

CETESB	DUTOS E CHAMINÉS DE FONTES ESTACIONÁRIAS DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE E DE NÉVOAS DE ÁCIDO ULFÚRICO E TRIÓXIDO DE ENXOFRE Método de ensaio	L9.228
		JUN/92

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Documentos complementares.....	1
3 Aparelhagem.....	1
4 Execução do ensaio.....	3
5 Resultados.....	9

### 1 OBJETIVO

Esta Norma prescreve o método de determinação de dióxido de enxofre e de névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre do fluxo gasoso em dutos e chaminés de fontes estacionárias.

Notas: a) O material particulado pode ser determinado conjuntamente inserindo-se um filtro de fibra de vidro aquecido entre a sonda e o primeiro borbulhador.

b) Casos especiais terão seus resultados validados após estudo e aprovação pelo órgão oficial de defesa do meio ambiente.

### 2 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- L9.222 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias da velocidade e vazão dos gases.
- L9.223 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso.
- L9.225 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação do material particulado.
- E16.030 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Calibração dos equipamentos utilizados na amostragem de efluentes.

### 3 APARELHAGEM

Para a execução do ensaio é necessária a aparelhagem descrita a seguir:

#### 3.1 Equipamentos para amostragem

3.1.1\_Conjunto de boquilhas ~e material compatível com a dade e temperatura do meio, com bordas finas e cônicas.

3.1.2 Sonda, de material compatível com a corrosividade e temperatura do meio, provida de Pitot, de termopar e de sistema de aquecimento que evite a condensação de vapor d'água durante a amostragem.

3.1.3 Porta-filtro de material compatível com a corrosividade e temperatura do meio.

3.1.4 Condensador, composto de quatro borbulhadores do tipo Greenburg Smith ligados em série com conexões de vidro ou de outro material não contaminante, provido de termômetro na saída do quarto borbulhador, com menor divisão de 1°C.

Nota: O primeiro e o terceiro borbulhadores devem ser com ponta normal e o segundo e quarto com a ponta modificada.

3.1.5 Banho de gelo picado ou outro sistema de resfriamento equivalente.

3.1.6 Sistema de medição e controle composto basicamente de:

- a) vacuômetro;
- b) válvulas de agulha para controle do fluxo;
- c) bomba de vácuo;
- d) gasômetro seco, provido de termômetro, na entrada e saída, com menor divisão de 1°C;
- e) placa de orifício;
- f) dois manômetros diferenciais com fundo de escala de 2452Pa (250 mmH<sub>2</sub>O);

Nota: Os casos de pressões de velocidade inferiores a 12,75 Pa (1,3 mmH<sub>2</sub>O) requerem o uso de manômetros de maior sensibilidade.

- g) barômetro com menor divisão de 266,6 Pa (2mmHg);
- h) termômetro com menor divisão de 1°C acoplado à sonda (ver 3.1.2);
- i) cronômetro.

3.2 Aparelhagem para preparação e análise da amostra

3.2.1 Duas pissetas.

3.2.2 Frascos de polietileno de 1000 mL, com tampa, para armazenar amostras.

3.2.3 Provetas de 100 e 250 mL.

3.2.4 Balões volumétricos de 500 mL.

3.2.5 Balança com precisão de 0,5 g para pesagem dos borbulhadores.

3.2.6 Pipetas volumétricas de 25 e 100 mL.

3.2.7 Bureta de 50 mL.

3.2.8 Erlenmeyer de 250 mL.

3.2.9 Frasco conta-gota, de plástico, para adicionar o indicador.

#### 4. EXECUÇÃO DO ENSAIO

##### 4.1 Limites de detecção

Os limites mínimos de detecção destes poluentes são: 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> para trióxido de enxofre e 1,3 mg/Nm<sup>3</sup> para dióxido de enxofre. Teoricamente, usando 200 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 3% como reagente, a máxima concentração que é possível determinar em 1Nm<sup>3</sup> de gás amostrado é de 13416 mg de SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>.

Essa concentração pode ser aumentada aumentando o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

##### 4.2 Interferências

As possíveis interferências para determinação de dióxido de enxofre e de névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre são a amônia livre, fluoretos e dimetil anilina. A presença desse ou desses interferentes pode ser detectada pelo conhecimento prévio do processo. Caso exista um ou mais desses interferentes deve ser utilizado um método alternativo (Ver Nota b do item 1).

##### 4.3 Reagentes

4.3.1 Filtros de fibra de vidro, livres de compostos orgânicos, apresentando pelo menos 99,95% de eficiência na retenção de partículas de até 0,3 µm.

4.3.2 Sílica-gel, com indicador de umidade, com granulometria; de 1,0 a 3,4 mm (aproximadamente 16 a 6 mesh).

4.3.3 Água destilada desionizada.

4.3.4 Isopropanol 100% e a 80% em volume.

4.3.5 peróxido de hidrogênio a 3% em massa.

4.3.6 Indicador torina [sal dissódico do ácido 1-(o-arsenofenilazo) - 2-naftol-3,6-dissulfônico] a 0,2%.

4.3.7 Solução de perclorato de bário 0,01 N.

4.3.8 Ácido sulfúrico 0,01 N.

4.3.9 Lã de vidro;

Nota: Todas as soluções devem ser preparadas com reagentes p.a.

#### 4.4 Procedimento

Antes de iniciar a amostragem certificar-se de que a aparelhagem esteja calibrada de acordo com E16.030.

##### 4.4.1 Preparação preliminar

4.4.1.1 Pesar aproximadamente 200-300 g de sílica-gel, no borbulhador que será utilizado na amostragem.

Nota: Sílica-gel previamente utilizada deve ser secada duas horas a 175°C para poder ser reutilizada.

4.4.1.2 Certificar-se visualmente de que os filtros não apresentam qualquer irregularidade e numerá-los.

Nota: Caso se esteja determinando simultaneamente o material particulado, proceder conforme 5.3.1.2 e 5.3.1.3 da L9.225

##### 4.4.2 Determinação preliminar

Proceder como em 5.3.2 da L9.225.

##### 4.4.3 Preparo dos equipamentos para coleta de amostra

4.4.3.1 Montar o trem de amostragem como mostra a Figura 1.

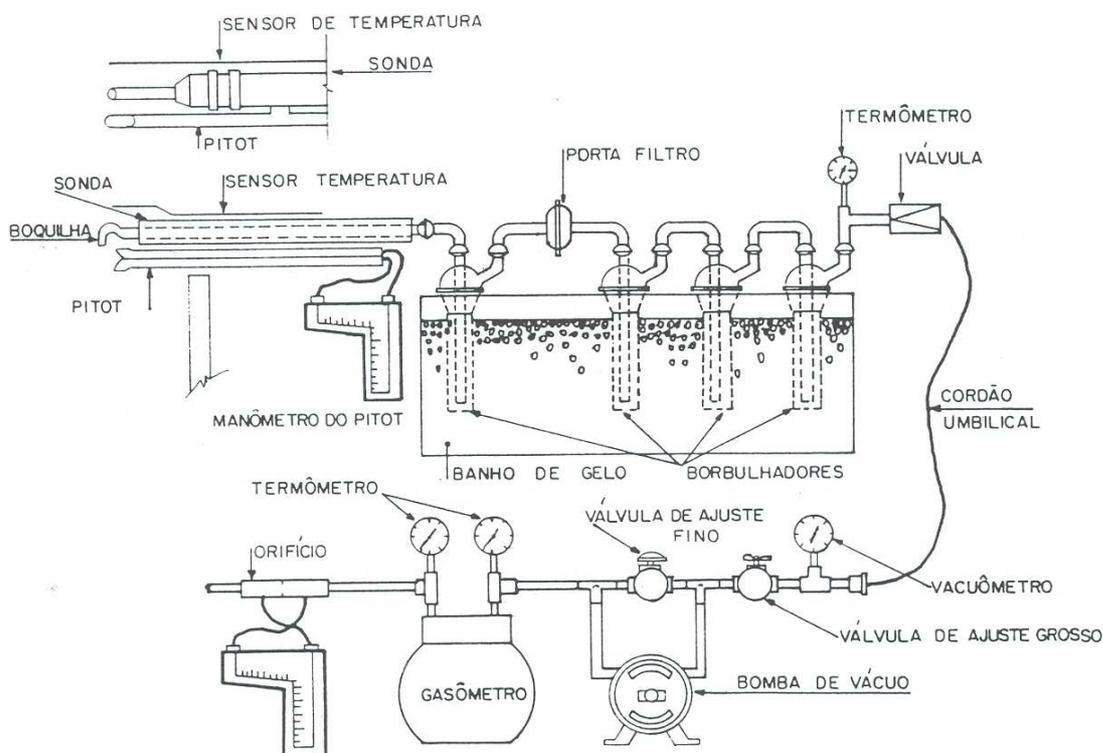


FIGURA 1 - Trem de amostragem

Nota: Caso se esteja determinando simultaneamente o material particulado o trem de amostragem deve ser o ilustrado na L9.225.

4.4.3.2 Colocar 100 mL de isopropanol a 80% no primeiro borbulhador, 100 mL de peróxido de hidrogênio no segundo e no terceiro borbulhador e cerca de 200-300g de sílica-gel no quarto borbulhador.

4.4.3.3 Pesar cada um dos borbulhadores com precisão de 0,5 g.

4.4.3.4 Caso se esteja determinando também material particulado colocar lã de vidro na parte superior do primeiro borbulhador.

4.4.3.5 Manter os borbulhadores no banho de gelo.

4.4.3.6 Efetuar teste de vazamento antes de iniciar a coleta, de acordo com o seguinte procedimento:

- Ligar o sistema de aquecimento da sonda e do porta-filtro. Aguardar até que a câmara do porta-filtro atinja a temperatura de  $120 \pm 10^\circ\text{C}$ . Abrir completamente a válvula de ajuste fino fechar a válvula de ajuste grosso, ligar a bomba de vácuo e fechar a entrada da boquilha. Abrir parcialmente a válvula de ajuste grosso e vagarosamente fechar a válvula de ajuste fino até que se atinja uma depressão de 50 663 Pa (380 mmHg). Para eliminar a depressão no sistema, abrir vagarosamente a entrada da boquilha até a equalização das pressões; fechar a válvula de ajuste grosso e desligar a bomba. A taxa de vazamento não deve exceder 0,6 L/min. Caso isso ocorra, eliminar o vazamento.

#### 4.4.4 Coleta de amostra

4.4.4.1 Ligar o sistema de aquecimento da sonda.

4.4.4.2 Durante a amostragem a temperatura do filtro deve permanecer na faixa de  $120 \pm 10^\circ\text{C}$ .

4.4.4.3 Anotar a leitura do gasômetro seco e a pressão barométrica, e zerar os manômetros antes de iniciar a amostragem;

4.4.4.4 Colocar a sonda no interior da chaminé ou duto no primeiro ponto, tendo o cuidado de verificar se a válvula do ajuste grosso está completamente fechada e a do ajuste fino completamente aberta.

4.4.4.5 Ligar a bomba e ajustar o fluxo, abrindo a válvula de ajuste grosso e, em seguida ajustar a vazão com a válvula de ajuste fino para uma amostragem isocinética e simultaneamente acionar o cronômetro

Considerar isocinética a amostragem em cada ponto se o valor calculado conforme 6.1.10-a) da L9.225 estiver entre 90 e 110%.

4.4.4.6 Certificar-se de que a depressão no vacuômetro não exceda 50 663Pa (380 mmHg). Se isto ocorrer, repetir o teste de vazamento como descrito em 4.4.3.6 e trocar o filtro. Anotar a taxa de vazamento caso este ocorra.

4.4.4.7 Manter a temperatura dos gases que saem do último borbulhador (sílica-gel) abaixo de 20°C.

4.4.4.8 O fluxo da coleta não deve exceder a uma vazão de 0,021 m<sup>3</sup>/min durante a amostragem.

4.4.4.9 O tempo de coleta em cada ponto não deve ser inferior a 2,5 min, e o tempo total da coleta, não deve ser inferior a 60 min.

4.4.4.10 Anotar os dados necessários para os cálculos num rio como o da Figura 2.

FIRMA: _____		DATA: ____/____/____		PROCESSO: _____																			
TEMPO: _____		LOCAL: _____		P. ATM: _____																			
INÍCIO: _____		TÉRMINO: _____		T. AMBIENTE: _____																			
AMOSTRAGEM: _____																							
PUNTO	TEMPO	DISTÂNCIA	VOLUME DO GAS	Δ P	Δ H	VÁCUO	TEMPERATURA																
							GASÔMETRO		ÚLTIMO BORBULHADOR	PORTA FILTRO	CHAMINÉ												
							ENTRADA	SAIDA															
01																							
02																							
03																							
04																							
05																							
06																							
07																							
08																							
09																							
10																							
11																							
12																							
18 EIXO		01																					
		02																					
		03																					
		04																					
		05																					
		06																					
		07																					
		08																					
		09																					
		10																					
		11																					
		12																					
29 EIXO		01																					
		02																					
		03																					
		04																					
		05																					
		06																					
		07																					
		08																					
		09																					
		10																					
		11																					
		12																					
		V. TOTAL		√ΔP	ΔH	TEMPERATURA		TEMP															
EQUIPE:																							
1 _____																							
2 _____																							
3 _____																							
		PRESSÃO ESTÁTICA																					
		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20px; height: 20px;"></td> <td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">média</td> </tr> </table>																					média
											média												

FIGURA 2 - Modelo da folha de campo

4.4.4.11 Realizar a amostragem do gás para determinação de sua massa molecular seca conforme L9.223.

4.4.4.12 No final da amostragem fechar a válvula de ajuste grosso, desligar a bomba de vácuo, retirar a sonda do interior da chaminé ou duto e registrar a leitura final do gasômetro.

4.4.4.13 Fazer teste de vazamento (como indicado em 4.4.3.6) na de pressão máxima registrada durante a amostragem. Se o vazamento exceder 0,6 L/min rejeitar a amostragem.

4.4.4.14 Passar ar limpo através do sistema durante 15 minutos a uma vazão de aspiração igual à de coleta.

Nota: Ar limpo pode ser obtido passando-se ar através de um filtro de carvão ativado.

4.4.4.15 Calcular o valor da isocinética de acordo com 6.3.10-b) da L9.225. Considerar válida a amostragem somente se o valor encontrado estiver na faixa de 90 a 110%.

4.4.5 Recuperação e manuseio da amostra

4.4.5.1 Remover a sonda e fechar com rolha todas as aberturas tentes na sonda, porta-filtro, e borbulhadores.

4.4.5.2 Retirar os borbulhadores do banho de gelo, pesá-los e anotar a massa de cada um com precisão de 0,5 g.

4.4.5.3 Transferir o conteúdo do primeiro borbulhador para um balão volumétrico de 500 mL.

4.4.5.4 Lavar a sonda, o ciclone com erlenmeyer, o porta-filtro e o primeiro borbulhador com isopropanol a 80%. Acrescentar essa solução de lavagem e o filtro ao balão volumétrico e completar seu volume com isopropanol a 80%.

Nota: Caso se esteja determinando simultaneamente o material particulado, proceder como indicado em 5.4.2 a 5.4.4 da L9.225 exceto que a solução de lavagem deve ser isopropanol a 80%. A seguir dissolver com isopropanol a 80% o resíduo resultante da determinação do material particulado (resíduo contido no béquer e filtro) e transferir o conteúdo para um balão volumétrico de 500 mL, juntamente com a solução do primeiro borbulhador e completar seu volume com isopropanol 80%.

4.4.5.5 Transferir as soluções do segundo e terceiro para um balão volumétrico

4.4.5.6 Lavar toda a vidraria após o primeiro borbulhador e até o

quarto borbulhador exclusive, com água destilada desionizada e transferir essa água de lavagem para o balão volumétrico. Completar seu volume com água destilada desionizada.

#### 4.4.6 Análise da amostra

4.4.6.1 Determinar as névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre como segue:

a) agitar o frasco contendo a solução de isopropanol e o filtro;

Nota: Esperar até que o filtro (ou seus fragmentos) se dimentem.

b) pipetar uma alíquota de 100 mL desta solução para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 2 a 4 gotas do indicador torina e titular com perclorato de bário 0,01N até o ponto de viragem (de verde para rosa);

c) repetir a titulação para uma segunda alíquota;

d) calcular a média das duas titulações;

Nota: A diferença dos volumes do titulante gasto nas duas titulações não deve ser maior que 1% ou ,0,2 nL, o que for maior.

e) fazer teste em branco.

4.4.6.2 Determinar o dióxido de enxofre como segue:

a) agitar o frasco contendo as soluções do segundo e terceiro borbulhadores;

b) pipetar uma alíquota de 10 mL desta solução para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 40 mL de isopropanol 100 %, 2 a 4 gotas de indicador torina e titular com perclorato de bário 0,01N até o ponto de viragem (de verde para rosa);

c) seguir o procedimento descrito em 4.4.6.1, alíneas c) a e).

#### 4.4.7 Determinação da vazão

Determinar a vazão dos gases no duto ou chaminé de acordo com L9.222, utilizando os dados obtidos durante a coleta.

#### 4.4.8 Representatividade da amostragem

É necessário que a amostragem seja representativa das condições de operação da fonte de emissão. Deve-se então efetuar pelo menos duas determinações por fonte. A amostragem deve ser considerada representativa

se os resultados obtidos em cada coleta não forem discrepantes entre si.

## 5 RESULTADOS

5.1 Efetuar os cálculos como descrito nos itens 6.1.1 a 6.1.13 da L9.225.

5.2 Concentração de névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{49,04N (V_t - V_{tb}) V_{sol}}{V_a V_{gn}}$$

onde:

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  = concentração de névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre, expressa em termos de ácido sulfúrico, nas condições normais, base seca, em mg/Nm<sup>3</sup>.

N = normalidade do perclorato de bário, em equivalente grama/litro

$V_t$  = volume do perclorato de bário gasto na titulação, em mL

$V_{tb}$  = volume de perclorato de bário gasto na titulação na prova em branco, em mL

$V_{sol}$  = volume total da solução da qual se tirou uma alíquota em mL

$V_a$  = volume da alíquota, em mL

$V_{gn}$  = volume do gás medido no gasômetro seco nas condições normais, base seca, Nm<sup>3</sup>

5.3 Concentração de dióxido de enxofre:

$$C_{\text{SO}_2} = \frac{32,03N (V_t - V_{tb}) V_{sol}}{V_a V_{gn}}$$

onde:

$C_{\text{SO}_2}$  = concentração de dióxido de enxofre nas condições normais base seca, em mg/Nm<sup>3</sup>

N,  $V_t$ ,  $V_{tb}$ ,  $V_a$  e  $V_{gn}$  são os mesmos de 5.2, com os valores obtidos em

4.4.6.2.

5.4 Taxa de emissão de névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre

$$Te_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10^{-6} C_{\text{H}_2\text{SO}_4} Q_{nbs}$$

onde:

Te

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = taxa de emissão de nevoas de ácido sulfúrico e de trióxido de enxofre, expressa em termos de ácido sulfúrico em kg/h

C

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = concentração de névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre, expressa em termos de ácido sulfúrico. Em kg/h

Qnbs = vazão do efluente nas condições normais, base seca, em Nm<sup>3</sup>/h (ver 5.1).

#### 5.5 Taxa de emissão de dióxido de enxofre:

$$Te_{SO_2} = 10^{-6} \frac{C_{SO_2}}{Qnbs}$$

onde:

$Te_{SO_2}$  = taxa de emissão de dióxido de enxofre, em kg/h

$C_{SO_2}$  = concentração de SO<sub>2</sub> nas condições normais, base seca, em mg/Nm<sup>3</sup>

Qnbs = vazão do efluente nas condições normais, base seca, em Nm<sup>3</sup>/h (ver 5.1).