

ARQUIVO TECNICO

8304
C338d(RCET)
016742



02167

016742

DESENVOLVER NOVOS MÉTODOS DE
AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE POLU-
ENTES ATMOSFÉRICOS UTILIZANDO
INCLUSIVE CROMATOGRAFIA DE GA-
SES

CETESB, São Paulo

PG 6/78 DESENVOLVER NOVOS MÉTODOS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS UTILIZANDO INCLUSIVE CROMATOGRAFIA DE GASES.

DEVERÃO SER DESENVOLVIDOS E PADRONIZADOS PELO MENOS DOIS MÉTODOS POR ANO.

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 245 - CEP. 05458 - Pinheiros
SÃO PAULO - BRASIL

25/01/79

DAV/GQAR

SUPERINTENDÊNCIA DE TECNOLOGIA DO AR
DIRETORIA DE SANEAMENTO DO AR E DE
CONTROLE DAS FONTES DE POLUIÇÃO

CLASS.	8304
A HOR	C338 d
TOMBO	16742

...
 ...
 ...
 ...

...
 ...
 ...
 ...

...
 ...
 ...
 ...

ÍNDICE

- Apresentação
- Método de Análise de Cloro Livre na Atmosfera
- Método de Análise de Aldeídos na Atmosfera - Método MBTH
- Análise de Dióxido de Enxofre - OMS (Método Acidimétrico com Correção do Teor de Amônia)
- Análise de Amônia - OMS
- Material Particulado Suspenso
- Análise de Sulfatos em Material Particulado em Suspensão
- Análise de Fração Orgânica em Material Particulado em Suspensão
- Análise de Fração Inorgânica em Material Particulado em Suspensão.
- Análise de Chumbo em Material Particulado em Suspensão

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

APRESENTAÇÃO

O objetivo deste programa é de atender as necessidades da DAV e outras unidades no que se refere a utilização de métodos de amostragem e análise ainda não utilizados, bem como o aperfeiçoamento de métodos já em uso.

Todos os métodos aqui apresentados foram estudados em função dos programas a serem desenvolvidos.

- O Método de Análise de Cloro Livre na Atmosfera foi utilizado na Prestação de Serviço solicitada pela Braido (PG. 26)
- O Método de Análise de Aldeídos na Atmosfera foi estudado em função do PJ 5.2.
- Para o atendimento do PJ 5.3 foi estudado o método de análise de Amônia e alterado o procedimento de Análise de SO_2 . Isto ocorreu devido a interferência, agora eliminada, que a Amônia acarreta na determinação do Dióxido de Enxofre pelo Método Titulométrico. Apresenta-se por isso dois procedimentos para atingir o objetivo proposto a saber: o Método de Amônio propriamente dito e a alteração do Método Titulométrico de determinação de SO_2 .
- Um conjunto de 5 procedimentos são apresentados e foram estudados para atender os objetivos do PJ 5.1.

O procedimento "Material Particulado Suspenso" na realidade é uma breve descrição de como o filtro amostrado deve ser tratado para que as análises propostas sejam executadas. Os outros quatro procedimentos descrevem objetivamente as análises a serem executadas a saber: Sulfatos, Fração Orgânica, Fração Inorgânica e Chumbo.

O método para Análise de Chumbo em Material Particulado em Suspensão foi desenvolvido para atingir também os objetivos do PJ 19.1

MÉTODO DE ANÁLISE - CLORO LIVRE NA ATMOSFERA

1. PRINCÍPIO DO MÉTODO

O método utilizado para análise de cloro na atmosfera consiste em fazer borbulhar o ar em uma solução de Alaranjado de Metila(1). O cloro presente no ar atua quantitativamente sobre o reagente, descolorando-o. Por via colorimétrica determina-se a extensão deste descoloramento, chegando-se então à quantidade de cloro presente na atmosfera.

2. SENSIBILIDADE E LIMITE

O limite inferior de detecção do método corresponde a uma concentração de $32,6 \text{ ug/m}^3$ ou $0,012 \text{ ppm}$. Este limite se mostra satisfatório já que o padrão adotado para 30 minutos é de $0,033 \text{ ppm}$ ou $88,12 \text{ ug/m}^3$.

3. INTERFERENTES

Bromo livre reage do mesmo modo interferindo na direção positiva. Manganês (III e IV) em concentrações iguais ou acima de $0,1 \text{ ppm}$ também interfere positivamente. SO_2 no estado gasoso tem mínima interferência porém em solução produz interferência negativa de modo significativo. Nitritos desenvolvem com o reagente, cor fora do alaranjado; e interferem positivamente reagindo como 20% de cloro. SO_2 interfere negativamente, decrescendo o cloro por um total igual a $1/3$ da concentração de SO_2 .

4. APARELHAGEM

- 4.1 Espectrofotômetro sensível para leituras a 505 nm , com celas de 1 cm e fenda de $0,2 \text{ nm}$.
- 4.2 Borbulhador com "frita" (porosidade grossa). Capacidade de 250 a 350 ml .

5. REAGENTES

Os reagentes necessitam ter grau de qualidade PA.

- 5.1 Solução de Alaranjado de Metila - Solução estoque
Dissolver 0,500 g de Alaranjado de Metila em água destilada e diluir para 1 litro. Esta solução é altamente estável se usar água destilada recentemente fervida ou deionizada.
- 5.2 Solução de Alaranjado de Metila - Solução de Trabalho
Diluir 100 ml da solução estoque para 1 litro e utilizando água deionizada. Preparar na hora da amostragem.
- 5.3 Solução de Amostragem
Diluir 6 ml de solução Alaranjado de Metila (solução de Trabalho) para 100 ml com água deionizada. Adicionar 3 gotas de HCl-5,0 N (0,15 - 0,20 ml) e 1 gota de Butanol para produzir espuma e aumentar a eficiência de coleta.
- 5.4 Água Acidificada
Para cada 100 ml de água deionizada, adicionar 3 gotas de HCl 5,0 N
- 5.5 Solução Dicromato de Potássio 0,1000 N
Dissolver 4,904 g de $K_2Cr_2O_7$ anidro, grau padrão primário, em água destilada. Diluir para 1 litro.
- 5.6 Solução Indicador-Amido
Adicionar 0,5 g de Amido em 100 ml de água destilada
Aquecer até ebulição e esfriar.
Preparar no dia de amostragem e análise.
- 5.7 Iodeto de Potássio - PA
- 5.8 Solução Tiosulfato de Sódio 0,1 N
Dissolver 25 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ em água destilada e recentemente levada a ebulição. Diluir para 1 litro e adicionar 5 ml de Clorofórmio como preservativo.
Deixar em repouso 2 semanas antes da padronização.
Padronização: Em 80 ml de água destilada adicionar sob constante agitação, 1 ml de H_2SO_4 conc., 10,00 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,1000 N e aproximadamente 1 g de KI.

Deixar em repouso no escuro durante 6 minutos. Titular com solução de Tiosulfato de Sódio 0,1 N. Quando estiver próximo ao ponto final (cor marron mudando para verde amarelado), adicionar 1 ml de solução indicadora-amido e continuar a titulação até o ponto final. (azul para verde transparente)

$$\text{Normalidade Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{1,000}{\text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ gasto}}$$

5.9 Solução de Tiosulfato de Sódio 0,01 N

Diluir 100 ml de solução 0,1 N padronizada para 1 litro, utilizando água destilada recentemente fervida. Adicionar 5 ml de Clorofórmio e guardar em frasco com tampa de vidro. Padronizar diariamente com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0100 N.

5.10 Solução de Cloro (10 ppm aproximadamente)

Preparar por diluição, solução de Hipoclorito de Sódio (bons resultados são obtidos utilizando solução branqueadora de tecidos tipo Candida, que contém aproximadamente 50.000 ppm de Cloro) ou por diluição de água de cloro efetuada por borbulhamento de gás cloro em água destilada, fria. A solução de diluição deve conter aproximadamente 10 ppm de Cloro livre (disponível). Usando água de cãndida, diluir 0,2 ml em 1000 ml de água bidestilada.

6. PROCEDIMENTO

6.1 Colocar 45 ml da Solução absorvente no borbulhador com frita e medir o volume de ar amostrado sob vazão de 0,3 LPM em um período de tempo apropriado para estimar a concentração de Cloro. Transfira a solução para balão volumétrico de 100 ml e complete o volume à marca com água destilada acidificada. A absorbância é medida a 505 nm em celas de 1 cm, utilizando água destilada como referência.

6.2 O volume da solução absorvedora, a concentração de Alaranjado de Metila na solução absorvedora, o total de ar amostrado, o tamanho do frasco absorvedor, o

comprimento da cela do espectrofotômetro podem variar de acordo com as necessidades convenientes da situação desde que sejam tomados cuidados as mudanças necessárias correspondente na curva de calibração.

7. CALIBRAÇÃO

- 7.1 Em uma série de 6 balões volumétricos de 100 ml adicionar 6 ml de solução de trabalho de Alaranjado de Metila, cerca de 70 ml de água deionizada, 0,4 ml de HCl 2,5 N. Adicionar cuidadosamente 0; 0,5; 1,0; 3,0; 6,0 e 9,0 ml de solução de Cloro deixando a ponta da pipeta sob a superfície. Adicionar 2 gotas de Butanol. Agitar e completar o volume à marca com água destilada.
- 7.2 Imediatamente padronize a solução de Cloro contendo 10 ppm do seguinte modo:
Em 2 frascos erlenmeyer de 500 ml colocar 1 g de KI, 5 ml de ácido acético glacial e 300 ml de solução de Cloro. Agitar e esperar 5 minutos. Titular com solução de Na₂S₂O₃ 0,01 N até o iodo tornar-se levemente amarelado. Adicione 1 ml de solução de amido e continuar a titulação até o ponto final (azul para incolor) 1 ml de Na₂S₂O₃ 0,01 N = 0,3546 mg de Cloro livre. Calcule o total de cloro livre adicionado a cada frasco do item 7.1
- 7.3 Fazer a leitura dos padrões preparados. Fazer a regressão linear.

8. CÁLCULO

Concentração de Cloro:

$$C \text{ (ug/l)} = \frac{95,39 \times A}{Q \times t}$$

$$\text{ppm} = C \text{ (ug/l)} \times 0,3739$$

onde :

A = absorvância da amostra

Q = vazão (litros por minuto)

t = tempo de amostragem

9. BIBLIOGRAFIA

- (1) Methods of Air Sampling and Analysis,
Pg. 282-284, 1972 Washington,
American Public Health Association

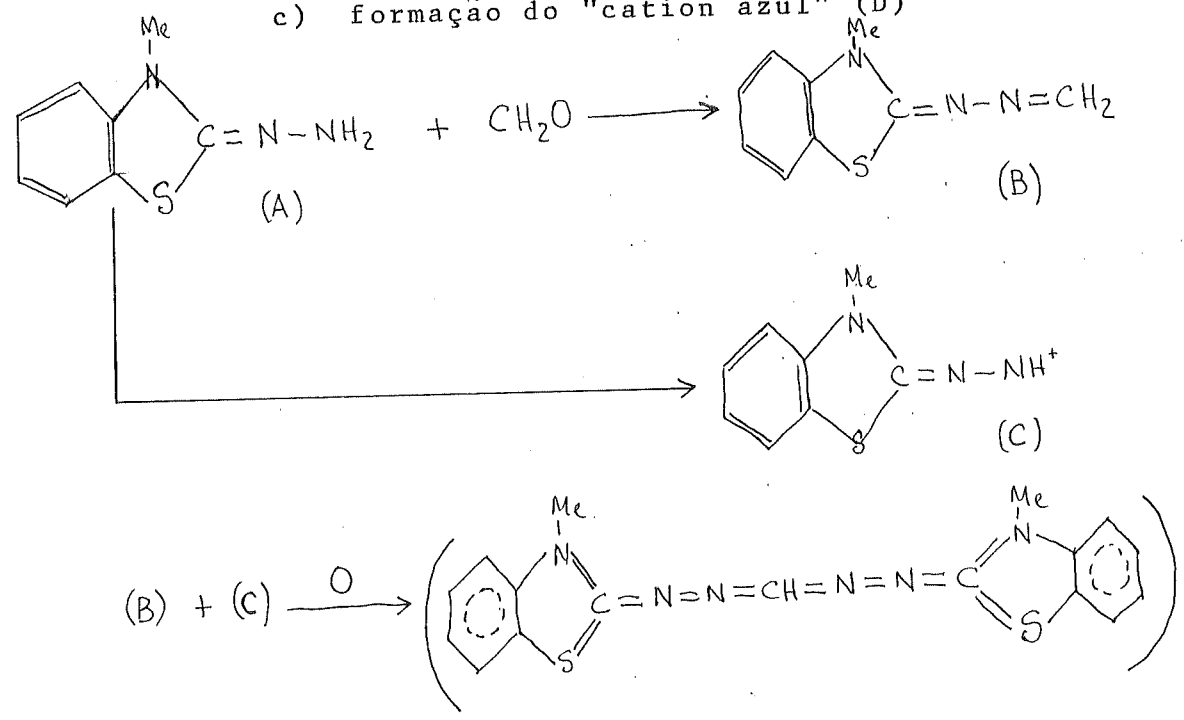
ANÁLISE DE ALDEÍDO NA ATMOSFERA - Método MBTH

1. Princípio do Método

1.1 Os aldeídos no ar são coletados em solução aquosa contendo 0,05% de 3-Metil-2-Benzotiazolinona hidrazona cloridrato (MBTH). A azina resultante é então oxidada por solução contendo ácido sulfônico e cloreto férrico, desenvolvendo cor azul em meio ácido a qual pode ser medida a 628 nm.

1.2 O mecanismo deste procedimento, também aplicado ao formaldeído inclui as seguintes etapas(4):

- a) Reação do aldeído com MBTH (A) para formar a azina (B).
- b) oxidação de (A) para um cátion reativo (C)
- c) formação do "cation azul" (D)



2. Faixa e Sensibilidade

2.1 A solução (D) (12 ml) pode ser medida na faixa de 0,03 ug/ml a 0,7 ug/ml de formaldeído. Uma concentração de 0,03 ppm de aldeído (como formaldeído) pode ser determinado em 25 l de amostra de ar, baseado em

uma alíquota de 50 ml de solução absorvente e uma diferença de 0,05 unidades de absorbância do branco.

3. INTERFERENTES

As seguintes classes de compostos reagem com MBTH para produzir compostos coloridos:

Aminas aromáticas, Iminas heterocíclicas, Carbazonas, estilbenos, bases de Schiff, aldeídos alifáticos, 2,4 dinitrofenil hidrazonas, azo corantes e compostos contendo o grupo p-hidroxiestiril.

Muitos destes compostos não são gasosos ou solúveis em água e conseqüentemente não podem interferir na análise de aldeídos alifáticos solúveis em água.

4. APARELHAGEM

4.1 Absorvedores (ver figura 1)

4.2 Dispositivo para contagem do ar.

Qualquer orifício limitante (agulha hipodérmica) com capacidade de 0,3 Lpm. É necessário manter uma frequência e regular calibração.

4.3 Bomba de ar

Uma bomba capaz de aspirar no mínimo 0,3 litros de ar/min. durante 24 horas através de um trem de amostragem.

4.4 Espectrofotômetro

5. REAGENTES

5.1 Pureza Química

Todos os reagentes devem ser de grau PA.

5.2 Solução de absorção 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona cloridrato (MBTH).

Dissolver 0,5 g de MBTH em água destilada e diluir para 1 litro. Esta solução incolor é filtrada por gravidade caso esteja levemente turva, e é estável por uma semana no mínimo, após o que, torna-se amarelo pálido. A estabilidade pode ser aumentada, guardando-a em frasco escuro, na geladeira.

5.3 Reagente Oxidante

Dissolver 1,6 g de ácido sulfâmico e 1,0 g de cloreto férrico em água destilada e completar para 100 ml.

5.4 Solução padrão de formaldeído (A) (1 mg/ml)

Diluir 2,7 ml de solução formaldeído a 37% para 1 litro com água destilada. Esta solução precisa ser padronizada de acordo com o Ítem Calibração. A solução é estável durante 3 meses no mínimo.

5.5 Solução padrão de formaldeído (B) (10 ug/ml)

Diluir 1 ml da solução (A) para 100 ml com solução MBTH 0,05%. É necessário preparar esta solução toda vez que se for levantar a curva padrão.

5.6 Iodo 0,1 N

Dissolver 23 g de Iodeto de Potássio em cerca de 30 ml de água e acrescentar 12,7 g de Iodo. Agitar até completa dissolução. Diluir a 1 litro e conservar a solução em frasco escuro. Não é necessário padronizar esta solução.

5.7 Iodo 0,01 N

Pipetar 100 ml da solução de iodo 0,1 N, diluir a 1 litro com água destilada. Manter esta solução na geladeira.

IMPORTANTE Esta solução deve ser utilizada sempre gelada. Padronizar esta solução sempre que houver padronização do formaldeído. Para tanto a padronização do Iodo 0,01 N, deverá ocorrer na mesma hora da padronização do formaldeído.

Pipetar 4 ml de solução de tiosulfato de sódio 0,05N em um erlenmeyer de 125 ml. Adicionar 25 ml de água destilada. Paralelamente fazer um branco utilizando o mesmo volume de água destilada. Adicionar 1 ml de solução de amido e titular com solução de iodo a ser padronizada até o aparecimento de cor azul persistente por 30 segundos.

A normalidade desta solução será sempre:

$$N_i = \frac{4 N_t}{V_i - V_b}$$

onde:

Ni = Normalidade da solução de iodo

Vi = Volume da solução de iodo gasto na titulação da amostra (ml)

Vib = Volume da solução de iodo gasto na titulação do branco (ml)

Nt = Normalidade da solução de tiosulfato

5.8 Solução de Amido 1%

Indicador - Misturar 0,5 g de amido solúvel com um pouco de água. Adicionar esta pasta lentamente a 50 ml de água fervendo. Continuar fervendo até a completa dissolução, esfriar antes do uso. Fazer esta solução diariamente.

5.9 Solução tampão de carbonato de sódio

Em um balão de 1 litro colocar aproximadamente 500 ml de água e dissolver 80 g de Carbonato de Sódio anidro. Adicionar cuidadosamente 20 ml de ácido acético agitando continuamente. Diluir a 1 litro. Ajustar o pH a $9,6 \pm 0,1$ com Carbonato de Sódio ou Ácido Acético conforme for necessário, utilizando um potenciômetro para o controle. É conveniente que esta solução permaneça na geladeira pois quando de seu uso ela deverá estar gelada.

5.10 Solução de Bissulfito

Dissolver 1 g de bisulfito de sódio em 100 ml de água. Preparar solução semanalmente.

6. PROCEDIMENTO

6.1 Amostragem de ar

Instalar o trem de amostragem e fazer o ar borbulhar com vazão de 0,3 Lpm durante 24 horas em 45 ml de solução absorvente MBTH. Também podem ser feitas amostragens de curto tempo de duração desde que forneça formaldeído suficientemente acima do limite de sensibilidade do método.

Para as condições acima descrita, com trem de amostragem equipado com 2 absorvedores em série, a eficiência

média de coleta de aldeído no ar foi determinada como sendo 89%. O valor da eficiência foi determinado através de uma série de amostragens cuja variação ocorreu em uma faixa de 79,9% a 94,2%. Para que a eficiência de coleta não tenha grandes variações em períodos contínuos de 24 horas de amostragens é necessário que a frita seja trocada diariamente junto com o frasco absorvedor.

6.2 Análise

6.2.1 Transferir a amostra do frasco para um balão volumétrico de 50 ml. Lavar bem o frasco e a frita com solução MBTH, transferindo os lavados para o balão. Completar o volume com solução MBTH. Deixar em repouso durante 1 hora.

6.2.2 Pipetar uma alíquota de 10 ml da amostra em um balão de 25 ml.
Pipetar uma alíquota de 10 ml da solução de MBTH em outro balão (Prova em Branco)

6.2.3 Adicionar 2 ml de solução oxidante e agitar vigorosamente.

6.2.4 Deixar em repouso no mínimo durante 12 minutos e então ler no espectrofotômetro a 628 nm. Foram observadas mudanças insignificantes na absorbância durante 3 horas após o desenvolvimento da cor.

6.2.5 Determinar o aldeído contido na solução amostra por meio de curva previamente preparada. Obtem-se então o aldeído total calculado como formaldeído.

OBS.: Caso ao fim da análise se verifique que o valor obtido excede ao limite da curva deve-se tomar uma nova alíquota da amostra e diluir para 10 ml com solução MBTH.

7. CALIBRAÇÃO

7.1 Pipetar 2 ml de solução de formaldeído (A) em frasco de iodo. Em outro frasco, pipetar 2 ml de água desti

- lada (Branco). Deixar em banho de gelo.
- 7.2 Adicionar 20 ml de solução bissulfito de sódio 1%.
- 7.3 Adicionar 1 ml de solução de amido.
- 7.4 Adicionar solução de iodo 0,1 N por uma bureta, gotejando vagorosamente até o aparecimento da coloração azul (forte).
- 7.5 Agitar por 2 minutos e soprar jato de ar.
- 7.6 Destruir o excesso de iodo, adicionando solução de tiosulfato de sódio 0,05 N, gota a gota, até descolorir.
- 7.7 Adicionar cuidadosamente, gotas de solução de iodo gelado 0,01 N até o aparecimento de coloração levemente azulada. Deixar em banho de gelo durante 10 minutos.
- 7.8 Adicionar então 50 ml de solução tampão, gelada.
OBS.: Não deve ser adicionado em todos os frascos de uma só vez. Só deverá adicionar no frasco a ser titulado inicialmente, evitando erros na titulação.
- 7.9 Titular com solução de iodo 0,01 N até o aparecimento da coloração azul igual a que possuía antes da adição do tampão.
- 7.10 Repetir os itens 7.8, 7.9 para as outras amostras.
OBS.: 1- Em todos os itens desta calibração, os frascos contendo o branco e amostras (deve-se preparar várias, inicialmente, para se ter uma maior exatidão na titulação) deverá permanecer em banho de gelo quando não estiver sendo manuseado naquele momento.
2- A solução de iodo 0,01 N deverá permanecer sempre gelada e sua padronização deverá ocorrer juntamente com a calibração do formaldeído.
- 7.11 Um ml de iodo 0,0100 N é equivalente a 0,15 mg de formaldeído. Portanto desde que 1 ml de formaldeído padrão foi titulado, os ml de iodo 0,01 N usados na titulação de formaldeído da solução padrão em mg/ml.

8. PREPARAÇÃO DA CURVA PADRÃO

- 8.1 Pipetar 0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 e 7,0 ml de solução for-
maldeído padrão (B) em balões volumétricos de 100 ml.
Diluir o volume com solução MBTH 0,05%. Estas soluções
conterão 0; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 e 0,7 ug de formaldeí-
do por ml.
- 8.2 Deixar em repouso durante 1 hora.
- 8.3 Transfira 10 ml de cada solução para um balão de 25
ml, adicione 2 ml de reagente oxidante e misture.
- 8.4 Após 12 minutos, ler a absorbância a 628 nm no espec-
trofotômetro.
- 8.5 "Plotar" absorbância contra ug de formaldeído/ml de
solução; determine a melhor reta usando análise de re-
gressão linear.

9. CÁLCULO

- 9.1 A concentração de aldeído alifático total (como formal-
deído) na atmosfera amostrada pode ser calculada usan-
do a seguinte equação :

$$C = \frac{50X}{EV}$$

C = ug/m³ de aldeído na amostra

X = ug/ml de aldeído na solução amostra, obtido a par-
tir da equação da reta (análise regressão line-
ar)

E = Fator de correção de eficiência de amostragem (o
valor determinado é 0,89)

V = Volume de ar amostrado em metros cúbicos

10. EFEITO DE ESPERA

- 10.1 O tempo de estudo da reação em quantidade de ug de for-
maldeído com 0,05% MBTH mostra que a reação é completa-
da em aproximadamente 45 min. entretanto o tempo sele-

17

cionado é 1 hora para este procedimento. Formaldeído é mais ou menos estável em MBTH 0,05%, visto que somente aproximadamente 5% do formaldeído é perdido após permanecer em MBTH durante 13 dias. As amostras, deste modo, são estáveis para análises após o dia de coleta.

11. BIBLIOGRAFIA

- (1) Sawicki, E.; T.R. Hauser; and W. Elbert; T.W. Stanley
The 3-Methyl-2-Benzothiazolone Hydrazone Test. Anal. Chem. 33:93, 1961
- (2) Hauser, T.R., and R.L. Cummins. Increasing the Sensitivity of 3-Methyl-2-Benzothiazolone Hydrazone Test for Analyses of Aliphatic Aldehydes in Anal. Chem. 37:679, 1964.
- (3) Hauser Thomas R. Determination of Aliphatic Aldehydes: 3-Methyl-2-Benzothiazolone Hydrazone Hydrochloride (MBTH) Method. Selected Methods for the Measurement of Air Pollutants. Public Health Service Public Health Service Publication NO. 999-AP-11, Page F-1, 1965.
- (4) Methods of Air Sampling and Analysis, 199-204, 1972, Washington, American Public Health Association

NOTA

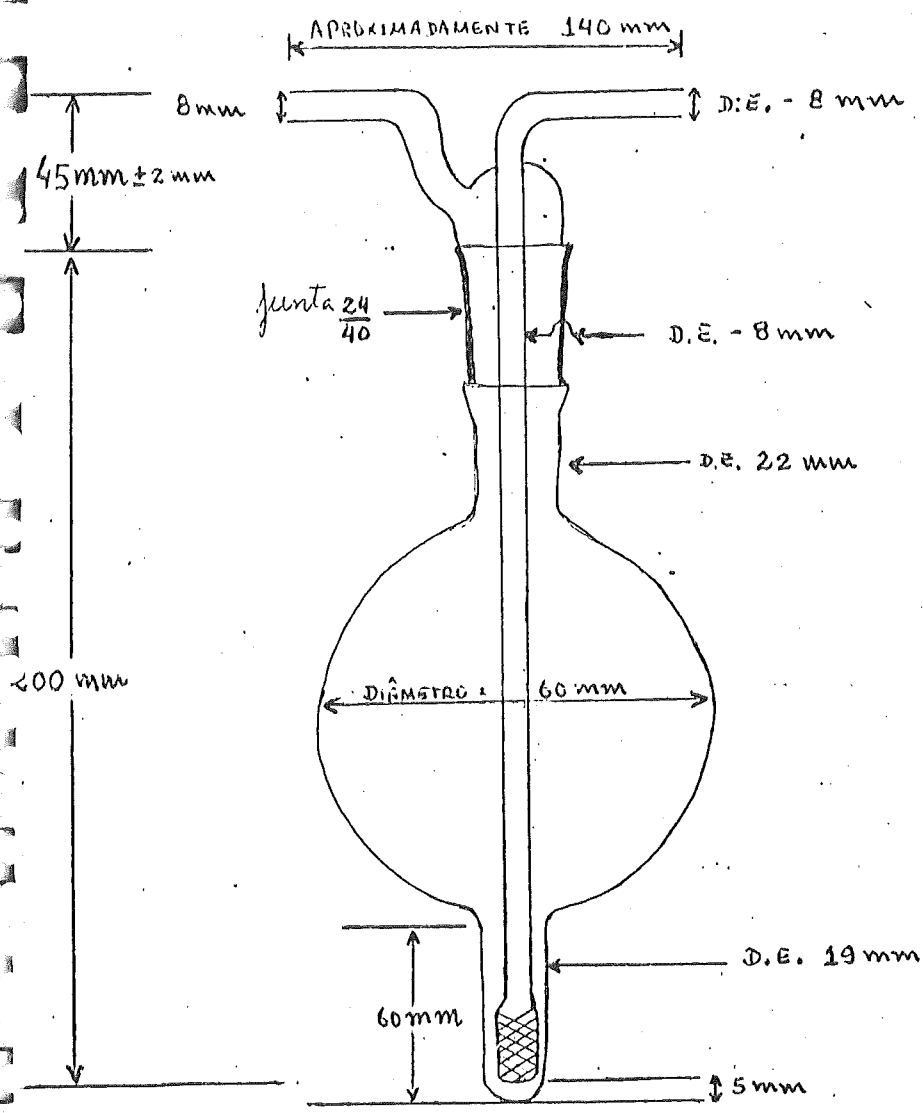
Aplicações para outros aldeídos

Acetaldeído e aldeído propiômico desenvolvem cor azul após reagir com MBTH e solução de cloreto férrico-ácido sulfâmico. A sensibilidade decresce com o aumento da cadeia carbônica.

Por isso, medições de aldeídos totais como formaldeído, por este método, darão resultados baixos se algum aldeído que não formaldeído esteja presente.

Concentrações de 0,05 ug/ml a 1,0 ug/ml de acetaldeído e aldeído propiônico podem ser medidos. Para concentrações mais baixas o método tem pouca reprodutibilidade.

Entretanto, para altas concentrações ($\geq 0,30$ ug/ml) a reprodutibilidade é muito boa.



D.E ⇒ DIÁMETRO EXTERNO

ABSORVEDOR

Figura 1

ANÁLISE DE DIÓXIDO DE ENXOFRE - OMS

Método Acidimétrico com correção do teor de Amônia

1. INTRODUÇÃO

O método consiste em se fazer borbulhar o ar atmosférico em solução diluída de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que absorvendo o SO_2 , oxida-o a ácido sulfúrico (H_2SO_4). A acidez desta solução é determinada por titulação com um álcali padronizado e calculado como SO_2 .

2. APARELHAGEM

- 2.1 Funil de plástico de 55 mm de diâmetro.
- 2.2 Tubo flexível de conexões Tygon ou equivalente.
- 2.3 Suporte metálico para papel de filtro Wathman nº 1, com área de filtração aproximada de 10 cm^2 .
- 2.4 Papel de filtro Wathman nº 1.
- 2.5 Suporte de plástico para filtro-membrana.
- 2.6 Filtro-membrana tipo millipore AA-037 PO ou equivalente.
- 2.7 Absorvedor
Frasco tipo Drechsel de 125 ml. O absorvedor antes de ser usado, deve ser testado para se observar se a acidez de uma solução absorvente contendo indicador permanece constante por um período de 48 horas; se a cor mudar durante este tempo, os frascos devem ser condicionados, enchendo-os então com ácido clorídrico 2 N por 24 horas. Eles devem ser lavados e então novamente testados por 48 horas com solução indicadora.
- 2.8 Frasco de Segurança - Frasco tipo Dreschel contendo lã de vidro.
- 2.9 Agulha Hipodérmica B.D. Yale (20 G x 1 polegada de com

primento) ou equivalente.

- 2.10 Bomba de vácuo automática de faixa operacional acima de 17 polegadas de mercúrio.
- 2.11 Medidor de hora para cronometragem do tempo de amostragem.
- 2.12 Sistema de disjuntores.
- 2.13 Pipetas de 10 ml.
- 2.14 Provetas de 50 ml.
- 2.15 Buretas de 25 ml. com graduação de 0,1 ml

3. REAGENTES

- 3.1 Solução Indicadora - OPS/OMS
Um indicador misto (0,06 g verde de Bromocresol e 0,04 g de Vermelho de Metila em 100 ml de Metanol).
Em pH~4.5, a cor é cinza. Em solução ácida a cor é vermelho-alaranjada e em solução alcalina, é verde.
- 3.2 Solução de Tetraborato de Sódio 0,004 N - (padrão primário).
Também podem ser usados NaOH ou Na₂CO₃ se previamente padronizados.
- 3.3 Solução de ácido Sulfúrico 0,004 N
Preparar esta solução por diluição apropriada de ácido Sulfúrico concentrado. Padronizar contra solução de Tetraborato de Sódio.
- 3.4 Peróxido de Hidrogênio - Solução Absorvente.
 - 3.4.1 Em um balão de 2 litros, pipetar 20 ml de H₂O₂ de 120 volumes e completar até a marca com água destilada. Agitar.
 - 3.4.2 Retirar uma alíquota de 100 ml e adicionar 3 gotas de indicador OPS/OMS e verificar a coloração que deverá ser cinza esverdeado , que indica o ponto neutro.

- 3.4.3 Se estiver vermelho (ácido), titular com Tetra borato de Sódio 0,004 N até atingir a coloração cinza-esverdeado.
- 3.4.4 Se estiver verde (básico), titular com Ácido Sulfúrico 0,004 N até a coloração cinza-esverdeado.
- 3.4.5 Observar o volume (v) de ácido ou base gasto para a alíquota.
- 3.4.6 Correção:
V = Volume gasto na neutralização
Vc = Volume de correção por 1,9 litro de solução
- $$V_c = 19V$$
- 3.4.7 Adicionar ao balão que contém 1,9 litros de solução, o volume Vc calculado para a neutralização. Agitar.
- 3.4.8 Retirar outra alíquota de 50 ml, verificar a coloração com a adição de 3 gotas de indicador OPS/OMS.
- 3.4.9 Esta solução após padronizada, deve ser guardada em geladeira. Não deve colocar indicador nesta solução durante a estocagem. A solução permanece estável um mês no mínimo, nestas condições.

4. AMOSTRAGEM

- 4.1 Preparar um trem de amostragem contendo: um funil para captação do ar, um filtro para partículas, um borbulhador, um frasco com algodão de vidro, um filtro para proteção da agulha, sistema de orifício crítico e bomba de vácuo.
- 4.2 Tomar 70 ml de solução absorvente (3.4) e colocar em um Dreschel (borbulhador). Instalar no trem de amostragem e borbulhar o ar durante 24 horas sob vazão de 2 litros por minuto.

4.3 Paralelamente fazer Prova Branca, deixando o frasco fechado.

5. ANÁLISE

5.1 Acertar o volume da amostra proveniente do campo para 100 ml. Isto é feito no próprio frasco Drechsel, com água destilada.

5.2 Pipetar uma alíquota de 10 ml para um tubo de ensaio' identificado e reservar para a análise de Amônio.

5.3 Transferir a solução do Drechsel para um erlenmeyer ' de 250 ml e colocar 5 gotas de indicador OPS/OMS e titular com Tetraborato de Sódio 0,004 N.

6. CÁLCULOS

$$6.1 \quad C_{SO_2} = \frac{128 \cdot S}{0,9 \cdot V}$$

C_{SO_2} = Concentração de SO_2 no ar (ug/m^3)

S = Volume de Tetraborato gasto

V = Volume de ar amostrado

6.2 Correção da concentração de SO_2 devida ao teor de Amônio (1), (2)

$$SO_2 \text{ ug/m}^3 \text{ corrigido} = C_{SO_2} + 1,88Y$$

C_{SO_2} = Concentração de SO_2 no ar (ug/m^3) (6.1)

Y = Concentração de NH_3 (ug/m^3)

7. AMOSTRA ALCALINA (2)

7.1 Caso na adição do indicador, a amostra apresentar-se' alcalina, seguir o seguinte procedimento:

7.2 Titular a amostra com Ácido Sulfúrico 0,004 N. O ponto de viragem é a mesma cor cinza da titulação (5.3)

8. CÁLCULO

$$C_{SO_2} \text{ ug/m}^3 = 1,88 \left[y - \frac{68 \cdot v}{0,9 \cdot V} \right]$$

- y = concentração de amônio (ug/m³)
v = volume de ácido gasto na titulação
V = volume de ar amostrado

9. BIBLIOGRAFIA

- (1) Selected Methods of Measuring Air Pollutants
World Health Organization - Geneva 1976
- (2) M. Repetto y M. Menendez - La polución atmosférica
en Sevilla, 1970-71. Rev. San. Hig. Púb. 1971, 45,
921-954

ANÁLISE DE AMÔNIA - OMS

1. INTRODUÇÃO

- 1.1 A Amônia e o Dióxido de Enxofre presentes no ar, são absorvidos em solução diluída de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), durante amostragem de 24 horas. Por titulação, determina-se o SO_2 .
- 1.2 Quando uma solução contendo amônia dissolvida é tratada com reagente de Nessler, desenvolve uma coloração amarela. A concentração de NH_3 é estimada através da intensidade da cor medida através de um espectrofotômetro. (1)

2. REAGENTES

- 2.1 Solução de NaOH 2,5 N
Colocar 100 g de NaOH em balão volumétrico de 1 litro. Dissolver em água destilada e elevar o volume até a marca. Padronizar a solução contra HCl padronizado. A concentração de NaOH deve estar compreendida numa faixa de 2,4 a 2,6 N.
- 2.2 Solução de Reagente de Nessler
- 2.2.1 Colocar em um bequer de 200 ml, 30 g de Iodeto de Potássio e 22,5 g de Iodo. Adicionar cerca de 20 ml de água destilada e após completa dissolução do Iodo, acrescentar cerca de 30 g de Mercúrio Metálico. Agitar continuamente. A solução torna-se ligeiramente quente.
- 2.2.2 Quando a solução vermelha de Iodo tornar-se pálida, esfriar em água corrente e agitar até que a cor vermelha de Iodo seja substituída por uma coloração esverdeada que pertence ao composto de mercúrio desejado. Lavar o material sólido e recolher as águas de lavagem no balão. Completar o volume com água destilada.
- 2.2.3 Em um bequer ou erlenmeyer de 2 litros, colocar os 200 ml da solução de Mercúrio e 975 ml da solução de NaOH 2,5 N (2.1).

2.2.4 Ao se adicionar o NaOH, pode haver formação de um fino material insolúvel que deve ser separado por decantação deixando-se que o material se deposite por uma noite. A solução de Nessler deve ser límpida quando usada. A solução deve ser guardada em frasco âmbar com rolha de borracha.

2.3 Solução estoque de NH_4Cl

Colocar 0,315 g de cloreto de amônio em balão de 100 ml. Dissolver em água e completar o volume até a marca.

2.4 Solução de NH_4 para Calibração - 1,00 ug/ml

Colocar 1 ml da solução estoque de NH_4Cl (2.3) em balão volumétrico de 1 litro. Adicionar 0,1 ml de H_2SO_4 concentrado e completar o volume até a marca com água destilada.

3. ANÁLISE

3.1 Na alíquota de 10 ml que foi retirada da solução de amostragem de SO_2 , colocar 1,0 ml de Reagente de Nessler. Agitar. (Não pipetar com a boca devido a presença de Mercúrio. Caso caia reagente na mão lavá-la imediatamente).

3.2 Pipetar 10 ml da solução NH_4Cl para calibração (2.4) em um tubo de ensaio e adicionar 1 ml de Reagente de Nessler. Agitar.

3.3 Prova Branca - Aliquotar 10 ml da solução absorvente e acrescentar 1 ml de Reagente de Nessler. Agitar.

3.4 Fazer a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda 440 nm, utilizando Prova Branca como referência. A leitura da solução controle deve ficar em uma faixa compreendida entre 0,100 a 0,115 unidades de absorbância.

27

4. CÁLCULO

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{100 \cdot A_a}{A_c \cdot V}$$

C_{NH_3} = Concentração de NH_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

A_a = Absorbância da amostra

A_c = Absorbância do controle

V = Volume de ar amostrado

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Selected Methods of Measuring Air Pollutants
World Health Organization
Geneva - 1976.
- (2) Morris B. Jacobs - The Chemical Analysis of Air
Pollutants Vol. X pg. - 216.

MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO

Este texto tem como objetivo complementar os métodos de análise de Chumbo, Sulfato, Fração Orgânica e Fração Inorgânica referentes ao material particulado suspenso. (coletado com Hi-Vol)

1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

- 1.1 O filtro inicialmente é deixado em estufa a 30°C durante 24 horas e em seguida é pesado. Deste modo ele está pronto para ser utilizado na amostragem do Material Particulado Suspenso.
- 1.2 Após a amostragem, o filtro novamente é deixado na estufa a 30°C por 24 horas e pesado.
- 1.3 A diferença de peso (ug), dividida pelo volume de ar amostrado (m^3) expressa a Matéria Particulada Suspenso Total.

2. ALIQOTAGEM DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES

- 2.1 A fim de que as análises sejam realizadas, é necessário que o filtro amostrado seja dividido e subdividido. O corte deve ser feito com o auxílio de uma régua calçada e uma gilete sem deixar a régua tocar no material amostrado.
- 2.2 Amostras individuais são cortadas em alíquotas (tamanhos) que variam de acordo com o tipo de análise a ser efetuada.
- 2.3 Corta-se o filtro na metade, na direção da largura menor. Metade do filtro é destinado a análise da Fração Orgânica.
- 2.4 A outra metade é cortada ao meio na mesma direção que o corte anterior. Uma fração (1/4 do filtro total) é destinada a análise de resíduo fixo (Fração Inorgânica)

- 2.5 A outra fração é novamente cortada ao meio. Uma fração (1/8 do filtro total) é destinado à análise de Chumbo particulado e a outra, a análise de Sulfato.
- 2.6 Todos os cortes levam em consideração somente o tamanho correspondente a mancha de poeira. (Para orientação, ver fig. I)
- 2.7 É necessário fazer Prova Branca para todas análises. Para isso, toma-se um filtro não exposto e corta-se do mesmo modo descrito acima.
- 2.8 É necessário tomar o máximo cuidado durante o manuseio do filtro com material particulado, a fim de que não seja perdido pequenas quantidades de poeira amostrada.

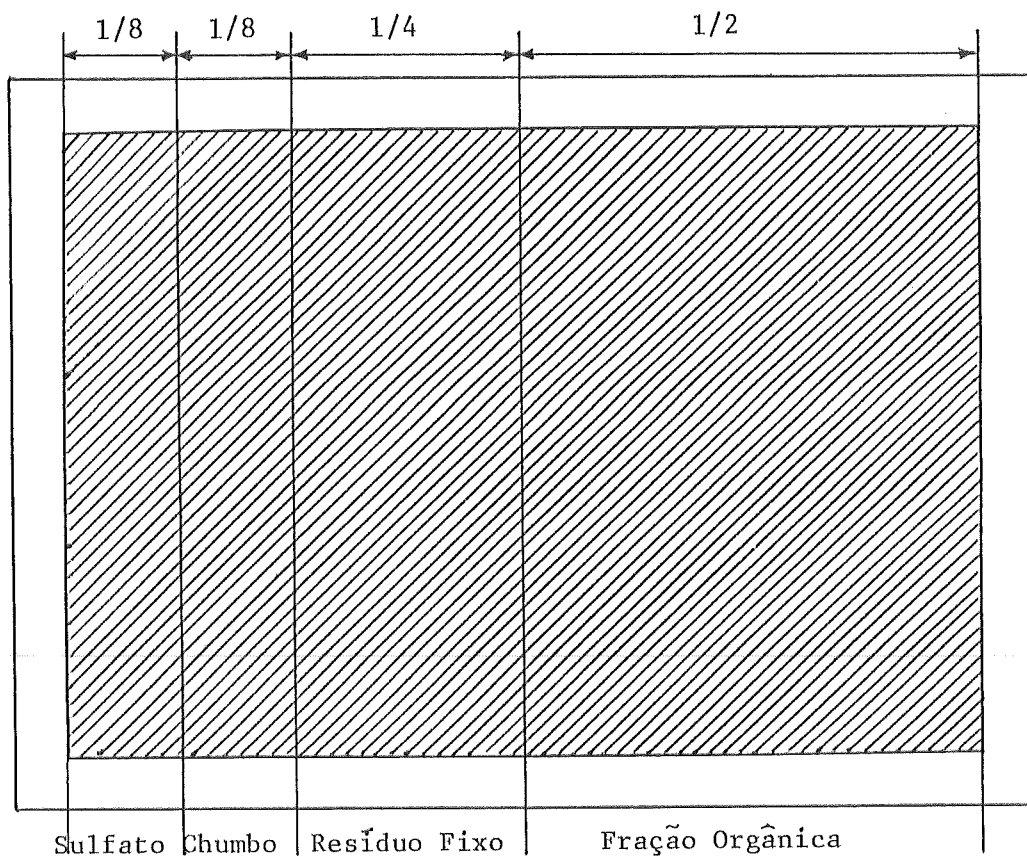


FIG. I

3. BIBLIOGRAFIA

- (1) Suspended Particulates - Ambient Air Quality.
Sampling and Analysis Series - Official Method TS
TS-17-1 pg. 10-11.

- (2) Selected Methods of Measuring Air Pollutants -
World Health Organization - Geneva - 1976 pg. 8.

ANÁLISE DE SULFATOS EM MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

Método Turbidimétrico do Sulfato de Bário - Adição de Padrão Interno

1. INTRODUÇÃO

1.1 A quantidade de sulfato contido no material particulado é determinada por um processo envolvendo amostragem do ar, extração do filtro e análise por turbidimetria.

1.2 O material particulado em suspensão é coletado em um período de 24 horas com um filtro de fibra de vidro medindo 8 x 10 polegadas usando um amostrador de alto volume (Hi-Vol) (1).

O Sulfato é solubilizado durante o refluxo e convertido em Sulfato de Bário. Através da intensidade da turbidez causada pelo Sulfato de Bário é determinado a quantidade de sulfato (2) (3)

2. FAIXA DE CONCENTRAÇÃO

Devem ser obtidas medidas de absorvância acima de 0,01 unidades. Para isso, o extrato aquoso no qual é feita a análise, deve ter sua diluição ou alíquotagem efetuada de maneira a se obter condição de leitura.

O método foi estudado para concentrações cujas leituras de absorvância se dão até 0,5 unidades.

3. INTERFERENTES

Silicatos solúveis e substâncias coloridas quando presentes em quantidade muito grande, interferem na determinação turbidimétrica através da curva de calibração.

Pelo método adição de padrão interno, miniza-se os interferentes, obtendo-se resultados bastante satisfatórios.

4. REAGENTES

Todos Reagentes devem ser PA.

- 4.1 Ácido Clorídrico 0,4 N - Padronizar
Colocar 36 ml de HCl concentrao PA em um balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água. Padronizar a solução com NaOH padronizado.
- 4.2 Solução Estoque de Sulfato - 500 ug/ml
Pesar cuidadosamente 0,740 g de Na_2SO_4 anidro e dissolver em balão volumétrico de 1 litro com água destilada. Completar o volume até a marca do frasco.
- 4.3 Solução Trabalho de Sulfato - 100 ug/ml
Pipetar cuidadosamente 20 ml da solução-estoque em um balão volumétrico de 100 ml. Diluir até a marca com água destilada. Esta solução deve ser preparada semanalmente.
- 4.4 Solução de Bário
Dissolver 2,5 g de Acácia em 200 ml de água destilada quente. Dissolver 10 g de BaCl_2 em 50 ml de água destilada. Aquecer e adicionar a solução de Acácia. Esfriar e juntar 250 ml de propileno glicol. Acrescentar 0,5 g de Hiamina 1622. Filtrar.
- 4.5 Solução Turbidimétrica - PB
Dissolver 1,0 g de Acácia em 100 ml de água destilada quente. Esfriar e adicionar 100 ml de propileno Glicol. Acrescentar 0,2 g de hiamina 1622. Filtrar.

5. EQUIPAMENTO

- 5.1 Amostrador de grandes volumes (Hi-Vol)
- 5.2 Filtros de fibra de vidro de tamanho 8 x 10 polegadas.
- 5.3 Erlenmeyer de 250 ml com junta 24/40"

- 5.4 Condensadores Friedrichs com junta 24/40"
- 5.5 Balões volumétricos de 250 ml.
- 5.6 Balões volumétricos de 25 ml.
- 5.7 Pipetas.
- 5.8 Papel de filtro Wathman nº 1 - diâmetro 9 cm.
- 5.9 Papel de filtro Wathman nº 42 - diâmetro 9 cm.
- 5.10 Espectrofotômetro de feixe duplo com celas de 1 cm.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

- 6.1 Cortar uma tira (na direção da largura menor) de modo que corresponda a 1/8 da área do filtro.
O corte leva em consideração somente o tamanho correspondente a mancha de poeira. Esta operação deve ser feita com o auxílio de uma régua calçada e uma gilete, sem deixar a régua tocar no material amostrado.
- 6.2 Colocar a tira do filtro em um erlenmeyer de 250 ml. Adicionar 70 ml de água destilada, acoplar ao condensador e deixar em refluxo durante 90 minutos.
- 6.3 Filtrar a solução por meio de filtração dupla (2 funis em série), recolhendo o filtrado em balão volumétrico de 250 ml. A solução a ser filtrada passa primeiro por papel de filtro Wathman nº 1 e em seguida por papel Wathman nº 42. A filtração é efetuada com o auxílio de baqueta de tal maneira que a polpa fique retida no erlenmeyer.
- 6.4 Efetuar nova extração com 30 ml de água destilada levando a ebulição por 5 minutos sem o condensador. Filtrar, recolhendo no mesmo balão.
- 6.5 Repetir a extração por mais duas vezes. Todas as filtrações são feitas a frio.
- 6.6 Completar o volume do balão com água destilada.
- 6.7 Fazer prova branca, utilizando filtro não amostrado, repetindo o mesmo tratamento da amostra.

7. DETERMINAÇÃO TURBIDIMÉTRICA - Método Adição de Padrão

- 7.1 Em 5 balões volumétricos de 25 ml, pipetar alíquotas da solução contendo a amostra.
- 7.2 Pipetar 1 ml de HCl 0,4 N em cada balão.
- 7.3 Pipetar 2 ml de solução turbidimétrica - PB em um dos 5 balões. Esta será a solução de referência.
- 7.4 Nos balões restantes, adicionar 2,0 ml de Solução de Bário, agitando levemente logo após a adição.
- 7.5 Em 3 destes 4 balões contendo Solução de Bário, pipetar 0,5; 1,0 e 2,0 ml de solução trabalho de Sulfato que contém 50, 100 e 200 ug de Sulfato respectivamente.
- 7.6 Completar o volume com água destilada até a marca e agitar.
- 7.7 Deixar 30 minutos em repouso.
- 7.8 Ler no Espectrofotômetro em feixe duplo em 500 nm contra solução de referência na mesma sequência em que se adiciona as Soluções de Sulfato.

NOTA: O Propileno Glicol age como estabilizante para os coloides, enquanto o álcool promove a precipitação de Sulfato. O pH é controlado pela adição de HCl.

8. CÁLCULOS

8.1 Concentração de Sulfato na alíquota. Através da regressão linear da reta, é determinado a concentração de Sulfato da amostra e da Prova Branca em ug.

8.2 Concentração de Sulfato/m³ na amostra

$$SO_4 - ug/m^3 = \frac{(A - B) \times 2000}{v \times V}$$

A = Concentração de Sulfato da amostra na alíquota (ug)

- B = Concentração de Sulfato da Prova Branca na alí-
quota (ug)
- v = Volume de alíquota utilizada (ml)
- V = Volume de ar amostrado (m³)

9. BIBLIOGRAFIA

- (1) Air Pollution Measurements of the National Air Sampling Network 1957 - 1961 Public Health Service Publication nº 978 U.S. Government Printing office, Washington D.C.
- (2) Parr, S.W., Stanley, W.D., Determination of sulfur by Means of the Turbidimeter, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. - 66-67, 1931
- (3) "Selected Methods for the Measurement of Air Pollutants", Public Health Service Publication nº 999 - AP-11

ANÁLISE DA FRAÇÃO ORGÂNICA EM MATERIAL PARTICULADO
EM SUSPENSÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 A quantidade da fração orgânica contida no material particulado é determinada por um processo envolvendo amostragem do ar, extração em Soxhlet e pesagem.

1.2 O material particulado em suspensão é coletado em um período de 24 horas sobre um filtro de fibra de vidro com dimensões de 8 x 10 polegadas, utilizando um amostrador de alto volume (Hi-Vol) (1).

O material particulado é então extraído com benzeno em um extrator Soxhlet para obter uma fração do material particulado em suspensão solúvel em benzeno que normalmente é referido como "fração orgânica".

A literatura (2) indica que amostras correspondentes a uma área urbana com massa entre 250 a 350 mg de material particulado, tem cerca de 10% de seu total solúvel em benzeno, sendo que os principais hidrocarbonetos aromáticos polinucleares presentes na fração orgânica são : antraceno, fenantreno, pireno, benzo(a)pireno, perileno, benzo (g, h, i) perileno, antantreno, coroneno, fluoranteno, benzo(a) antraceno, crise no e benzo(e) pireno.

2. REAGENTES

Os reagentes devem ser PA e redistilados.

2.1 Benzeno

2.2 Clorofórmio

3. EQUIPAMENTO

3.1 Amostrador de grandes volumes (Hi-Vol)

3.2 Filtros de fibra de vidro de tamanho 8 x 10 polegadas.

- 3.3 - Erlenmeyers de 250 ml com boca esmerilhada 24/40", acoplado a um extrator Soxhlet (aparelhagem para re fluxo)
- 3.4 - Funil de vidro sinterizado com porosidade média (funil de gooch).
- 3.5 - Erlenmeyer de 50 ml.
- 3.6 - Chapa elétrica.

4. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

- 4.1 - Cortar uma tira (na direção da largura menor), de modo que corresponda a metade do filtro. Esta operação deve ser feita com o auxílio de uma régua calçada e uma gilete, sem deixar a régua tocar no material amostrado.
- 4.2 - Colocar a tira no extrator Soxhlet e 200 ml de benzeno no erlenmeyer de 250 ml. Acoplar o erlenmeyer ao extrator.
- 4.3 - Deixar em refluxo durante 6 horas. A remoção neste período é cerca de 95% do total removível em 12 horas de extração.(3)
- 4.4 - Desconectar o erlenmeyer. (O extrato deve possuir cerca de 15 ml).
- 4.5 - Filtrar o extrato através do funil de vidro sinterizado (gooch) em erlenmeyer de 50 ml já previamente tarado. Lavar o erlenmeyer e por último o filtro duas vezes com pequenos volumes de clorofórmio o qual remove eficientemente o material orgânico e impede sua acumulação nos poros do filtro.
- 4.6 - Evaporar em banho-maria até que o extrato concentrado possua aspecto oleoso.
- 4.7 - Secar o erlenmeyer em estufa a 75°C por 3 horas.
- 4.8 - Pesar
- 4.9 - Fazer prova branca, utilizando filtro não amostrado.

5. CÁLCULOS

$$\text{ug Fração Orgânica/m}^3 = \frac{2 \times (A - B) \times 10^3}{V}$$

A - massa da fração orgânica (mg) da amostra

B - massa da fração orgânica (mg) da Prova Branca

V - Volume de ar amostrado.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) - Air Pollution Measurements of the National Air Sampling Network - 1957-1961
Public Health Service Publication 978 U.S. Government Printing Office, Washington D.C.
- (2) - Methods of Air Sampling and Analysis,
159-162, 1972 - Washington
American Public Health Association
- (3) - Morris B. Jacobs - the Chemical Analysis of Air Pollutants - Vol. X 103-111
Interscience Publishers, Inc., N.Y.
- (4) - Suspended Particulates - Ambient Air Quality Sampling and Analysis Series - Official Method TS - 17-1 pg 14
Series Issued by the Technical Services Program Kentucky Air, Pollution Control Commission - Frankfort, Kentucky.

ANÁLISE DA FRAÇÃO INORGÂNICA

(Resíduo Fixo) em Material Particulado em Suspensão

1. INTRODUÇÃO

1.1 A quantidade de material inorgânico (Resíduo Fixo) contido no material particulado é determinada por um processo envolvendo amostragem do ar, calcinação do filtro e análise por gravimetria.

1.2 O Material Particulado em Suspensão, é coletado em um período de 24 horas em um filtro de fibra de vidro medindo 8 x 10 polegadas, usando um amostrador de altos volumes (Hi-Vol) (1)

2. EQUIPAMENTO

2.1 Amostrador de alto volume (Hi-Vol)

2.2 Filtros de fibra de vidro do tamanho 8 x 10 polegadas

2.3 Cápsulas de porcelana

2.4 Mufla

2.5 Balança Analítica

3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

3.1 Cortar uma tira (na direção da largura menor) de modo que corresponda a fração de 1/4 da área do filtro. O corte leva em consideração somente o tamanho correspondente a mancha de poeira. Esta operação deve ser realizada com o auxílio de uma régua calçada e uma gilete, sem que a régua toque no material amostrado.

4. ANÁLISE

4.1 Tara da Cápsula

4.1.1 Deixar a cápsula de vitreosil ou porcelana em

mufla a 700°C durante 1 hora.

4.1.2 Transferir para dessecador e após 1 hora pesar. O dessecador deverá estar equilibrado com a temperatura da sala da balança.

4.2 Pesagem da fração do filtro amostrado.

4.2.1 Deixar a fração do filtro amostrado em estufa a 30°C durante 24 horas.

4.2.2 Na cápsula previamente tarada, colocar o filtro, e pesar.

4.3 Calcinação

4.3.1 Levar a cápsula contendo a fração do filtro à mufla, a 700°C por 1 hora. Após esse tempo, retirar e colocar no dessecador por 1 hora.

4.3.2 Pesar.

4.4 Prova Branca

4.4.1 Tara de cápsula

4.4.1.1 Deixar a cápsula de vitreosil ou porcelana em mufla a 700°C durante 1 hora.

4.4.1.2 Transferir para dessecador e após 1 hora pesar. O dessecador deverá estar equilibrado com a temperatura da sala da balança.

4.4.2 Pesagem da fração do filtro não amostrado (Prova Branca)

4.4.2.1 Deixar a fração do filtro amostrado em estufa a 30°C durante 24 horas.

4.4.2.2 Na cápsula previamente tarada, colocar a fração do filtro não amostrado e pesar.

4.4.3 Calcinação da Prova Branca

4.4.3.1 Levar a cápsula contendo a fração do filtro não amostrado à mufla a 700°C por 1 hora. Após esse tempo, retirar e colocar em dessecador por 1 hora.

4.4.3.2 Pesar.

 5. CÁLCULOS

5.1 Massa de Resíduo Fixo da Poeira (RF)

$$RF = C - \frac{(A - P_4) \times PB_2 \times 4}{PB_1}$$

5.2 Porcentagem de Resíduo Fixo na Amostra (T)

$$T = \frac{C - \frac{(A - P_4) \times PB_2}{PB_1}}{P_4} \times 100$$

onde:

A = massa da amostra (papel de filtro + poeira)

C = massa da amostra (papel de filtro + poeira) calcinada

 P_4 = 1/4 da massa de poeira na amostra

 PB_1 = massa do papel de filtro (Prova Branca)

 PB_2 = massa do papel de filtro calcinada (Prova Branca).

6. CONSIDERAÇÕES SOBRE O MÉTODO

O desenvolvimento do método para Análise de Fração Inorgânica em Material Particulado em Suspensão, se deu em função de objetivos definidos no PJ 5.1/78.

Uma das características deste projeto é caracterizar a origem do Material em Suspensão.

Considerando-se que o Carvão é um constituinte da fração inorgânica, uma análise de inorgânicos que englobe o carvão não se presta para o tipo de estudo de caracterização de origem dos particulados já que o carvão possui a mesma origem dos componentes da fração orgânica ou seja processos de combustão.

O método descrito leva em conta estas observações não considerando nos resultados obtidos o carvão como componente da Fração Inorgânica e devido a isto é preferível denominar o método como sendo Resíduo Fixo e não Fração Inorgânica.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Air Pollution Measurements of the National Air Sampling Network, 1957 - 1961, Public Health Service Publication nº 978 U.S. Government Printing Office Washington D.C.
- (2) Morris B. Jacobs - The Chemical Analysis of Air Pollutants - Vol. X - Interscience Publishers, Inc., N.Y.
- (3) M.B. Jacobs - The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards, and Solvents, Vol. I Second Edition - Interscience Publishers Ltd., London.

ANÁLISE DE CHUMBO EM MATERIAL PARTICULADO
EM SUSPENSÃO NA ATMOSFERA
Método Voltametria de Redissolução Anódica

1. INTRODUÇÃO

O método descreve a técnica apropriada para determinação de Chumbo e seus componentes, medidos como Chumbo elementar na Atmosfera.

2. PRINCÍPIO DO MÉTODO

2.1 O Material Particulado Suspenso na Atmosfera é coletado durante 24 horas em filtro de fibra de vidro, utilizando Amostrador de Alto Volume (Hi-Vol).

2.2 O Chumbo no Material Particulado é solubilizado por extração a quente com Ácido Nítrico.

2.3 O Chumbo presente na amostra é analisado por meio da Voltametria de Redissolução Anódica.

3. INTERFERENTES

Outros metais solubilizados por extração com Ácido Nítrico e com meia onda ($E 1/2$) próxima ao do Chumbo podem interferir na determinação através da Curva de Calibração. Pelo Método Adição de Padrão Interno, minimizou-se os possíveis interferentes, obtendo-se resultados bastante satisfatórios.

4. APARELHAGEM

4.1 Amostrador de alto volume.

4.2 Filtros de fibra de vidro de tamanho 8 x 10 polegadas.
OBS.: O conteúdo de Chumbo nos filtros não é crítico, porém é desejável que sejam baixos. O mais importante, é que a variação de Chumbo contido de filtro para filtro de um dado lote seja bem pequena (1).

4.3 Béquers de 100 ml - Pirex

4.4 Balões volumétricos de 200 ml

4.5 Pipetas

4.6 Frascos de polietileno

OBS.: Os frascos para estoque das amostras e soluções, devem ser de polietileno, de preferência polietileno linear.

4.7 Vidros de relógios

4.8 Chapa aquecedora

4.9 Polarógrafo

OBS.: Limpeza do Material. Todo material de vidro referido na aparelhagem deve ser cuidadosamente lavado. Inicialmente deve ser lavado com detergente (se necessário, usar solução sulfocrômica), enxaguado com água e deixado imerso durante 4 horas no mínimo em solução de HNO_3 20% (peso/peso) lavado 3 vezes com água destilada e deionizada e secado em estufa.

5. REAGENTES

Todos reagentes devem ser de grau PA.

5.1 HNO_3 concentrado

5.2 Água deionizada

5.3 HNO_3 3M

Adicionar 206 ml de HNO_3 concentrado (63%) em água em um balão volumétrico de 1.000 ml. Agitar bem deixar esfriar e completar o volume com água deionizada.

5.4 HNO_3 0,45M

Adicionar 31 ml de ácido nítrico concentrado em água deionizada em um balão volumétrico de 1 litro. Agitar deixar esfriar e completar o volume com água deionizada.

5.5 Nitrato de Chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Reagente grau PA, pureza 99,0%. Aquecer durante 4 horas a 120°C e esfriar em dessecador.

- 5.6 Solução Padrão-Estoque (1.000 ug Pb/ml).
Dissolver 1,598 g de $Pb(NO_3)_2$ em HNO_3 0,45M em um ba
lão volumétrico de 1 litro. Completar o volume com '
 HNO_3 0,45M. Guardar em um frasco de polietileno.
- 5.7 Solução Padrão-Trabalho (20 ug Pb/ml)
Preparar por diluição 4,0 ml de Solução Padrão-Estoque
(5.6) para 200 ml com HNO_3 0,45M em balão volumétrico.
Preparar diariamente.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

- 6.1 Cortar uma tira (na direção da largura menor) que cor-
responda a 1/8 da área do filtro. O corte leva em con-
ta somente o tamanho correspondente a mancha de poeira.
Esta operação deve ser feita com o auxílio de uma ré-
gua calçada e uma gilete, sem deixar a régua tocar no
material amostrado.
- 6.2 Colocar a tira de filtro em um bequer de 100 ml e adi-
cionar 30 ml de HNO_3 3M de modo a cobrir completamente
o papel. Cobrir o bequer com vidro de relógio.
- 6.3 Colocar o bequer em uma chapa elétrica e ferver suave-
mente durante 1 hora. Não deixar a amostra evaporar a-
té a secagem.
- 6.4 Deixar o bequer esfriar e transferir a solução para ba
lão volumétrico de 200 ml do seguinte modo.
- 6.4.1 Lavar bem o vidro de relógio com água deioniza-
da, recolhendo o lavado no balão.
- 6.4.2 Transferir o conteúdo do bequer ao balão.
- 6.4.3 Com o auxílio de um bastão de vidro pressionar '
a tira de filtro contra a parede do béquer.
Transferir o extrato para o balão.
- 6.5 Adicionar 80 ml de água deionizada no béquer, cobrir '
com vidro de relógio e deixar em repouso no mínimo, du
rante 30 minutos. Esta etapa é muito importante e não
pode ser omitida, pois permite o HNO_3 retido no filtro
difundir para a água.
- 6.5.1 Transferir a água do bequer ao balão. Repetir '
6.4.3

- 6.6 Lavar o bequer mais duas vezes com água deionizada até que o volume total no balão esteja entre 160 a 170 ml. Não é necessário deixar o bequer em repouso.
- 6.7 Fechar o balão, agitar vigorosamente. Deixar em repouso por 5 minutos e completar o volume com água deionizada. Agitar.
- 6.8 Transferir o conteúdo para frasco de polietileno. Deixar decantar durante 4 horas.
- 6.9 Com o auxílio de pipeta, transferir o sobrenadante para outro frasco de polietileno.
- 6.10 Fazer Prova Branca, utilizando filtro não amostrado.

7. ANÁLISE

7.1 Tomar 25 ml da amostra e transferir para o recipiente do polarógrafo. Utilizar Polarógrafo que permite a utilização da técnica da Voltametria de Redissolução Anódica.

7.2 Condições de Análise

Polarógrafo METROHM E-506, E-505

Método: Voltametria de Redissolução Anódica

Medida da corrente - Polarografia de Pulso

Eletrodo de trabalho - Eletrodo de Mercúrio de Gota

Pendente (HMDE) tamanho da gota: 2 escalas de

divisão \equiv

$1,38 \pm 0,04 \text{ mm}^2$

Eletrodo de Referência - Ag/AgCl/KCl 3M

Eletrodo Auxiliar - Fio de Platina

Deaeração - 5 minutos com nitrogênio de pureza 99,99%

Voltage Inicial - - 0,6V

Faixa de Voltage - + 1,5V

Amplitude de Pulso - 10 mV

Ângulo de Fase - 0°

Tempo de Enriquecimento - com agitação 90S.
sem agitação 30S.

Sensibilidade de Corrente - Faixa de $(1 \text{ a } 4) \times 10^{-7} \text{ A/mm}^2 \times 0,1$

Velocidade da Carta - $1 \text{ mm}/1,2 \text{ S} \approx 50 \text{ mm}/\text{min}$.

8. CÁLCULO

$$C_{Pb^{++}} = \frac{8(A - B)}{V}$$

$C_{Pb^{++}}$ = Concentração de Chumbo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

A = Concentração de Chumbo em 1/8 da tira do filtro da Amostra (μg)

B = Concentração de Chumbo em 1/8 da tira do filtro da Prova Branca

V = Volume de ar amostrado

9. COMENTÁRIOS

A Voltametria de Redissolução Anódica por ser um método recomendado como equivalente (1), com alta sensibilidade e de fácil operação, foi a adotada. A presença de possíveis interferentes foi minimizada pela adição de padrão interno (1). Outros métodos de análise podem ser utilizados (1) como: espectrometria de absorção atômica, espectrometria de absorção ótica, método de extração com Ditizona (3).

10. BIBLIOGRAFIA

- (1) Federal Register, 42, 240, 63083 - December 14, 1977
- (2) G. Colovor, et al. Analytica Chimica Acta, 64, (1973) 457-464
- (3) Sampling and Analysis of Atmospheres - ASTM, 26 1977, 625

Data Acquis.: 18-08-81
Indic.: Claudio Alonso DAMAR
Livraria: Xerox - 1100
Preço: R\$ 46,00
Data Tomba: 19-08-81

46 paginas

BIBLIOTECA	
DEVOLVER EM	DEVOLVER EM
12/7/81	

BIBLIOTECA

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

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