



CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DAMAR / GQAR

SUPERINTENDÊNCIA DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIRETORIA DE ENGENHARIA

ABRIL / 1985

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 - CEP. 05459 - PINHEIROS
SÃO PAULO - BRASIL

METODOLOGIA DE IMPREGNAÇÃO
E CALIBRAÇÃO DE FITA AMOS-
TRADORA DE H₂S NA ATMOSFERA

| | |
|--------|---------|
| CLASS. | 8207 |
| AUTOR | C 338 m |
| TOMBO | 16 990 |

SECRET
SECRET
SECRET

SECRET

SECRET

SECRET

TÍTULO: METODOLOGIA DE IMPREGNAÇÃO E CALIBRAÇÃO DE FITA AMOSTRADORA DE
H₂S NA ATMOSFERA

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

RESUMO

A medição de H₂S atmosférico pelo método da fita tem sido amplamente utilizado pela CETESB. Seu alto preço, visto ser importada, implicaria durante este ano de 1985 no gasto de um montante equivalente a cerca de 40% dos insumos químicos utilizados pela DAMAR. Além de fatores econômicos, alterações citadas na bibliografia melhorando o sistema de medida, fizeram com que se programasse para este ano através do projeto "Desenvolvimento de Metodologias de Avaliação da Qualidade do Ar" o desenvolvimento de tecnologia para impregnação de fitas.

A solução de impregnação da fita é composta de acetato de chumbo, ácido acético, glicerina e etanol. O sistema de impregnação da fita deve necessariamente ser dinâmico para que obtenha uma impregnação uniforme. A curva de calibração da fita foi elaborada criando-se atmosferas de H₂S de concentração conhecida. Para certificar as concentrações de H₂S foi necessária a implantação de metodologia paralela para medições de H₂S por via úmida o que foi apresentado no relatório "Determinação de H₂S na Atmosfera por Via Úmida - Método Azul de Metileno".

Foram efetuadas modificações da metodologia e testes de estabilidade e chegou-se às seguintes conclusões e recomendações:

- . A velocidade facial não modifica a eficiência de coleta podendo-se portanto trabalhar em várias condições de vazão e tempo de amostragem, recalculando-se as concentrações a partir da curva de calibração.
- . A fita impregnada no laboratório mostrou-se mais sensível e precisa que a importada.
- . Uso de um novo umidificador, o qual aumentou a sensibilidade e reprodutibilidade.
- . Proteção contra a luz nos amostradores de fita para H_2S quando em uso.
- . Tempo entre coleta e leitura dos dados de 7 dias no máximo.

Este relatório contém 34 páginas incluindo anexos.

I. INTRODUÇÃO

Dentre os métodos utilizados pela CETESB para avaliação de poluentes atmosféricos, o amostrador de fita para gas sulfídrico (H_2S) teve intensificação de uso nestes últimos anos. Isto se deve ao fato do referido gás ser algumas vezes utilizado como traçador de mau cheiro provocado por esgoto (utilização atual - Billings e Pirapora) ou por indústria de papel (utilização atual - Americana). O amostrador de fita coleta o H_2S em uma fita de papel impregnada com acetato de chumbo. Esta fita vinha sendo adquirida no mercado a preço Cr\$ 750.000 ressaltando-se o fato de ser material importado. A DAMAR possui em seu estoque cerca de 300 fitas não impregnadas com acetato de chumbo, o que a nível de uso atual possibilitaria a manutenção das estações amostradoras por mais de 3 anos. Desta maneira se justificam experiências para impregnação da fita, pois além de refletirem uma economia real para a CETESB permitem a segurança a médio prazo da continuidade dos trabalhos, visto as dificuldades de importação que o país atravessa.

Um segundo fato, não menos importante, se refere às modificações de metodologia, insistentemente citadas na literatura, visando a uma medição mais sensível e mais reprodutível. Essas modificações só poderiam ser introduzidas caso fossem experimentadas, o que foi feito no conjunto do trabalho aqui apresentado .

II. OBJETIVOS

- 2.1. Desenvolver um método de impregnação com acetato de chumbo em fitas utilizadas na amostragem de gás sulfídrico.
- 2.2. Introduzir na metodologia já desenvolvida as modificações sugeridas na literatura, testando-as e gerando nova curva de calibração.

III. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO DE FITA

3.1. TESTES INICIAIS

Foi pesquisada na literatura métodos de impregnação de fita (1). Análise de fitas comercialmente disponíveis levaram a uma definição sobre o teor de chumbo e a presença de glicerina na composição da mesma. O teor de chumbo nas fitas comerciais foi de 430 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

3.2. SOLUÇÃO DE IMPREGNAÇÃO

A solução de impregnação para uma fita de 18,2 m de comprimento, marca Whatman nº 4 "Smoke Test", consiste nos seguintes reagentes:

- . 18,00 g de acetato de chumbo neutro
- . 5,0 ml de ácido acético glacial
- . 20 ml de glicerina
- . 258,5 ml de etanol

Adiciona-se sob agitação, 5,0 ml de ácido acético glacial a 18,0 g de acetato de chumbo neutro. Em seguida 20 ml de glicerina agitando vigorosamente e então a adição do etanol faz-se lentamente sob agitação contínua.

3.3. SISTEMA DINÂMICO DE IMPREGNAÇÃO DE FITAS

Para impregnação da fita utilizou-se um sistema de impregnação/secagem conforme FIGURA I. Inicialmente a fita passa pela cápsula (A) onde é embebida na solução impregnadora. Em seguida percorre uma distância de 1,6 m (B) onde recebe jatos contínuos de ar. Passa então por um setor de aquecimento constituído de uma lâmpada do infravermelho (C) e chapa de aquecimento (D). A fita neste estágio já se encontra seca e é enrolada em carretel adequado, movido por motor com redução, o qual possui rotação constante.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. LEVANTAMENTO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

4.1.1. Montagem e operação do gerador de H₂S

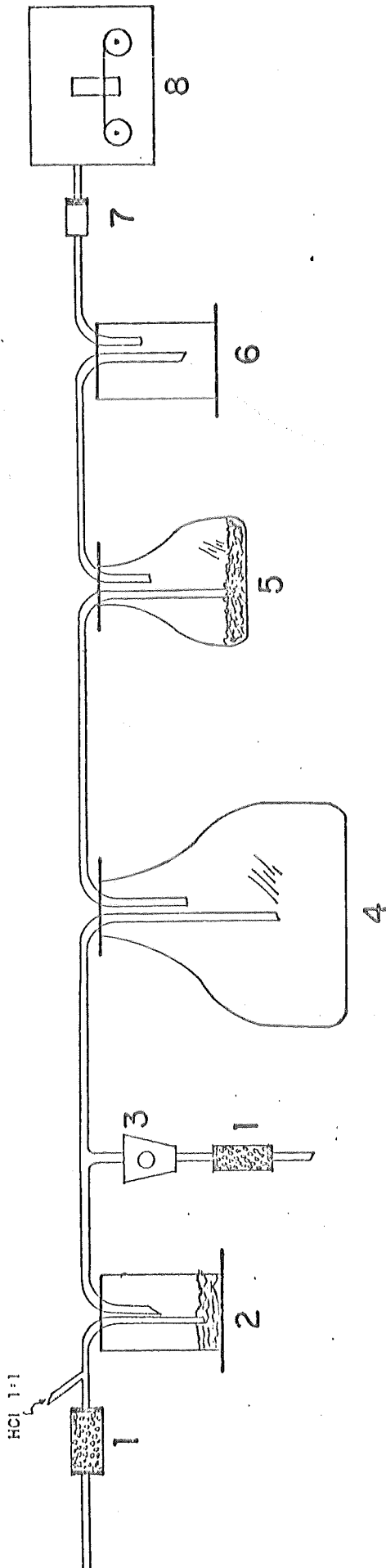
O gerador de H₂S teve sua configuração final estabelecida e foi baseado nos nossos estudos preliminares, sendo montado totalmente ao abrigo da luz, conforme FIGURA II.

Este gerador consiste em um drechsel de 125 ml onde se adiciona uma alíquota da solução padronizada de Na₂S e por meio de uma entrada auxiliar, 5,0 ml de HCl 6N.

O ar é borbulhado para arrastar o H₂S formado, passando sucessivamente por um frasco homogeneizador, um frasco umidificador com H₂SO₄ a 2%, por um drechsel vazio passando finalmente para o amostrador de fita da RAC, ajustado a uma vazão de 7,5 cfh com 30 minutos de tempo de amostragem.

4.1.2. Certificação das atmosferas geradas

A certificação das atmosferas geradas no dispositivo descrito no item anterior, foi efetuada utilizando-se o método do Azul de Metileno



- 1 - FILTROS DE CARVÃO ATIVO
- 2 - DRECHESEL DE 125 ML PARA ADIÇÃO DE SOLUÇÃO DE Na_2S
- 3 - ROTÂMETRO BENDIX DE 0 - 10 LPM PARA CONTRÔLE DO AR DE DILUIÇÃO
- 4 - FRASCO VAZIO DE VIDRO DE 5 L PARA HOMOGENEIZAÇÃO
- 5 - FRASCO DE VIDRO DE 1 L CONTENDO H_2SO_4 A 2%
- 6 - DRECHESEL DE 125 ML VAZIO
- 7 - FILTRO DE FIBRA DE VIDRO
- 8 - ANOSTRADOR DE FITA RAC MODELO G2

FIGURA II .6.

(2). Para tanto levantou-se uma curva de calibração, conforme prescreve a referida metodologia. Passou-se então a gerar atmosferas de H_2S , pela adição de volumes conhecidos de solução padronizada de Na_2S no primeiro borbulhador do sistema. Estas atmosferas geradas foram analisadas primeiramente pelo método do Azul de Metileno, conhecendo-se assim qual o real valor da massa de H_2S gerada pela solução de Na_2S . Uma vez bem estabelecida esta relação, passou-se a gerar atmosferas que foram amostradas na fita impregnada. Este procedimento foi assim estabelecido, pois verificou-se uma perda média de 38,2% entre a quantidade de H_2S obtida no final do sistema em relação ao H_2S estequiometricamente gerado pelo Na_2S adicionado.

4.1.3. Estudo de vazão

Por razões operacionais são utilizadas com frequência vazões de 7,5 ou 15 cfh. Foi inicialmente colocada em dúvida se a eficiência de coleta não se alterava com as diferentes velocidades faciais causadas quando do uso de uma ou outra vazão.

Para esclarecer esta questão, foi efetuado um

estudo sobre a eficiência de coleta para as referidas vazões usuais. Efetuou-se 4 testes colocando-se no gerador de H_2S a mesma quantidade de Na_2S , porém par a par foram feitas coletas em vazão de 7,5 e 15 cfh. Os resultados deste teste são apresentados na TABELA I.

TABELA I - COMPARAÇÃO DAS MANCHAS GERADAS COM 7,5 E 15 CFH

| NÚMERO DO TESTE | 7,5 CFH | 15 CFH |
|-----------------|---------|--------|
| | %T | %T |
| T ₁ | 41 | 41 |
| T ₂ | 44 | 47 |
| T ₃ | 46 | 49 |
| T ₄ | 49 | 49 |

Tendo em vista que as variações de %T sempre estão dentro da variabilidade do método conclue-se que a eficiência de coleta é igual tanto em amostragens de 15 como de 7,5 cfh. Esta conclusão é importante, pois permite que com a geração de curva padrão para uma vazão pode-se trabalhar em outra vazão calculando-se a concentração para esta nova situação.

4.2. CURVA OBTIDA E RESULTADOS

As manchas obtidas pelo procedimento adotado tiveram suas transmitâncias medidas no Avaliador de Manchas da RAC Modelo 367-SE.

Foi feito um gráfico com os valores da concentração de H_2S contra as suas respectivas transmitâncias (FIGURA IV).

4.2.1. Testes Estatísticos

4.2.1.1. Comportamento da Curva

Os dados obtidos foram testados por regressão linear múltipla e por análise de resíduos (ANEXO I) ajustando-se melhor o comportamento exponencial por faixas de concentração.

A seguir foram calculados seus parâmetros:

a) Faixa de 0 - 0,010 ppm

$$\%T = a \cdot \exp(b \cdot |H_2S|)$$

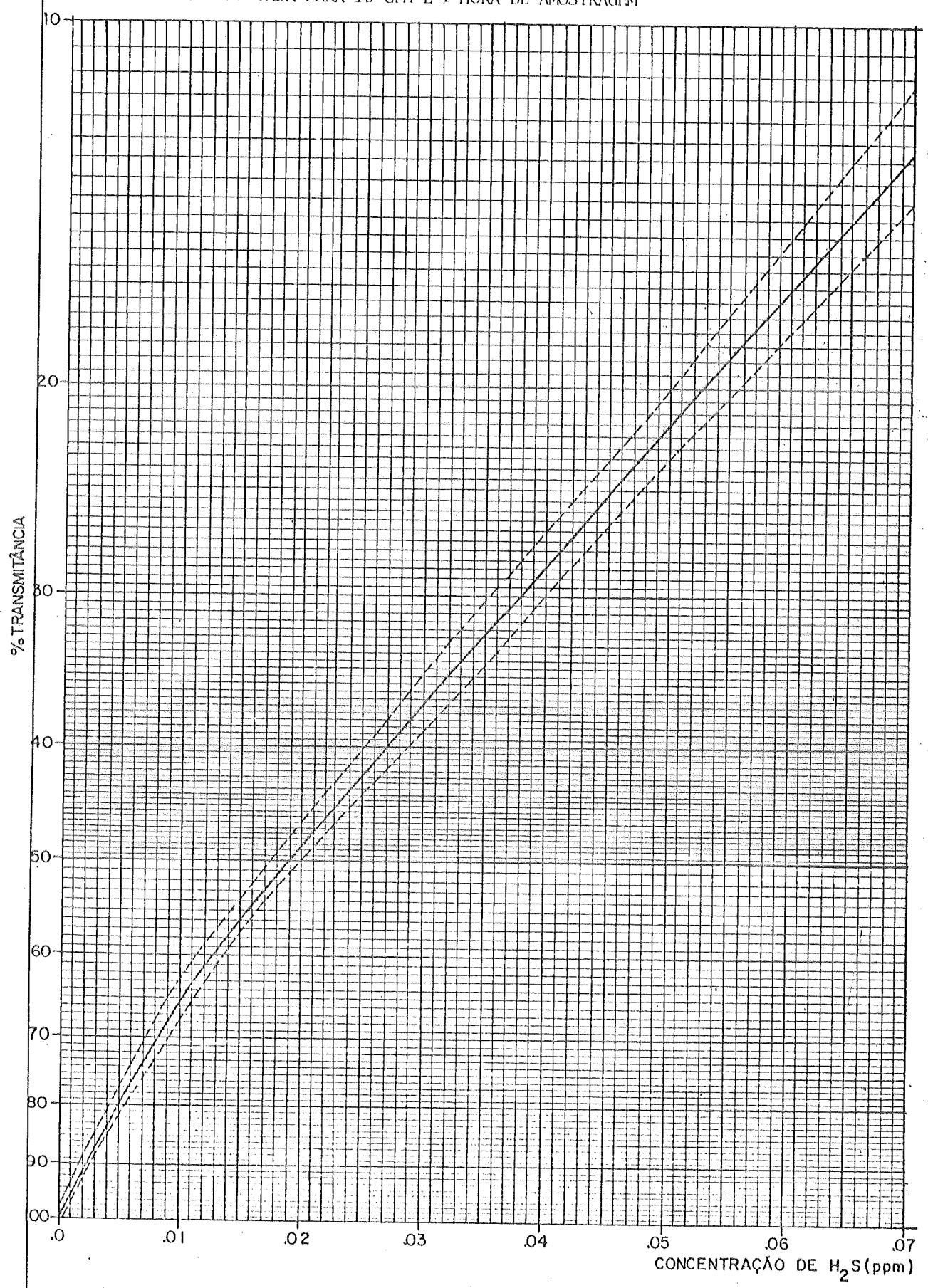
onde: $a = 99,1$

$$b = -42,86$$

$$r^2 = 0,979$$

H₂S - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA AMOSTRADOR DE FITA.

CURVA AJUSTADA PARA 15 CFM E 1 HORA DE AMOSTRAGEM



b) Faixa de 0,010 - 0,067 ppm

$$\%T = a \cdot \exp (b \cdot |H_2S|)$$

onde: $a = 83,7$

$$b = -27,21$$

$$r^2 = 0,981$$

4.2.1.2. Cálculos Estatísticos

Aplicou-se o teste F para aceitação do parâmetro b da curva com 95% de grau de confiança.

Utilizou-se as seguintes expressões:

$$F_{exp} = \frac{QMREG}{QMRES} \quad (I)$$

$$QMREG = \frac{(\sum xy - (\sum x)(\sum y)/n)^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2/n} \quad (II)$$

$$SQT = \sum y^2 - (\sum y)^2/n \quad (III)$$

$$QMRES = (SQT - QMREG)/(n-2) \quad (IV)$$

onde é aceito o parâmetro se e somente se:

$$F_{exp} > F_{0,05} (1, n-2)$$

onde: n = número de graus de liberdade.

Os resultados obtidos foram aceitos pois:

a) para faixa de 0 - 0,010 pp

$$F_{exp} = 826 > F_{0,05} (1,20) = 4,35$$

b) para a faixa de 0,010 - 0,067 ppm

$$F_{exp} = 1422 > F_{0,05} (1,30) = 4,17$$

Em seguida foi efetuado o cálculo do intervalo de confiança da curva com 95% de grau de confiança.

As seguintes expressões foram utilizadas:

$$S^2 = \text{QMRES} (V)$$

Quando S^2 é usado como estimador da variância de cada ponto (eq. V).

Para o cálculo da variância de cada ponto, utilizou-se a equação (VI).

$$V(\hat{y}_k) = S^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{(x_k - \bar{x})^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2/n} \right) \quad (VI)$$

onde \hat{y}_k = valor estimado de y no ponto k

x_k = valor de x no ponto k

\bar{x} = valor médio de todos os pontos

Portanto para um grau de confiança de 95% usa-se duas vezes o desvio padrão, o qual é calculado como:

$$\hat{y}_k \pm 2 \cdot V(\hat{y}_k) \quad (VII)$$

Foram efetuados os cálculos para ca

da ponto (TABELA II) obtendo o gráfico da FIGURA IV.

As tabelas contendo os dados gerados para diversas condições de amostragem estão no ANEXO II.

TABELA II - INTERVALO DE CONFIANÇA PARA CURVA DE CALIBRAÇÃO

| $ \text{H}_2\text{S} $ (ppm) | %T | %Tmax | %Tmin |
|------------------------------|----|-------|-------|
| 0,001 | 95 | 94 | 96 |
| 0,002 | 91 | 90 | 92 |
| 0,003 | 87 | 86 | 88 |
| 0,005 | 79 | 78 | 81 |
| 0,010 | 63 | 61 | 65 |
| 0,016 | 55 | 53 | 57 |
| 0,021 | 47 | 46 | 49 |
| 0,026 | 41 | 39 | 43 |
| 0,029 | 38 | 36 | 40 |
| 0,037 | 31 | 29 | 33 |
| 0,042 | 27 | 25 | 29 |
| 0,047 | 23 | 22 | 25 |
| 0,053 | 20 | 18 | 21 |
| 0,057 | 18 | 16 | 19 |
| 0,067 | 13 | 12 | 15 |

4.2.2. Intervalo de Concentração do Método

4.2.2.1. Limite mínimo de detecção

Foi adotado como critério para determinação da menor concentração detectável o ruído do aparelho, que nessa experiência é feita pela variação

das medidas de transmitância da fita não amostrada (variação de branco). Medidas feitas em várias partes ao longo da fita forneceram uma média de variação de 2,4%T. Usualmente é aceito que a menor concentração que pode ser medido no aparelho é duas vezes o ruído, o que corresponde neste caso, a uma concentração de 0,001 ppm, ajustado a uma vazão de 15 cfh e 1 hora de tempo de amostragem.

4.2.2.2. Máxima concentração detectável

Com o aumento da concentração de H_2S , ocorre uma gradativa saturação da cor da fita acarretando uma maior dificuldade em se analisar a mancha formada.

A TABELA III demonstra o tipo de variação obtida quando se trabalha já nos limites de saturação da cor.

TABELA III - LIMITES DA SATURAÇÃO DA COR DA FITA

| H_2S (ppm) | %T |
|--------------|----|
| 0,062 | 15 |
| 0,062 | 16 |
| 0,067 | 13 |
| 0,067 | 12 |
| 0,073 | 10 |
| 0,073 | 9 |
| 0,078 | 9 |
| 0,078 | 10 |

Baseados nestas observações adotou-se o valor de 13%T como valor máximo de saturação de cor da fita, que corresponde a 0,067 ppm de H₂S para condições de 15 cfh e 1 hora de amostragem.

4.2.2.3. Reprodutibilidade

Foi testada a reprodutibilidade das medidas em três faixas de concentração (baixa = 0,005 ppm, média = 0,026 ppm e alta = 0,052 ppm).

Na TABELA IV são sumarizados os resultados desta experiência onde se apresenta a variação máxima de T obtida em cada faixa de concentração. A título de comparação apresenta-se também a variação máxima de T obtida da curva fornecida pela RAC.

TABELA IV - REPRODUTIBILIDADE DA FITA
Onde: $\Delta T = \%T_{max} - \%T_{min}$

| $[H_2S]$ (ppm) | ΔT RAC | ΔT NACIONAL | Nº DE PONTOS |
|----------------|----------------|---------------------|--------------|
| 0,005 | 11 | 5 | 6 |
| 0,010 | 16 | 4 | 4 |
| 0,026 | 20 | 8 | 5 |
| 0,052 | 16 | 4 | 5 |

Um teste de reprodutibilidade também foi feito com amostras reais. Para tanto escolheu-se a cidade de Pirapora do Bom Jesus, S.P., na qual já existe um amostrador de fita da RAC em funcionamento. Montou-se um segundo amostrador de fita da RAC e realizou-se uma amostragem simultânea. Em ambos equipamentos instalou-se a fita por nós impregnada. Obteve-se 92 pares de dados no período de 05/03 - 11/03/85 (TABELA V) e aplicando-se o teste de Student obteve-se os seguintes resultados:

$$T_{exp} = 1,21 < T_{0,05} = 2,00$$

Como o valor de T experimental é menor que T tabelado conclui-se que não há diferença estatisticamente significativa entre os dois conjuntos de dados gerados para 95% de grau de confiança.

Em todo o intervalo da curva de calibração a variação dos valores da transmitância para a curva da RAC foram sempre maiores que na curva nacional, como mostram os dados da TABELA IV.

TABELA V - TESTES DE REPRODUTIBILIDADE EM CAMPO - PIRAPORA DO BOM JESUS

| DATA | HORÁRIO | %T AMOSTRADOR 1 | %T AMOSTRADOR 2 |
|---------------|---------|--------------------|--------------------|
| <u>5/3/85</u> | | | |
| | 18 - 20 | 98 | 100 |
| | 20 - 22 | 72 | 82 |
| | 22 - 24 | 67 | 70 |
| <u>6/3/85</u> | | | |
| | 0 - 2 | 76 | 80 |
| | 2 - 4 | 83 | 88 |
| | 4 - 6 | 89 | 94 |
| | 6 - 8 | 98 | 99 |
| | 8 - 10 | 100 | 97 |
| | 10 - 12 | 98 | 99 |
| | 12 - 14 | 100 | 99 |
| | 14 - 16 | 100 | 100 |
| | 16 - 18 | 99 | 98 |
| | 18 - 20 | 24 | 23 |
| | 20 - 22 | 28 | 28 |
| | 22 - 24 | 41 | 40 |
| <u>7/3/85</u> | | | |
| | 0 - 2 | 35 | 34 |
| | 2 - 4 | 61 | 60 |

| DATA | HORÁRIO | %T AMOSTRADOR 1 | %T AMOSTRADOR 2 |
|------|---------|--------------------|--------------------|
| | 4 - 6 | 67 | 65 |
| | 6 - 8 | 100 | 100 |
| | 8 - 10 | 100 | 99 |
| | 10 - 12 | 99 | 100 |
| | 12 - 14 | 100 | 100 |
| | 14 - 16 | 99 | 100 |
| | 16 - 18 | 97 | 98 |
| | 18 - 20 | 42 | 38 |
| | 20 - 22 | 50 | 44 |
| | 22 - 24 | 65 | 65 |

8/3/85

| | | | |
|--|---------|-----|-----|
| | 0 - 2 | 57 | 56 |
| | 2 - 4 | 65 | 64 |
| | 4 - 6 | 89 | 92 |
| | 6 - 8 | 100 | 98 |
| | 8 - 10 | 100 | 100 |
| | 10 - 12 | 98 | 99 |
| | 12 - 14 | 100 | 100 |
| | 14 - 16 | 97 | 97 |
| | 16 - 18 | 98 | 98 |
| | 18 - 20 | 99 | 98 |
| | 20 - 22 | 95 | 95 |
| | 22 - 24 | 92 | 92 |

| DATA | %T | %T |
|---------------|--------------|--------------|
| HORÁRIO | AMOSTRADOR 1 | AMOSTRADOR 2 |
| <u>9/3/85</u> | | |
| 0 - 2 | 87 | 90 |
| 2 - 4 | 84 | 87 |
| 4 - 6 | 88 | 91 |
| 6 - 8 | 88 | 92 |
| 8 - 10 | 87 | 92 |
| 10 - 12 | 100 | 100 |
| 12 - 14 | 99 | 95 |
| 14 - 16 | 90 | 94 |
| 16 - 18 | 100 | 91 |
| 18 - 20 | 86 | 92 |
| 20 - 22 | 88 | 83 |
| 22 - 24 | 88 | 95 |

| | | |
|----------------|-----|-----|
| <u>10/3/85</u> | | |
| 0 - 2 | 92 | 94 |
| 2 - 4 | 92 | 100 |
| 4 - 6 | 97 | 98 |
| 6 - 8 | 98 | 100 |
| 8 - 10 | 99 | 99 |
| 10 - 12 | 100 | 100 |
| 12 - 14 | 100 | 100 |
| 14 - 16 | 76 | 65 |
| 16 - 18 | 21 | 24 |
| 18 - 20 | 84 | 77 |

| DATA | %T | %T |
|---------|--------------|--------------|
| HORÁRIO | AMOSTRADOR 1 | AMOSTRADOR 2 |

| | | |
|---------|----|-----|
| 20 - 22 | 92 | 100 |
| 22 - 24 | 98 | 98 |

11/3/85

| | | |
|---------|-----|-----|
| 0 - 2 | 100 | 100 |
| 2 - 4 | 100 | 100 |
| 4 - 6 | 100 | 100 |
| 6 - 8 | 100 | 100 |
| 8 - 10 | 98 | 100 |
| 10 - 12 | 100 | 98 |
| 12 - 14 | 99 | 97 |
| 14 - 16 | 100 | 99 |
| 16 - 18 | 99 | 99 |
| 18 - 20 | 58 | 48 |
| 20 - 22 | 54 | 39 |
| 22 - 24 | 87 | 88 |

12/3/85

| | | |
|---------|----|----|
| 0 - 2 | 90 | 87 |
| 2 - 4 | 89 | 94 |
| 4 - 6 | 77 | 88 |
| 6 - 8 | 65 | 62 |
| 8 - 10 | 74 | 73 |
| 10 - 12 | 95 | 95 |

| DATA | %T | %T |
|----------------|--------------|--------------|
| HORÁRIO | AMOSTRADOR 1 | AMOSTRADOR 2 |
| 12 - 14 | 100 | 100 |
| 14 - 16 | 100 | 100 |
| 16 - 18 | 97 | 99 |
| 18 - 20 | 19 | 18 |
| 20 - 22 | 100 | 100 |
| 22 - 24 | 81 | 82 |
| <u>13/3/85</u> | | |
| 0 - 2 | 97 | 80 |
| 2 - 4 | 94 | 90 |
| 4 - 6 | 92 | 95 |
| 6 - 8 | 92 | 95 |
| 8 - 10 | 74 | 70 |

V. COMENTÁRIOS FINAIS

5.1. PROTEÇÃO À LUZ

Dados de literatura (3) citam o descoloramento das manchas produzidas pela luz e pelo ar ambiente.

Foram realizados estudos quanto à estabilidade da cor da mancha em relação à luz. Para tanto gerou-se 4 manchas com transmitâncias bastante próximas e efetuou-se as leituras logo após a geração. Em seguida manteve-se duas manchas ao abrigo da luz enquanto as outras duas ficaram expostas à luz do dia. Na TABELA VI a seguir, são apresentados os resultados do experimento.

Concluiu-se deste experimento que:

- a) as manchas mantidas ao abrigo da luz praticamente não se alteram nos três primeiros dias após formadas, ocorrendo-se em erro de 14% após 10 dias.
- b) manchas expostas à luz não apresentam qualquer estabilidade de cor.

Baseado nesses dados adotou-se as seguintes precauções no trabalho em campo:

- a) recobrimento da parte frontal do amostrador de fita da RAC.
- b) leitura das manchas no máximo 7 dias após a amostragem

TABELA VI - ESTABILIDADE DAS MANCHAS À LUZ

| DATA | EXPOSTAS A LUZ | | | | | | | | | | | |
|------|------------------|---------|----------|----|----------|------|----------|---------|------|----|--------|------|
| | AO ABRIGO DA LUZ | | MANCHA 2 | | MANCHA 3 | | MANCHA 4 | | | | | |
| | %T | C (ppm) | ΔC% | %T | C (ppm) | ΔC% | %T | C (ppm) | ΔC% | | | |
| 0 | 46 | 0,0220 | 0 | 50 | 0,0189 | 0 | 44 | 0,0236 | 0 | 50 | 0,0189 | 0 |
| 2 | 46 | 0,0220 | 0 | 50 | 0,0189 | 0 | 53 | 0,0168 | 28,8 | 55 | 0,0154 | 18,5 |
| 3 | 46 | 0,0220 | 0 | 51 | 0,0182 | 3,7 | 59 | 0,0129 | 45,3 | 62 | 0,0110 | 41,8 |
| 6 | 48 | 0,0204 | 7,3 | 53 | 0,0168 | 11,1 | 78 | 0,0056 | 76,3 | 83 | 0,0041 | 78,3 |
| 9 | 48 | 0,0204 | 7,3 | 54 | 0,0161 | 14,8 | 84 | 0,0039 | 83,5 | 89 | 0,0025 | 86,8 |
| 10 | 49 | 0,0197 | 10,5 | 55 | 0,0154 | 18,5 | 91 | 0,0020 | 91,5 | 93 | 0,0015 | 92,1 |

OBS.: ONDE ΔC% INDICA A VARIACAO PERCENTUAL DA CONCENTRACAO EM RELACAO AO DIA DE GERACAO DA MANCHA

5.2. MODIFICAÇÃO NO FILTRO ORIGINAL DO APARELHO

O umidificador original do aparelho fazia passar o ar amostrado sobre água, fornecendo um nível inadequado de umidificação. Era constituído de metal, o que ocasionava perdas de H_2S por adsorção. A substituição deste filtro por um frasco borbulhador contendo H_2SO_4 2% (V/V), permite que o ar saia com uma umidade relativa alta (em torno de 80%) e constante, o que melhora a formação da mancha, fornecendo uma maior sensibilidade do método (3).

VI. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

As experiências apresentadas neste relatório levam às seguintes conclusões e recomendações:

CONCLUSÕES

- . A velocidade facial não modifica a eficiência de coleta, podendo-se portanto trabalhar em várias condições de vazão e tempo de amostragem, recalculando-se as concentrações a partir da curva de calibração.
- . A fita impregnada no laboratório mostrou-se mais sensível e precisa que a importada.

RECOMENDAÇÕES

- . Uso de um novo umidificador, o qual aumentou a sensibilidade e reprodutibilidade.
- . Proteção contra luz nos amostradores de fita para H_2S quando em uso.
- . Tempo entre coleta e leitura dos dados de 7 dias no máximo.

EQUIPE DE TRABALHO

Alcides Fontoura Pieri

Carlos Roberto Sachi

Claudio Darwin Alonso

Eduardo Marchiori

Jesuino Romano

Wilson Acquaviva

Relatório elaborado por: Quím. Claudio Darwin Alonso

Quím. Eduardo Marchiori

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

01. Air Repair 4, 1, (1954)
02. CETESB/DAMAR/GQAR - Superintendência de Tecnologia do Ar
Determinação de H₂S na Atmosfera por Via Úmida - "Método do Azul de Metileno" - São Paulo - Março/1985.
03. SIU, W. et alli - "Modifications to air an H₂S Tape Sampler for Increasing Sensitivity and Accuracy in H₂S Sampling" J.A.P.C.A. - 21(10), 636, (1971).

ANEXO I

ANÁLISE DOS PONTOS GERADOS PELA CURVA DE CALIBRAÇÃO POR REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

Foram efetuados vários tipos de regressão (vide tabela abaixo) e a curva que mais se aproxima do comportamento dos dados gerados foi a curva exponencial por faixas.

Apesar da curva exponencial apresentar um coeficiente de correlação (r^2) melhor que na curva exponencial por faixas, esta curva não apresenta bons resultados para faixa de concentração de 0 - 0,010 ppm.

| TIPO DA EQUAÇÃO | PARÂMETROS DA CURVA | COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (r^2) |
|--|---------------------------|-------------------------------------|
| POTÊNCIA $\%T = a H_2S ^b$ | a = 6,83 b = -42,6 | 0,780 |
| EXPONENCIAL $\%T = a \cdot \exp(b \cdot H_2S)$ | a = 90,2 b = -28,8 | 0,987 |
| EXPONENCIAL POR FAIXAS 1) para a faixa de 0 - 0,010 ppm | a = 99,1 1) b = -42,86 | 1) 0,979 |
| 2) para a faixa de 0,010 - 0,067 ppm | a = 83,7 2) b = -27,21 | 2) 0,981 |

A N E X O II

TABELA DE C_{H_2S} VERSUS %T PARA
DIVERSAS CONDIÇÕES DE AMOSTRAGEM

TABELA 15 CFH COM 2 HORAS

| %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. |
|----|----------|----|----------|----|----------|----|----------|
| 95 | 0,0005 | 71 | 0,0039 | 47 | 0,0106 | 23 | 0,0238 |
| 94 | 0,0006 | 70 | 0,0040 | 46 | 0,0110 | 22 | 0,0246 |
| 93 | 0,0008 | 69 | 0,0042 | 45 | 0,0114 | 21 | 0,0254 |
| 92 | 0,0009 | 68 | 0,0044 | 44 | 0,0118 | 20 | 0,0263 |
| 91 | 0,0010 | 67 | 0,0046 | 43 | 0,0123 | 19 | 0,0273 |
| 90 | 0,0011 | 66 | 0,0048 | 42 | 0,0127 | 18 | 0,0283 |
| 89 | 0,0013 | 65 | 0,0049 | 41 | 0,0131 | 17 | 0,0293 |
| 88 | 0,0014 | 64 | 0,0051 | 40 | 0,0136 | 16 | 0,0304 |
| 87 | 0,0015 | 63 | 0,0053 | 39 | 0,0141 | 15 | 0,0316 |
| 86 | 0,0017 | 62 | 0,0055 | 38 | 0,0145 | 14 | 0,0329 |
| 85 | 0,0018 | 61 | 0,0058 | 37 | 0,0150 | 13 | 0,0342 |
| 84 | 0,0020 | 60 | 0,0061 | 36 | 0,0155 | | |
| 83 | 0,0021 | 59 | 0,0065 | 35 | 0,0160 | | |
| 82 | 0,0022 | 58 | 0,0068 | 34 | 0,0166 | | |
| 81 | 0,0024 | 57 | 0,0071 | 33 | 0,0171 | | |
| 80 | 0,0025 | 56 | 0,0074 | 32 | 0,0177 | | |
| 79 | 0,0026 | 55 | 0,0077 | 31 | 0,0183 | | |
| 78 | 0,0028 | 54 | 0,0081 | 30 | 0,0189 | | |
| 77 | 0,0029 | 53 | 0,0084 | 29 | 0,0195 | | |
| 76 | 0,0031 | 52 | 0,0087 | 28 | 0,0201 | | |
| 75 | 0,0033 | 51 | 0,0091 | 27 | 0,0208 | | |
| 74 | 0,0034 | 50 | 0,0094 | 26 | 0,0215 | | |
| 73 | 0,0036 | 49 | 0,0098 | 25 | 0,0222 | | |
| 72 | 0,0037 | 48 | 0,0102 | 24 | 0,0230 | | |

OBS.: Valores acima de 95%T não deverão ser lidos, pois estão abaixo do limite de detecção de 0,0005 p.p.m.

Valores abaixo de 13%T estão acima de 0,0342 p.p.m.

TABELA PARA 15 CFH COM 1 HORA DE AMOSTRAGEM

| %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. |
|----|----------|----|----------|----|----------|----|----------|
| 95 | 0,0010 | 71 | 0,0078 | 47 | 0,0212 | 23 | 0,0475 |
| 94 | 0,0012 | 70 | 0,0081 | 46 | 0,0220 | 22 | 0,0491 |
| 93 | 0,0015 | 69 | 0,0084 | 45 | 0,0228 | 21 | 0,0508 |
| 92 | 0,0017 | 68 | 0,0088 | 44 | 0,0236 | 20 | 0,0526 |
| 91 | 0,0020 | 67 | 0,0091 | 43 | 0,0245 | 19 | 0,0545 |
| 90 | 0,0022 | 66 | 0,0095 | 42 | 0,0253 | 18 | 0,0565 |
| 89 | 0,0025 | 65 | 0,0098 | 41 | 0,0262 | 17 | 0,0586 |
| 88 | 0,0028 | 64 | 0,0102 | 40 | 0,0271 | 16 | 0,0608 |
| 87 | 0,0030 | 63 | 0,0106 | 39 | 0,0281 | 15 | 0,0632 |
| 86 | 0,0033 | 62 | 0,0110 | 38 | 0,0290 | 14 | 0,0657 |
| 85 | 0,0036 | 61 | 0,0116 | 37 | 0,0300 | 13 | 0,0684 |
| 84 | 0,0039 | 60 | 0,0122 | 36 | 0,0310 | | |
| 83 | 0,0041 | 59 | 0,0129 | 35 | 0,0320 | | |
| 82 | 0,0044 | 58 | 0,0135 | 34 | 0,0331 | | |
| 81 | 0,0047 | 57 | 0,0141 | 33 | 0,0342 | | |
| 80 | 0,0050 | 56 | 0,0148 | 32 | 0,0353 | | |
| 79 | 0,0053 | 55 | 0,0154 | 31 | 0,0365 | | |
| 78 | 0,0056 | 54 | 0,0161 | 30 | 0,0377 | | |
| 77 | 0,0059 | 53 | 0,0168 | 29 | 0,0389 | | |
| 76 | 0,0062 | 52 | 0,0175 | 28 | 0,0402 | | |
| 75 | 0,0065 | 51 | 0,0182 | 27 | 0,0416 | | |
| 74 | 0,0068 | 50 | 0,0189 | 26 | 0,0430 | | |
| 73 | 0,0071 | 49 | 0,0197 | 25 | 0,0444 | | |
| 72 | 0,0074 | 48 | 0,0204 | 24 | 0,0459 | | |

OBS.: Valores acima de 95%T não deverão ser lidos, pois estão abaixo do limite de detecção de 0,001 p.p.m.

Valores abaixo de 13%T estão acima de 0,0684 p.p.m.

TABELA PARA 15 CFH COM 1/2 HORA

| %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. |
|----|----------|-----------------|----------|----|----------|----|----------|
| 95 | 0,0020 | 71 | 0,0156 | 47 | 0,0424 | 23 | 0,0950 |
| 94 | 0,0024 | 70 _m | 0,0162 | 46 | 0,0440 | 22 | 0,0982 |
| 93 | 0,0030 | 69 | 0,0168 | 45 | 0,0456 | 21 | 0,1016 |
| 92 | 0,0034 | 68 | 0,0176 | 44 | 0,0472 | 20 | 0,1052 |
| 91 | 0,0040 | 67 | 0,0182 | 43 | 0,0490 | 19 | 0,1090 |
| 90 | 0,0044 | 66 | 0,0190 | 42 | 0,0506 | 18 | 0,1130 |
| 89 | 0,0050 | 65 | 0,0196 | 41 | 0,0524 | 17 | 0,1172 |
| 88 | 0,0056 | 64 | 0,0204 | 40 | 0,0542 | 16 | 0,1216 |
| 87 | 0,0060 | 63 | 0,0212 | 39 | 0,0562 | 15 | 0,1264 |
| 86 | 0,0066 | 62 | 0,0220 | 38 | 0,0580 | 14 | 0,1314 |
| 85 | 0,0072 | 61 | 0,0232 | 37 | 0,0600 | 13 | 0,1368 |
| 84 | 0,0078 | 60 | 0,0244 | 36 | 0,0620 | | |
| 83 | 0,0082 | 59 | 0,0258 | 35 | 0,0640 | | |
| 82 | 0,0088 | 58 | 0,0270 | 34 | 0,0662 | | |
| 81 | 0,0094 | 57 | 0,0282 | 33 | 0,0684 | | |
| 80 | 0,0100 | 56 | 0,0296 | 32 | 0,0706 | | |
| 79 | 0,0106 | 55 | 0,0308 | 31 | 0,0730 | | |
| 78 | 0,0112 | 54 | 0,0322 | 30 | 0,0754 | | |
| 77 | 0,0118 | 53 | 0,0336 | 29 | 0,0778 | | |
| 76 | 0,0124 | 52 | 0,0350 | 28 | 0,0804 | | |
| 75 | 0,0130 | 51 | 0,0364 | 27 | 0,0832 | | |
| 74 | 0,0136 | 50 | 0,0378 | 26 | 0,0860 | | |
| 73 | 0,0142 | 49 | 0,0394 | 25 | 0,0888 | | |
| 72 | 0,0148 | 48 | 0,0408 | 24 | 0,0918 | | |

OBS.: Valores acima de 95%T não deverão ser lidos, pois estão abaixo do limite de detecção de 0,0020 p.p.m.

Valores abaixo de 13%T estão acima de 0,1368

TABELA PARA 15 CFH COM 20' DE AMOSTRAGEM

| %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. |
|----|----------|----|----------|----|----------|----|----------|
| 95 | 0,0030 | 71 | 0,0234 | 47 | 0,0636 | 23 | 0,1425 |
| 94 | 0,0036 | 70 | 0,0243 | 46 | 0,0660 | 22 | 0,1473 |
| 93 | 0,0045 | 69 | 0,0252 | 45 | 0,0684 | 21 | 0,1524 |
| 92 | 0,0051 | 68 | 0,0264 | 44 | 0,0708 | 20 | 0,1578 |
| 91 | 0,0060 | 67 | 0,0273 | 43 | 0,0735 | 19 | 0,1635 |
| 90 | 0,0066 | 66 | 0,0285 | 42 | 0,0759 | 18 | 0,1695 |
| 89 | 0,0075 | 65 | 0,0294 | 41 | 0,0786 | 17 | 0,1758 |
| 88 | 0,0084 | 64 | 0,0306 | 40 | 0,0813 | 16 | 0,1824 |
| 87 | 0,0090 | 63 | 0,0318 | 39 | 0,0843 | 15 | 0,1896 |
| 86 | 0,0094 | 62 | 0,0330 | 38 | 0,0870 | 14 | 0,1971 |
| 85 | 0,0108 | 61 | 0,0348 | 37 | 0,0900 | 13 | 0,2052 |
| 84 | 0,0117 | 60 | 0,0366 | 36 | 0,0930 | | |
| 83 | 0,0123 | 59 | 0,0387 | 35 | 0,0960 | | |
| 82 | 0,0132 | 58 | 0,0405 | 34 | 0,0993 | | |
| 81 | 0,0141 | 57 | 0,0423 | 33 | 0,1026 | | |
| 80 | 0,0150 | 56 | 0,0444 | 32 | 0,1059 | | |
| 79 | 0,0159 | 55 | 0,0462 | 31 | 0,1095 | | |
| 78 | 0,0168 | 54 | 0,0483 | 30 | 0,1131 | | |
| 77 | 0,0177 | 53 | 0,0504 | 29 | 0,1167 | | |
| 76 | 0,0186 | 52 | 0,0525 | 28 | 0,1206 | | |
| 75 | 0,0195 | 51 | 0,0546 | 27 | 0,1248 | | |
| 74 | 0,0204 | 50 | 0,0567 | 26 | 0,1290 | | |
| 73 | 0,0213 | 49 | 0,0591 | 25 | 0,1332 | | |
| 72 | 0,0222 | 48 | 0,0612 | 24 | 0,1377 | | |

OBS.: Valores acima de 95%T não deverão ser lidos, pois estão abaixo do limite de detecção de 0,0030 p.p.m.

Valores abaixo de 13%T estão acima de 0,2052 p.p.m.

TABELA PARA 7,5 CFH COM 2 HORAS DE AMOSTRAGEM

| %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. |
|----|----------|----|----------|----|----------|----|----------|
| 95 | 0,0010 | 71 | 0,0078 | 47 | 0,0212 | 23 | 0,0475 |
| 94 | 0,0012 | 70 | 0,0081 | 46 | 0,0220 | 22 | 0,0491 |
| 93 | 0,0015 | 69 | 0,0084 | 45 | 0,0228 | 21 | 0,0508 |
| 92 | 0,0017 | 68 | 0,0088 | 44 | 0,0236 | 20 | 0,0526 |
| 91 | 0,0020 | 67 | 0,0091 | 43 | 0,0245 | 19 | 0,0545 |
| 90 | 0,0022 | 66 | 0,0095 | 42 | 0,0253 | 18 | 0,0565 |
| 89 | 0,0025 | 65 | 0,0098 | 41 | 0,0262 | 17 | 0,0586 |
| 88 | 0,0028 | 64 | 0,0102 | 40 | 0,0271 | 16 | 0,0608 |
| 87 | 0,0030 | 63 | 0,0106 | 39 | 0,0281 | 15 | 0,0632 |
| 86 | 0,0033 | 62 | 0,0110 | 38 | 0,0290 | 14 | 0,0657 |
| 85 | 0,0036 | 61 | 0,0116 | 37 | 0,0300 | 13 | 0,0684 |
| 84 | 0,0039 | 60 | 0,0122 | 36 | 0,0310 | | |
| 83 | 0,0041 | 59 | 0,0129 | 35 | 0,0320 | | |
| 82 | 0,00444 | 58 | 0,0135 | 34 | 0,0331 | | |
| 81 | 0,0047 | 57 | 0,0141 | 33 | 0,0342 | | |
| 80 | 0,0050 | 56 | 0,0148 | 32 | 0,0353 | | |
| 79 | 0,0053 | 55 | 0,0154 | 31 | 0,0365 | | |
| 78 | 0,0056 | 54 | 0,0161 | 30 | 0,0377 | | |
| 77 | 0,0059 | 53 | 0,0168 | 29 | 0,0389 | | |
| 76 | 0,0062 | 52 | 0,0175 | 28 | 0,0402 | | |
| 75 | 0,0065 | 51 | 0,0182 | 27 | 0,0416 | | |
| 74 | 0,0068 | 50 | 0,0189 | 26 | 0,0430 | | |
| 73 | 0,0071 | 49 | 0,0197 | 25 | 0,0444 | | |
| 72 | 0,0074 | 48 | 0,0204 | 24 | 0,0459 | | |

OBS.: Valores acima de 95%T não deverão ser lidos, pois estão abaixo do limite de detecção de 0,001 p.p.m.

Valores abaixo de 13%T estão acima de 0,0684 p.p.m.

TABELA PARA 7,5 CFH COM 1 HORA DE AMOSTRAGEM

| %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. | %T | C-P.P.M. |
|----|----------|----|----------|----|----------|----|----------|
| 95 | 0,0020 | 70 | 0,0162 | 45 | 0,0456 | 20 | 0,1052 |
| 94 | 0,0024 | 69 | 0,0168 | 44 | 0,0472 | 19 | 0,1090 |
| 93 | 0,0030 | 68 | 0,0176 | 43 | 0,0490 | 18 | 0,1130 |
| 92 | 0,0034 | 67 | 0,0182 | 42 | 0,0506 | 17 | 0,1172 |
| 91 | 0,0040 | 66 | 0,0190 | 41 | 0,0524 | 16 | 0,1216 |
| 90 | 0,0044 | 65 | 0,0196 | 40 | 0,0542 | 15 | 0,1264 |
| 89 | 0,0050 | 64 | 0,0204 | 39 | 0,0562 | 14 | 0,1314 |
| 88 | 0,0056 | 63 | 0,0212 | 38 | 0,0580 | 13 | 0,1368 |
| 87 | 0,0060 | 62 | 0,0220 | 37 | 0,0600 | | |
| 86 | 0,0066 | 61 | 0,0232 | 36 | 0,0620 | | |
| 85 | 0,0072 | 60 | 0,0244 | 35 | 0,0640 | | |
| 84 | 0,0078 | 59 | 0,0258 | 34 | 0,0662 | | |
| 83 | 0,0082 | 58 | 0,0270 | 33 | 0,0684 | | |
| 82 | 0,0088 | 57 | 0,0282 | 32 | 0,0706 | | |
| 81 | 0,0094 | 56 | 0,0296 | 31 | 0,0730 | | |
| 80 | 0,0100 | 55 | 0,0308 | 30 | 0,0754 | | |
| 79 | 0,0106 | 54 | 0,0322 | 29 | 0,0778 | | |
| 78 | 0,0112 | 53 | 0,0336 | 28 | 0,0804 | | |
| 77 | 0,0118 | 52 | 0,0350 | 27 | 0,0832 | | |
| 76 | 0,0124 | 51 | 0,0364 | 26 | 0,0860 | | |
| 75 | 0,0130 | 50 | 0,0378 | 25 | 0,0888 | | |
| 74 | 0,0136 | 49 | 0,0394 | 24 | 0,0918 | | |
| 73 | 0,0142 | 48 | 0,0408 | 23 | 0,0950 | | |
| 72 | 0,0148 | 47 | 0,0424 | 22 | 0,0982 | | |
| 71 | 0,0156 | 46 | 0,0440 | 21 | 0,1016 | | |

OBS.: Valores acima de 95%T não deverão ser lidos, pois estão abaixo do limite de detecção de 0,0020 p.p.m.

Valores abaixo de 13%T estão acima de 0,1368 p.p.m.

| |
|----------------------|
| Data Aquis.: 30-9-87 |
| Indic.: Dama |
| Livraria: |
| Preço: Cr\$ 37,00 |
| Data Tomba: 30-10-87 |

| BIBLIOTECA | |
|-------------|-------------|
| DEVOLVER EM | DEVOLVER EM |
| 13-08-89 | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |

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.