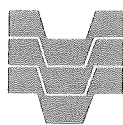


At



CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DAMAR / GQAR

Superintendência de Tecnologia Ambiental

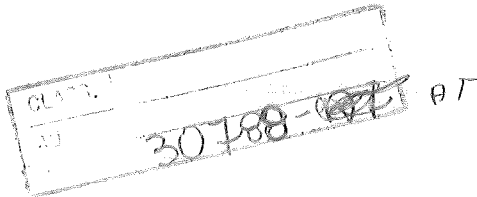
Diretoria de Engenharia

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA Prof. Dr. Lucas Nogueira Galvão  
Av. Prof. Frederico Hermann Junior, 345 - Finkeiros  
05489-900 - SÃO PAULO - BR SIL

MEDIÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE NA  
ATMOSFERA EFETUADA POR DOIS MÉTODOS -  
COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

Trabalho apresentado na "36ª Reunião da SBPC"

Autores: Claudio Darwin Alonso  
Jesuino Romano  
Wilson Acquaviva



Administrativa

---

**DIRETORIA**

---

**Werner Eugênio Zulauf**  
*Diretor-Presidente*

**Antônio Alves de Almeida**  
*Diretor Administrativo*

**Fredmar Corrêa**  
*Diretor de Planejamento Ambiental*

**Nelson Mansour Nabhan**  
*Diretor de Engenharia*

**Nelson Vieira de Vasconcelos**  
*Diretor de Controle*

**Paulo Bezerril Júnior**  
*Diretor Financeiro*

**Samuel Murgel Branco**  
*Diretor de Pesquisa*

SÚMULA DE RELATÓRIO EXPEDIDO PELA DENG

Nº 075/84

TÍTULO: MEDIÇÕES DE DIÓXIDO DE ENXOFRE NA ATMOSFERA EFETUADA POR DOIS  
MÉTODOS - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

Relatório Original encontra-se na : Divisão de Amostragem e Análise do Ar

Resumo

Com intuito de verificar a qualidade dos dados gerados nas medições de poluentes atmosféricos a CETESB vem desenvolvendo estudos comparativos entre dois métodos de avaliação de dióxido de enxofre atmosférico a saber : Método da Pararrosanilina e Método de Peróxido de Hidrogênio. O método da pararrosanilina é estabelecido como método de referência enquanto que o método de peróxido de hidrogênio tem sido dos mais utilizados em todo mundo. A comparação dos resultados é efetuada em duas séries de dados sendo que a primeira foi gerada na estação de São Caetano do Sul de janeiro de 1978 à dezembro de 1979. A segunda série foi gerada na estação Pinheiros de janeiro de 1981 à dezembro de 1983. Um conjunto de correlações estatísticas foi efetuado e pode-se concluir que as correlações são diferentes nas diferentes estações.

Este trabalho foi apresentado na "36<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC".

MEDIÇÕES DE DIÓXIDO DE ENXOFRE NA ATMOSFERA  
EFETUADAS POR DOIS MÉTODOS - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

CETESB - C.A. DE TECNOLOGIA DE SANTAMENTO - RIBOISSÃO  
BIBLIOTECA Prof. Dr. Lucas Nogueira Garcia  
Av. Prof. Frederico Hermann Junior, 345 - Pinheiros  
05489-900 - SÃO PAULO - BRASIL

I. INTRODUÇÃO

O método do peróxido de hidrogênio é um dos métodos atualmente utilizados pela Cetesb, para a quantificação do dióxido de enxofre presente na atmosfera. A importância deste método pode ser notada pelo intensivo uso em todo o mundo conforme demonstra publicação da Organização Mundial da Saúde(1) que é resumida na tabela I a seguir:

Tabela I - Resumo dos métodos utilizados em vários países conforme a OMS.

MÉTODO	Nº DE LOCAIS
Peróxido de hidrogênio	53
Amperométrico	23
Pararrosanilina	15
Conducométrico	11
Cromatográfico	02
Fotometria de Chama	01

Por outro lado, o decreto 8468(2), estabelece que o método de referência para a determinação do dióxido de enxofre presente na atmosfera é o método da Pararrosanilina, porém a Cetesb avalia diariamente este parâmetro nas suas estações manuais na região da Grande São Paulo, através do método Peróxido de Hidrogênio.

O grande uso deste método se dá pelas seguintes razões: baixo custo de investimento inicial, baixo custo de operação e análise e ainda pequeno treinamento para o operador. Já o método da Pararrosanilina possui maior custo de investimento inicial, maior custo de análise e necessidade de treinamento técnico mais apurado. Este último método possui ainda problemas de estabilidade de reagentes, implicando no uso de dispositivos para resfriamento dos reagentes tanto no período de amostragem como no transporte.

Uma visão conjunta destes métodos deve destacar ainda a especificidade do método da Pararrosanilina e o grande número de interferentes que afeta o método do Peróxido de Hidrogênio.

## 1.2 Objetivo

Com o objetivo de avaliar "in situ" as respostas oferecidas por estes dois diferentes métodos de medição, a Cetesb possui uma estação de medição onde se avalia as concentrações de  $SO_2$  por ambos os métodos. Estas medições são efetuadas desde 1978 e este relatório visa apresentar as conclusões a que se chegou nestes anos de estudo.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Locais de Amostragem

As amostragens pelos dois métodos foram efetuadas num primeiro período (1978 a 1979) em São Caetano do Sul. Em uma segunda etapa, efetuou-se amostragens paralelas em Pinheiros (1981 a 1983).

### 2.2 Método do Peróxido de Hidrogênio

Através de uma bomba de vácuo, o ar é aspirado a um borbulhador contendo solução de peróxido de hidrogênio a uma vazão de 2 l/min. O ar antes de atingir o borbulhador passa

por um filtro de papel Whatman nº 1 para remover o material particulado suspenso na atmosfera. Forma-se no borbulhador ácido sulfúrico que então é titulado com solução 0,004 N de tetraborato de sódio a um ponto final de pH 4.5 que é visualizado com um indicador mixto de vermelho de metila e verde de bromocresol. Em alíquota previamente retirada, avalia-se a interferência de  $\text{NH}_3$ , via método colorimétrico com reagente de Nessler.

### 2.2.1 Críticas ao Método do Peróxido de Hidrogênio

Como este método na sua parte analítica se resume a uma titulação ácido-base, qualquer ácido ou base volátil presente na atmosfera é um interferente potencial. Como já demonstrado em trabalho efetuado na Cetesb(3) a interferência negativa de amônia é da ordem de 20%, na região da Grande São Paulo. A metodologia atualmente em uso corrige este desvio. Interferências de ácidos se dão de forma positiva, e dada sua difícil quantificação, não é resolvida.

### 2.3 Método da Pararosanilina

Através de uma bomba de vácuo, o ar é aspirado a um borbulhador contendo solução de tetracloro mercurato (TCM) a uma vazão de 0,2 l/min. Forma-se um complexo cloro-sulfito-mercurato que é estável a agentes oxidantes presentes na atmosfera (p.e.  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{NO}_2$ ). O  $\text{SO}_2$  assim retido é analisado via colorimétrica (4) com a reação característica de Pararosanilina/Formaldeído.

### 2.3.1 Críticas ao Método de Pararosanilina

O método da Pararosanilina é indicado não só na lei do Estado de São Paulo mas também internacionalmente (5) como método de referência, pela sua especificidade ao  $\text{SO}_2$ . Não apresenta portanto os problemas de interferência características do método do peróxido de hidrogênio. Estudos realizados na década de 70 (6,7,8) demonstraram que o cloro-sulfito-mercurato formado durante a amostragem, sofre decomposi

ção térmica em alguma extensão. Por este motivo a amostragem deve ser feita em baixa temperatura. A Cetesb, no estudo a quí apresentado, utilizou equipamento RAC-3 gas Collecting Sampler que garante a temperatura de 9°C durante todo o período de amostragem. Sob este aspecto a metodologia utilizada neste trabalho, não é passível de críticas a luz de toda literatura internacional consultada.

### 3. Programa de Amostragem - Localização das Estações

Com o objetivo de avaliar com amostras reais as respostas oferecidas pelos dois métodos em questão a Cetesb avalia a cada 6 dias a concentração de  $SO_2$  pelos dois métodos (independentemente de suas avaliações diárias para fins de monitoramento).

Numa primeira fase do estudo esta avaliação foi feita em nossa estação de São Caetano do Sul - Rua Heloiza Pamplona nº 279 nos anos de 1978 e 1979. A segunda fase do estudo a estação utilizada foi a de Pinheiros - Av. Professor Frederico Hermann Jr. 345 - com dados apresentados de 1981 a 1983 (esta estação continua operando normalmente como controle de qualidade analítica).

A região da Grande São Paulo, como exemplo marcante de desenvolvimento desordenado de áreas urbanas, possui em geral uso misto de solo. Assim a estação de São Caetano está situada em área de uso de solo misto industrial e residencial. Já a estação Pinheiros está localizada em região marcadamente residencial, ressaltando-se porém a presença de uma chaminé pertencente a usina de queima de lixo da Prefeitura Municipal nas suas proximidades.

### 4. Análise dos Dados

Os dados obtidos encontram-se no anexo.

#### 4.1 Curvas de Correlação

Trabalho anteriormente feito na Cetesb (9) demonstrou que o melhor ajuste de curva para correlação entre os dados obtidos pelos métodos de Pararrosanilina e Peróxido de Hidrogênio é a reta. Utiliza-se nesta análise regressões lineares obtidas pelo método dos mínimos quadrados.

As correlações obtidas são apresentadas no Quadro 1 em anexo.

Na figura 1 do anexo estão colocadas em gráfico as retas de regressão obtidas

#### 4.2 Comparação de Médias Anuais

Um bom parâmetro para se verificar o comportamento dos dois métodos é uma análise das médias anuais obtidas, uma vez que as médias minimizam as discrepâncias eventuais que se fazem presentes com frequência quando da realização de uma série de medidas. Deve-se levar em conta nesta análise que o padrão anual para dióxido de enxofre estabelecido em lei (2) é de  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

No quadro 2 em anexo são apresentadas as médias anuais obtidas pelos dois métodos

#### 4.3 Verificação dos Níveis de Qualidade do Ar

Uma terceira forma de se avaliar o comportamento das medições efetuadas pelos dois métodos é a verificação dos níveis de qualidade de ar em ambos os casos. Para tanto se recorreu aos níveis de concentração de  $\text{SO}_2$  e as respectivas qualidades, que são utilizados pela Cetesb conforme quadro 3 do anexo.

Baseado no critério acima, foi efetuado um levantamento de qualidade do ar obtidos para ambos os métodos, o que é apresentado no quadro 4 em anexo.

## 5. Conclusões

1. Obtem-se boas correlações entre os dois métodos em questão porém, estas correlações são diferentes em diferentes locais e variam de período a período como mostra o quadro 1. Torna-se portanto pouco viável o uso de uma relação geral para a obtenção de um dado "PRA" através da geração de um dado "Peróxido de Hidrogênio".
2. Uma análise das "comparações das médias anuais" e da "verificação dos níveis de qualidade do ar" indica que em termos rigorosamente quantitativos os métodos não são comparáveis. (Quadro 2 e 4).
3. O método do Peróxido de Hidrogênio em geral superestimou as concentrações de  $SO_2$  quando comparados os resultados com o método de referência.
4. Ambos os métodos são úteis para caracterizar a qualidade do ar das regiões em estudo, apesar de, a níveis rigorosamente quantitativos apresentarem resultados diferentes.

Equipe de Trabalho : Alcides Fontoura Pieri  
Carlos Roberto Sachi  
Claudio Darwin Alonso  
Hilton Barbosa Filho  
Igino Pereira  
Jesuino Romano  
Mario Negrini  
Wilson Acquaviva

Relatório Elaborado por: Claudio Darwin Alonso

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Air Quality in Selected urban areas 1975-1976 - Global Environmental Monitoring System - Who Offset Publication No 41 World Health Organization - Geneva 1978;
- 2 - Decreto Lei nº 8468 de 8 de setembro de 1976. Diário Oficial do Estado de São Paulo de 09/09/76 - Pág. 4 a 18;
- 3 - Influence of Ammonia on the Determination of Sulfur Dioxide using the Hydrogen Peroxide Method; Alonso C.D., and Cancegliero C.L.F.: -5th International Clean Air Congress.
- 4 - Spectrophotometric Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide - F.P. Scaringelli, B.E. Saltzamn and S.A. Frey - Analytical Chemistry, 39, December 1967;
- 5 - Selected Methods of Measuring Air Pollutants - Who Offset Publication No 24 - World Health Organization - Geneva 1976;
- 6 - Improved Temperature Stability of Sulfur Dioxide Samples Collected by the Federal Method - Environmental Monitoring and Support Laboratory - EPA - 600/4-78-018 April 1978;
- 7 - Effect of temperature on Stability of SO<sub>2</sub> samples collected by Federal Reference Method - Fuerst, R.G., F.P. Scaringelli, and J.H. Margeson. Environmental Monitoring Series EPA 600/4-76-024-U.S. Environmental Protection Agency, May 1976;
- 8 - Sulfur Dioxide Bubbler Temperature Study - Martim B.E - Environmental Monitoring Series EPA 600/4-77 - U.S. Environmental Protection Agency, August 1977;
- 9 - Estudo Comparativo entre os métodos da Pararosanilina e do Peróxido de Hidrogênio - Projeto 29/76 - Relatório Interno - CETESB.

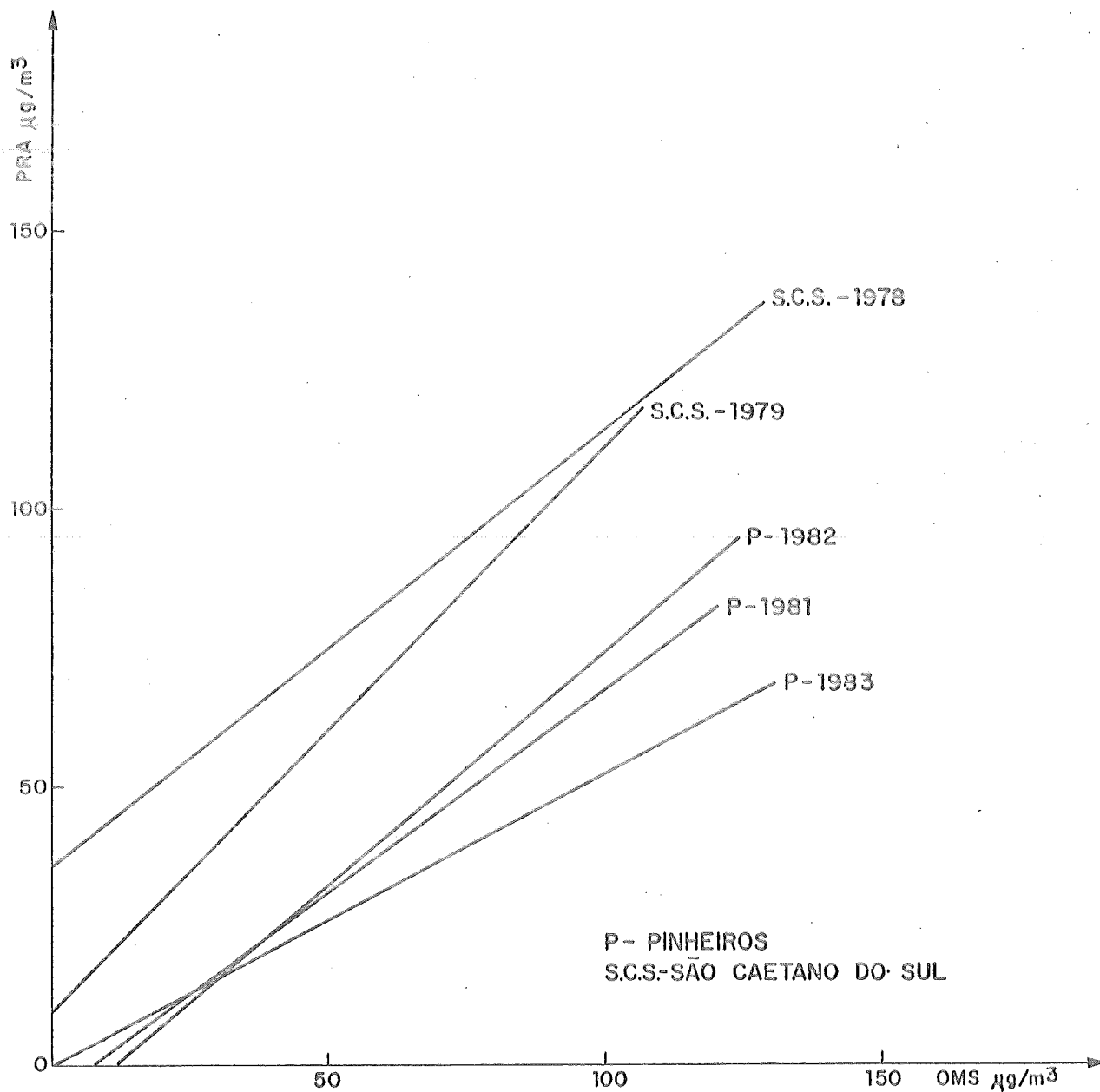


FIG.1- RETA DE REGRESSÃO - PRA x OMS

QUADRO 1REGRESSÕES LINEARES OBTIDAS

LOCAL	ANO	a	b	r
São Caetano do Sul	1978	0,7698	37	0,732
São Caetano do Sul	1979	0,798	10	0,899
Pinheiros	1981	0,7128	-4	0,861
Pinheiros	1982	0,8316	-9	0,949
Pinheiros	1983	0,5122	0,6	0,702

PRA = a OMS + b

r = coeficiente de correlação

QUADRO 2

MÉDIAS ANUAIS -  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

LOCAL	ANO	MÉTODOS	
		$\text{H}_2\text{O}_2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\text{PRA}_3$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
São Caetano do Sul	1978	118	127
São Caetano do Sul	1979	144	126
Pinheiros	1981	69	45
Pinheiros	1982	69	48
Pinheiros	1983	54	28

QUADRO 3

CONCENTRAÇÃO DE SO<sub>2</sub> E QUALIDADE DO AR

CONCENTRAÇÃO (µg/m <sup>3</sup> )	QUALIDADE
0-80	Boa
81-365	Aceitável
366-800	Inadequada
801-1600	Mã
1600-2100	Péssima
> 2.100	Crítica

QUADRO 4

NÍVEIS DE QUALIDADE DO AR OBTIDOS

LOCAL	ANO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			PRA		
		BOA	ACEITÁVEL	INADEQ.	BOA	ACEITÁVEL	INADEQ.
São Caetano do Sul	1978	09	39	0	08	40	0
São Caetano do Sul	1979	07	51	1	14	44	1
Pinheiros	1981	37	11	0	43	5	0
Pinheiros	1982	40	15	0	45	10	0
Pinheiros	1983	42	7	0	48	0	0

ANEXO

ESTAÇÃO : SÃO CAETANO DO SUL						
1.978				1.979		
DATA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PRA		DATA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PRA
06/01	100	107		02/01	222	149
12/01	125	156		08/01	157	158
18/01	131	179		14/01	158	150
24/01	128	139		20/01	127	109
30/01	109	151		26/01	108	86
09/02	70	117		01/02	368	210
15/02	88	106		07/02	156	157
21/02	105	125		13/02	131	92
27/02	131	138		19/02	132	158
04/03	118	121		25/02	148	116
09/03	70	88		03/03	98	112
15/03	86	107		09/03	119	107
21/03	106	140		15/03	210	181
27/03	131	151		21/03	125	102
01/04	96	100		27/03	104	119
29/04	145	161		02/04	185	161
05/05	82	109		08/04	149	145
10/05	127	181		14/04	101	104
16/05	78	111		20/04	150	156
22/05	121	140		26/04	197	215
29/05	107	138		02/05	358	370
13/06	212	241		08/05	140	120
19/06	107	114		14/05	110	85
24/06	80	67		20/05	81	60
29/06	167	167		26/05	200	171
31/07	170	171		01/06	304	299
06/08	193	168		07/06	203	177
18/08	65	135		13/06	78	68
21/08	33	61		19/06	255	161
29/08	112	115		25/06	95	54
07/09	71	72		01/07	150	138
09/09	111	129		07/07	136	113
15/09	149	134		13/07	142	115
21/09	136	137		19/07	138	110
04/10	193	210		25/07	145	126
10/10	156	184		31/07	243	196
16/10	92	96		06/08	212	169
22/10	65	90		12/08	69	51
28/10	90	72		18/08	75	49
03/11	102	101		24/08	72	57
09/11	79	132		30/08	88	64
21/11	191	57		05/09	124	113
27/11	96	75		11/09	84	75
03/12	109	65		17/09	101	86
09/12	160	149		23/09	55	108
15/12	116	64		29/09	128	78
21/12	249	259		05/10	145	127
27/12	92	87		11/10	127	123
				17/10	181	164
				23/10	208	187
				29/10	141	127
				04/11	123	117
				10/11	33	31
				22/11	128	76
				28/11	84	71
				04/12	157	156
				16/12	115	92
				22/12	74	72
				28/12	82	72

ANEXO

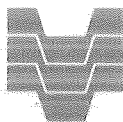
ESTAÇÃO: PINHEIROS								
1.981			1.982			1.983		
DATA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PRA	DATA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PRA	DATA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PRA
06/01	52	20	06/01	66	44	05/01	60	39
13/01	37	10	13/01	39	16	11/01	70	51
20/01	69	23	20/01	58	45	17/01	41	26
27/01	62	10	28/01	101	51	23/01	67	28
03/02	80	37	02/02	75	53	29/01	62	23
18/02	95	70	09/02	81	94	04/02	81	53
24/02	67	45	16/02	112	84	16/02	96	56
10/03	68	36	02/03	26	17	22/02	88	46
17/03	41	17	09/03	58	38	01/03	46	18
24/03	63	34	16/03	46	37	07/03	59	30
07/04	77	36	22/03	58	56	13/03	26	15
21/04	74	53	29/03	87	86	12/05	39	21
28/04	62	25	04/04	29	13	18/05	48	22
05/05	134	87	10/04	56	45	24/05	31	11
12/05	106	80	16/04	25	12	30/05	29	18
19/05	84	47	22/04	36	20	05/06	24	7
26/05	112	55	28/04	53	40	11/06	44	30
02/06	77	56	04/05	58	42	17/06	80	44
09/06	43	36	10/05	122	88	23/6	68	37
16/06	109	59	16/05	61	36	29/06	32	23
30/06	80	65	22/05	44	28	05/07	31	15
07/07	67	44	28/05	52	32	11/07	93	58
14/07	127	93	10/06	68	42	17/07	21	7
31/07	136	92	21/06	73	64	23/07	62	29
04/08	120	114	27/06	41	27	29/07	129	61
13/08	27	24	03/07	46	33	04/08	32	16
18/08	49	55	09/07	121	94	10/08	45	20
25/08	147	117	16/07	87	66	16/08	52	24
01/09	63	51	21/07	122	81	22/08	34	17
08/09	81	70	27/07	110	84	28/08	81	36
15/09	23	33	02/08	34	15	03/09	33	22
22/09	16	35	08/08	72	49	09/09	60	31
29/09	33	16	14/08	49	35	21/09	50	32
06/10	66	50	20/08	129	83	28/09	61	35
20/10	50	33	26/08	197	160	03/10	60	23
27/10	57	43	01/09	38	23	09/10	46	18
03/11	53	33	07/09	42	27	15/10	36	14
10/11	41	19	13/09	185	158	21/10	48	20
17/11	70	35	19/09	21	3	27/10	59	28
26/11	59	35	25/09	109	66	02/11	54	8
01/12	53	21	01/10	64	54	08/11	76	32
08/12	34	19	07/10	56	46	14/11	52	35
15/12	31	20	13/10	54	48	20/11	32	17
22/12	40	22	19/10	76	32	26/11	62	27
			25/10	46	18	02/12	27	11
			31/10	53	23	08/12	87	43
			06/11	42	26	14/12	50	17
			12/11	51	32	20/12	60	22
			18/11	71	52	26/12	67	30
			24/11	81	62			
			30/11	104	71			
			12/12	53	26			
			18/12	30	20			
			24/12	42	15			
			30/12	69	45			

31/7/95

Limata:

Preso: 05

Data Tomba: 31/7/95



**CETESB**

**Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**

Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - Pinheiros

Fone: 210.1100 - Telex (011) 222-46 - CTS - BR

CEP 05459 - São Paulo - SP - Brasil