



CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DAMAR/GQAR

SUPERINTENDÊNCIA DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIRETORIA DE ENGENHARIA

JULHO/1986

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERMANN SR., 375 - J. 05459 - PINHEIROS
SÃO PAULO - BRASIL

DETERMINAÇÃO DIRETA DO DIÓXIDO DE EN
XOFRE (SO₂) EM FONTES ESTACIONÁRIAS

CLASS	8203
Δ FOR	0338d
PLMBO	17006

OBJETIVO

Este método permite a determinação direta de dióxido de enxofre (SO_2) em fontes estacionárias.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Princípio do método

Uma amostra de gases de chaminé é borbulhada em solução de iodo fortemente colorida. O SO_2 reage com o iodo tornando a solução incolor. O volume de gás necessário para descolorar a solução é anotado e através de uma tabela determina-se o valor da concentração de SO_2 em mg/m^3 em condições de 0°C e 760 mm de Hg de pressão.

1.2. Sensibilidade e faixa de operação

Este método cobre um amplo intervalo de concentração, desde $60 \text{ mg}/\text{m}^3$ até $12.000 \text{ mg}/\text{m}^3$ à 0°C e 760 mm Hg.

O limite de detecção, que é limitado pela estabilidade da solução de I_2 (iodo), é $58 \text{ mg}/\text{m}^3$ à 0°C e 760 mm Hg.

1.3. Interferentes

Todos os redutores mais fortes que o SO_2 e todos os oxidantes mais fortes que o iodo podem interferir, mas são poucos os que são emitidos por fontes estacionárias pela queima de com-

bustível. O interferente principal neste caso é o NO_2 (dióxido de nitrogênio) que interfere negativamente no resultado. Os testes realizados estão descritos no ANEXO I.

2. REAGENTES

Todas as soluções estão descritas no ANEXO II.

3. APARELHAGEM

3.1. Material

- Borbulhadores de 50 ml;
- Sonda-tubo de aço inox de 1 metro de comprimento com 10 mm de diâmetro interno, recoberto com manta de amianto;
- Tubos de teflon sanfonado;
- Tubo de plástico Tygon com 5 mm de diâmetro interno;
- Termômetro de 0 - 250°C de 1° em 1°C inserido num tubo de PVC;
- Frasco de polietileno transparente de 5 litros, graduados de 200 em 200 ml;
- Rolha de borracha;
- Tubo de vidro com 5 mm de diâmetro interno.

3.2. Montagem

O amostrador de chaminé é montado visando a obtenção rápida e segura de dados (vide FIGURA I).

A sonda é feita com tubo de aço inox de 1 metro de comprimento e 10 mm de diâmetro interno com um isolamento térmico de amianto no final, para seu manuseio. Esta é ligada por um tu-

bo de Teflon ao 1º borbulhador vazio, o qual tem por finalidade esfriar o ar amostrado. Em seguida, é conectado por um tubo de Teflon a um tubo de PVC contendo um termômetro de 0-250°C e após por um tubo de Tygon com uma pinça de Mohr ao 2º borbulhador que conterá a solução de iôdo com amido. Finalmente é conectado ao medidor de volume, que consiste de um frasco de 5 litros cheio de água com um sifão, graduado de 200 em 200ml.

4. PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM

4.1. Preparação

Após uma cuidadosa limpeza geral do aparelho, prepara-se uma bateria de borbulhadores com as soluções A, B e C conforme QUADRO I.

QUADRO I

BATERIA	N_{I_2} (eq/l)	V_{I_2} (ml)	V_{H_2O} (ml)
A	0,1	4	5
B	0,1	1	8
C	0,01	1	8

4.2. Purga

Ao iniciar a amostragem, colocar o 2º borbulhador vazio. Inserir a sonda na chaminé e passar 1 litro dos gases provenientes da chaminé. Fechar o tubo de ligação com a pinça de Mohr. Não retirar a sonda da chaminé.

4.3. Análise

Completar com H₂O o medidor de volume e conectar o 2º borbulhador com a solução A. Abrir a pinça de Mohr deixando passar até que a cor azul do borbulhador desapareça. Fechar a pinça de Mohr, anotar a temperatura do termômetro do amostrador e o volume amostrado. Se o volume amostrado for menor que 1 litro, a concentração de SO₂ estará acima de 12.000 mg/m³ e portanto fora do intervalo de concentração.

Se, após passar 5 litros de amostra a solução continuar azul, recomece a amostragem substituindo o 2º borbulhador por um contendo a solução B.

Efetue o procedimento de amostragem e se, após passar 5 litros de amostra a solução continuar azul, recomece a amostragem substituindo o 2º borbulhador por um contendo a solução C. Se, o volume amostrado for maior que 5,5 litro a concentração de SO₂, na chaminé, está abaixo de 58 mg/m³ e portanto fora do intervalo de concentração do método.

5. CÁLCULOS

O volume de gás amostrado é corrigido, conforme a eq. I, para as condições 0°C e 760 mm Hg.

$$(I) V_{\text{corr}}(\ell) = V_{\text{amost}}(\ell) \cdot \frac{\text{Patm loc (mm Hg)}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot \frac{273 \text{ K}}{T_{\text{med}}(\text{K})}$$

onde:

V_{corr} = volume corrigido

V_{amost} = volume amostrado

Patm loc = pressão atmosférica local

T_{med} = temperatura do ar no amostrador

Com o volume do ar corrigido reporta-se à TABELA I onde se encontram as concentrações de SO_2 para cada solução de iodo usada (A,B,C). A concentração encontrada é expressa em mg/m^3 à 0°C e 760 mm Hg.

A curva de calibração utilizada para a construção das tabelas encontra-se no ANEXO III.

6. EXEMPLO PRÁTICO

- O operador utilizou a solução A e após passar 5 litros de amostra a solução não descorou.
- O operador utilizou então a solução B e após passar 2,3 litros ocorreu descoramento.
- A temperatura medida nesse momento foi de 42°C , portanto $42^\circ\text{C} + 273^\circ\text{C} = 315 \text{ K}$.
- Anotada a pressão atmosférica local = 705 mm Hg.
- Foi efetuado o cálculo de correção de volume:

$$V_{\text{corr}} = 2,3\ell \times \frac{705 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} \times \frac{273\text{K}}{315\text{K}}$$

$$V_{\text{corr}} = 1,8\ell \quad (\text{utilizar apenas um algarismo depois da vírgula})$$

f) O operador reportou-se à Tabela I e verificou na coluna - solução B - que para o volume de 1,8 litros a concentração tabulada é de 1656 mg/m³.

Observação final - Muitas vezes não é possível a obtenção da pressão atmosférica local. Pode ser utilizada para a grande São Paulo o valor de 705 mm.

EQUIPE DE TRABALHO: Eduardo Marchiori

RELATÓRIO ELABORADO POR: Claudio Darwin Alonso e Eduardo Marchiori

BIBLIOGRAFIA

1. Compilation of Air Pollutant Emission Factors, 3^a ed., U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C. 27711, August 1977.
2. Kobayashi et alli. "Removal of Nitrogen Oxides with Aqueous Solutions of Inorganic and Organic Reagents", Env. Sci & Tech 11(2), 1977, 190-193.

A N E X O I

TESTES EFETUADOS PARA INTERFERÊNCIA DO NO₂

Consultando a literatura (2) encontrou-se algumas substâncias que absorvem o NO₂ . Preparou-se uma atmosfera de 200 ppm de NO₂ passando sucessivamente em um Impinger contendo a solução absorvente e o outro com a solução concentrada de KI mais amido. Caso todo o NO₂ não fosse absorvido, no segundo Impinger notar-se-ia o aparecimento de uma cor azul.

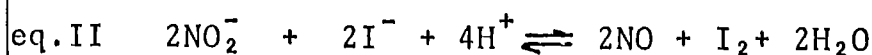
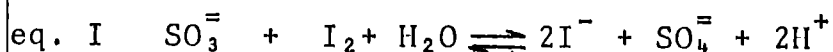
As substâncias usadas foram as seguintes:

- SnCl₂ 1M 2M HCl
- NaH₂PO₂ 1M pH = 5
- Na₂S₂O₃ 1M pH = 5
- Violeta Cristal 0,1M pH = 5
- Alaranjado de Metila 0,1M pH = 5
- Vermelho de Metila 0,1M pH = 5

Todas apresentaram um índice de remoção próximo de 100%.

Atmosferas com 1200 mg/m³ de SO₂ mais 200 ppm de NO₂ foram testadas com as soluções acima verificando-se que também removem o SO₂ , só que em menor quantidade.

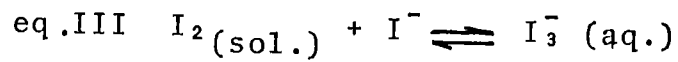
Analisando-se as reações envolvidas no processo (eq I e eq. II), verificou-se que o pH influi na interferência do NO₂ .



Testes usando um tampão de H₂PO₂⁻ / HPO₂⁼ 1,0M em pH variando de 5,0 - 7,0 foram realizados em uma atmosfera de 1200 mg/m³ de SO₂ mais 100 ppm de NO₂ em uma solução de I₂ 0,1N com 100 g/l de KI.

Os erros apresentados foram de 20 a 40% sendo portanto não aceitos.

Um outro parâmetro analisado foi a concentração de KI (iodeto de potássio) o qual está ligado a estabilidade da solução de I₂ pela formação do íon I₃⁻ (eq. III) e uma grande concentração deste desloca o equilíbrio para formação de mais I₂ na presença de NO₂, conforme a equação II.



Várias concentrações de KI foram testadas com a mesma atmosfera e a concentração encontrada de 40 g KI/l é um compromisso entre sua estabilidade e a minimização da interferência do NO₂.

Conclusão: Não foi possível resolver a interferência do NO₂ com os reagentes químicos testados. Novos testes deverão ser feitos no futuro. A título experimental o método pode ser utilizado com a ressalva da possível interferência do NO₂.

A N E X O I I

REAGENTES

Todos os reagentes devem ser de grau P.A.

1. SOLUÇÃO DE IODO 0,1N

Em um balão de 1 litro, colocar 200 ml de água destilada. Adicionar 100,0 g KI e 12,70 g I_2 . Agitar até a completa dissolução. Completar o volume até 1000 ml. Conservar a solução na geladeira.

2. SOLUÇÃO DE AMIDO

Misturar 0,40 g de amido solúvel em água até formar uma pasta. Adicionar a pasta lentamente a 200 ml de água fervendo. Continuar fervendo até que a solução fique clara.

3. SOLUÇÃO DE IODO 0,01N

Em um balão de 100ml pipetar 10 ml de solução de I_2 0,1N e completar o volume a 100 ml. Descartar a solução que não foi utilizada no dia do preparo.

4. SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO 0,1N

Dissolver 25,0 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ em 1000ml de água recentemente fervida e esfriada. Adicionar 0,1 g de Na_2CO_3 anidra. Deixar a solução em repouso por um dia antes da padronização. Manter a solução em frasco escuro.

5. SOLUÇÃO DE IODATO DE POTÁSSIO 0,1N

Pesar 1,5 g de KIO_3 até décimo de miligrama, secado à $180^\circ C$ por 1 (uma) hora. Dissolver e completar o volume até 500 ml. Esta solução é estável por 1 mês.

6. SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO 1:10

Em um balão de 1 litro pipetar 100 ml de HCl concentrado e completar o volume de 1000 ml.

7. PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO 0,1N

Pipetar 25,00 ml da solução de iodato de potássio 0,1N em um erlenmeyer com tampa esmerilhada. Adicionar 1 g de iodeto de potássio e 5 ml de ácido clorídrico 1:10. Fechar o erlenmeyer e deixar repousar por 5 minutos em lugar escuro. Titular com a solução tiosulfato de sódio 0,1N até cor amarelo-pálido. Adicionar 2 ml de solução de amido e continuar a titulação até o desaparecimento da cor azul. Esta padronização deve ser refeita todo o mês.

8. PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE IODO 0,1N

Em um erlenmeyer de 125 ml com tampa esmerilhada, pipetar 25,00 ml da solução de iodo 0,1N. Adicionar 1 ml da solução de ácido clorídrico 1:10 e titular com a solução de tiosulfato de sódio 0,1N até cor amarelo-pálido. Adicionar 2 ml da solução de amido e continuar a titulação até o desaparecimento da cor azul. Essa solução deve ter a normalidade de $0,100 \pm 0,002N$ e caso não se obtenha este

valor deve-se corrigi-la por diluição conveniente ou adição de mais iôdo, com a confirmação por uma nova titulação. Esta padronização deve ser feita de 15 em 15 dias. Uma variação $\pm 2\%$ na normalidade é tolerada.

A N E X O I I I

TESTE DE CERTIFICAÇÃO DO "MÉTODO DO SO₂ RÁPIDO"

I. CURVA DE CALIBRAÇÃO

1.1. Gerador de atmosferas de SO₂

Construiu-se um gerador de atmosferas de SO₂, para o intervalo de 50 - 2000 mg/m³, conforme FIGURA II.

Este gerador consiste de um medidor de volume tipo "Wet Test" de 0,1 pé cúbico, uma bomba de ar com ajuste de vazão e um filtro com carvão ativado, interligados. Em seguida numa entrada lateral para adição de 5 ml de HCl 1:1, um drechsel de 125 ml com a massa de Na₂SO₃ desejada, seguido por um outro drechsel de 125 ml vazio para retenção do aerossol formado, ligado em seguida por um tubo de Teflon, a um saco Tedlar de 130 litros.

Para atmosferas entre 3000 e 12000 mg/m³ foram obtidas injetando-se por meio de uma seringa, um volume conhecido de SO₂ em um volume conhecido de ar.

1.2. Certificação das atmosferas

A certificação das concentrações das atmosferas entre 50 e 2000 mg/m³ foi efetuada determinando-se a pureza do Na₂SO₃ utilizado, por meio de titulação iodométrica. As concentrações dessas atmosferas produzidas foram comparadas com os resultados obtidos, conforme TABELA II, fornecendo um desvio médio de -6% com uma amplitude de -2% a -12%. Para o intervalo de 3000 a 12000 mg/m³ utilizou-se o método do H₂O₂ com 2 borbu-

lhadores em série. Os resultados obtidos apresentaram um desvio médio de 0,9% com uma amplitude de -3% a +5%.

2. CONSTRUÇÃO DA TABELA DE CONCENTRAÇÕES

As atmosferas de SO₂ certificadas foram analisadas no intervalo de 50 - 12000 mg/m³ pelo amostrador construído (vide Fig. I).

Os resultados plotados como C_{SO₂} vs 1/V_{SO₂} apresentaram os seguintes resultados:

a) para 50 - 500 mg/m³

$$a = 332,4$$

$$b = -2,2$$

$$r^2 = 0,9996$$

b) para 500 - 3000 mg/m³

$$a = 3173,8$$

$$b = -8,5$$

$$r^2 = 0,9992$$

c) para 3000 - 12000 mg/m³

$$a = 15099,0$$

$$b = -1400$$

$$r^2 = 0,9997$$

A partir das equações obtidas, para cada intervalo de concentração, foi construída a TABELA I.

3. TESTE DE CAMPO

Foi realizado no dia 14/11/85 na Tecelagem Brasil localizada na Rua São Jorge, 168 - Bairro Tatuapé. Sua caldeira queima óleo de baixo teor de enxôfre (0,6% S), com capacidade nominal de 5000 kg/h de vapor sendo utilizado para a remoção de SO₂ um lavador Venturi com eliminador de gotas, a base de hidróxido de sódio.

Medidas realizadas depois do sistema de controle de poluição, com temperatura de chaminé a 80°C, forneceu um resultado menor que 58 mg/m³. Outras medidas realizadas antes do sistema de controle de poluição, com a temperatura da chaminé à 220°C e uma pressão negativa de 170 mm H₂O forneceu um resultado de 300 mg/m³ à 0°C e 760 mm Hg.

SO₂ (g) vs SO₂ (g)

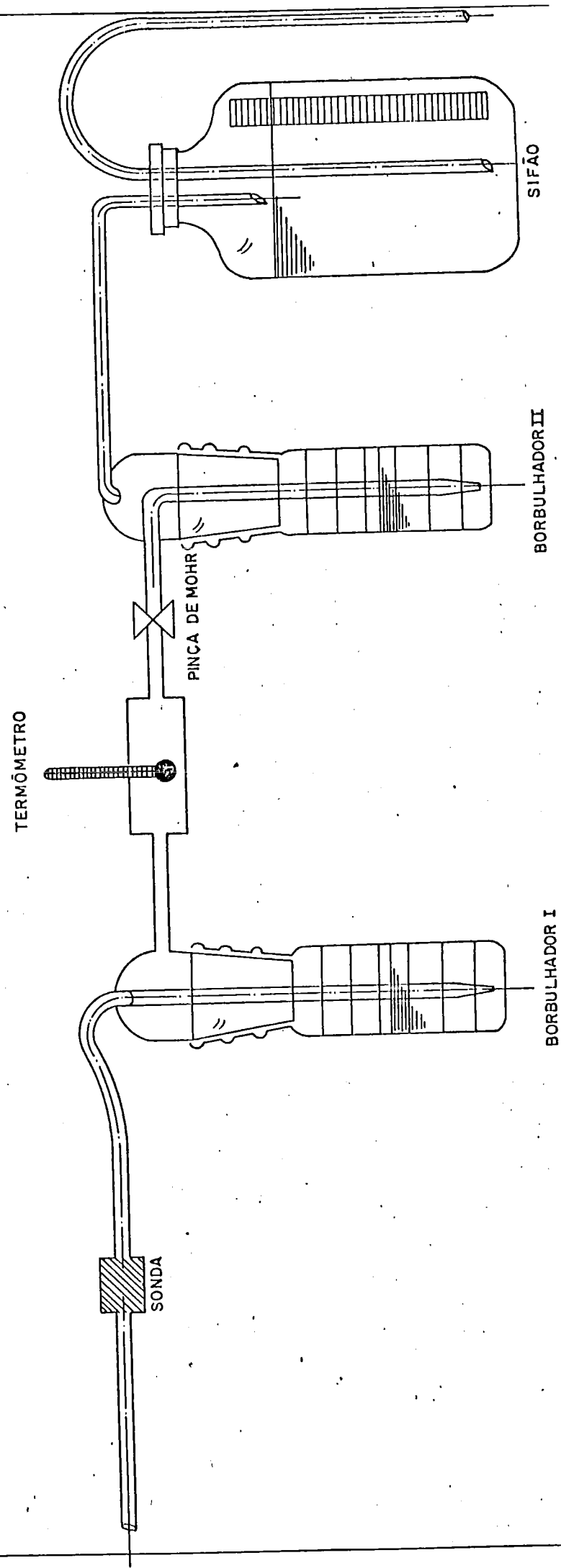
V _{SO₂} (g) corrigido	SOL C	SOL B	SOL A
0,5	663	5940	-
0,6	552	4951	-
0,7	472	4245	-
0,8	413	3715	-
0,9	367	3303	-
1,0	330	2974	-
1,1	300	2704	12336
1,2	275	2480	11183
1,3	253	2289	10215
1,4	235	2126	9385
1,5	219	1985	8666
1,6	206	1862	8036
1,7	193	1753	7482
1,8	182	1656	6988
1,9	173	1569	6547
2,0	164	1491	6150
2,1	156	1420	5790
2,2	149	1356	5463
2,3	142	1297	5165
2,4	136	1244	4891
2,5	131	1194	4640
2,6	126	1149	4407
2,7	121	1106	4192
2,8	117	1067	3993
2,9	112	1030	3807
3,0	109	996	3633
3,1	105	965	3471
3,2	102	935	3318
3,3	99	907	3175
3,4	96	880	3040
3,5	93	855	2914

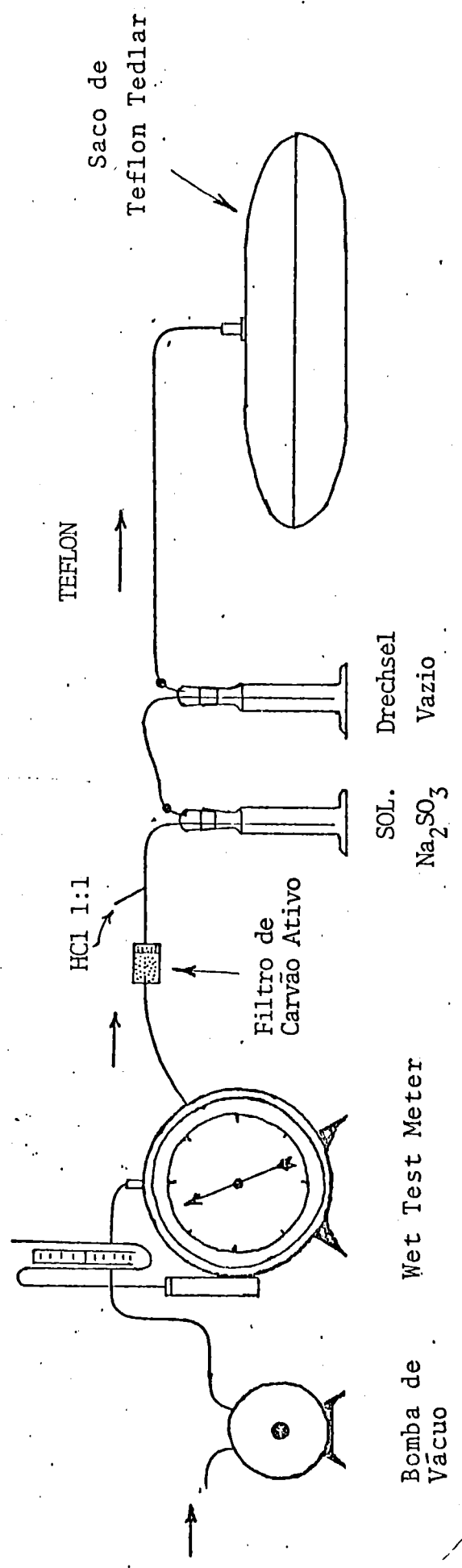
V _{SO₂} (g) corrigido	SOL C	SOL B	SOL A
3,6	90	832	2794
3,7	88	810	2681
3,8	85	788	2573
3,9	83	768	2472
4,0	81	749	2375
4,1	79	731	2282
4,2	77	714	2195
4,3	75	698	2111
4,4	73	682	2032
4,5	72	667	1955
4,6	70	653	1882
4,7	69	639	1813
4,8	67	626	1746
4,9	66	613	1681
5,0	64	601	1619
5,1	63	589	1561
5,2	62	578	1504
5,3	61	568	1449
5,4	59	557	1396
5,5	58	547	1345

TABELA II

$C_{esperada}$	C_{medida}	Erro %
50	46	-8%
75	72	-4%
100	95	-5%
180	169	-6%
250	226	-9%
500	438	-12%
700	667	-5%
900	850	-5%
1200	1171	-2%
1400	1323	-5%
2000	1867	-6%
4990	5030	+0,6%
7830	8265	+5%
11822	11470	-3%

FIGURA : I - AMOSTRADOR DE SO2





GERADOR DE ATMOSFERA DE SO₂

FIGURA II

Data Aquis.: DAMAR
Indic.:
Livraria: 23 XMOX
Preço: Cr5
Data Tomba: 30-9-84

BIBLIOTECA	
DEVOLVER EM	DEVOLVER EM
6/5/84	

