

CETESB	DUTOS E CHAMINÉS DE FONTES ESTACIONÁRIAS DETERMINAÇÃO DE CLORO LIVRE ÁCIDO CLORÍDRICO Método de ensaio	L9.231  MAIO/94
--------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------

SUMARIO	Pág
1 Objetivo.....	1
2 Interferentes.....	1
3 Normas complementares.....	1
4 Aparelhagem.....	2
5 Reagentes.....	3
6 Execução do ensaio.....	3
7 Resultados.....	9

### 1. OBJETIVO

Esta Norma prescreve o método de determinação de cloro livre (Cl<sub>2</sub>) e do ácido clorídrico (HCl) no fluxo gasoso em dutos e chaminés de fontes estacionárias.

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

### 2 INTERFERENTES

São considerados interferentes deste método os compostos alcalinos, o dióxido de enxofre e outros ácidos quando presentes em quantidades apreciáveis no efluente gasoso. Em caso de interferência, deve ser utilizado um método alternativo.

### 3 NORMAS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- Norma CETESB L9.221 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias Determinação dos pontos de amostragem Procedimento
- Norma CETESB L9.222 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias Determinação da velocidade e vazão dos gases - Método de ensaio
- Norma CETESB L9.223 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso - Método de ensaio
- Norma CETESB L9.224 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias Determinação da umidade dos efluentes Método de ensaio
- Norma CETESB L9.225 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias Determinação de material particulado Método de ensaio
- Norma CETESB E16.030- Dutos e chaminés de fontes estacionárias *Calibração* dos equipamentos *utilizados* na amostragem de efluentes - Método de ensaio

#### 4 APARELHAGEM

##### 4.1 Equipamentos para amostragem

4.1.1 Conjunto de boquilhas de aço inoxidável com bordas finas e cônicas.

4.1.2 Sonda de material compatível com a corrosividade e temperatura do meio. provida de Pitot, termopar e sistemas de aquecimento que evite a condensação de vapor durante a coleta.

4.1.3 Ciclone com Erlenmeyer.

4.1.4 Porta-filtro de vidro de borossilicato.

4.1.5 Sistema de aquecimento capaz de manter a temperatura de  $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$  no porta-filtro durante todo o período da coleta.

4.1.6 Condensador composto de seis borbulhadores do tipo Greenburg-Smith. ligados em série com conexões de vidro ou de outro material não contaminante, provido de termômetro na saída do último borbulhador, com a menor divisão de  $1^{\circ}\text{C}$ .

4.1.7 Banho de água e banho de gelo picado ou outro sistema de resfriamento equivalente.

4.1.8 Sistema de medição e controle, composto basicamente de:

- a) vacuômetro;
- b) bomba a vácuo;
- c) gasômetro seco provido de termômetro na entrada e na saída, com menor divisão de  $1^{\circ}\text{C}$ ;
- d) dois manômetros diferenciais com fundo de escala de 2452 Pa (250 mm H<sub>2</sub>O);  
*Nota:* Os casos de pressões de velocidade inferiores a 12.75 p (1,3 mm H<sub>2</sub>O) requerem o uso de manômetros de alta sensibilidade.
- e) placa de orifício;
- f) barômetro de mercúrio, ou equivalente, com menor divisão de 133.3 Pa (2 mm Hg);
- g) cronômetro;
- h) termômetro com menor divisão de  $1^{\circ}\text{C}$  e cujo elemento sensível ou termopar é aquele acoplado à sonda.

4.1.9 Filtro de fibra de vidro com o pH o mais próximo possível de 7.

##### 4.2 Aparelhagem para preparação e análise da amostra

4.2.1 Escova de náilon com cabo de aço inoxidável, com comprimento um pouco maior que a sonda.

4.2.2 Duas pissetas de polietileno. de 500 mL.

4.2.3 Cilindro graduado de 250 mL.

4.2.4 Balança com precisão de 0,5 g.

4.2.5 Balança analítica com precisão de 0,2 mg.

4.2.6 Funil.

4.2.7 Frasco de vidro ou de polietileno, com capacidade de 500 a 1000 mL. com tampa.

4.2.8 Balões volumétricos de 250. 500 e 1000 mL.

4.2.9 Pipetas.

4.2.10 Buretas de 50 mL.

4.2.11 Erlenmeyer de 125 mL.

## 5 REAGENTES

Todos os reagentes devem ter grau p.a.

5.1 Água destilada e desionizada.

5.2 Hidróxido de sódio a 5% em peso.

5.3 Iodeto de potássio.

5.4 Tiossulfato de sódio 0,1 N padronizado.

5.5 Amido (indicador).

5.6 Solução de hidróxido de sódio 0,1 N. padronizada.

5.7 Vermelho de metila (indicador).

5.8 Ácido sulfúrico concentrado.

5.9 Sillica-gel com indicador de umidade e granulometria de 1,0 a 3,4mm (aproximadamente 16 a 6 mesh).

## 6 EXECUÇÃO DO ENSAIO

### 6.1 Princípio do método

A coleta deve ser isocinética. O ácido clorídrico e parte do cloro livre são coletados em borbulhadores, contendo água destilada e desionizada, à temperatura ambiente, e o restante do cloro livre é coletado em borbulhadores contendo solução de hidróxido de sódio 0,1 N, resfriados em banho de gelo. O ácido clorídrico é determinado por alcalimetria e o cloro livre, por iodometria.

### 6.2 Procedimento

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

#### 6.2.1 Preparação preliminar

6.2.1.1 Pesar aproximadamente 200 a 300 g de sillica-gel no sexto borbulhador.

Nota: Sillica-gel já utilizada anteriormente deve ser secada durante duas horas a 175°C para poder ser reutilizada.

6.2.1.2 Certificar-se visualmente de que os filtros não apresentam qualquer irregularidade. Os filtros devem ter pH o mais próximo possível de 7.

#### 6.2.2 Determinação preliminar

6.2.1.1 Selecionar o local de amostragem e o número de pontos na seção transversal, de acordo com a Norma CETESB L9.221.

6.2.2.2 Determinar a pressão estática na seção de amostragem.

6.2.2.3 Determinar a temperatura na seção de amostragem.

6.2.2.4 Determinar a pressão de velocidade, de acordo com a Norma CETESB L9.222.

6.2.2.5 Determinar o teor de umidade, de acordo com a Norma CETESB L9.224.

6.2.2.6 Determinar o tempo de coleta em cada ponto, de acordo com a fonte a ser amostrada, não devendo ser menor do que 2,5 minutos.

6.2.2.7 Selecionar a boquilha da sonda para uma faixa de pressão de velocidade de modo que não ocorra troca durante a amostragem. (Ver Anexo da Norma CETESB L9.225).

#### 6.2.3 Preparo dos equipamentos para coleta da amostra

6.2.3.1 Montar o trem de amostragem como mostra a Figura 1. Se necessário, utilizar graxa de vedação nas conexões.

6.2.3.2 Colocar 100 mL de água destilada e desionizada em cada um dos dois primeiros borbulhadores e 100 mL de solução de hidróxido de sódio a 5% em peso no terceiro e quarto borbulhadores. Deixar o quinto borbulhador vazio e no sexto borbulhador, colocar cerca de 200 a 300 g de sílica-gel.

Nota: Os dois primeiros borbulhadores são mantidos em banho de água à temperatura ambiente; os outros quatro são colocados em banho de gelo.

6.2.3.3 Pesar cada um dos borbulhadores com precisão de 0.5 g e anotar os valores num formulário, como o da Figura 2.

6.2.3.4 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 e a salda atinjam 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 fino até que se atinja uma depressão de 50663 Pa (360 mm Hg). 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 a 4% da vazão média. Caso isso ocorra eliminar o vazamento.

#### 6.2.4 Coleta de amostra

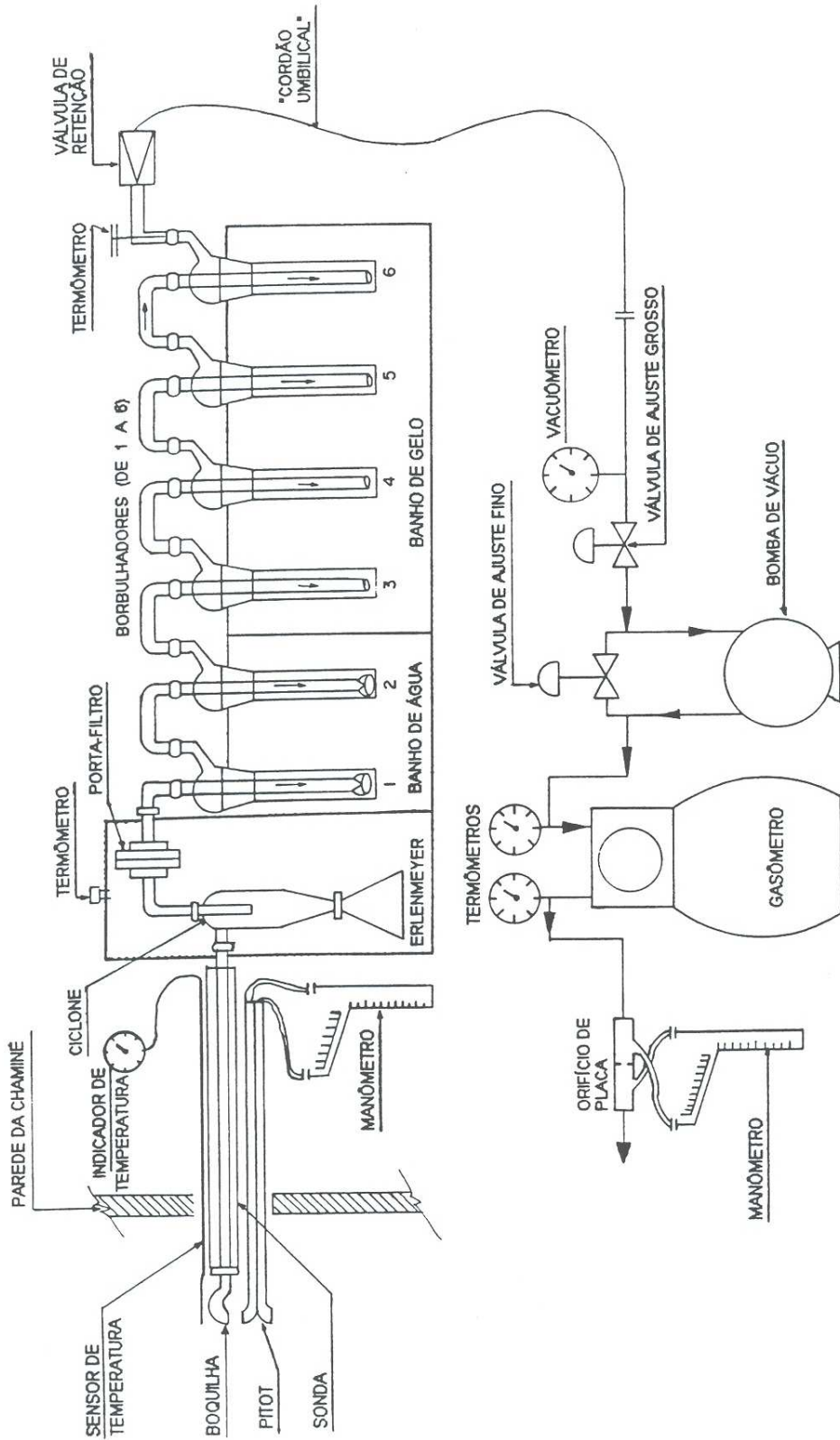


FIGURA 1 - Trem de amostragem

6.2.4.1 Ligar o sistema de aquecimento da sonda e da caixa quente (que contém o porta-filtro). Durante a amostragem, a temperatura da caixa quente deve ser de  $120 \pm 10^\circ\text{C}$ .

6.2.4.2 Anotar a leitura inicial do gasômetro; nivelar e zerar os manômetros antes de iniciar a coleta.

6.2.4.3 Colocar a sonda no primeiro ponto de amostragem, tendo o cuidado de verificar se a válvula de ajuste grosso está completamente fechada e a do ajuste fino totalmente aberta. Ligar a bomba, abrir vagarosamente a válvula de ajuste grosso; em seguida, ajustar o fluxo com a válvula de ajuste fino e, simultaneamente, acionar o cronômetro.

Considerar isocinética a amostragem em cada ponto se o valor calculado conforme 6.1.10 a) da Norma CETESB L9.225 estiver entre 90 e 100%.

Certificar-se de que a depressão no vacuômetro não exceda 50663 pa (380 mm Hg).

Nota: Na troca de qualquer componente do trem de amostragem, deverá ser realizado um teste de vazamento antes e após a sua substituição

Borbulhador	Massa de água coletada		
	Final	Inicial	Diferença
1			
2			
3			
4			
5			
6			
Total			

**FIGURA 2 - Modelo de formulário para cálculo da massa de água**

6.2.4.4 Manter a temperatura dos gases que saem do último borbulhador (sílica-gel) abaixo de  $20^\circ\text{C}$ .

6.2.4.5 O tempo de coleta em cada ponto não deve ser inferior a 2,5 minutos e o tempo total não deve ser inferior a 60 minutos. A vazão de coleta não deve exceder a 14 L/min.

6.2.4.6 Anotar os dados necessários para os cálculos num formulário, como o da Figura 3.

6.2.4.7 Coletar a amostra do gás para determinação de sua massa molecular seca, conforme Norma CETESB L9. 223 e anotar os dados num formulário, como o da Figura 4.

FIRMA: \_\_\_\_\_ DATA: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_ PROCESSO: \_\_\_\_\_  
 TEMPO: \_\_\_\_\_ LOCAL: \_\_\_\_\_ P. ATM: \_\_\_\_\_  
 INÍCIO: \_\_\_\_\_ TÉRMINO: \_\_\_\_\_ T. AMBIENTE: \_\_\_\_\_  
 COLETA / AMOSTRAGEM: \_\_\_\_\_

PUNTO	TEMPO	DISTÂNCIA	VOLUME DO GAS	A P	Δ H	VÁCUO	TEMPERATURA				
							GASÔMETRO		ÚLTIMO BORBULHADOR	PORTA-FILTRO	CHAMINÉ
							ENTRADA	SAÍDA			
01											
02											
03											
04											
05											
06											
07											
08											
09											
10											
11											
12											
01											
02											
03											
04											
05											
06											
07											
08											
09											
10											
11											
12											
			V. TOTAL	$\sqrt{\Delta P}$	$\overline{\Delta H}$	TEMPERATURA			TEMP.		

1ª EIXO

2ª EIXO

EQUIPE:  
 1 \_\_\_\_\_  
 2 \_\_\_\_\_  
 3 \_\_\_\_\_

PRESSÃO ESTÁTICA

						média
--	--	--	--	--	--	-------

FIGURA 3 - Modelo de folha de campo

6.2.4.8 No final da amostragem, simultaneamente fechar a válvula de ajuste grosso e desligar o cronômetro. Retirar a sonda do interior da chaminé ou duto e registrar a leitura final do gasômetro.

6.2.4.9 Fazer o teste de vazamento (como indicado em 6.2.3.4) na depressão máxima registrada durante a amostragem. Se o vazamento exceder a 4% da vazão média, rejeitar a amostragem.

6.2.4.10 Calcular o valor da isocinética de acordo com 6.1.10 b) da Norma CETESB L9.225.

Considerar válida a amostragem somente se o valor encontrado estiver na faixa de 90 a 110%.

#### 6.2.5 Recuperação e manuseio da amostra

6.2.5.1 Desconectar a sonda as condições dos borbulhadores e remover a graxa de vedação, se utilizada, e vedar as aberturas existentes

6.2.5.2 Transferir esse conjunto a uma área limpa e protegida do vento a fim de evitar a contaminação da amostra. Limpar todas as superfícies externas do conjunto.

FIRMA		DATA		COLETA/AMOSTRAGEM	
Componentes	% Acumulada	% Bx	Mx	Mx.Bx	
CO <sub>2</sub>					
O <sub>2</sub>					
CO					
N <sub>2</sub>					
TOTAL		100%	M.M.S.		

**FIGURA 4 - Modelo de formulário para os produtos de combustão**

6.2.5.3 Pesar cada um dos borbulhadores com precisão de 0,5g e anotar o valor obtido no formulário mostrado na Figura 2.

6.2.5.4 Transferir o conteúdo dos dois primeiros borbulhadores em um frasco de vidro ou polietileno (nº1). Lavar esses borbulhadores e as conexões de entrada com água destilada e desionizada e juntar essa água de lavagem ao frasco.

6.2.5.5 Transferir o conteúdo do terceiro, quarto e quinto borbulhadores a um outro frasco de vidro ou de polietileno (nº2). Lavar esses borbulhadores e as conexões restantes com água destilada e desionizada e juntar essa água de lavagem ao frasco nº 2.



6.2.5.6 Identificar as amostras e marcar os seus níveis nos frascos.

### 6.2.6 Análise

Antes de *iniciar* a análise, verificar os níveis nos frascos que contém as amostras.

6.2.6.1 Transferir o conteúdo dos frascos nºs 1 e 2 a dois balões volumétricos e completar o volume de cada balão com água destilada e desionizada.

6.2.6.2 Designar o conteúdo do frasco nº 1 como solução A e o do frasco nº 2 como solução B.

6.2.6.3 Para determinação do cloro livre:

- a) tomar uma alíquota da solução A e uma alíquota da solução B e acidificá-las com ácido sulfúrico;
- b) adicionar a cada alíquota cerca de 1 g de iodeto de potássio sólido e titular com tiosulfato de sódio tiosulfato de sódio 0,1N, utilizando amido como indicador.

6.2.6 Anotar a quantidade de tiosulfato de sódio utilizado nas duas titulações (VA e VB).

6.2.6.5 Para a determinação do ácido clorídrico, tomar uma alíquota da solução A. adicionar vermelho de metila e titular com hidróxido de sódio 0,1 N até o ponto de viragem.

6.2.6.6 Anotar o volume da solução de hidróxido de sódio 0,1N, gasto na titulação (V).

### 6.2.7 Representatividade da amostragem

É necessário que a amostragem seja representativa das condições de operação da fonte de emissão. Deve-se efetuar pelo menos duas coletas por fonte. A amostragem deve ser considerada representativa se os resultados obtidos em cada coleta não forem discrepantes entre si.

## 7 RESULTADOS

### 7.1 Cálculos

7.1.1 Efetuar os cálculos previstos em 6.1.1 a 6.1.13 da Norma CBTESB L9.225.

7.1.2 Calcular a massa do cloro livre (Cl<sub>2</sub>) pela seguinte fórmula:

$$m_{\text{CL}_2} = 35,5 \times N \times \left[ V_A \times \frac{(V_{\text{solA}})}{V_{aA}} + V_B \times \frac{(V_{\text{solB}})}{V_{aB}} \right]$$

onde:

- $m_{\text{CL}_2}$  = massa do cloro livre coletado corno  $\text{Cl}_2$ , em mg  
 $N$  = normalidade do tiossulfato de sódio, em equiv. g/L  
 $V_A$  = volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação da alíquota da solução A. em mL  
 $V_{\text{solA}}$  = volume total da solução A. em mL  
 $V_{aA}$  = volume da alíquota da solução A. em mL  
 $V_B$  = volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação da alíquota da solução B. em mL  
 $V_{\text{solB}}$  = volume total da solução B, em mL  
 $V_{aB}$  = volume da alíquota da solução B, em mL.

7.1.3 Calcular a concentração do cloro livre ( $\text{Cl}_2$ ) pela seguinte fórmula:

$$C_{\text{CL}_2} = \frac{m_{\text{CL}_2}}{V_{\text{gn}}}$$

Onde:

- $C_{\text{CL}_2}$  = concentração do cloro livre nas condições normais, (0°C e 1 atm), base seca, em mg/Nm<sup>3</sup>.  
 $V_{\text{gn}}$  = volume do gás medido nas condições normais (0°C e 1 atm), base seca, em Nm<sup>3</sup>.

7.1.4 Calcular a taxa de emissão do cloro livre pela seguinte fórmula:

$$Te_{\text{CL}_2} = 10^{-6} \times C_{\text{CL}_2} \times Q_{\text{NBS}}$$

Onde:

- $Te_{\text{CL}_2}$  = taxa de emissão do cloro livre, em kg/h  
 $C_{\text{CL}_2}$  = concentração do cloro livre, nas condições normais.  
 $Q_{\text{NBS}}$  = vazão do efluente nas condições normais, (0°C e 1 atm) base seca, em Nm<sup>3</sup>/h

7.1.5 Calcular a massa do ácido clorídrico (HCl) pela seguinte fórmula:

$$m_{\text{HCL}} = 36,5 \times V \times N \times \frac{V_{\text{sol A}}}{V_{aA}}$$

Onde:

- $m_{\text{HCL}}$  = massa de ácido clorídrico, em mg  
 $V$  = volume do titulante (hidróxido de sódio) gasto na amostra, em mL.  
 $N$  = normalidade do hidróxido de sódio, em equiv. g/L  
 $V_{\text{solA}}$  = volume total da solução A, em mL  
 $V_{aA}$  = volume da alíquota da solução A, em mL.

7.1.6 Calcular a concentração do ácido clorídrico pela seguinte fórmula:

$$C_{\text{HCL}} = \frac{m_{\text{HCL}}}{V_{\text{gn}}}$$

Onde:

$C_{\text{HCL}}$  = concentração de ácido clorídrico nas condições normais (0° C e 1 atm), base seca, em mg/Nm<sup>3</sup>.

$V_{\text{gn}}$  = volume do gás medido nas condições normais (0°C e 1 atm), base seca e, Nm<sup>3</sup>

7.1.7 Calcular a taxa de emissão de ácido clorídrico pela seguinte fórmula:

$Te_{\text{HCL}}$  = taxa de emissão do ácido clorídrico em kg/h

$C_{\text{HCL}}$  = concentração do ácido clorídrico, nas condições normais, (0°C e 1 atm), base seca, em mg/Nm<sup>3</sup>

$Q_{\text{nbs}}$  = vazão do efluente nas condições normais, (0°C e 1 atm), base seca, em Nm<sup>3</sup>/h.

—