para calcular o ar em excesso, e tire a média das determinações. Anote o resultado com aproximação de 0,1% de ar em excesso.

$$\% \text{ AE} = \frac{(\% \text{ O}_2) - 0,5 (\% \text{ CO})}{0,264 (\% \text{ N}_2) - (\% \text{ O}_2) + 0,5 (\% \text{ CO})} \times 100$$

equação 3 - 1

onde :

% AE - porcentagem de ar em excesso

% O<sub>2</sub> - porcentagem de oxigênio (em volume), base seca

% N<sub>2</sub> - porcentagem de nitrogênio (em volume), base seca

% CO - porcentagem de monóxido de carbono (em volume), base seca.

0,264 - relação de oxigênio para nitrogênio no ar (em volume).

5.3. Peso molecular seco - use a equação 3 - 2 para calcular o peso molecular "seco" e tire a média das análises. Anote o resultado até décimos de por cento.

$$M_s = 0,44 (\% \text{ CO}_2) + 0,32 (\% \text{ O}_2) + 0,28 (\% \text{ N}_2 + \% \text{ CO})$$

equação 3 - 2

onde :

M<sub>s</sub> - peso molecular "seco"

% CO<sub>2</sub> - porcentagem de dióxido de carbono (em volume), base seca.

% O<sub>2</sub> - porcentagem de oxigênio (em volume), base seca.

% N<sub>2</sub> - porcentagem de nitrogênio (em volume), base seca.

% CO - porcentagem de monóxido de carbono (em volume), base seca.

0,44 - peso molecular do dióxido de carbono dividido por 100.

0,32 - peso molecular do oxigênio dividido por 100.

0,28 - peso molecular do nitrogênio e do monóxido de carbono dividido por 100.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Federal Register, Vol. 36; n9 247 - Thursday, December 23, 1971 - Environmental Protection Agency - USA.
2. Altshuller, A.P., "Storage of Gases and Vapors in Plastic Bags, Int. Air & Water Pollution, 6:75 - 81, 1963.
3. Conner, William D., J.S. Nader - "Air Sampling With Plastic Bags, Journal of the American Industrial Hygiene Association, 25 : 291 - 297, May - June 1964.
4. Devorkin, Howard - Air Pollution Source Testing Manual, Air Pollution Control District, Los Angeles, California, 1963

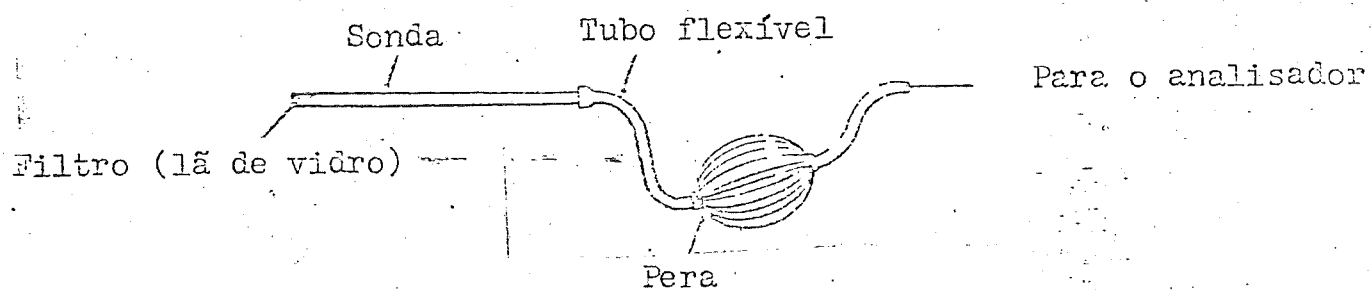


Figura 3.1. Aparelhagem para amostragem instantânea

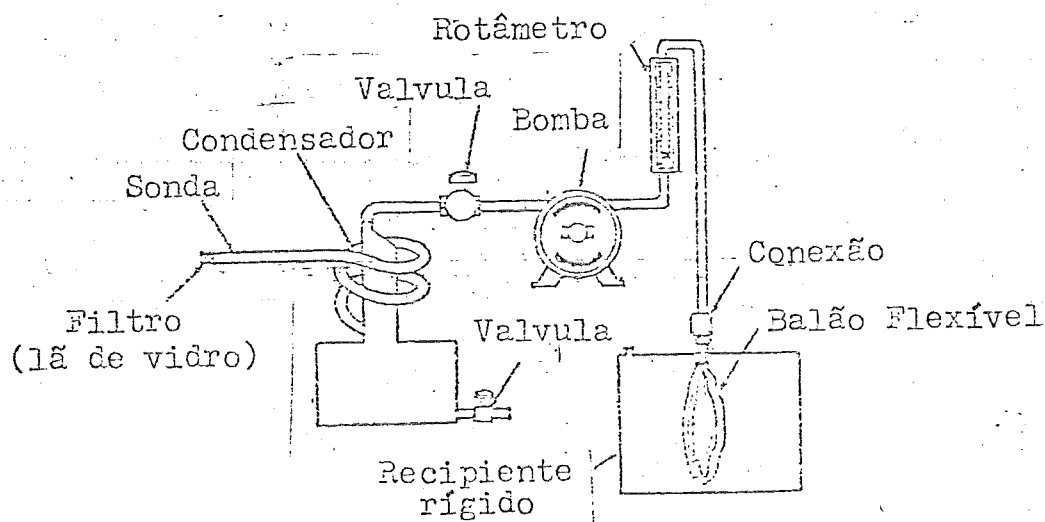


Figura 3-2. Aparelhagem para amostragem integrada.

## MÉTODO 4 - Determinação de umidade nos gases da chaminé

### 1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

1.1. PRINCÍPIO - a umidade é removida da corrente gasosa, condensada, e determinada volumetricamente.

1.2. APLICABILIDADE - este método é aplicável na determinação de teor de umidade dos gases da chaminé. Não se aplica quando se pretende usar o resultado desta análise para se determinar o peso molecular dos gases da chaminé, quando na corrente gasosa existirem gotas de água. Neste caso deve-se determinar a temperatura média dos gases da chaminé, através de tomadas de temperatura nos pontos definidos no método 1. Em seguida usa-se uma carta psicrométrica para determinar a porcentagem de umidade.

Outras técnicas tais como tubos secantes, bulbo seco - úmido, podem ser usadas.

### 2. APARELHAGEM

2.1. Sonda - de aço inox ou vidro Pyrex, suficientemente aquecida para evitar condensação, e equipada com um filtro para remover material particulado.

2.2. Borbulhadores - dois borbulhadores pequenos, de 30 ml de capacidade - cada.

2.3. Banho de gelo - para condensar a umidade nos borbulhadores.

2.4. Tubo de sílica-gel (opcional) - para proteger a bomba e o medidor seco de volume.

2.5. Válvula de agulha - para regular a vazão.

2.6. Bomba - tipo diafragma, sem vazamentos, para succionar o gás através da aparelhagem.

2.7. Medidor seco de volume - para medir o volume de gás amostrado, com um erro inferior a 1%.

2.8. Rotâmetro - para medir vazão na faixa de 0 a 3 l/min. (0 a 0,1 cfm).

2.9. Cilindro graduado - 25 ml.

2.10. Barômetro - para medir pressão atmosférica com uma precisão de 2 mm de Hg (0,1" Hg).

2.11. Tubo Pitot - tipo S, ou equivalente, acoplado à sonda para permitir -

que a vazão possa ser regulada proporcionalmente à velocidade do fluxo na chaminé, quando esta varia com o tempo ou então quando se está mostrando em diversos pontos (método 1).

### 3. PROCEDIMENTO

3.1. Coloque exatamente 5 ml de água destilada em cada borbulhador. Monte a aparelhagem como mostra a figura 4 - 1, sem a sonda. Teste o sistema contra vazamentos, tapando a entrada do primeiro borbulhador e fazendo vácuo no sistema.

Então certifique-se que a vazão através do medidor de volume é menor que 1% da vazão de trabalho.

3.2. Ligue a sonda ao sistema e amostre a uma vazão constante de 2 l/min, (0,075 cfm), ou varie-a proporcionalmente às mudanças de velocidade no fluxo da chaminé. Continue a amostragem até que o medidor de volume registre 30 litros ou então até que se note que água do primeiro borbulhador já está sendo arrastada para o segundo. Anote a temperatura, pressão e leituras no medidor de volume, de acordo com a figura 4 - 2.

3.3. Após a coleta da amostra, meça o aumento de volume nos borbulhadores, até 0,5 ml.

### 4. CÁLCULOS

4.1. Volume de vapor d'água coletado.

$$V_{vc} = \frac{(V_f - V_i) d_{H_2O} R T_p}{P_p M_{H_2O}} = 1,358 \frac{1}{ml} (V_f - V_i)$$

equação 4 - 1.

onde :

$V_{vc}$  - volume de vapor de água coletado (condições padrão), litros.

$V_f$  - volume final dos líquidos nos borbulhadores, ml.

$V_i$  - volume inicial dos líquidos nos borbulhadores, ml.

$R$  - constante dos gases ideais,  $62,31 \frac{\text{mm Hg} \times \text{l}}{\text{mol} \times \text{°K}}$

$d_{H_2O}$  - densidade da água, lg/ml.

$T_p$  - temperatura absoluta nas condições padrão, 298,2 °K.

$P_p$  - pressão absoluta nas condições padrão, 760 mm Hg.

$M_{H_2O}$  - peso molecular da água, 18 g/mol.

#### 4.2. Volume de gás amostrado

$$V_{mp} = V_m \left( \frac{P_m}{P_p} \right) \left( \frac{T_p}{T_m} \right) = 0,3924 \frac{°K}{\text{mm Hg}} \left( \frac{V_m P_m}{T_m} \right) \quad \text{equação 4 - 2}$$

onde:

$V_{mp}$  - volume de gás seco que passou no medidor nas condições padrão, l.

$V_m$  - volume de gás seco que passou no medidor nas condições do medidor, l.

$P_m$  - pressão barométrica no medidor de volume, mm Hg

$T_p$  - temperatura absoluta padrão, 298,2°K.

$P_p$  - pressão absoluta nas condições padrão, 760 mm. Hg.

$T_m$  - temperatura absoluta no medidor, °K.

#### 4.3. Teor de umidade

$$B_{wo} = \frac{V_{vc}}{V_v + V_{mp}} + B_{wm} = \frac{V_{vc}}{V_{vc} + V_{mp}} + 0,025 \quad \text{equação 4 - 3}$$

onde:

$B_{wo}$  - proporção ( em volume ) de vapor d'água no fluxo gasoso, adimensional.

$V_{vc}$  - volume de vapor d'água coletado (condições padrão), l.

$V_{mp}$  - volume de gás seco que passou através do medidor (condições padrão), l.

$B_{wm}$  - proporção aproximada ( em volume ) de vapor d'água no fluxo gaseoso que sai dos borbulhadores, 0,025.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. Federal Register, Vol. 36, nº 247 - Thursday, December 23, 1971 - Environmental Protection Agency - USA.
2. "Air Pollution Engineering Manual" - Danielson J.A., U.S. Dept. of Health, Education and Welfare, National Center for Air Pollution Control, Cincinnati, Ohio, PHS Publication nº 999-AP-40, 1967
3. Devorkin, Howard, - Air Pollution Source Testing Manual, Air Pollution Control District, Los Angeles, California, November 1963.
4. "Methods for Determination of Velocity, Volume, Dust and Mist Content of Gases" - Western Precipitation Division - Joy Manufacturing Co., Los Angeles, California, Boletim WP - 50, 1968.

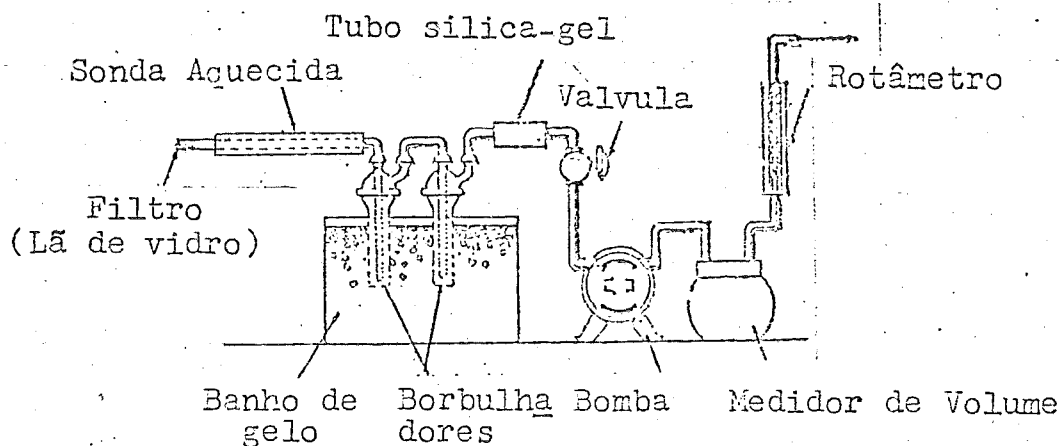


Figura 4-1. Aparelhagem para determinação de umidade

Local \_\_\_\_\_  
 Teste nº \_\_\_\_\_  
 Data \_\_\_\_\_  
 Operador \_\_\_\_\_  
 Pressão Barométrica \_\_\_\_\_

| Hora | Volume de Gás<br>no medidor (l) | Rotâmetro<br>l/min. | Temperatura<br>do Medidor °C |
|------|---------------------------------|---------------------|------------------------------|
|      |                                 |                     |                              |
|      |                                 |                     |                              |
|      |                                 |                     |                              |
|      |                                 |                     |                              |

Figura 4-2. Determinação de umidade.

## MÉTODO 5 - Determinação de emissão de material particulado de fontes estacionárias.

### 1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

1.1. Princípio - o material particulado é recolhido isocineticamente da fonte e sua massa é determinada gravimetricamente, após a eliminação da água não combinada.

1.2. Aplicabilidade - este método é aplicável na determinação de emissão de material particulado de fontes estacionárias.

### 2. APARELHAGEM

2.1. Aparelhagem de amostragem - as especificações do equipamento de amostragem mostrado na figura 5 - 1 são descritas em APTD - 0581. Modelos comerciais desses equipamento podem ser encontrados no mercado.

2.1.1. Boquilha - de aço inox (316), com bordas finas e cônicas.

2.1.2. Sonda - de vidro Pyrex, com sistema de aquecimento capaz de manter a temperatura do gás em, no mínimo, 120°C (250°F) na saída da sonda, para evitar condensação.

2.1.3. Tubo Pitot - tipo S, ou equivalente, acoplado à sonda, para acompanhar a velocidade do fluxo gasoso na chaminé.

2.1.4. Suporte do filtro - de vidro Pyrex, com sistema de aquecimento, capaz de manter uma temperatura de no mínimo 110°C (225°F).

2.1.5. Borbulhadores/Condensador - 4 borbulhadores, ligados em série, com juntas de vidro esmerilhado ("ball joint"). O primeiro, terceiro e quarto borbulhador são do tipo Greenburg Smith, com a ponta modificada. O segundo borbulhador é do tipo Greenburg Smith com a ponta normal. Os borbulhadores podem ser substituídos por um condensador desde que o teor de umidade possa ser determinado com esse sistema.

2.1.6. Sistema de medições - medidor de vácuo, bomba sem vazamentos, termômetros capazes de medir temperatura com uma precisão de 3°C (5°F), medidor seco de volume com um erro inferior a 1% e outros equipamentos relacionados, necessários à manutenção da amostragem isocinética e à determinação do volume da amostra.

2.1.7. Barômetro - para medir pressão atmosférica com uma precisão de 2 mm Hg (0,1" Hg).

## 2.2. Preparação da amostra

- 2.2.1. Escova - para limpeza da sonda, pelo menos com o mesmo comprimento da sonda.
- 2.2.2. Pissetas - duas
- 2.2.3. Receptáculos para armazenamento da amostra - dois
- 2.2.4. Cilindro graduado - 250 ml

## 2.3. Análise

- 2.3.1. Cápsulas de porcelana
- 2.3.2. Dessecador
- 2.3.3. Balança analítica - para pesar com uma precisão de 0,1 mg
- 2.3.4. Balança semi-analítica - com capacidade de 300 g e precisão de 0,05 g

## 3. REAGENTES

### 3.1. Amostragem

- 3.1.1. Filtros - de fibra de vidro, MSA 1106 BH, ou equivalente, com um número de identificação e pesados.
- 3.1.2. Silica gel - tipo indicador, 6 - 16 mesh, secada a 175°C por 2 horas.
- 3.1.3. Água destilada
- 3.1.4. Gelo moído

### 3.2. Preparação da amostra

- 3.2.1. Acetona - P.A.

### 3.3. Análise

- 3.3.1. Secante - Drierite, indicador

## 4. PROCEDIMENTO

### 4.1. Amostragem

- 4.1.1. Após a seleção do local de amostragem e do número mínimo de pontos de amostragem, determine a pressão, temperatura, umidade e a faixa onde se encontra a pressão de velocidade da chaminé.
- 4.1.2. Preparação da aparelhagem de coleta. Pese 200 g de sílica-gel, até - gramas. Numere um filtro, deixe-o equilibrar-se com uma sala cuja umidade relativa seja menor que 50%, e então pese-o até 0,5 mg. Coloque 100 ml de água destilada em cada um dos dois primeiros borbulhadores, deixando o terceiro borbulhador vazio. No quarto borbulhador coloque a sílica-gel. Monte a aparelhagem como mostrado na figura 5 -1,

sem a sonda. Teste o sistema contra vazamento, tapando a entrada de suporte do filtro e fazendo um vácuo de 380 mm Hg ( 15 polegadas de Hg). A vazão de vazamento deve ser inferior a 0,6 l/min.(0,02cfm) . Ligue a sonda ao resto da aparelhagem e ajuste o aquecedor para que se tenha na saída da sonda uma temperatura dos gases de 120°C ( 250 °F). Ligue o sistema de aquecimento do filtro. Coloque gelo moído em torno dos borbulhadores. Adicione mais gelo durante a amostragem de modo a manter a temperatura dos gases que saem do último borbulhador tanto mais baixa quanto possível e de preferência a 20°C (70 °F). Temperaturas acima de 20°C (70°F) podem causar danos no medidor seco de volume, devido a condensação de umidade ou devido a aquecimento excessivo.

4.1.3. Operação da aparelhagem - para cada amostragem, preencha um formulário semelhante ao sugerido na figura 5 - 2. Faça leituras em cada ponto de amostragem, no mínimo, a cada 5 minutos, ou sempre que necessário, devido a mudanças significativas nas condições da chaminé, o que exigirá ajustes na vazão de amostragem. Para iniciar a amostragem, coloque a boquilha no primeiro ponto de amostragem com a ponta apontando diretamente para o fluxo gasoso. Imediatamente ligue a bomba e ajuste a vazão para a condição isocinética. Amostre por, no mínimo, 5 minutos em cada ponto, sendo que esse tempo deve ser o mesmo para todos os pontos. Mantenha a amostragem isocinética durante todo o período de amostragem. Existem nomogramas que ajudam no ajuste rápido da vazão de amostragem, sem que sejam necessários outros cálculos. APTD - 0576 descreve o procedimento de uso desses nomogramas. Finda a amostragem desligue a bomba e anote as leituras finais. Retirar a sonda da chaminé e fazer o procedimento descrito na seção 4.2.

4.2. Preparação da amostra - tenha cuidado no transporte da aparelhagem de amostragem na área do teste até o local onde a amostra vai ser preparada, a fim de evitar perda ou ganho de material particulado . Separe uma porção de acetona usada na preparação da amostra para se fazer uma prova branca. Meça o volume de água dos tres primeiros borbulhadores. Coloque as amostras em recipientes, como se segue :  
Recipiente nº 1 - retire o filtro do suporte, coloque-o neste recipiente e feche.  
Recipiente nº 2 - Transfira para este recipiente todo o material particulado que está antes do filtro, juntando a acetona de lavagem desta parte da aparelhagem. Use uma lâmina, escova ou policial para

remover qualquer material aderente.

Recipiente nº 3 - transfira a sílica-gel do quarto borbulhador para este recipiente e feche. Use um policial para remover a sílica - que adere às paredes do borbulhador.

#### 4.3. ANÁLISE

Anote os dados requeridos no exemplo do formulário da figura 5 - 3. Trate cada recipiente contendo amostra da seguinte forma :

Recipiente nº 1 - transfira o filtro e qualquer material que desprende do filtro para um vidro de relógio, previamente tarado, deixando o filtro nas mesmas condições e durante o mesmo tempo quando da ocasião de sua pesagem inicial. Pese-o e anote o resultado com uma precisão de 0,5 mg.

Recipiente nº 2 - transfira a acetona de lavagem deste recipiente para um beaker previamente tarado e deixe-o secar a temperatura e pressão ambiente. Secar até peso constante e pesar com uma precisão de 0,5 mg.

Recipiente nº 3 - pese a sílica-gel com uma precisão de 1 g.

#### 5. CALIBRAÇÃO

Fazer a calibração do medidor de orifício, do tubo Pitot, do medidor seco de volume e do aquecedor da sonda. Recalibrar após cada amostragem.

#### 6. CÁLCULOS

6.1. Tire a média das temperaturas do medidor de volume e das quedas de pressão de medidor de orifício (figura 5 - 2).

6.2. Volume seco de gás - corrigir o volume da amostra registrado no medidor de volume (condições do medidor) para condições padrão (25°C e 760 mm Hg) usando a equação 5 - 1

$$V_{mp} = V_m \left( \frac{T_p}{T_m} \right) \left( \frac{P_{bar} + \frac{\Delta H}{13,6}}{P_p} \right) =$$

$$\left( 0,3924 \frac{^{\circ}K}{mmHg} \right) V_m \left( \frac{P_{bar} + \frac{\Delta H}{13,6}}{T_m} \right)$$

equação 5 - 1

onde :

$V_{mp}$  - volume de gás amostrado que pas sou através do medidor (con dições padrão), l

$V_m$  - volume de gás amostrado que passou através do medidor (con dições do medidor) l.

$T_p$  - temperatura absoluta padrão, 298,2 °K.

$T_m$  - temperatura absoluta média do medidor de volume, °K.

$P_{bar}$  - pressão barométrica no medidor de orifício, mm Hg.

$\Delta H$  - queda de pressão média através do medidor de orifício, mm  $H_2O$ .

13,6 - gravidade específica do mercúrio

$P_p$  - pressão absoluta padrão, 760 mm Hg

### 6.3. Volume de vapor d'água

$$V_{vc} = V_{lc} \left( \frac{d_{H2O}}{M_{H2O}} \right) \left( \frac{R T_p}{P_p} \right) = 1,358 \frac{l}{ml} V_{lc} \text{ equação 5 - 2.}$$

onde :

$V_{vc}$  - volume de vapor d'água coletado (condições padrão), l

$V_{lc}$  - volume total de líquido coletado nos borbulhadores e na sí-lica-gel (ver figura 5 - 3), ml.

$d_{H2O}$  - densidade da água, lg/ml

$M_{H2O}$  - peso molecular da água, 18g/mol

$R$  - constante dos gases ideais,  $62,31 \frac{mmHg \times l}{mol \times °K}$

$P_p$  - pressão absoluta padrão, 760 mm Hg

$T_p$  - temperatura absoluta padrão 298,2 °K

#### 6.4. Teor de unidade

$$B_{wo} = \frac{V_{vc}}{V_{mp} + V_{vc}} \quad \text{equação 5 - 3}$$

onde :

$B_{wo}$  - proporção (em volume) de vapor d'água no fluxo gasoso, adimensional

$V_{vc}$  - volume de vapor d'água coletado (condições padrão), l.

$V_{mp}$  - volume de gás que passou através do medidor (condições padrão), l.

6.5. Massa total de material particulado - determine a massa total de material particulado somando-se as massas no formulário de dados de análise ( figura 5 - 3).

#### 6.6. Concentração

##### 6.6.1. Concentração em mg/m<sup>3</sup>

$$C = \frac{M_t}{V_{mp}} \times 10^3 \quad \text{equação 5 - 4}$$

$C$  - concentração de material particulado nos gases da chaminé, mg/m<sup>3</sup>, base seca.

$M_t$  - massa total de material particulado coletado, mg.

$V_{mp}$  - volume de gás que passou através do medidor (condições padrão), l.

#### 6.7. Porcentagem de isocinética

$$I = \frac{T_c \left[ \frac{V_{1c} (d_{H2O}) R}{M_{H2O}} + \frac{V_m (P_{bar} + \frac{\Delta H}{13,6})}{T_m} \right]}{\theta V_c P_c A_b} \times 100$$

equação 5 - 5

onde :

- I - porcentagem de isocinética
- $V_{lc}$  - volume total de líquido coletado nos borbulhadores e na sili-  
ca-gel, ml (figura 5 - 3).
- $d_{H_2O}$  - densidade da água, lg/ml
- R - constante dos gases ideais,  $62,31 \frac{\text{mmHg} \times \text{l}}{\text{mol} \times \text{°K}}$
- $M_{H_2O}$  - peso molecular da água, 18g/mol
- $V_m$  - volume de gás que passou através do medidor (condições do  
medidor), l.
- $T_m$  - temperatura absoluta média do medidor de volume, °K (figura 5  
- 2).
- $P_{bar}$  - pressão barométrica no local da amostragem, mm Hg.
- $\Delta H$  - queda de pressão média através do medidor de orifício, mm -  
H<sub>2</sub>O (figura 5 - 2).
- $T_c$  - temperatura absoluta média dos gases da chaminé, °K (figura 5  
- 2).
- $\theta$  - tempo total de amostragem, min.
- $V_c$  - velocidade do fluxo na chaminé calculada pelo método 2, equa-  
ção 2 - 2 Cm/seg
- $P_c$  - pressão absoluta da chaminé, mm Hg.
- $A_b$  - área da secção transversal da boquilha, cm<sup>2</sup>

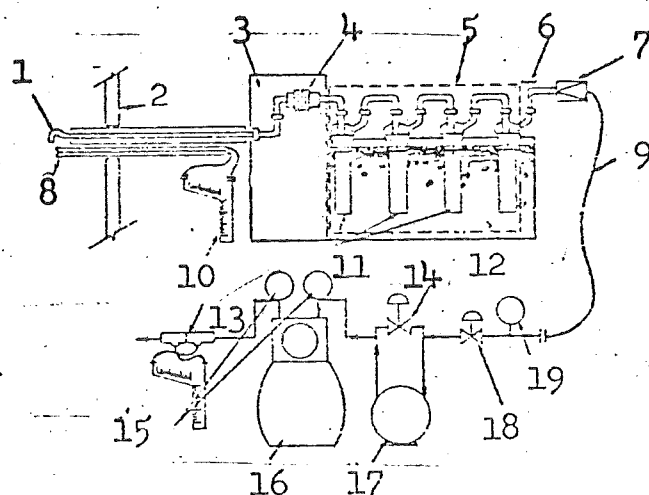
6.8. Resultados aceitáveis - amostragens dentro dos limites abaixo são a  
aceitáveis

$$90\% \leq I \leq 110\%$$

Se a porcentagem de isocinética estiver fora desses limites, rejei-  
te os resultados e repita o teste.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Federal Register, Vol. 36, n<sup>o</sup> 247 - Thursday, December 23, 1971 - Envi  
mental Protection Agency - USA.
2. Martin, Robert M., Construction Details of Isokinetic Source Sampling  
Equipment, Environmental Protection Agency, APTD - 0581.
3. Rom, Jerome J., Maintenance, Calibration and Operation of Isokinetic  
Source Sampling Equipment, Environmental Protection Agency, APTD-0576.
4. Smith, W.S., Stack Gas Sampling Improved and Simplified with New Equip  
ment, APCA n<sup>o</sup> 67 - 119, 1967
5. Smith, W.S., R.T. Shigehara, W.F. Todd, A Method of Interpreting Stack  
Sampling Data.



- 1 - Boquilha
- 2 - Parede da chaminé
- 3 - Caixa aquecida
- 4 - Suporte do filtro
- 5 - Conjunto opcional, pode ser substituído por um condensador
- 6 - Termômetro
- 7 - Válvula
- 8 - Tubo Pitot tipo "S"
- 9 - Linha de vácuo
- 10 - Manômetro do Pitot
- 11 - Borbulhadores
- 12 - Banho de gelo
- 13 - Orifício
- 14 - Válvula
- 15 - Termômetros
- 16 - Medidor de volume
- 17 - Bomba
- 18 - Válvula
- 19 - Medidor de vácuo

Figura 5-1. Aparelhagem para amostragem de Material Particulado.



LOCAL \_\_\_\_\_

DATA \_\_\_\_\_

TESTE Nº \_\_\_\_\_

| RECIPIENTE<br>NÚMERO | PESO DO MATERIAL PARTICULADO COLETADO<br>mg. |                   |         |
|----------------------|--|-------------------|---------|
|                      | Peso Final (pf)                              | Peso Inicial (pi) | pf - pi |
| 1                    |  |                   |         |
| 2                    |  |                   |         |
| TOTAL                |  |                   |         |

|                             | VOLUME DE ÁGUA COLETADO         |                             |
|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
|                             | Volume do<br>Borbulhador<br>ml. | Peso da<br>Silica-gel<br>g. |
| FINAL                       |                                 |                             |
| INICIAL                     |                                 |                             |
| LÍQUIDO COLETADO            |                                 |                             |
| TOTAL DE VOLUME<br>COLETADO |                                 | g. ml.                      |

Figura 5-3. Dados de Laboratório.

## MÉTODO 6 - Determinação de dióxido de enxofre em emissões de fontes estacionárias.

### 1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

1.1. PRINCÍPIO - uma amostra é tomada na chaminé. A névoa ácida, incluindo trióxido de enxofre, é separada do dióxido de enxofre. O dióxido de enxofre é determinado pelo método do perclorato de bário (volumetria de precipitação) usando torina como indicador.

1.2. APLICABILIDADE - este método é aplicável na determinação de dióxido de enxofre em fontes estacionárias.

### 2. APARELHAGEM

2.1. Amostragem - ver figura 6 - 1.

2.1.1. Sonda - de vidro Pyrex. tendo 5 a 6 mm de diâmetro interno, com sistema de aquecimento para evitar condensação, e equipada com filtro - para remover material particulado, incluindo névoa de ácido sulfúrico.

2.1.2. Borbulhador - (midget - impinger) um, com empacotamento de lã de vidro na sua parte superior para reter névoas de ácido sulfúrico.

2.1.3. Lã de vidro

2.1.4. Borbulhadores - tres (midget - impinger)

2.1.5. Tubo secante - empacotado com sílica-gel, tipo indicador, de 6 a 16 mesh, para reter umidade.

2.1.6. Válvula - válvula de agulha, ou equivalente, para ajustar a vazão.

2.1.7. Bomba - de vácuo, sem vazamento.

2.1.8. Medidor de vazão - rotâmetro, ou equivalente, para medir vazões entre 0 a 30 l/hora.

2.1.9. Medidor seco de volume - para medir o volume amostrado, com um erro inferior a 1%

2.1.10. Tubo Pitot - tipo S, ou equivalente, necessário somente quando a amostragem é feita em diversos pontos ou se a velocidade do fluxo na chaminé varia com o tempo.

2.2. Preparação da amostra

2.2.1. Pissetas - duas

2.2.2. Garrafas de polietileno - para guardar as amostras dos borbulhadores.

### 2.3. Análise

#### 2.3.1. Pipetas - volumétricas (5ml) e graduadas

10 ml, divisões de 0,1 ml

25 ml, divisões de 0,2 ml

#### 2.3.2. Balões volumétricas - 50 ml, 100 ml e 1000 ml.

#### 2.3.3. Buretas - 5 ml, 50 ml.

#### 2.3.4. Erlenmeyer - 125 ml

### 3. REAGENTES

#### 3.1. Amostragem

##### 3.1.1. Água destilada

3.1.2. Isopropanol 80% - Misture 80 ml de isopropanol com 20 ml de água destilada.

3.1.3. Peróxido de hidrogênio, 3% - dilua 100 ml de peróxido de hidrogênio 30% para 1 litro com água destilada. Prepare na hora do uso.

#### 3.2. Preparação da amostra

##### 3.2.1. água destilada

##### 3.2.2. Isopropanol 80%

#### 3.3. Análise

##### 3.3.1. Água destilada

##### 3.3.2. Isopropanol

3.3.3. Torina - sal dissódico do ácido (o- arsonofenilazo) -2-naftol 3,6-di-sulfônico. Dissolver 0,20g em 100 ml de água destilada.

3.3.4. Perclorato de bário (0,01N)- dissolver 1,95 g de perclorato de bário  $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$  em 200 ml de água destilada e diluir para 1 litro com isopropanol. Faça a padronização com ácido sulfúrico. Cloreto de Bário também pode ser usado.

3.3.5. Ácido sulfúrico padrão (0,01N) - pode ser comprado pronto ou padronizado com NaOH 0,01N, que tenha sido padronizado com ftalato de potássio (padrão primário).

### 4. PROCEDIMENTO

#### 4.1. Amostragem

4.1.1. Preparação da aparelhagem de coleta. Coloque 15 ml de isopropanol 80% no 1º borbulhador e 15 ml de peróxido de hidrogênio 3% no 2º e 3º borbulhadores. Deixe o último borbulhador seco. Monte a aparelhagem como mostra a figura 6 - 1.

Teste o sistema contra vazamentos, no local da amostragem, tapando a entrada da sonda e fazendo um vácuo de 250 mm Hg (10 polegadas-de Hg). A vazão de vazamento não deve exceder a 1% da vazão de a amostragem. Abra cuidadosamente a entrada da sonda e desligue a bom ba. Coloque gelo moído em torno dos borbulhadores. Junte mais gelo durante a amostragem para manter a temperatura dos gases que deixam o último borbulhador a 20°C ou menos (70°F ou menos).

4.1.2. Coleta da amostra - Ajuste a vazão de amostragem e varie-a propor- cionalmente às mudanças de velocidade do fluxo na chaminé. Faça - leituras a cada cinco minutos, no mínimo, ou quando mudanças signi- ficativas nas condições da chaminé exigirem ajustes na vazão de a amostragem. Para iniciar a amostragem, coloque a ponta da sonda no primeiro ponto de amostragem e ligue a bomba. Faça uma amostragem proporcional durante todo o período do teste. No final da amostra- gem, tome as leituras finais e desligue a bomba. Retire a sonda da chaminé e desligue-a do resto da aparelhagem. Retire o banho de ge- lo e faça passar ar ambiente através do sistema, sem a sonda, por 15 minutos.

4.2. Preparação da amostra - Retire os borbulhadores do sistema. Aban- done o conteúdo do primeiro borbulhador. Transfira o conteúdo dos tres outros borbulhadores para uma garrafa de polietileno. Lave os tres borbulhadores e os tubos de conexão com água destilada e junte as águas de lavagem a garrafa de polietileno.

#### 4.3. Análise

Transfira o conteúdo da garrafa de polietileno para um balão volu- métrico de 50 ml. Acerte o volume até a marca com água destilada. Pipete 10 ml dessa solução para um erlenmeyer de 125 ml. Adicione 40 ml de isopropanol e duas a quatro gotas de indicador (torina). Titule com perclorato de bário 0,01N até o aparecimento de uma cor rósea. Faça um branco para cada série de análises.

### 5. CALIBRAÇÃO

- 5.1. Devem ser calibrados o rotâmetro, o tubo Pitot, o medidor seco de volume e o aquecedor da sonda.
- 5.2. Padronize o perclorato de bário usando 25 ml de ácido sulfúrico pa- drão e 100 ml de isopropanol.

## 6. CÁLCULOS

6.1. Volume seco de gás - converta o volume de gás que passou através do medidor de volume (condições do medidor) para o volume nas condições padrão (25°C e 760 mm Hg), usando a seguinte equação:

$$V_{mp} = V_m \left( \frac{T_p}{T_m} \right) \left( \frac{P_{bar}}{P_p} \right) = 0,3924 \frac{^\circ K}{\text{mm Hg}} \left( \frac{V_m P_{bar}}{T_m} \right)$$

onde : equação 6 - 1

$V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padrão, l.

$V_m$  - volume da amostra nas condições do medidor, l.

$T_p$  - temperatura absoluta padrão, 298,20K.

$T_m$  - temperatura absoluta média do medidor de volume, 9K.

$P_{bar}$  - pressão barométrica no medidor de orifício, mm Hg.

$P_p$  - pressão absoluta padrão, 760 mm Hg.

## 6.2. Concentração de dióxido de enxofre

$$C_{SO_2} = 32 \times 10^3 \times \frac{(V_t - V_b) N \left( \frac{V_{sol}}{V_a} \right)}{V_{mp}}$$

equação 6 - 2

$C_{SO_2}$  - concentração de dióxido de enxofre nas condições padrão, base seca, mg/m<sup>3</sup>.

32 - equivalente-grama de SO<sub>2</sub>, g/equiv.

$V_t$  - volume de titulante (perclorato de bário) gasto na amostra, ml.

$V_b$  - volume de titulante (perclorato de bário) gasto no branco, ml.

$N$  - normalidade do perclorato de bário, equiv/l.

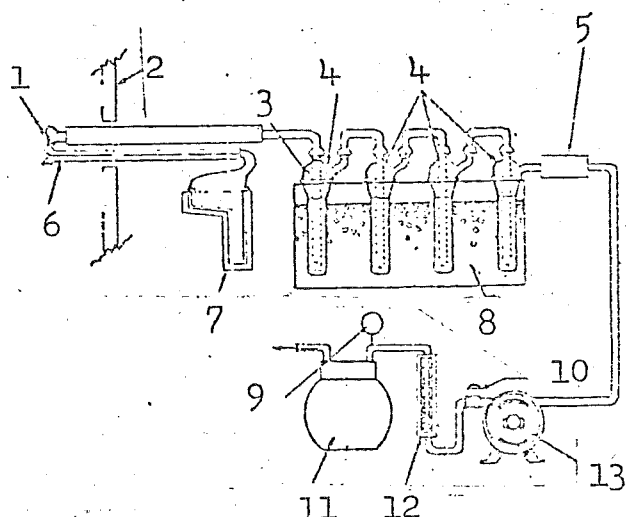
$V_{sol}$  - volume total da solução da qual se tirou uma alíquota, ml.

$V_a$  - volume da alíquota

$V_{mp}$  - volume de amostra nas condições padrão, l.

7. BIBLIOGRAFIACEIESB - DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA

1. Federal Register, vol. 36, nº 247 - Thursday, December 23, 1971 - Environmental Protection Agency - USA.
2. "Atmospheric Emissions from Sulfuric Acid Manufacturing Processes", U.S. Dew, PHS, Division of Air Pollution, Public Health Service Publication nº 999 - AP -13, Cincinnati, Ohio, 1965.
3. Corbett, P.F., "The Determination of SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> in Flue Gases", Journal of the Institute of Fuel, 24:237-243, 1961.
4. Matty, R.E.; E.K. Diehl, "Measuring Flue-Gas SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>", Power 101 : 94 - 97, November, 1957.
5. Patton, W.F; J.A. Brink, Jr., "New Equipment and Techniques for Sampling Chemical Process Gases, J. Air Pollution Control Association, 13,162(1963).



- 1 - Sonda ( Lã de vidro na ponta )
- 2 - Parede da chaminé
- 3 - Lã de vidro
- 4 - Borbulhadores
- 5 - Tubo secante (silica-gel)
- 6 - Tubo Pitot tipo "S"
- 7 - Manômetro do Pitot
- 8 - Banho de gelo
- 9 - Termômetro
- 10 - Válvula de agulha
- 11 - Medidor de volume
- 12 - Rotâmetro
- 13 - Bomba

Figura 6-1. Aparelhagem para amostragem de SO<sub>2</sub>.

## MÉTODO 7 - Determinação de óxidos de nitrogênio em fontes estacionárias.

### 1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

1.1. PRINCÍPIO - uma amostra instantânea é tomada em um frasco evacuado contendo uma solução absorvente que é uma mistura de ácido sulfúrico diluído e peróxido de hidrogênio.

Os óxidos de nitrogênio, com exceção do óxido nitroso ( $N_2O$ ), são determinados por colorimetria, pelo método do ácido fenoldisulfônico.

1.2. APLICABILIDADE - este método é aplicável na determinação de óxidos de nitrogênio em fontes estacionárias.

### 2. APARELHAGEM

2.1. Amostragem - ver figura 7 - 1

2.1.1. Sonda - de vidro Pyrex, aquecida, com filtro para remover material particulado. O aquecimento é desnecessário se a sonda permanecer seca durante a purga.

2.1.2. Frasco de coleta - um balão de fundo redondo de 2 litros, Pyrex, de gargalo curto, com boca 24/40 e protegido contra quebra e implosão.

2.1.3. Torneira - tipo T, com um dos ramos tendo uma junta 24/40

2.1.4. Medidor de temperatura - capaz de medir temperatura de  $-100^{\circ}C$  a  $1100^{\circ}C$  (divisões de  $10^{\circ}C$ ).

2.1.5. Linha de vácuo - tubulação capaz de suportar 80 mm Hg de pressão absoluta.

2.1.6. Medidor de pressão - manômetro em U, 90 cm, com divisões de 2 mm.

2.1.7. Bomba - capaz de produzir um vácuo de 80 mm Hg de pressão absoluta.

2.1.8. Bulbo - com um sentido de fluxo.

2.2. Preparação da amostra

2.2.1. Pipeta ou conta-gotas

2.2.2. Frascos de vidro para transporte

2.2.3. Pissetas

2.3. Análise

2.3.1. Banho-maria

2.3.2. Beakers ou cápsulas - 250 ml

2.3.3. Pipetas volumétricas - 1,2 e 10 ml

2.3.4. Pipeta graduada - 10 ml com divisões de 0,1 ml.

2.3.5. Balões volumétricos - 100ml, 1000 ml.

2.3.6. Espectrofotômetro - para medir absorvância em 405 m $\mu$

2.3.7. Cilindro graduado - 100 ml

2.3.8. Balança analítica - para pesar com precisão de 0,1 mg

### 3. REAGENTES

#### 3.1. Amostragem

3.1.1. Solução absorvente - Adicione 2,8 ml de ácido sulfúrico concentrado a 1 litro de água destilada. Misture bem e junte 6 ml de peróxido de hidrogenio 3%. Prepare semanalmente e proteja-a da luz direta e do calor.

#### 3.2. Preparação da amostra

3.2.1. Hidróxido de sódio 1N - dissolver 40 g de Na OH em água destilada e diluir para 1 litro.

3.2.2. Papel indicador

3.2.3. Água destilada

#### 3.3. Análise

3.3.1. Ácido sulfúrico fumegante - com 15 a 18% em peso de  $\text{SO}_3$  livre

3.3.2. Fenol - P.A.

3.3.3. Ácido sulfúrico concentrado - P.A.

3.3.4. Solução padrão - dissolver 0,5495 g de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) em água destilada e diluir para 1 litro. Para preparar a solução de trabalho, pipete 10-ml dessa solução e dilua a 100 ml com água destilada. 1 ml desta última solução é equivalente a 25  $\mu\text{g}$  de  $\text{NO}_2$ .

3.3.5. Água destilada

3.3.6. Solução de ácido fenoldisulfônico - dissolver 25 g de fenol em 150 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc., em banho-maria. Resfrie, adicione 75 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumegante e aqueça a 100°C por 2 horas. Guarde o produto em frasco escuro, bem fechado.

3.3.7. Hidróxido de amonia concentrada

### 4. PROCEDIMENTO

#### 4.1. Amostragem

4.1.1. Pipete 25 ml de solução absorvente para o balão de amostragem. Monte o balão na linha de amostragem, com a torneira na posição "purga". Monte a aparelhagem como mostra a figura 7 - 1 e coloque a sonda no ponto de amostragem. Gire a torneira da bomba e a do balão para a posição "evacuar". Evacue o balão até pelo menos 80 mm de Hg (pressão absoluta). Gire a torneira da bomba para sua posição "livre" e desligue a bomba. Verifique se não há no manômetro nenhuma flutuação. Se houver alguma mudança em um período de 1 min., verifique se não há va

zamentos. Anote a temperatura e pressão barométrica. Gire a torneira do balão para sua posição "purga" e faça o mesmo com a torneira da bomba. Faça a purga na linha usando o bulbo. Se ocorrer condensação na sonda ou na área da torneira do balão, ligue o aquecimento da sonda e faça a purga até que a condensação desapareça. Então gire a torneira da bomba para sua posição "livre". Gire a torneira do balão para sua posição "amostrar" e deixe que a amostra entre no balão por 15 segundos. Após a coleta de amostra, gire a torneira do balão para a posição "purga" e retire o balão, juntamente com a torneira, da linha de amostragem. Agite o balão por 5 minutos.

#### 4.2. Preparação da amostra

4.2.1. Deixe o balão em repouso durante, no mínimo, 16 horas e então agite-o por 2 minutos. Ligue o balão a um manômetro em U, com mercúrio, abra a torneira do balão para o manômetro e anote a pressão do balão. Anote também a temperatura e a pressão barométrica. Transfira o conteúdo do balão para um beaker de 250 ml. Lave o balão com duas porções de 10 ml de água destilada, juntando as águas de lavagem ao beaker. Para a preparação do branco use 25 ml de solução absorvente e o mesmo volume de água destilada usado na lavagem do balão. Antes da análise, adicione NaOH 1N, gotejando, na amostra e no branco até que a solução esteja alcalina (cerca de 25 a 35 gotas em cada um).

#### 4.3. Análise

4.3.1. Evapore o beaker contendo a amostra até a secura, em um banho-maria. Resfrie e adicione 2 ml de solução de ácido fenoldisulfônico e promova um íntimo contato entre o resíduo seco e a solução, usando um bastão de vidro. Adicione 1 ml de água destilada e 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Aqueça a solução em banho-maria por 3 minutos, agitando periodicamente. Resfrie, junte 20 ml de água destilada, misture bem, agitando, e adicione 10 ml de hidróxido de amônio, gota a gota, com agitação constante, até que a solução se torne alcalina. Transfira a solução para um balão volumétrico de 100 ml e lave o beaker com 3 porções de 5 ml de água destilada, juntando as águas de lavagem ao balão. Complete o volume até a marca e agite bem. Se a amostra contém sólidos, transfira uma porção da solução para um tubo de centrífuga, ou então, filtre uma porção da amostra. Determine a absorbância da amostra a 405 m $\mu$ , usando o branco para acertar o espectrofotômetro. Dilua a amostra e o branco, na mesma proporção com a água destilada, se por acaso a absorbância da amostra cair fora da faixa de calibração.

## 5. CALIBRAÇÃO

5.1. Volume do balão - Monte o balão e sua torneira. Encha-o de água até a torneira. Meça o volume de água com uma precisão de 10 ml. Marque o volume no balão.

5.2. Curva de calibração - Em uma série de beakers coloque, em cada um deles, quantidades de solução padrão de trabalho ( 25 ug NO<sub>2</sub>/ml) variando de 0,0 a 16,0 ml. A cada beaker adicione 25 ml de solução absorvente e goteje NaOH 1N até que a solução esteja alcalina (25 a 35 gotas). Siga o procedimento de análise dado na seção 4.3. Faça um gráfico de absorbância x ug NO<sub>2</sub>.

## 6. CÁLCULOS

### 6.1. Volume da amostra

$$V_p = \frac{T_p (V_b - V_a)}{P_p} \left( \frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right)$$

$$= 0,3924 \frac{^{\circ}\text{K}}{\text{mm Hg}} (V_b - 25) \left( \frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right) \quad \text{equação 7 - 1-}$$

onde :

$V_p$  - volume da amostra nas condições padrão, base seca, ml.

$T_p$  - temperatura absoluta padrão, 298,2 °K

$P_p$  - pressão absoluta padrão, 760 mm Hg

$V_b$  - volume do balão, ml.

$V_a$  - volume de solução absorvente, 25 ml.

$P_f$  - pressão absoluta final do balão, mm Hg.

$P_i$  - pressão absoluta inicial do balão, mm Hg

$T_f$  - temperatura absoluta final do balão, °K

$T_i$  - temperatura absoluta inicial do balão, °K

### 6.2. Concentração de óxidos de nitrogênio como NO<sub>2</sub>:

Da curva de absorbância x ug NO<sub>2</sub>, tirar a massa de NO<sub>2</sub> contida na amostra.

$$C_{\text{NO}_x} = \frac{M}{V_p} \times 10^3 \quad \text{equação 7 - 2.}$$

onde :

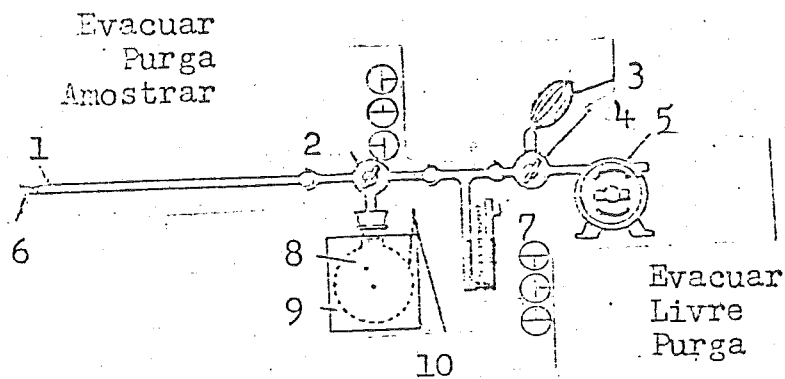
$C_{NO_x}$  - concentração de  $NO_x$  como  $NO_2$ , base seca,  $mg/m^3$

M - massa de  $NO_2$  na amostra,  $\mu g$

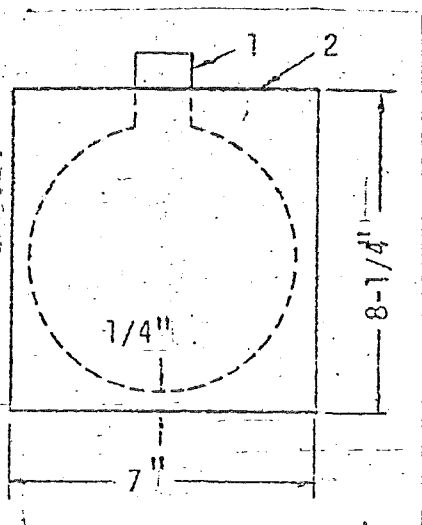
$V_p$  - Volume da amostra nas condições padrão, base seca, ml.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Federal Register, vol. 36, nº 247, Thursday, December 23, 1971- Environmental Protection Agency.
2. "Standards Methods of Chemical Analysis" D. Van Nostrand Co., Inc, 1962 vol. 1, pg. 329 -330.
3. "Standard Method of Test for Oxides of Nitrogen in Gaseous Combustion Products" - 1968 Book of ASTM Standards. Part 23, Philadelphia, Pa., 1968, ASTM D-1608-60, pg 725 - 729.
4. Jacob, M.B., "The Chemical Analysis of Air Pollutants"; New York, N.Y., Interscience Publishers, Inc., 1960, vol. 10, pg. 351 - 356.

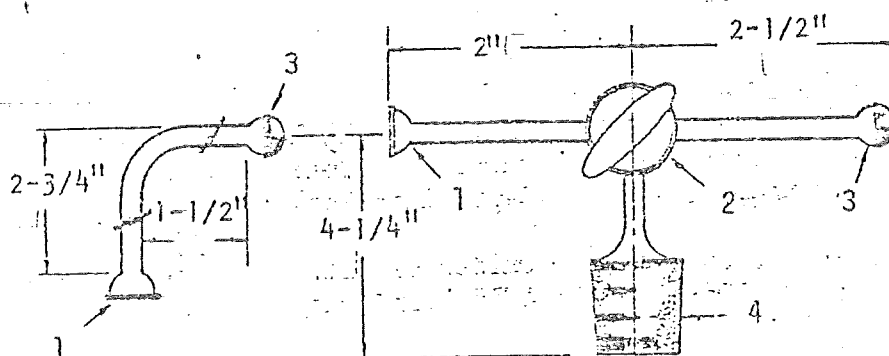


- 1 - Sonda
- 2 - Torneira do frasco
- 3 - Pera
- 4 - Torneira da Bomba
- 5 - Bomba
- 6 - Filtro
- 7 - Manômetro
- 8 - Frasco
- 9 - Proteção do frasco
- 10 - Termômetro



- 1 - Frasco de coleta - 2 litros, fundo redondo, colo curto, com junta esmerilhada S. n.º 24/40

- 2 - Proteção do frasco (espuma)



- 1 - Junta esférica S. n.º 12/5, Pyrex
- 2 - Torneira / 3 linhas em "T" S, Pyrex  
8 mm. diâmetro externo, 2 mm. espessura
- 3 - Junta esférica S. n.º 12/5, Pyrex
- 4 - Junta esmerilhada S. n.º 24/40

Figura 7-1. Aparelhagem para amostragem de Óxidos de Nitrogênio

MÉTODO 8 - Determinação de névoas de ácido sulfúrico e dióxido de enxofre em fontes estacionárias.

1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

1.1. PRINCÍPIO - uma amostra é tomada na chaminé. A névoa ácida, incluindo trióxido de enxofre é separada do dióxido de enxofre. As duas frações são analisadas separadamente pelo método do perclorato de bário - volumetria de precipitação), usando torina como indicador.

1.2. APLICABILIDADE - este método é aplicável na determinação de névoas de ácido sulfúrico (incluindo  $SO_3$ ) e dióxido de enxofre em fontes estacionárias.

2. APARELHAGEM

2.1. Amostragem - ver figura 8 - 1. Muitas das especificações desta aparelhagem estão descritas na APTD- 0581.

2.1.1. Boquilha - de aço inox (316), com bordas finas e cônicas.

2.1.2. Sonda - de vidro Pyrex, com sistema de aquecimento para evitar condensação durante a amostragem.

2.1.3. Tubo Pitot - tipo S, ou equivalente, acoplado à sonda para acompanhar a velocidade do fluxo gasoso da chaminé.

2.1.4. Suporte do filtro - de vidro Pyrex.

2.1.5. Borbulhadores - quatro, como mostra a figura 8 - 1.

O primeiro e o terceiro borbulhador são do tipo Greenburg Smith com ponta normal. O segundo e o quarto são do tipo Greenburg-Smith com a ponta modificada (a ponta normal é substituída por um tubo de 1/2" de diâmetro interno que chega até 1/2" do fundo do borbulhador).

2.1.6. Sistema de medições - medidor de vácuo, bomba sem vazamentos, termômetros capazes de medir temperatura com precisão de 30C, medidor seco de volume com um erro menor que 1% e outros equipamentos relacionados, necessários a manutenção da amostragem isocinética e à determinação do volume da amostra.

2.1.7. Barômetro - para medir pressão atmosférica com uma precisão de 2 mm Hg (0,1" de Hg).

2.2. Preparação da amostra

2.2.1. Pissetas - duas

2.2.2. Cilindros graduados - 250,500 ml

2.2.3. Recipientes para armazenamento da amostra

2.3. Análise

2.3.1. Pipetas - 25, 100 ml.

- 2.3.2. Bureta - 50 ml.
- 2.3.3. Erlenmeyer - 250 ml
- 2.3.4. Cilindro graduado - 100 ml
- 2.3.5. Balança semi-analítica - com capacidade de 300 g e precisão de 0,05g.
- 2.3.6. Frasco conta-gotas - para o indicador.

### 3. REAGENTES

#### 3.1. Amostragem

- 3.1.1. Filtros - de fibra de vidro, MSA tipo 1106 BH, ou equivalente, de tamanho adequado para servir no suporte do filtro.
- 3.1.2. Silica-gel - tipo indicador, de 6 a 16 mesh, secada a 175°C por 2 horas.
- 3.1.3. Água destilada
- 3.1.4. Isopropanol 80% - mistura 800 ml de isopropanol com 200 ml de água destilada.
- 3.1.5. Peróxido de hidrogênio 3% - diluir 100 ml de peróxido de hidrogênio-30% para 1 litro com água destilada.
- 3.1.6. Gelo moído

#### 3.2. Preparação da amostra

##### 3.2.1. Água destilada

##### 3.2.2. Isopropanol 80%

#### 3.3. Análise

##### 3.3.1. Água destilada

##### 3.3.2. Isopropanol

##### 3.3.3. Torina - sal di-sódico do ácido 1 - (0-arsonofenilazo) -2- naftol -3,6 - di-sulfônico- Dissolver 0,20 g em 100 ml de água destilada.

##### 3.3.4. Perclorato de bário (0,01 N) - dissolver 1,95 g de perclorato de bário $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ em 200 ml de água destilada e diluir para 1 litro com isopropanol. Padronize com ácido sulfúrico.

##### 3.3.5. Ácido sulfúrico padrão (0,01N) - Pode ser comprado pronto ou padronizado com NaOH 0,01 N, que tenha sido padronizado com ftalato de potássio (padrão primário).

### 4. PROCEDIMENTO

#### 4.1. Amostragem

- 4.1.1. Após a escolha do local de amostragem e do número de pontos, determine a pressão, temperatura, umidade, e faixa de pressão de velocidade na chaminé.

- 4.1.2. Preparação da aparelhagem de coleta da amostra. Coloque 100 ml de isopropanol 80% no primeiro borbulhador, 100 ml de peróxido de hidrogênio 3% no segundo e terceiro borbulhador e cerca de 200 g de sílica gel no quarto borbulhador. Guarde uma porção de cada reagente para uso na prova branca. Monte a aparelhagem como mostra a figura 8 - 1, sem a sonda, com o filtro entre o primeiro e o segundo borbulhador. Teste o sistema contra vazamentos, no local da amostragem, tapando a entrada do primeiro borbulhador e fazendo um vácuo no sistema de 380 mm Hg (15 polegadas de Hg). A vazão de vazamento não deve exceder a 0,56 l/min (0,02 cfm), nessas condições. Ligue a sonda ao sistema e coloque em funcionamento o sistema de aquecimento da sonda. Ajuste a temperatura da sonda durante a amostragem para evitar qualquer condensação. Coloque gelo moído em torno dos borbulhadores. Junte mais gelo durante a amostragem para manter a temperatura dos gases que deixam o último borbulhador a 20°C (70°F), ou menos.
- 4.1.3. Operação da aparelhagem - Para cada amostragem, anote os dados necessários, que estão no formulário na figura 8 - 2. Faça leituras a cada cinco minutos, no mínimo, em cada ponto de amostragem ou sempre que mudanças significativas nas condições da chaminé exijam um ajuste na vazão de amostragem. Para iniciar a amostragem, coloque a boquilha na primeira porta com a ponta apontando diretamente para a corrente gasosa. Ligue a bomba e imediatamente ajuste a vazão para a condição isocinética. Mantenha a condição isocinética por todo o período de amostragem. Existem nomogramas que ajudam no ajuste rápido da vazão de amostragem, sem que sejam necessários outros cálculos. APTD - 0576 descreve o procedimento de uso desses nomogramas. Finda a amostragem desligue a bomba e anote as leituras finais. Retire a sonda da chaminé e desligá-la do resto da aparelhagem. Retire o banho de gelo e faça passar ar ambiente através do restante da aparelhagem por 15 minutos.
- 4.2. Preparação da amostra
- 4.2.1. Transfira o isopropanol do primeiro borbulhador para um cilindro graduado de 250 ml. Lave a sonda, o primeiro borbulhador e toda a vidraria anterior ao filtro, com isopropanol 80%. Junte a solução de lavagem ao cilindro graduado. Complete o volume para 250 ml com isopropanol 80%. Junte o filtro à solução, misture e transfira para um recipiente de armazenamento. Transfira as soluções do segundo e terceiro borbulhador para um cilindro graduado de 500 ml. Lave toda a vidraria entre o filtro e o borbulhador contendo sílica-gel, com água destilada e junte estas águas de lavagem ao cilindro graduado. Complete o volume para 500 ml com água destilada. Transfira esta solução para um recipiente de armazenamento.

### 4.3. Análise

4.3.1. Agite o recipiente que contem isopropanol e o filtro. Se o filtro se despedaçar espere até que os fragmentos sedimentem. Tome uma amostra de 100 ml com pipeta e coloque em um erlenmeyer de 250 ml e junte de 2 a 4 gotas de torina. Titule com perclorato de bário até o aparecimento de uma coloração rósea. Faça mais uma análise, tomando uma segunda amostra. Agite o recipiente contendo as soluções do segundo e terceiro borbulhador. Pipete 25 ml dessa solução para um erlenmeyer de 250 ml. Junte 100 ml de isopropanol e 2 a 4 gotas de torina. Titule com perclorato de bário até o aparecimento de uma coloração rósea. Faça mais uma análise tomando uma segunda amostra. Faça as provas brancas da mesma forma.

### 5. CALIBRAÇÃO

5.1. Faça a calibração do medidor de orifício, do tubo Pitot, do medidor seco de volume e do aquecedor da sonda.

5.2. Padronize o perclorato de bário com 25 ml de ácido sulfúrico padrão contendo 100 ml de isopropanol.

### 6. CÁLCULOS

6.1. Volume seco de gás - corrigir o volume de gás registrado no medidor de volume (condições do medidor) para as condições padrão (25°C e 760 mm Hg) usando a equação 8 - 1.

$$V_{mp} = V_m \left( \frac{T_p}{T_m} \right) \left( \frac{P_{bar} + \frac{\Delta H}{13,6}}{P_p} \right) =$$

$$(0,3924 \frac{^{\circ}K}{mm \cdot Hg}) V_m \left( \frac{P_{bar} + \frac{\Delta H}{13,6}}{T_m} \right)$$

equação 8 - 1.

onde :

$V_{mp}$  - volume de gás amostrado que passou através do medidor (condições padrão), l.

$V_m$  - volume de gás amostrado que passou através do medidor (condições do medidor), l.

$T_p$  - temperatura absoluta padrão, 298,2°K

$T_m$  - temperatura absoluta média do medidor de volume, °K.

$P_{bar}$  - pressão barométrica no medidor de orifício, mm Hg.

$\Delta H$  - queda de pressão média através do medidor de orifício, mm H<sub>2</sub>O.

13,6 - gravidade específica do mercúrio.

$P_p$  - pressão absoluta padrão, 760 mm Hg.

### 6.2. Concentração de ácido sulfúrico

$$C_{H_2SO_4} = 49 \times 10^3 \times \frac{(V_t - V_b) N \left( \frac{V_{sol}}{V_a} \right)}{V_{mp}}$$

equação 8 - 2.

onde :

$C_{H_2SO_4}$  - concentração de ácido sulfúrico nas condições padrão, base seca, mg/m<sup>3</sup>.

49 - equivalente-grama do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, g/equivalente,

$V_t$  - volume de titulante (perclorato de bário) gasto na amostra, ml.

$V_b$  - volume de titulante (perclorato de bário) gasto na prova branca, ml

N - normalidade do perclorato de bário, equiv/l.

$V_{sol}$  - volume total da solução da qual se tomou uma alíquota, ml.

$V_a$  - volume da alíquota, ml.

$V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padrão, l.

### 6.3. Concentração de dióxido de enxofre

$$C_{SO_2} = 32 \times 10^3 \times \frac{(V_t - V_b) N \left( \frac{V_{sol}}{V_a} \right)}{V_{mp}}$$

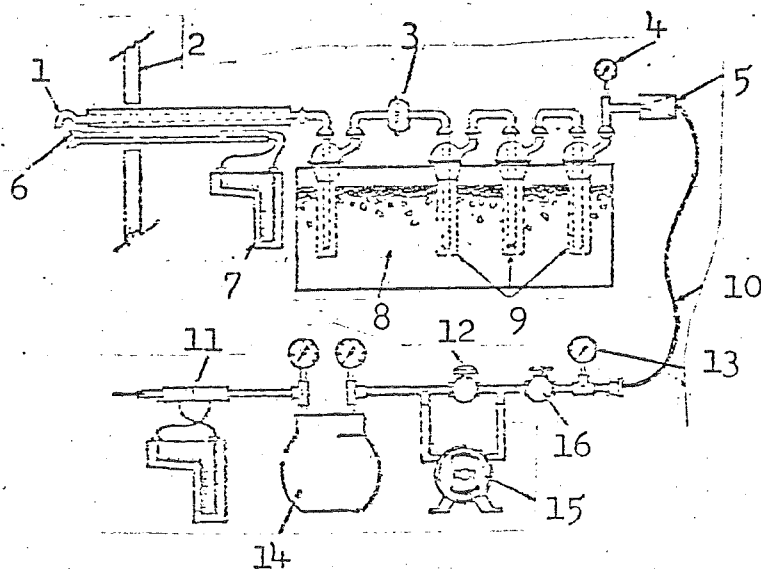
equação 8 - 3.

onde :

- $C_{SO_2}$  - concentração de dióxido de enxofre, nas condições padrão, base seca,  $mg/m^3$ .
- 32 - equivalente-grama do  $SO_2$ , g/equivalente.
- $V_t$  - volume de titulante (perclorato de bário) gasto na amostra, ml.
- $V_b$  - volume de titulante (perclorato de bário) gasto na prova, branca, ml.
- N - normalidade do perclorato de bário, equiv/l.
- $V_{sol}$  - volume total da solução da qual se tirou uma alíquota, ml.
- $V_a$  - volume da alíquota, ml.
- $V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padrão, l.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Federal Register, vol.36, nº 247, Thursday, December 23, 1971 - Environmental Protection Agency - USA.
2. "Atmospheric Emissions from Sulfuric Acid Manufacturing Processes; U. S. DheW, PHS, Division of Air Pollution, Public Health Service Publication Nº 999 - AP - 13, Cincinnati, Ohio, 1965.
3. Corbett, D.F., "The Determination of  $SO_2$  and  $SO_3$  in Flue Gases, Journal of the Institute of Fuel, 24: 237-243. 1.961.
4. Martin, Robert M., "Construction Details of Isokinetic Source Sampling Agency, APTD- 0581.
5. Patton, W.F., J.A. Brink, Jr., "New Equipment and Techniques for Sampling Chemical Process Gases, J. Air Pollution Control Assoc. 13, 162 (1963).
6. Rom, Jerome J., "Maintenance, Calibration and Operation of Isokinetic Source Sampling Equipment", Environmental Protection Agency, APTO -0576.



- 1 - Sonda
- 2 - Parede da chaminé
- 3 - Suporte do filtro
- 4 - Termômetro
- 5 - Válvula
- 6 - Tubo Pitot tipo "S"
- 7 - Manômetro do Pitot
- 8 - Banho de gelo
- 9 - Borbulhadores
- 10 - Linha de vácuo
- 11 - Orifício
- 12 - Válvula
- 13 - Medidor de vácuo
- 14 - Medidor de volume
- 15 - Bomba
- 16 - Válvula

Figura 3-1. Aparelhagem para amostragem de névoas de ácido sulfúrico



## MÉTODO 9 - Determinação de gás sulfídrico em fontes estacionárias.

### 1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

- 1.1. PRINCÍPIO - o gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) é retirado do fluxo gasoso por precipitação do sulfeto de cádmio, proveniente da absorção do H<sub>2</sub>S em sulfato de cádmio. O gás sulfídrico é determinado por iodometria.
- 1.2. APLICABILIDADE - este método é aplicável na determinação de gás sulfídrico em fontes estacionárias.

### 2. APARELHAGEM

2.1. Amostragem - ver figura 9 - 1

2.1.1. Sonda - de vidro Pyrex, tendo 5 a 6 mm de diâmetro interno, com sistema de aquecimento para evitar condensação e equipada com filtro para remover material particulado.

2.1.2. Borbulhadores - tres (midget-impinger)

2.1.3.  tubo secante - empacotado com sílica-gel, tipo indicador, de 6 a 16 mesh, para reter umidade.

2.1.4. Válvula - válvula de agulha, ou equivalente, para ajustar a vazão.

2.1.5. Bomba - de vácuo, sem vazamento.

2.1.6. Medidor de vazão - rotâmetro, ou equivalente, para medir vazões entre 0 e 5 litros/min.

2.1.7. Medidor seco de volume - para medir o volume amostrado com um erro inferior a 1%.

2.1.8. Tubo Pitot - tipo S, ou equivalente, necessário somente quando a amostragem é feita em diversos pontos ou se a velocidade do fluxo na chaminé varia com o tempo.

2.2. Preparação da amostra

2.2.1. Pissetas - duas

2.2.2. Frascos de vidro - para guardar as amostras dos borbulhadores

2.3. Análise

2.3.1. Pipetas - 5 ml

2.3.2. Buretas - 50 ml

2.3.3. Erlenmeyers - 125 ml

### 3. REAGENTES

3.1. Amostragem

3.1.1. Água destilada

3.1.2. Sulfato de cádmio 5% - dissolver 50 g de sulfato de cádmio em água destilada e completar o volume para 1 litro.

### 3.2. Análise

3.2.1. Iodo, 0,05N

3.2.2. Tiosulfato de sódio, 0,01 N

3.2.3. Ácido sulfúrico 6 N

3.2.4. Amido (indicador)

## 4. PROCEDIMENTO

### 4.1. Amostragem

4.1.1. Preparação do sistema de coleta - coloque 15 ml de solução 5% de sulfato de cádmio nos dois primeiros borbulhadores. Deixe o último borbulhador seco. Monte o sistema para iniciar a amostragem. Teste o sistema - contra vazamentos, no local da amostragem, tapando a entrada da sonda e fazendo um vácuo de 250 mm Hg (10 polegadas de Hg). A vazão não deve exceder a 1% da vazão de amostragem. Abra cuidadosamente a entrada da sonda e desligue a bomba. Coloque gelo moído em torno dos borbulhadores. Junte mais gelo durante a amostragem para manter a temperatura dos gases que deixam o último borbulhador a 20°C ou menos (70°F ou menos).

4.1.2. Coleta da amostra - ajuste a vazão de amostragem entre 1 e 2 l/min e ajuste proporcionalmente às mudanças de velocidade do fluxo na chaminé. Faça leituras a cada 5 minutos, no mínimo, ou quando mudanças significativas nas condições da chaminé exigam ajustes na vazão de amostragem. Para iniciar a amostragem coloque a ponta da sonda no primeiro ponto de amostragem e ligue a bomba. Faça uma amostragem proporcional durante todo o período do teste. Finda a amostragem, desligue a bomba e tome as leituras finais. Retire a sonda da chaminé e desligue-a do resto da aparelhagem. Retire o banho de gelo e faça passar ar ambiente através do sistema, sem a sonda, por 15 minutos.

### 4.2. Preparação da amostra

Transfira o conteúdo dos três borbulhadores para um frasco de vidro. Lave os três borbulhadores e os tubos de conexão com água destilada e junte as águas de lavagem ao frasco de vidro. Qualquer material que se encontra aderido às paredes dos borbulhadores devem ser retirados com o auxílio de um palheta.

### 4.3. Análise

Transfira o conteúdo do frasco de vidro para um erlenmeyer de 125 ml. Adicione 5.0 ml de iodo 0,05 N e 2 ml de ácido sulfúrico 6 N. Espere 10

minutos. Titule a solução com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, usando amido como indicador. Faça uma prova branca usando 30 ml de sulfato de cádmio 5% não exposto.

## 5. CALIBRAÇÃO

5.1. Devem ser calibradas o rotâmetro, o tubo Pitot, o medidor seco de volume e o aquecedor de sonda.

5.2. As soluções de iodo 0,05 N e tiosulfato de sódio 0,01 N podem ser compradas ou então preparadas e padronizadas pelos métodos usuais.

## 6. CÁLCULOS

6.1. Volume seco de gás - converta o volume de gás que passou através do medidor de volume (condições do medidor) para o volume nas condições-padrão (25°C e 760 mm Hg) usando a seguinte equação :

$$V_{mp} = V_m \cdot \left( \frac{T_p}{T_m} \right) \cdot \left( \frac{P_{bar}}{P_p} \right) = 0,3924 \frac{\varnothing K}{\text{mm Hg}} \cdot \left( \frac{V_m P_{bar}}{T_m} \right)$$

equação 9 - 1

onde :

$V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padrão, l.

$V_m$  - volume da amostra nas condições do medidor, l

$T_p$  - temperatura absoluta padrão, 298,20K

$T_m$  - temperatura absoluta média do medidor de volume,  $\varnothing K$ .

$P_{bar}$  - pressão barométrica no medidor de orifício, mm Hg

$P_p$  - pressão absoluta padrão, 760 mm Hg

## 6.2. Concentração de gás sulfídrico

$$C_{H_2S} = 0,170 (V_b - V_a) \times \frac{N}{0,05} \times \frac{1}{V_{mp}} \times 10^3$$

equação 9 - 2.

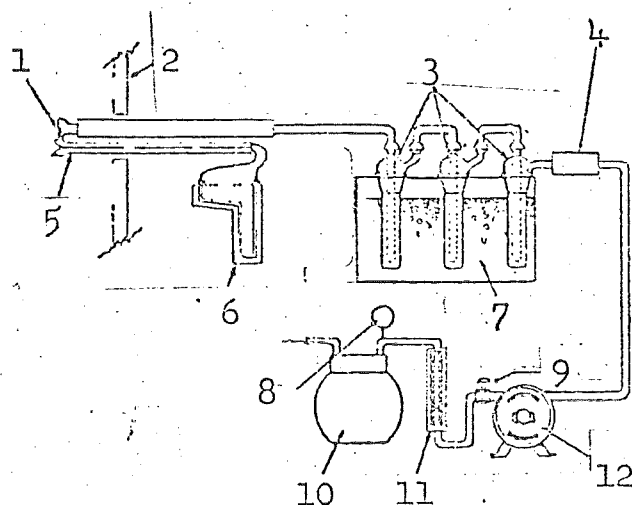
onde :

$C_{H_2S}$  - concentração de gás sulfídrico nas condições padrão, base seca,  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

- 0,170 - mg de  $H_2S$  correspondentes a 1 ml de solução 0,01 N de tiosulfato de sódio.
- $V_b$  - volume de titulante (tiosulfato de sódio) gasto na prova branca, ml.
- $V_a$  - volume de titulante (tiosulfato de sódio) gasto na amostra, ml.
- N - normalidade de tiosulfato de sódio, equiv. g/l.
- 0,05 - normalidade do tiosulfato de sódio assumida para efeito de cálculo, equiv. g/l.
- $V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padr-ao, l.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Manual of Analytical Methods - Committee on Recommended Analytical Methods - American Conference of Government Industrial Hygienists.
2. Federal Register, vol. 36, nº 247 - Thursday, December 23, 1971 - Environmental Protection Agency - USA.



- 1 - Sonda (Lã de vidro na ponta)
- 2 - Parede da chaminé
- 3 - Borbulhadores
- 4 - Tubo secante (Silica-gel)
- 5 - Tubo Pitot tipo "S"
- 6 - Manômetro do Pitot
- 7 - Banho de gelo
- 8 - Termômetro
- 9 - Válvula de agulha
- 10 - Medidor de Volume
- 11 - Rotâmetro
- 12 - Bomba

Figura 9-1. Aparelhagem para amostragem de  $H_2S$

## MÉTODO 10 - Determinação de amônia livre em fontes estacionárias.

### 1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

- 1.1. PRINCÍPIO - a amônia é retirada da corrente gasosa por absorção em água e ácido clorídrico diluído. Em seguida a solução dos borbulhadores é analisada usando-se o método Kjeldahl.
- 1.2. APLICABILIDADE - este método é aplicável na determinação de amônia em fontes estacionárias.

### 2. APARELHAGEM

- 2.1. Amostragem - ver figura 10 - 1.
  - 2.1.1. Sonda - de vidro Pyrex, tendo 5 a 6 mm de diâmetro interno com sistema de aquecimento para evitar condensação e equipada com filtro para remover material particulado.
  - 2.1.2. Borbulhadores - quatro (tipo Greenburg-Smith).
  - 2.1.3. Válvula - válvula de agulha, ou equivalente, para ajustar a vazão.
  - 2.1.4. Bomba - de vácuo, sem vazamento.
  - 2.1.5. Medidor de vazão - rotâmetro, ou equivalente, para medir vazões entre 0 e 30 litros/min.
  - 2.1.6. Tubo Pitot - tipo S, ou equivalente, necessário somente quando a amostragem é feita em diversos pontos ou se a velocidade do fluxo na chaminé varia com o tempo.
- 2.2. Preparação da amostra
  - 2.2.1. Pissetas - duas
  - 2.2.2. Frascos de vidro - para guardar as amostras dos borbulhadores
- 2.3. Análise
  - 2.3.1. Pipetas - 25 ml, 100 ml
  - 2.3.2. Buretas - 50 ml
  - 2.3.3. Erlenmeyers - 500 ml
  - 2.3.4. Equipamento para destilação Kjeldahl - fig 10 - 2

### 3. REAGENTES

- 3.1. Amostragem
  - 3.1.1. Água destilada
  - 3.1.2. Ácido clorídrico 5%
  - 3.1.3. Silica-gel - tipo indicador, 6 a 16 mesh, secada a 175°C por 2 horas.

### 3.2. Análise

3.2.1. Água destilada

3.2.2. Hidróxido de sódio 30%

3.2.3. Ácido sulfúrico 0,1 N

3.2.4. Hidróxido sódio 0,1 N

3.2.5. Vermelho de metila - indicador

## 4. PROCEDIMENTO

### 4.1. Amostragem

4.1.1. Preparação do sistema de coleta - coloque 100 ml de água destilada no primeiro borbulhador e 100 ml de ácido clorídrico 5% no segundo. O terceiro borbulhador permanece seco. No quarto borbulhador coloque - cerca de 200 g de sílica-gel. Monte o sistema para iniciar a amostragem. Teste o sistema contra vazamentos, tapando a entrada da sonda e fazendo um vácuo 250 mm de Hg (10 polegadas de Hg)). A vazão de vazamento não deve exceder a 1% da vazão de amostragem. Abra cuidadosamente a entrada da sonda e desligue a bomba. Coloque gelo moído em torno dos borbulhadores. Junte mais gelo durante a amostragem para manter a temperatura dos gases que deixam o último borbulhador a 20°C ou menos (70°F ou menos).

4.1.2. Coleta da amostra - Escolha uma vazão de amostragem menor que 25 l/min e ajuste-a proporcionalmente às mudanças de velocidade do fluxo na chaminé. Faça leituras a cada 5 minutos, no mínimo, ou quando mudanças significativas nas condições da chaminé exijam ajustes na vazão de amostragem. Para iniciar a amostragem coloque a ponta da sonda no primeiro ponto de amostragem e ligue a bomba. Faça uma amostragem proporcional durante todo o período do teste. Finda a amostragem desligue a bomba e tome as leituras. Retire a sonda da chaminé e desligue-a do resto da aparelhagem. Retire o banho de gelo e deixe passar ar ambiente através do sistema por 15 minutos.

### 4.2. Preparação da amostra

Transfira o conteúdo dos tres primeiros borbulhadores para um frasco de vidro. Lave os tres borbulhadores e os tubos de conexão com água destilada e junte as águas de lavagem ao frasco de vidro. Despreze a sílica-gel.

#### 4.3. Análise

Antes de fazer a destilação da amostra, destile água destilada do frasco Kjeldahl durante 1 hora e meia. Pipete 100 ml de ácido sulfúrico 0,1 N para um erlenmeyer de 500 ml. Junte 2 a 4 gotas de vermelho de metila. Coloque a ponta do condensador imerso nesta solução.

Transfira a solução a ser analisada para o frasco Kjeldahl. Coloque algumas bolinhas de ebulição e complete o volume até a metade do frasco com água destilada. Coloque 25 ml de NaOH 25%, pelas paredes do frasco, rapidamente e sem agitar. Coloque o frasco no aquecedor elétrico e monte-o na aparelhagem de destilação. Agite lentamente para iniciar a reação. Deixe o frasco Kjeldahl entrar em ebulição lenta e destile cerca de 150 ml.

Para desligar o aquecimento, uma vez terminada a destilação, remova a ponta do condensador da solução para evitar refluxo. Lave a ponta do condensador, dentro do erlenmeyer e titule esta solução com hidróxido de sódio 0,1 N.

Faça uma prova branca usando 25 ml de hidróxido de sódio 25 % e água destilada até a metade do frasco.

#### 5. CALIBRAÇÃO

5.1. Devem ser calibradas o rotâmetro, o tubo Pitot, o medidor seco de volume e o aquecedor da sonda.

5.2. As soluções de ácido sulfúrico 0,1 N e hidróxido de sódio 0,1 N podem ser compradas ou então preparadas e padronizadas pelos métodos usuais.

#### 6. CÁLCULOS

##### 6.1. Volume seco de gás

Converta o volume de gás que passou através do medidor de volume (condições do medidor) para o volume nas condições padrão (25°C e 760 mm Hg) usando a seguinte equação :

$$V_{mp} = V_m \frac{T_p}{T_m} \frac{P_{bar}}{P_p} = 0,3924 \frac{^{\circ}K}{mm\ Hg} \frac{V_m P_{bar}}{T_m}$$

equação 10 -1

onde :

$V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padrão, l.

$V_m$  - volume da amostra nas condições do medidor, l.

- $T_p$  - temperatura absoluta padrão, 298,2 °K.  
 $T_m$  - temperatura absoluta média do medidor de volume, °K  
 $P_{bar}$  - pressão barométrica no medidor de orifício, mm Hg  
 $P_p$  - pressão absoluta padrão, 760 mm Hg

## 6.2. Concentração de amônia

$$C_{NH_3} = 1,7 \times (V_b - V_a) \times \frac{N}{0,1} \times \frac{1}{V_{mp}} \times 10^3$$

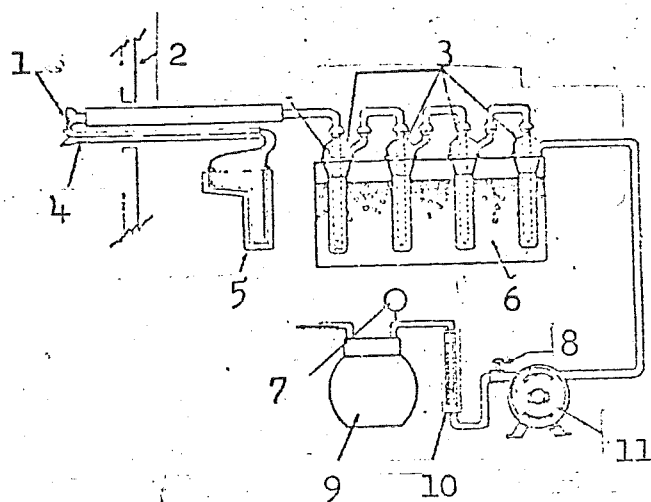
equação 10 - 2.

onde :

- $C_{NH_3}$  - concentração de amônia nas condições padrão, base seca, mg/m<sup>3</sup>  
 1,7 - mg de NH<sub>3</sub> correspondentes a 1 ml de solução 0,1 N de hidróxi-  
do de sódio.  
 $V_b$  - volume de titulante (hidróxido de sódio) gasto na prova bran-  
ca, ml.  
 $V_a$  - volume de titulante (hidróxido de sódio) gasto na amostra, ml.  
 N - normalidade de hidróxido de sódio, equiv. g/l.  
 0,1 - normalidade do hidróxido de sódio assumida para efeito de cál-  
culo, equiv. g/l.  
 $V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padrão, l.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Source Testing Manual - Air Pollution Control District - Los Angeles County - California.
2. Federal Register, Vol. 36, nº 247 - Thursday, December 23, 1971 - Envi-  
ronmental Protection Agency - USA.



- 1 - Sonda (Lã de vidro na ponta)
- 2 - Parede da chaminé
- 3 - Borbulhadores
- 4 - Tubo Pitot tipo "S"
- 5 - Manômetro do Pitot
- 6 - Banho de gelo
- 7 - Termômetro
- 8 - Válvula de agulha
- 9 - Medidor de volume
- 10 - Rotâmetro
- 11 - Bomba

Figura 10-1. Aparelhagem para amostragem de amônia.

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA

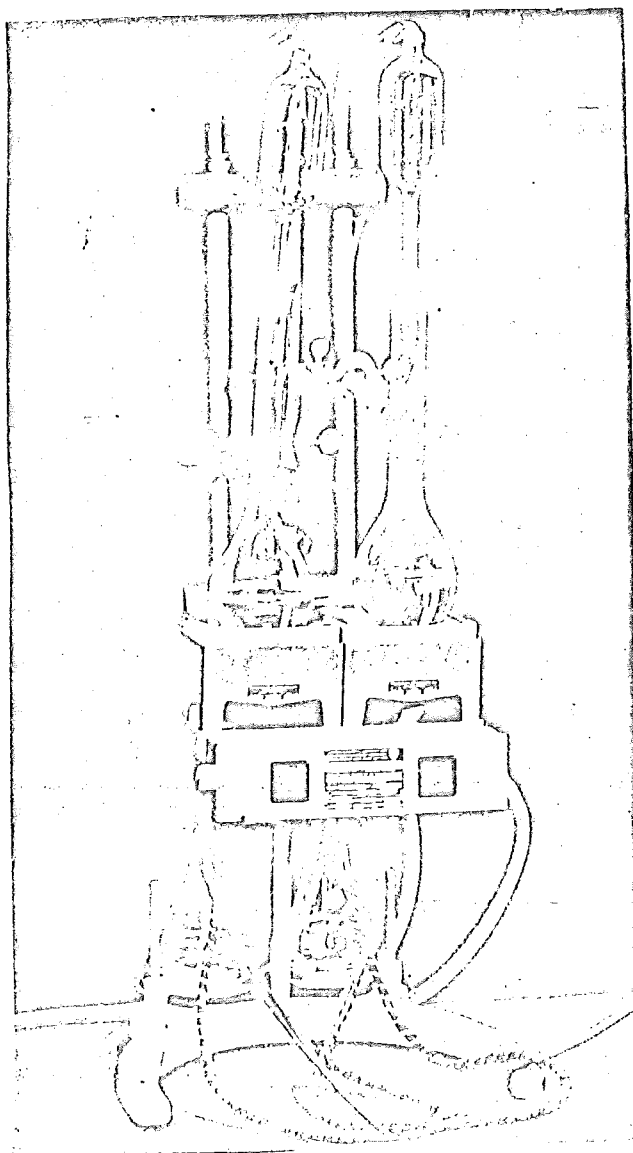


Figura 10-2. Aparelho de Kjeldahl

MÉTODO 11 - Determinação de cloro livre e de ácido clorídrico em fontes estacionárias.

## 1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

1.1. PRINCÍPIO - o ácido clorídrico é coletado em água destilada a temperatura ambiente, através de dois borbulhadores contendo água destilada. Estes borbulhadores são seguidos por dois borbulhadores contendo uma solução de hidróxido de sódio, resfriados por um banho de gelo, que coletam o cloro. O ácido clorídrico é determinado por alcalimetria e o cloro por iodometria.

1.2. APLICABILIDADE - este método é aplicável na determinação de cloro livre e ácido clorídrico em fontes estacionárias.

## 2. APARELHAGEM

2.1. Amostragem - ver figura 11 - 1.

2.1.1. Sonda - de vidro Pyrex, tendo 5 a 6 mm de diâmetro interno, com sistema de aquecimento para evitar condensação e equipada com filtro para remover o material particulado.

2.1.2. Borbulhadores - quatro (Grrenburg-Smith).

2.1.3. Tubo secante - empacotado com sílica-gel, tipo indicador, de 6 a 16 mesh, para reter umidade.

2.1.4. Válvula - válvula de agulha, ou equivalente, para ajustar a vazão.

2.1.5. Bomba - de vácuo, sem vazamento.

2.1.6. Medidor de vazão - rotâmetro, ou equivalente, para medir vazões entre 0 e 15 litros/min.

2.1.7. Medidor seco de volume - para medir o volume amostrado com um erro inferior a 1%.

2.1.8. Tubo Pitot - tipo S, ou equivalente, necessário somente quando a amostragem é feita em diversos pontos ou se a velocidade do fluxo na chaminé varia com o tempo.

2.2. Preparação da amostra

2.2.1. Pissetas - duas

2.2.2. Frascos de vidro - para guardar as amostras dos borbulhadores.

2.3. Análise

2.3.1. Buretas - 50 ml

2.3.2. Erlenmeyers - 125 ml

### 3. REAGENTES

#### 3.1. Amostragem

##### 3.1.1. Água destilada

##### 3.1.2. Hidróxido de sódio 5%

#### 3.2. Análise

##### 3.2.1. Iodeto de potássio, P.A.

##### 3.2.2. Tiosulfato de sódio 0,1 N

##### 3.2.3. Amido (indicador)

##### 3.2.4. Hidróxido de sódio 0,1N

##### 3.2.5. Vermelho de metila (indicador)

### 4. PROCEDIMENTO

#### 4.1. Amostragem

##### 4.1.1. Preparação do sistema de coleta

Coloque 100 ml de água destilada nos dois primeiros borbulhadores e 100 ml de hidróxido de sódio 5% nos dois últimos borbulhadores. Monte o sistema para iniciar a amostragem. Teste o sistema contra vazamentos, no local da amostragem, tapando a entrada da sonda e fazendo um vácuo de 250 mm Hg ( 10 polegadas de Hg ). A vazão de vazamento não deve exceder a 1% da vazão de amostragem. Abra cuidadosamente a entrada da sonda e desligue a bomba. Coloque um banho de água em torno dos dois primeiros borbulhadores e um banho de gelo em torno dos dois últimos. Junte mais gelo durante a amostragem para manter a temperatura dos gases que deixam o último borbulhador a 20 °C ou menos ( 70 °F ou menos ).

4.1.2. Coleta da amostra - Escolha uma vazão de amostragem conveniente, nunca superior a 15 l/min e ajuste-a proporcionalmente às mudanças de velocidade do fluxo na chaminé. Faça leituras a cada 5 minutos, no mínimo, ou quando mudanças significativas nas condições da chaminé exijam ajustes na vazão de amostragem. Para iniciar a amostragem coloque a ponta da sonda no primeiro ponto de amostragem e ligue a bomba. Faça uma amostragem proporcional durante todo o período do teste. Finda a amostragem desligue a bomba e tome as leituras finais. Retire a sonda da chaminé e desligue-a do resto da aparelhagem. Retire o banho de gelo e faça passar ar ambiente através do sistema, sem a sonda, por 15 minutos.

#### 4.2. Preparação da amostra

Transfira o conteúdo dos dois primeiros borbulhadores para um frasco de vidro. Lave os borbulhadores com água destilada e junte às águas-de-lavagem ao mesmo frasco. Transfira o conteúdo dos dois últimos borbulhadores para um outro frasco de vidro. Lave os borbulhadores com água destilada e junte as águas de lavagem ao mesmo frasco.

#### 4.3. Análise

Transfira os conteúdos dos dois frascos para dois balões volumétricos e complete o volume com água destilada. Vamos designar a solução resultante dos dois primeiros borbulhadores de solução A e a solução resultante dos dois últimos de solução B.

Para se fazer a determinação de ácido clorídrico tome uma alíquota da solução A e titule com hidróxido de sódio 0,1 N. Anote o volume de titulante gasto ( $V$ ). Para se fazer a determinação do cloro tome uma alíquota da solução A e uma alíquota da solução B. Acidifique ambas com ácido sulfúrico, adicione a cada uma delas cerca de 1 grama de iodeto de potássio e em seguida titule com tiosulfato de sódio 0,1 N, Anote os volumes gastos nas duas titulações ( $V_A$  e  $V_B$ ).

### 5. CALIBRAÇÃO

5.1. Devem ser calibrados o rotâmetro, o tubo Pitot, o medidor seco de volume, e o aquecedor de sonda.

5.2. As soluções de hidróxido de sódio 0,1 N e tiosulfato de sódio 0,1 N podem ser compradas ou então preparadas e padronizadas pelos métodos usuais.

### 6. CÁLCULOS

#### 6.1. Volume seco de gás

Converta o volume de gás que passou através do medidor (condições do medidor) para o volume nas condições padrão (25°C e 760 mm Hg) usando a seguinte equação :

$$V_{mp} = V_m \left( \frac{T_p}{T_m} \right) \left( \frac{P_{bar}}{P_p} \right) \cong 0,3924 \frac{^\circ K}{\text{mm Hg}} \left( \frac{V_m P_{bar}}{T_m} \right)$$

equação 11 - 1.

onde :

- $V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padrão, l
- $V_m$  - volume da amostra nas condições do medidor, l.
- $T_p$  - temperatura absoluta padrão, 298,20K
- $T_m$  - temperatura absoluta média do medidor de volume, 0K.
- $P_{bar}$  - pressão barométrica no medidor de orifício, mm Hg.
- $P_p$  - pressão absoluta padrão, 760 mm Hg.

## 6.2. Concentração

### 6.2.1. Concentração de ácido clorídrico

$$C_{HCl} = 36,5 \times \frac{V \times N \times \frac{V_{sol}}{V_a}}{V_{mp}} \times 10^3 \quad \text{equação 11 - 2.}$$

onde :

- $C_{HCl}$  - concentração de HCl nas condições padrão, base seca, mg/m<sup>3</sup>
- 36,5 - equivalente.grama do HCl, g/equiv.
- V - volume do titulante (hidróxido de sódio) gasto na amostra, ml.
- N - normalidade do hidróxido de sódio, equiv-g/l.
- $V_{sol}$  - volume total da solução da qual se tirou uma alíquota, ml.
- $V_a$  - volume de alíquota, ml.
- $V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padrão, l.

### 6.2.2. Concentração de cloro livre

$$C_{Cl_2} = 70,9 \times N \frac{V_A \left( \frac{V_{sol A}}{V_{aa}} \right) + V_B \left( \frac{V_{sol B}}{V_{ab}} \right)}{V_{mp}} \times 10^3$$

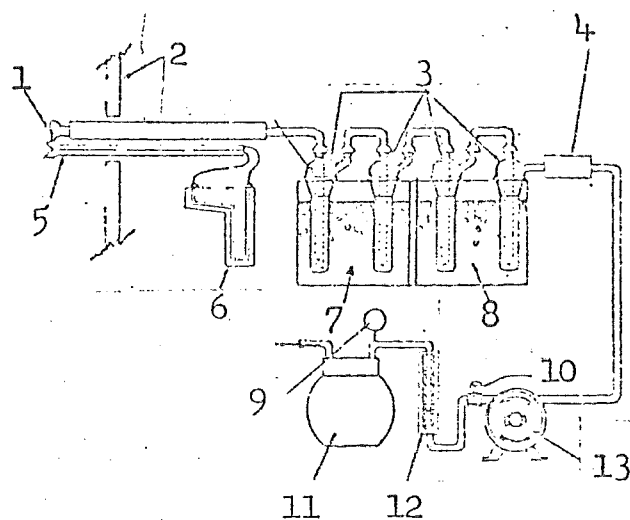
equação 11 - 3

onde :

- $C_{Cl_2}$  - concentração de cloro nas condições padrão, base seca,  $mg/m^3$   
 70,9 - equivalente - grama do cloro, g/equiv.  
 N - normalidade do tiosulfato de sódio, equiv. g/l  
 $V_A$  - volume de titulante (tiosulfato de sódio) gasto na amostra da solução A, ml  
 $V_{solA}$  - volume total da solução A, da qual se tirou uma alíquota, ml.  
 $V_{aa}$  - volume de alíquota da solução A, ml  
 $V_B$  - volume do titulante (tiosulfato de sódio) gasto na amostra da solução B, ml.  
 $V_{solB}$  - volume total da solução B, da qual se tirou uma alíquota, ml.  
 $V_{ab}$  - volume da alíquota da solução B, ml.  
 $V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padrão, l.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Source Testing Manual - Air Pollution Control District - Los Angeles County - California.
2. Federal Register, Vol. 36 ; nº 247 - Thursday, December 23, 1971 - Environmental Protection Agency - USA.



- 1 - Sonda (Lã de vidro na ponta)
- 2 - Parede da chaminé
- 3 - Borbulhadores
- 4 - Tubo secante (Silica-gel)
- 5 - Tubo Pitot tipo "S"
- 6 - Manômetro do Pitot
- 7 - Banho de água
- 8 - Banho de gelo
- 9 - Termômetro
- 10 - Válvula de agulha
- 11 - Medidor de volume
- 12 - Rotâmetro
- 13 - Bomba

Figura 11-1. Aparelhagem para amostragem de Cloro livre e Ácido Clorídrico.

## MÉTODO 12 - Determinação de fluoretos em fontes estacionárias.

### 1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

- 1.1. PRINCÍPIO - os fluoretos são coletados separadamente, isto é, material particulado e gases. Em seguida são analisados em conjunto ou separadamente, conforme se queira através da técnica de eletrodo de íon específico.
- 1.2. APLICABILIDADE - este método é aplicável na determinação de fluoretos em fontes estacionárias.

### 2. APARELHAGEM

- 2.1. Amostragem - as especificações do equipamento de amostragem mostrado na figura 12 - 1 são descritas em APTD-0581. Modelos comerciais desse equipamento podem ser encontrados no mercado.
- 2.1.1. Boquilha - de aço inox (316), com bordas finas e cônicas.
- 2.1.2. Sonda - de vidro Pyrex, com sistema de aquecimento, para evitar condensação.
- 2.1.3. Tubo Pitot - tipo S, ou equivalente, acoplado a sonda para acompanhar a velocidade do fluxo gasoso na chaminé.
- 2.1.4. Suporte do filtro - de vidro Pyrex, com sistema de aquecimento.
- 2.1.5. Borbulhadores - 4 borbulhadores, ligados em série, com juntas de vidro esmerilhadas ("ball joint"). O primeiro, terceiro e quarto borbulhador são do tipo Greenburg-Smith, com a ponta modificada. O segundo borbulhador é do tipo Greenburg-Smith, com ponta normal.
- 2.1.6. Sistema de medições - medidor de vácuo, bomba sem vazamentos, termômetros capazes de medir temperatura com uma precisão de 30C; medidor seco de volume com um erro inferior a 1% e outros equipamentos relacionados, necessários à manutenção da amostragem isocinética e à determinação do volume da amostra.
- 2.1.7. Barômetro - para medir pressão atmosférica com uma precisão de 2 mm Hg (0,1" de Hg).
- 2.2. Preparação da amostra
- 2.2.1. Escova - para limpeza da sonda, pelo menos com o mesmo comprimento da sonda.
- 2.2.2. Pissetas - duas
- 2.2.3. Recipientes para armazenamento da amostra

2.2.4. Cilindro graduado - 250 ml

2.3. Análise

2.3.1. Balões volumétricos

2.3.2. Potenciômetro - para medir diferença de potencial (mv) entre um eletrodo de fluoreto e o eletrodo de referência.

2.3.3. Eletrodo de fluoreto

3. REAGENTES

3.1. Amostragem

3.1.1. Filtros - Whatman: nº 41, ou equivalente

3.1.2. Silica-gel - tipo indicador, 6 a 16 mesh, secada a 175°C por 2 horas.

3.1.3. Água destilada

3.2. Preparação da amostra

3.2.1. Acetona P.A.

3.2.2. Água destilada

3.3. Análise

3.3.1. Ácido cítrico (0,20 M) - dissolver 42,0 g de ácido cítrico em um balão volumétrico de 1 litro e completar o volume, com água destilada.

3.3.2. Hidróxido de potássio (10 N) - dissolver 561,1 g de hidróxido de potássio em cerca de 500 ml de água destilada.

Resfrie e dilua a 1 litro com água destilada.

3.3.3. Solução tampão (pH = 6,5) - dissolver 5,0 g de carbonato de sódio em 1000 ml da solução 0,20M de ácido cítrico. Ajuste o pH para 6,5 usando hidróxido de potássio 10 N.

3.3.4. Solução estoque de fluoreto - dissolver 22,105 g de fluoreto de sódio em água destilada e diluir para 1 litro. Esta solução contém 10 mg  $F^-$  /ml.

3.3.5. Solução padrão de fluoreto - a partir da solução estoque prepare padrões em diversas concentrações : 0,1 ; 1 ; 10 ; 100 ; 1000  $mgF^-$ /litro. Prepare 50 ml de cada solução.

4. PROCEDIMENTO

4.1. Amostragem

4.1.1. Após a seleção do local de amostragem e do número mínimo de pontos de amostragem, determine a pressão, temperatura, umidade e a faixa onde se encontra a pressão de velocidade da chaminé.

4.1.2. Preparação da aparelhagem de coleta

Pese 200 g de sílica-gel com precisão de 1 g. A sílica-gel é colocada no quarto borbulhador. Coloque 250 ml de água destilada no primeiro - borbulhador e 100 ml no segundo. O terceiro borbulhador permanece seco. Monte a aparelhagem como mostra a figura 12 - 1, sem a sonda. Teste o sistema contra vazamentos, tapando a entrada do suporte do filtro e fazendo um vácuo de 380 mm Hg (15 polegadas de Hg). A vazão de vazamento deve ser inferior a 0,6 l/min (0,02 cfm). Ligue a sonda ao resto da aparelhagem e ajuste o aquecedor para que se tenha na saída da sonda uma temperatura dos gases de 120°C (250°F).

Ligue o sistema de aquecimento do filtro. Coloque gelo moído em torno dos borbulhadores. Adicione mais gelo durante a amostragem de modo a manter a temperatura dos gases que saem do último borbulhador a 20 °C ou menos (70°F ou menos).

- 4.1.3. Operação da aparelhagem - Para cada amostragem preencha um formulário semelhante ao sugerido na figura 12 - 2. Faça leituras em cada ponto de amostragem, a cada 5 minutos, ou sempre que necessário, devido a mudanças significativas nas condições da chaminé, o que exigirá ajustes na vazão de amostragem.

Para iniciar a amostragem, coloque a boquilha no primeiro ponto de amostragem com a ponta apontando diretamente para o fluxo gasoso. Imediatamente ligue a bomba e ajuste a vazão para a condição isocinética. A vazão de amostragem deve ser em torno de 20 litros/min. Para que essa condição possa ser satisfeita é necessário que se selecione o tamanho de boquilha adequado. Amostre durante, no mínimo, 5 minutos em cada ponto, sendo que esse tempo deve ser o mesmo para todos os pontos. - Mantenha a condição isocinética por todo o período de amostragem. Existem nomogramas que ajudam no ajuste rápido da vazão de amostragem, sem que sejam necessários outros cálculos. APTD - 0576 descreve o procedimento de uso desses nomogramas.

Finda a amostragem desligue a bomba e anote as leituras finais. Retirar a sonda da chaminé e fazer o procedimento descrito em 4.2.

#### 4.2. Preparação da amostra

Meça o volume de água dos tres borbulhadores. Anote a diferença do volume inicial (400 ml). Transfira o conteúdo dos tres borbulhadores para um balão de 1 litro, juntando as águas de lavagem.

Pese a sílica-gel com uma precisão de 1 g. Anote a diferença do peso inicial. Retire o filtro do suporte e coloque em um erlenmeyer de 250 ml.

Transfira todo material coletado na porção da aparelhagem anterior ao filtro, usando água destilada para isso, para o mesmo erlenmeyer. Faça esse material refluxar por 30 minutos. Em seguida filtre esse material para o balão de 1 litro, onde foi colocado o conteúdo dos borbulhadores. Complete o volume para 1 litro. Prepare uma prova branca extraindo um filtro não usado, seguindo o procedimento acima. Filtre o extrato para um balão de 1 litro e complete o volume com água destilada.

#### 4.3. Análise

Tome uma alíquota do balão de 1 litro e transfira para um balão de 100 ml. Junte 50 ml de solução tampão (pH = 6,5) e complete o volume com água destilada. Agite para homogeneizar e determine a diferença de potencial entre os eletrodos (de fluoreto e referência).

Use o mesmo procedimento com a prova branca.

### 5. CALIBRAÇÃO

5.1. Fazer a calibração do medidor de orifício, do tubo Pitot, do medidor-seco de volume e do aquecedor de sonda.

5.2. Usando as soluções da seção 3.3.5. preparar uma curva de mv x concentração, usando papel semilog. No eixo linear coloca-se mv e no eixo log coloca-se concentração.

Toma-se 50 ml de cada padrão, coloca-se em um beaker e junta-se 50 ml de solução tampão (pH = 6,5). Agita-se para homogeneizar e leva-se ao potenciômetro. Faz-se a imersão dos eletrodos e aguarda-se 3 minutos para tomar a leitura.

### 6. CÁLCULOS

6.1. Tire a média das temperaturas do medidor de volume e das quedas de pressão no medidor de orifício (figura 12 -2).

#### 6.2. Volume seco de gás

Corrigir o volume da amostra registrada no medidor de volume (condições do medidor) para as condições padrão (25°C e 760 mm Hg).

$$V_{mp} = V_m \left( \frac{T_p}{T_m} \right) \left( \frac{P_{bar} + \frac{\Delta H}{13,6}}{P_p} \right) =$$

$$\left( 0,3924 \frac{\text{°K}}{\text{mm Hg}} \right) V_m \left( \frac{P_{bar} + \frac{\Delta H}{13,6}}{T_m} \right)$$

onde :

- $V_{mp}$  - volume de gás amostrado nas condições padrão, base seca, l.
- $V_m$  - volume de gás amostrado nas condições do medidor, base seca, l.
- $T_p$  - temperatura absoluta padrão, 298,20K
- $T_m$  - temperatura absoluta média do medidor de volume, 0K.
- $P_{bar}$  - pressão barométrica no medidor de orifício, mm Hg.
- $\Delta H$  - queda de pressão média através do medidor de orifício, mm H<sub>2</sub>O
- 13,6 - gravidade específica do mercúrio.
- $P_p$  - pressão absoluta padrão, 760 mm Hg.

### 6.3. Massa de fluoretos

$$M_F = \frac{50}{V_a} \cdot C_a - \frac{50}{V_b} \cdot C_b \quad \text{equação 12 - 2.}$$

onde :

- $M_F$  - massa de fluoretos na amostra, mg.
- 50 - volume de solução usado na elaboração da curva mv x concentração.
- $V_a$  - volume da alíquota que se tomou do balão de 1 litro, ml.
- $C_a$  - valor correspondente de concentração tirado da curva, quando se entra com o valor de mv da amostra.
- $V_b$  - volume da alíquota que se tomou do balão de 1 litro (prova branca), ml.
- $C_b$  - valor correspondente de concentração tirado da curva, quando se entra com o valor de mv da prova branca.

6.4. Concentração

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
 BIBLIOTECA

$$C_{F^-} = \frac{M_{F^-}}{V_{mp}} \times 10^3 \quad \text{equação 12 - 3.}$$

onde :

$C_{F^-}$  - concentração de fluoretos nas condições padrão, base seca,  $\text{mg/m}^3$ .

$M_{F^-}$  - massa de fluoretos na amostra, mg

$V_{mp}$  - volume da amostra nas condições padrão, base seca, l.

6.5. Porcentagem de isocinética

$$I = \frac{T_c \left[ \frac{V_{lc} (d_{H_2O})^R}{M_{H_2O}} + \frac{V_m (P_{bar} + \frac{\Delta H}{13,6})}{T_m} \right] \times 100}{\theta V_c P_c A_b} \quad \text{equação 12-4}$$

onde :

$I$  - porcentagem de isocinética

$V_{lc}$  - volume total de líquido coletado nos borbulhadores e na sílica-gel, ml ( figura 12 - 3)

$d_{H_2O}$  - densidade da água,  $\text{lg/ml}$

$R$  - constante dos gases ideais,  $62,31 \frac{\text{mmHg} \times \text{l}}{\text{mol} \times \text{°K}}$

$M_{H_2O}$  - peso molecular da água, 18 g/mol.

$V_m$  - volume de gás que passou através do medidor (condições do medidor), l

$T_m$  - temperatura absoluta média do medidor de volume,  $\text{°K}$ . (figura 12-2).

$P_{bar}$  - pressão barométrica no local da amostragem, mm Hg

$\Delta H$  - queda de pressão média através do medidor de orifício, mm H<sub>2</sub>O (figura 12-2).

- $T_c$  - temperatura absoluta média dos gases da chaminé, °K (figura 12-2)
- $\theta$  - tempo total de amostragem, min.
- $V_c$  - velocidade do fluxo na chaminé calculada pelo método 2, equação 2 - 2  
cm/seg
- $P_c$  - pressão absoluta da chaminé, mm Hg
- $A_b$  - Área da secção transversal da boquilha,  $cm^2$

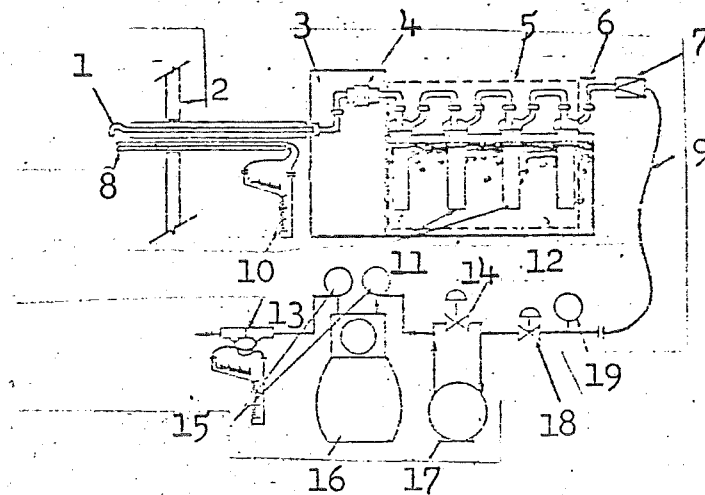
6.6. Resultados aceitáveis - amostragens dentro dos limites abaixo são aceitáveis.

$$90\% \leq I \leq 110\%$$

Se a porcentagem de isocinética estiver fora desses limites, rejeite os resultados e repita o teste.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Federal Register, vol. 36, nº 247 - Thursday, December 23, 1971  
Environmental Protection Agency - USA.
2. Source Testing Manual - Air Pollution Control District - Los Angeles  
County - California
3. L.A. Elfers, C.E. Decker - "Analysis of Fluoride in air and stack gas  
samples by use of a specific ion electrode".



- 1 - Boquilha
- 2 - Parede da chaminé
- 3 - Caixa aquecida
- 4 - Suporte do filtro
- 5 - Conjunto opcional, pode ser substituído por um condensador
- 6 - Termômetro
- 7 - Válvula
- 8 - Tubo Pitot tipo "S"
- 9 - Linha de vácuo
- 10 - Manômetro do Pitot
- 11 - Borbulhadores
- 12 - Banho de gelo
- 13 - Orifício
- 14 - Válvula
- 15 - Termômetros
- 16 - Medidor de volume
- 17 - Bomba
- 18 - Válvula
- 19 - Medidor de vácuo

Figura 12-1. Aparelhagem para amostragem.



LOCAL \_\_\_\_\_

DATA \_\_\_\_\_

TESTE Nº \_\_\_\_\_

| RECIPIENTE<br>NÚMERO | PESO DO MATERIAL PARTICULADO COLETADO<br>mg. |                   |         |
|----------------------|--|-------------------|---------|
|                      | Peso Final (pf)                              | Peso Inicial (pi) | pf - pi |
| 1                    |  |                   |         |
| 2                    |  |                   |         |
| TOTAL                | X  | X                 |         |

|                             | VOLUME DE AGUA COLETADO         |                             |
|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
|                             | Volume do<br>Borbulhadór<br>ml. | Peso da<br>Silica-gel<br>g. |
| FINAL                       |                                 |                             |
| INICIAL                     |                                 |                             |
| LIQUIDO COLETADO            |                                 |                             |
| TOTAL DE VOLUME<br>COLETADO |                                 | g.      ml.                 |

Figura 12-3. Dados de Laborat6rio.

