

| | | |
|--------|--|----------------------|
| CETESB | DUTOS E CHAMINÉS DE FONTES ESTACIONÁRIAS DETERMINAÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO Método de ensaio | L9.229 OUT/92 |
|--------|--|----------------------|

| SUMARIO | Pág |
|----------------------------------|-----|
| 1 Princípio e objetivo..... | 1 |
| 2 Documentos complementares..... | 1 |
| 3 Aparelhagem..... | 2 |
| 4 Execução do ensaio..... | 4 |
| 5 Resultados..... | 9 |

1 PRINCÍPIO E OBJETIVO

1.1 Princípio do método

Os óxidos de nitrogênio são coletados em um frasco contendo uma solução de absorção de ácido sulfúrico diluído e peróxido de hidrogênio. Os óxidos de nitrogênio, com exceção do óxido nitroso (N₂O), são determinados por colorimetria, usando o método do ácido fenoldissulfônico.

1.2 Objetivo

1.2.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de óxidos de nitrogênio no fluxo gasoso em dutos ou chaminés de fontes estacionárias.

1.2.2 A amplitude do método é de 2 a 400 miligramas de NO_x (como NO₂) por normal metro cúbico base seca, sem diluição da amostra.

Nota: 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:

- L9.221 - Determinação de pontos de amostragem em duto ou chaminé de fontes estacionárias - Procedimento
- L9.222 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da velocidade e vazão dos gases - Método de ensaio
- L9.223 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso - Método de ensaio.
- L9.224 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da umidade dos efluentes - Método de ensaio

- E16.030 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Calibração dos equipamentos utilizados na amostragem de efluentes gasosos - Procedimento.

3 APARELHAGEM

Para a execução do ensaio é necessária a aparelhagem descrita a seguir e ilustrada na Figura 1.

3.1 Equipamento para amostragem

3.1.1 Sonda de material compatível com a corrosividade e temperatura do meio, suficientemente aquecida para evitar a condensação de vapor d'água durante a amostragem e equipada com filtro de lã de vidro para a remoção de material particulado.

3.1.2 Balão de vidro de borossilicato (frasco de coleta) de fundo redondo, com volume aproximado de 2 (dois) litros, abertura cônica 24/40 e protegido contra a quebra e implosão.

3.1.3 Registro com orifício em T (válvula do balão) conectado a uma junção cônica 24/40.

3.1.4 Termômetro capaz de medir temperatura de -5 a 50°C com menor divisão de 1°C.

3.1.5 Tubulação capaz de suportar um vácuo de 10 000 Pa (75 mm Hg) de pressão absoluta (linha de vácuo).

3.1.6 Manômetro para diferencial de pressão de até 13.332,2 Pa (100 mm Hg) e com divisões de 133,322 Pa (1 mm Hg) do tipo mostrado na Figura 2, ou equivalente (ver Figura 2).

3.1.7 Bomba de vácuo capaz de produzir um vácuo de 10 000 Pa (75 mm Hg).

3.1.8 Pera.

3.1.9 Barômetro capaz de medir pressão atmosférica com precisão de 266,6 Pa (2,0 mm Hg).

3.2 Aparelhagem para preparação e análise da amostra

3.2.1 Cilindros graduados de 50 e 100 mL com divisões de 1 mL.

3.2.2 Frascos à prova de vazamento.

3.2.3 Pissetas.

3.2.4 Bagaeta de vidro.

3.2.5 Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 10 e 25 mL.

3.2.6 Béqueres de 100 mL ou cápsulas de porcelana de 175 a 250 mL.

3.2.7 Banho-maria ou chapa de aquecimento, controlados mente abaixo de 70oC.

3.2.8 Conta -gotas.

3.2.9 Balões volumétricos de 50,100, e 1000 mL

3.2.10 Pipeta graduada de 10 mL com divisões de 0,1 mL.

3.2.11 Balança analítica com precisão de 0,1 mg.

3.2.12 Espectrofotômetro para medir absorbância a 410 nm.

3.2.13 Filtro de lã de vidro.

3.2.14 Funil de vidro

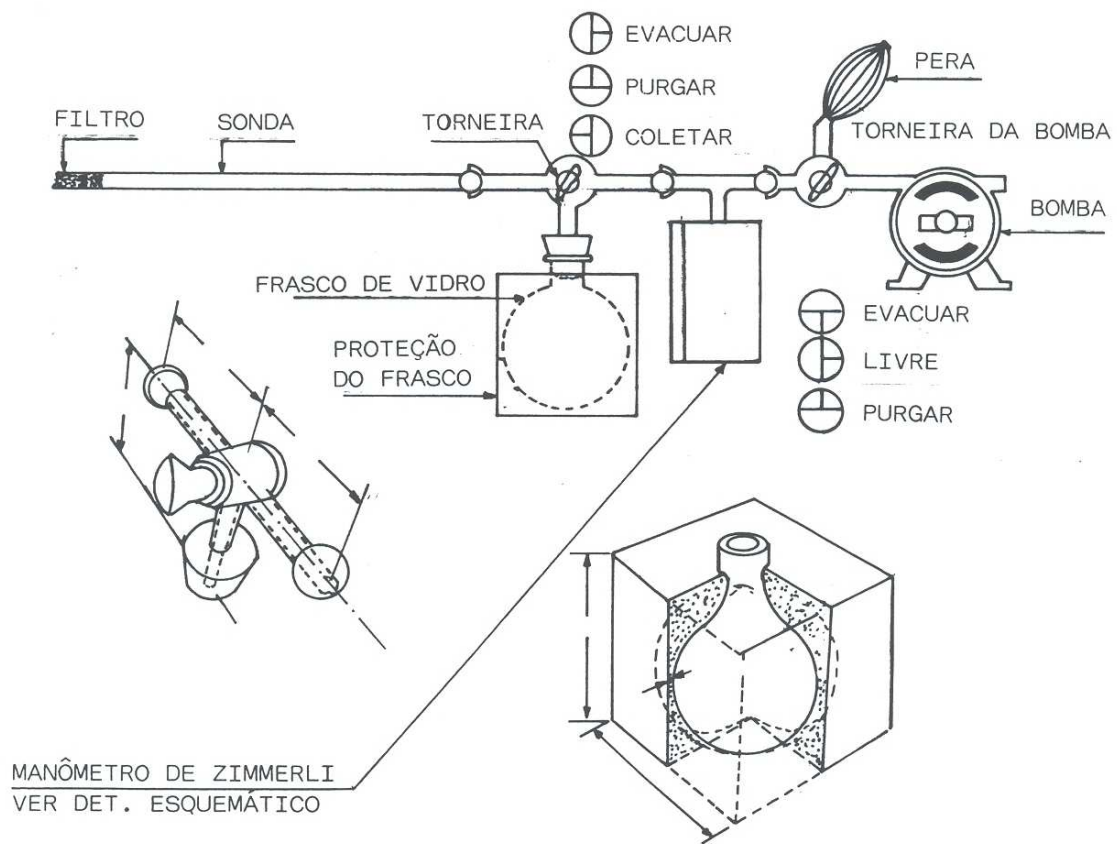


FIGURA 1 - Trem de amostragem

4 EXECUÇÃO DO ENSAIO

4.1 Reagentes

4.1.1 Ácido sulfúrico concentrado.

4.1.2 peróxido de hidrogênio a 3%, em massa.

4.1.3 Hidróxido de sódio 1 N.

Dissolver 40 g de NaOH em água destilada e desionizada em um balão volumétrico de 1 L. Esperar esfriar, completar o volume e agitar.

4.1.4 Ácido sulfúrico fumegante com 15 a 18% em massa de SO₃ livre.

4.1.5 Fenol (sólido Branco).

4.1.6 Água destilada e desionizada.

4.1.7 Hidróxido de amônio concentrado.

4.1.8 Em um balão volumétrico de 1 L contendo água destilada e desionizada, colocar 2,8 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitar bem, adicionar 6 mL de peróxido de hidrogênio 3%, em massa e completar o volume.

Nota: Preparar esta solução semanalmente e proteger da luz direta e do calor.

4.1.9 Solução padrão de nitrato de potássio - solução estoque.

Dissolver exatamente 2,198 g de nitrato de potássio, previamente seco no mínimo por duas horas a 105-110°C e resfriado em dessecador, em água destilada e desionizada e diluir em um balão volumétrico de 1 000 mL.

4.1.10 Solução padrão de nitrato de potássio - Solução de trabalho. Pipetar 10 mL de solução padrão de nitrato de potássio - solução estoque em um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada e desionizada.

Nota: Um mL dessa solução de trabalho equivale a 100 µg de dióxido de nitrogênio (NO₂).

4.1.11 Solução de ácido fenoldissulfônico.

Em banho-maria, dissolver 25 g de fenol branco em 150 mL de ácido sulfúrico concentrado. Resfriar e adicionar 75 mL de ácido sulfúrico fumegante e aquecer a 100°C por 2 horas em banho-maria. Armazenar a solução em frasco escuro e bem fechado.

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

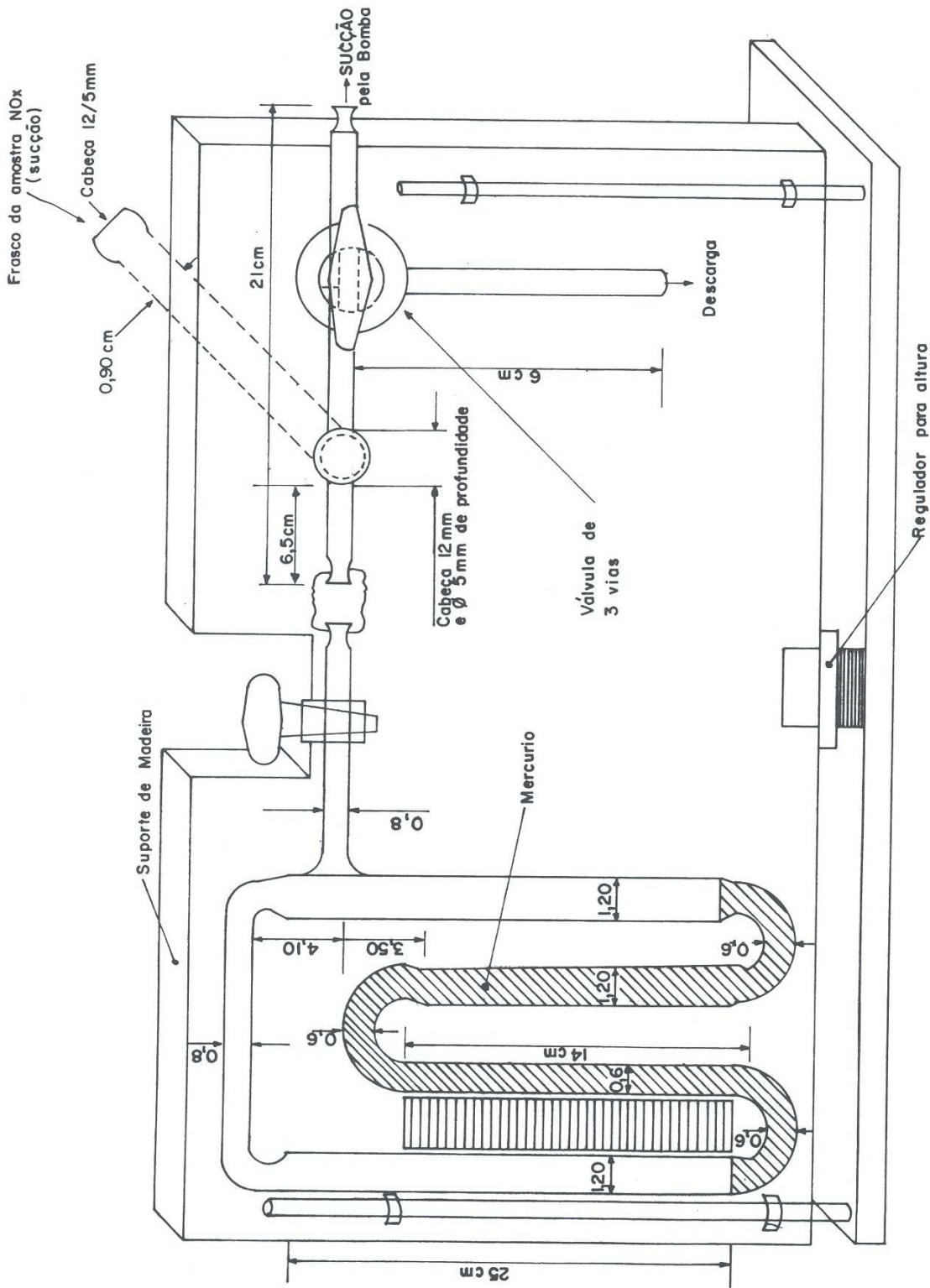


FIGURA 2 - Esquema mostrando o uso do manômetro de Zimmerli

4.2 Materiais

4.2.1 Papel indicador de pH, para medir na faixa de 7 a 14.

4.2.2 Papel de filtro Whatman nº 41, ou equivalente.

4.2.3 Graxa resistente a alto vácuo e alta temperatura.

4.3 Procedimento

4.3.1 Pipetar 25 mL da solução absorvente para o frasco de coleta.

4.3.2 Montar a aparelhagem como mostra a Figura 1 e colocar a sonda no ponto de amostragem.

4.3.3 Certificar-se de que todas as juntas estão livres de vazamento e que todas as junções de vidro foram lubrificadas.

4.3.4 Colocar o registro do frasco de coleta e da bomba na posição evacuar.

4.3.5 Produzir no balão vácuo que não exceda a 10 000 Pa (75 mm Hg). Girar o registro da bomba até a posição livre e desligá-la. Verificar se não há vazamento observando o manômetro. Uma variação maior que 1333 Pa (10 mm Hg) em um período de 1 minuto não é aceitável.

4.3.6 Registrar o volume do frasco de coleta (V_f), calibrado conforme 4.6.1, temperatura ambiente (T_i) e a pressão barométrica, em Pa (mm Hg).

4.3.7 Girar o registro do frasco de coleta e da bomba no sentido anti-horário para a posição purgar.

4.3.8 Purgar a sonda e a linha de vácuo, utilizando a pera. Caso ocorra condensação na sonda e na área do registro do frasco de coleta, aquecer a sonda e purgar até a condensação desaparecer. Em seguida, girar o registro da bomba para a posição livre.

4.3.9 Girar o registro do frasco de amostragem no sentido horário até a posição evacuar e registrar a pressão indicada pelo manômetro.

Nota: Caso seja utilizado manômetro tipo em "U" (em que um dos ramos é aberto para a atmosfera), a pressão absoluta interna do frasco de coleta (P) é igual à pressão barométrica menos a leitura do manômetro.

4.3.10 Colocar o registro do frasco de coleta para a posição coletar até que as pressões no frasco e na linha de amostra equalizem.

4.3.11 Após a coleta da amostra, girar o registro do frasco para a

posição purgar e desconectar o frasco. Agitar o frasco durante 5 minutos.

4.4 Preparação da amostra

4.4.1 Deixar o frasco de coleta em repouso durante no mínimo 16 horas e então agitar o conteúdo por 2 minutos.

4.4.2 Conectar o frasco ao manômetro tipo U.

4.4.3 Abrir o registro que liga o frasco ao manômetro tipo U e registrar a pressão, temperatura ambiente (T_f) do frasco e também a pressão barométrica.

Nota: A pressão absoluta interna do frasco (P_f) é a pressão barométrica menos a leitura do manômetro.

4.5 Análise da amostra

4.5.1 Transferir o conteúdo do frasco de polietileno para um balão volumétrico de 50 mL. Lavar o frasco com duas porções de 10 mL de água desionizada, juntando as águas de lavagem ao balão. Antes da análise, adicionar solução de hidróxido de sódio 1 N, gotejando na amostra, até que a solução atinga pH entre 9 e 12.

Nota: Caso a amostra exceda o tempo exigido no item 4.4.1, transferir o conteúdo do frasco de coleta a um frasco à prova de vazamento. Em seguida, enxaguar o mesmo, com duas porções de 5 mL de água desionizada e adicionar as águas de lavagem ao frasco. Ajustar o pH da solução para o indicado no item 4.5.1, e identificar o frasco. Após o envio ao laboratório, transferir para um balão volumétrico de 50 mL.

4.5.2 Pipetar uma alíquota de 25 mL da amostra em uma cápsula de porcelana ou béquer e evaporar em banho-maria até a secura.

4.5.3 Resfriar e adicionar gota a gota 2 mL de ácido fenoldissulfônico ao resíduo seco e triturar com uma bagueta até a solução entrar em contato com todo o resíduo.

4.5.4 Adicionar 1 mL de água destilada e desionizada e quatro gotas de ácido sulfúrico concentrado e aquecer a solução em 3 minutos, agitando ocasionalmente.

4.5.5 Deixar esfriar a solução e adicionar 20 mL de água destilada e desionizada. Misturar bem e adicionar hidróxido de amônio concentrado gota a gota com agitação constante até atingir pH igual a 10 (pela primeira cor amarela que persistir).

4.5.6 Transferir a solução para um balão volumétrico de 100 mL, lavar a cápsula de porcelana ou béquer com água destilada e desionizada, juntar essas águas de lavagem ao balão volumétrico e completar o volume com água destilada e desionizada.

Nota: Se a amostra contiver sólidos, filtrar através de papel de filtro em um balão volumétrico de 100 mL. Lavar a cápsula de porcelana ou béquer com água destilada e desionizada, filtrar essa água e lavar o filtro. Transferir o filtrado ao balão volumétrico e completar o volume com água destilada e desionizada até a marca.

4.5.7 Preparar uma solução em branco, pipetando 25 mL da solução absorvente a uma cápsula de porcelana ou béquer juntando-se a mesma quantidade de água de lavagem utilizada na amostra e, a seguir, evaporá-la até a secura em banho-maria; proceder a seguir como em 4.5.3 a 4.5.6.

4.5.8 Agitar a solução do balão e medir a absorbância. Usar a solução em branco como referência zero.

4.5.9 Calcular a massa de NO_x , em μg , através da curva de calibração.

Se a amostra ultrapassar a massa de 400 μg de NO_2 , diluir a amostra e a solução em branco com volumes iguais de água destilada e desionizada.

4.5.10 Representatividade da amostragem.

Para que a amostragem seja representativa é necessário que se coletas de amostras por fonte e os resultados obtidos em cada coleta não devem ser discrepantes entre si.

4.6 Calibração

4.6.1 Volume do frasco de coleta

Montar o frasco de coleta, e encher de água, medir o volume com precisão de 10 mL e anotar o volume.

4.6.2 Espectrofotômetro

Para a determinação do comprimento de onda pode ser utilizado o procedimento apresentado em 4.6.2.1 ou 4.6.2.2.

4.6.2.1 Num espectrofotômetro de feixe duplo, obter um espectro entre 400 e 415 nm, usando uma solução padrão de KNO_3 de 200 μg de NO_2 na célula de amostra e uma solução em branco na célula de referência. O comprimento de onda obtido no espectro deve ser considerado como comprimento de onda adequado para a medição da absorbância das soluções padrões e da amostra.

4.6.2.2 Caso se utilize um espectrofotômetro de feixe simples, seguir o mesmo procedimento de 4.6.2.1, exceto que os espectros das soluções em branco e padrão devem ser obtidos separadamente e o comprimento de onda adequado é aquele no qual ocorre a máxima diferença das absorvâncias das soluções em branco e padrão.

4.6.3 Termômetro

Calibrar de acordo com E16.030.

4.6.4 Curva de calibração do espectrofotômetro

4.6.4.1 Em cada um dos 5 balões volumétricos de 50 mL, colocar 0,0 mL (solução em branco), 2 mL, 4 mL, 6 mL e 8 mL de solução padrão de trabalho de NO₃ (1 mL = 100 µg de NO₂). Em seguida, a cada balão adicionar 25 mL de solução absorvente, 10 mL de água destilada e desionizada e hidróxido de sódio (1 N) gota até que o pH da solução esteja entre 9 e 12. Completar o volume do balão com água destilada e desionizada e agitar.

4.6.4.2 Pipetar uma alíquota de 25 mL de cada solução em cápsulas de porcelana ou béqueres, evaporar em banho-maria até a secura e proceder como descrito em 4.5.3 a 4.5.6.

4.6.4.3 Agitar as soluções dos balões volumétricos e medir a absorvância de cada solução no comprimento de onda adequado.

4.6.4.4 Fazer um gráfico de absorvância versus massa de NO₂ d(curva de calibração), utilizando o método dos mínimos quadrados.

5 Resultados

5.1 Volume da amostra nas condições normais (0°C e 1 atm), base seca.

$$V_{an} = \frac{T (V_f - V_a)}{P} \left(\frac{P_f - P_i}{T_f - T_i} \right)$$

Onde:

V_{an} = volume da amostra nas condições normais, base seca (0°C e 1 atm), em mL

T = temperatura absoluta, 2730K

P = pressão absoluta padrão, 760 mm Hg

V_f = volume do frasco de coleta, em mL

V_a = volume da solução absorvente, 25 mL

P_f = pressão absoluta final do frasco de coleta, em Pa (mm Hg)

P_i = pressão absoluta inicial do frasco de coleta, em Pa (mm Hg)

T_f = temperatura absoluta final do frasco de coleta

T_i = temperatura absoluta inicial do frasco de coleta

5.2 Quantidade de NO_x contido na amostra.

$$M_{\text{NOX}} = 2 m F$$

onde:

M_{NOX} = massa total de NO_x, como NO₂ contido na amostra de gás, em µg.

m = massa de NO₂ obtida na curva de calibração do espectrofotômetro, em µg.

F = fator de diluição (somente se for necessária a diluição da amostra para reduzir a absorvância na faixa de calibração).

5.3 Concentração de óxidos de nitrogênio como NO₂.

$$C_{\text{NOX}} = 10^3 \cdot \frac{m_{\text{nox}}}{V_{\text{an}}}$$

onde:

C_{NOX} = concentração de óxidos de nitrogênio como NO₂, nas condições normais (0°C e 1 atm), base seca, em mg/Nm³

5.4 Taxa de emissão de óxido de nitrogênio como NO₂

$$Te_{\text{NOX}} = 10^{-6} \cdot C_{\text{NOX}} \cdot Q_{\text{nbs}}$$

onde:

Te_{NOX} = taxa de emissão de óxido de nitrogênio como NO₂ em Kg/h

Q_{nbs} = vazão volumétrica do gás na condição normal, base seca (vide Norma 19.222).