

|        |   |                      |
|--------|---|----------------------|
| CETESB | DUTOS E CHAMINÉS DE FONTES ESTACIONÁRIAS<br>- AMOSTRAGEM DE EFLUENTES PARA A<br>DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICO VÓLÁTEIS<br>Método de ensaio | L9.232<br><br>AGO/90 |
|--------|---|----------------------|

| SUMÁRIO  | Pág. |
|--|------|
| 1 Objetivo.....                                      | 1    |
| 2 Normas complementares.....                         | 1    |
| 3 Definições.....                                    | 2    |
| 4 Aparelhagem.....                                   | 2    |
| 5 Execução do ensaio.....                            | 5    |
| 6 Resultados.....                                    | 15   |
| Anexo A - Preparação da resina adsorvente XAD-2..... | 21   |
| Anexo B - Desempenho do método.....                  | 23   |
| Anexo D - Referências bibliográficas.....            | 27   |

## 1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de amostragem de efluentes para a determinação da concentração e da taxa de emissão de compostos orgânicos semivoláteis no fluxo gasoso de dutos e chaminés de fontes estacionárias, inclusive incineradores.

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

## 2 NORMAS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar as seguintes Normas CETESB:

- L9.221 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias- Determinação de pontos de amostragem
- L9.222 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação 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
- L9.224 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias- Determinação da umidade dos efluentes
- E16.030 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Calibração dos equipamentos utilizados na amostragem de efluentes

### 3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma é adotada a definição 3.1.

#### 3.1 Composto semivolátil

Composto com ponto de ebulição superior a 1000C.

### 4 APARELHAGEM

#### 4.1 Equipamentos para amostragem (Ver Figura 1)

4.1.1 Conjunto de boquilha 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 sistema de aquecimento que evite a condensação de vapor durante a coleta.

4.1.3 Ciclone com Erlenmeyer.

4.1.4 Porta-filtro de vidro 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 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 último borbulhador, com menor divisão de  $1^{\circ}\text{C}$ . Os dois primeiros borbulhadores devem conter volumes conhecidos de água, o terceiro deve estar vazio e o quarto deve conter sílica-gel.

4.1.7 Banho de gelo picado ou outro sistema de resfriamento.

4.1.8 Sistema de medição e controle composto basicamente de:

- a) vacuômetro;
- b) bomba de vácuo;
- c) válvula agulha para controle de fluxo;
- d) gasômetro seco provido de termômetro na entrada e saída com menor divisão de  $1^{\circ}\text{C}$ ;
- e) dois manômetros diferenciais com fundo de escala de 2452 Pa (250 mm H<sub>2</sub>O);
- f) placa de orifício;
- g) barômetro de mercúrio ou equivalente com menor divisão de 133,3 Pa (2 mm Hg);
- h) cronômetro;
- i) termômetro com menor divisão de  $10^{\circ}\text{C}$  e cujo elemento sensível ou termopar é aquele acoplado à sonda;

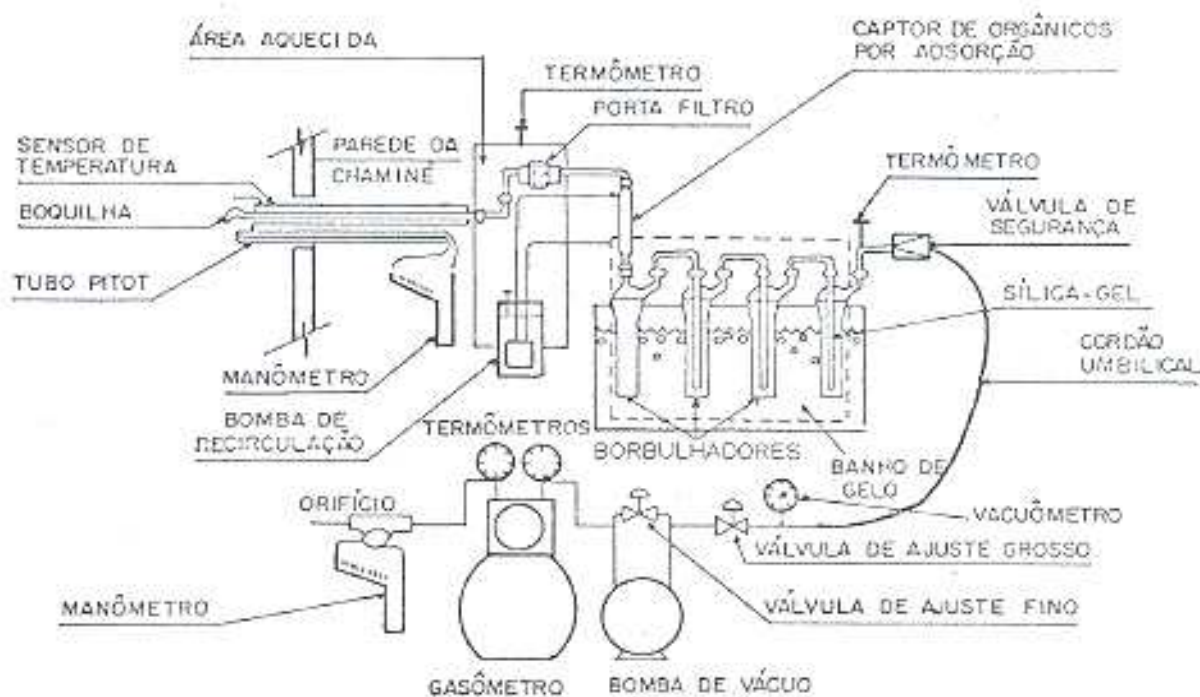


FIGURA 1 - Trem de amostragem para determinação de semivoláteis

4.1.9 Filtros de fibra de vidro, livre de compostos orgânicos, apresentando pelo menos 99,95% de eficiência para retenção de partículas de até  $0,3 \mu\text{m}$ , com pH o mais próximo possível de 7 (sete).

4.1.10 Bomba de recirculação.

4.1.11 Módulo de amostragem de compostos orgânicos constituído basicamente de:

- a) uma seção de condicionamento de gás;
- b) um captor de orgânicos por adsorção.

O sistema de condicionamento de gás deve ser capaz de condicionar o gás, que sai do porta-filtro, a temperatura que não exceda  $20^{\circ}\text{C}$ . O captor de orgânicos deve ser dimensionado para conter aproximadamente 20 g de resina polimérica porosa (XAD-2, da Rohm e Haas, ou equivalente) e deve ser encamisado para manter a temperatura do gás a  $17 \pm 3^{\circ}\text{C}$ , na parte interna. O meio refrigerante mais comum é a água gelada do banho dos borbulhadores, a qual circula no sistema através de uma bomba peristáltica. O captor de orgânicos deve apresentar uma cavidade ou depressão, capaz de acomodar adequadamente um pequeno par termoelétrico destinado a monitorar a temperatura de entrada do gás. O coletor de condensado deve ter tamanho suficiente para receber o condensado após o condicionamento do gás. Os componentes do módulo orgânico

devem ser dispostos de modo que o fluxo de condensado desça verticalmente desde a seção de condicionamento, passando pelo meio adsorvente e entrando no coletor. Normalmente, este se assemelha a um borbulhador vazio, instalado diretamente abaixo do módulo de adsorção; pode ser superdimensionado, mas deve ter um tubo central com o comprimento reduzido (no mínimo, à metade do comprimento dos tubos dos borbulhadores normais) para coletar grande volume de condensado sem que ocorra borbulhamento e extravazão para o trem de borbulhadores. Todas as superfícies do módulo de orgânicos em contacto com o gás devem ser de vidro borossilicato, "teflon" ou outro material inerte. A Figura 2 apresenta um esquema do módulo de orgânicos.

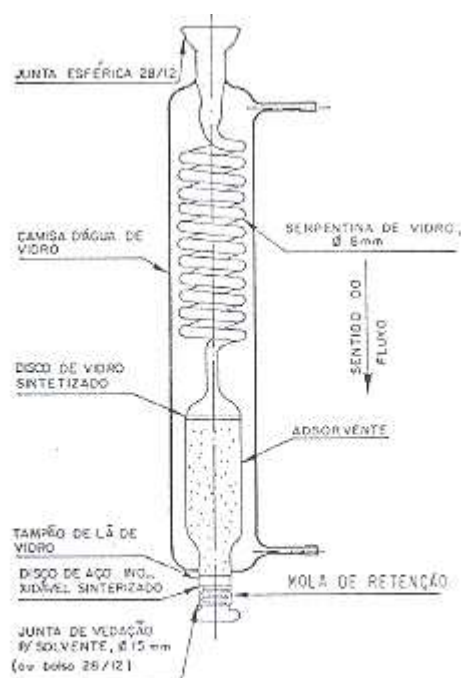


FIGURA 2 - Esquema do módulo de orgânicos

4.1.12 Extensão flexível da sonda, quando necessária, com paredes internas lisas e provida de sistema de aquecimento que evite a condensação de vapor durante a amostragem.

4.1.13 Recipiente adequado para a coleta de gases de combustão.

4.2 Aparelhagem para preparação e análise da amostra

4.2.1 Cilindro graduado de 250 mL.

4.2.2 Balança com precisão de 0,5 g.

4.2.3 Balança analítica com precisão de 0,1 mg.

4.2.4 Funil.

4.2.5 Balões volumétricos de 250, 500 e 1000 mL.

4.2.6 Pipetas.

4.2.7 Buretas de 50 mL.

4.2.8 Erlenmeyer de 125 mL.

4.2.9 Aparelho de Orsat.

### 4.3 Utensílios para recuperação da amostra

4.3.1 Escovas com cerdas de náilon ou material inerte, com cabo um pouco mais comprido que a sonda.

4.3.2 Três pissetas de "teflon" ou de vidro.

4.3.3 Frascos de vidro borossilicato, cor âmbar, com capacidade de 500 e 1000 mL.

4.3.4 Placas de Petri, de vidro vedadas circunferencialmente com fita de "teflon" (largura 25 mm), para estocagem e transporte dos filtros.

4.3.5 Frasco de plástico para armazenar a sílica-gel.

## 5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

### 5.1 Princípio do método

O fluxo gasoso é coletado isocineticamente ponto a ponto. Simultaneamente é determinado o volume do gás amostrado. Através de análises químicas da amostra determina-se a massa do composto orgânico-semivolátil.

### 5.2 Interferências

5.2.1 Os óxidos de nitrogênio (NO) são possíveis interferentes na determinação de certos compostos solúveis em água, tais como dioxano, os fênois e o uretano. A reação desses compostos com NO<sub>x</sub> em presença de umidade pode reduzir suas concentrações.

5.2.2 Outras possibilidades que poderiam resultar em erro (negativo ou positivo) são:

- a) estabilidade dos compostos em cloreto de metileno (diclorometano);

- b) formação de sais orgânicos solúveis em água na resina, em presença de umidade;
- c) eficiência de extração dos compostos solúveis em água presentes nas soluções e águas de lavagem dos borbulhadores.

### 5.3 Reagentes

5.3.1 Resina adsorvente. Recomenda-se o emprego de uma resina XAD-2 ou equivalente. A resina deve ser limpa antes de seu emprego na coleta de amostras (Ver Anexo A). Para assegurar bons resultados a resina utilizada não deverá apresentar, antes do uso, um branco superior a 4 mg de orgânicos totais cromatografáveis por kg de resina. Uma vez limpa, a resina deve ser guardada em um vidro de boca larga, cor de âmbar, fechado hermeticamente por tampa de vidro ou "teflon". A resina deve ser utilizada dentro de 4 semanas, após sua preparação.

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

5.3.3 Água destilada e desmineralizada.

5.3.4 Álcool metílico para resíduo de pesticida.

5.3.5 Cloreto de metileno para resíduo de pesticida.

### 5.4 Materiais

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

5.4.2 Graxa de silicone.

5.4.3 Lã de vidro, lavada com cloreto de metileno em um extrator durante 12 h e secada ao ar antes do uso.

### 5.5 Procedimento

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

#### 5.5.1 Preparação preliminar

5.5.1.1 Colocar aproximadamente 200-300 g de sílica-gel num dos borbulhadores.

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

5.5.1.2 Certificar-se visualmente de que os filtros não apresentam

qualquer irregularidade. Secá-los em estufa por duas horas a  $120 \pm 10^\circ\text{C}$ . deixá-los esfriar até a temperatura ambiente.

5.5.1.3 Encher o captor de orgânicos com aproximadamente 20 g de resina adsorvente limpa. Durante o enchimento, certificar-se de que o volume interno do captor seja preenchido uniformemente para eliminar formação de canais. Muitas resinas adsorventes quando limpas apresentam uma carga estática que causa aderência a parede do captor. Isto pode ser reduzido pelo enchimento do captor em presença de algum dispositivo antiestático tal como os modelos 204 e 210, fabricados pela Companhia 3M, ou equivalente.

## 5.5.2 Determinação preliminar

5.5.2.1 Selecionar o local da amostragem e o número de pontos na seção transversal de acordo com a L9.221.

5.5.2.2 Determinar a velocidade média dos gases de acordo com a L9.222.

5.5.2.3 Determinar a umidade dos gases de acordo com a L9.224.

5.5.2.4 Determinar o tempo de coleta em cada ponto de acordo com a fonte a ser amostrada, não devendo esse ser menor que 2,5 min. O volume de amostra a ser coletado deve ser determinado através da fórmula seguinte, não devendo ser inferior a 2,7 Nm<sup>3</sup> base seca:

$$V_{\text{ma}} = \frac{L_{\text{cos}} \times 10}{C_{\text{ecos}}}$$

Onde:

$$C_{\text{ecos}} = \frac{T_{\text{ecos}}}{Q_{\text{enbs}}}$$

e:

$$T_{\text{ecos}} = \frac{T_r \times P_{\text{cos}} \times 10^6}{100} \times \frac{100 - \text{ERD}}{100}$$

5.5.2.5 Colocar 100 mL de água destilada em cada um dos dois primeiros borbulhadores, deixando o terceiro vazio e o quarto com a sílica-gel.

Nota: Sílica-gel previamente utilizada deve ser secada durante duas horas a  $175^\circ\text{C}$  para poder ser reutilizada.

5.5.2.6 Pesear cada um dos borbulhadores com precisão de 0,5 g e anotar

suas massas num formulário como o da Figura 3.

5.5.2.7 Colocar o filtro no porta-filtro.

5.5.2.8 Selecionar a boquilha da sonda para uma faixa de, pressão de velocidade de modo que não ocorra troca durante a amostragem (Ver Anexo C).

5.5.2.9 Montar o trem como mostra a Figura 1. Durante a amostragem não empregar graxa de silicone nas juntas de vidro esmerilhadas, localizadas a montante do módulo de compostos orgânicos. Uma camada muito leve de graxa de silicone pode ser usada e todas as juntas de vidro esmerilhadas, localizadas a jusante do módulo, porém deve limitar-se à parte externa das juntas, a fim de reduzir a contaminação por graxa de silicone.

Nota: Um ciclone de vidro pode ser usado entre a sonda e o porta-filtro quando se espera que o total de material particulado exceda 100mg ou quando há gotículas de água dentro da chaminé.

5.5.2.10 Manter o condensador do módulo de compostos orgânicos a temperatura de  $17 \pm 3^\circ\text{C}$ .

5.5.1.11 Manter os borbulhadores no banho de gelo.

5.5.2.12 Recomenda-se efetuar um teste de vazamento, antes de iniciar a coleta, como segue:

Ligar o sistema de aquecimento da sonda e porta-filtro e aguardar até que 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 grosso e vagarosamente fechar a válvula de ajuste fino até que atinja uma depressão de 50663 Pa (380 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. No teste inicial, a taxa de vazamento não deve exceder 0,60 L/min. Caso isso ocorra, eliminar o vazamento.

Nota: Para evitar a contaminação da resina, colocar entre o porta-filtro e o módulo de amostragem de compostos orgânicos um borbulhador para prova de vazamento com carvão ativado, conforme Figura 4.

## 5.6 Coleta de amostra

5.6.1 Limpar os furos da chaminé ou duto, que dão acesso à sonda, antes de começar a amostragem, para minimizar a chance de coletar material depositado.



| FIRMA _____     |             | DATA _____         |                | COLETA AMOSTRAGEM _____ |                |
|-----------------|-------------|--------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| COMPONENTES     | % ADJULADOR | T <sub>0</sub> (h) | M <sub>0</sub> | M <sub>1</sub> (h)      | M <sub>2</sub> |
| CO <sub>2</sub> |             |                    | 0,44           |                         |                |
| O <sub>2</sub>  |             |                    | 0,32           |                         |                |
| CO              |             |                    | 0,28           |                         |                |
| H <sub>2</sub>  | 100         |                    | 0,28           |                         |                |
| TOTAL           |             | 100%               | 0,32           |                         |                |

| BORBUHADOR | MESA DE BORBUHADOR (L) |         | CAIXA DE ADJULADOR (L) |
|------------|------------------------|---------|------------------------|
|            | FINAL                  | INICIAL | DIFERENÇA              |
| 1          |                        |         |                        |
| 2          |                        |         |                        |
| 3          |                        |         |                        |
| 4          |                        |         |                        |
| TOTAL      |                        |         |                        |

FIGURA 3 - Modelo de formulário para produtos de combustão e água coletada

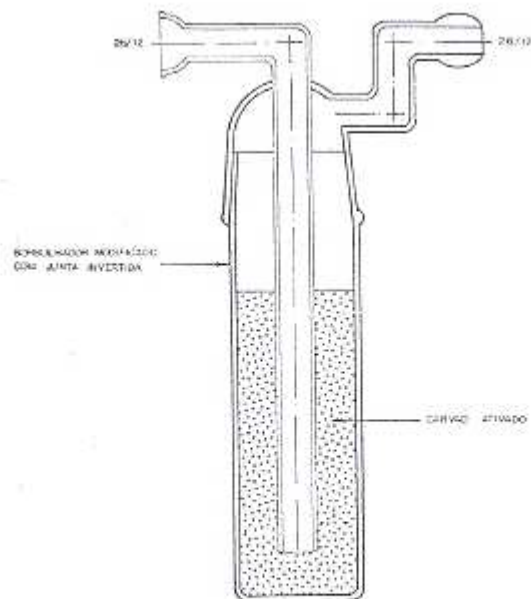


FIGURA 4 - Esquema de borbudador para prova de vazamento

5.6.2 Nivelar e zerar o manômetro no início da amostragem e verificar periodicamente durante a amostragem.

5.6.3 Adicionar o gelo à caixa fria, antes e durante a amostragem, de maneira a garantir que a temperatura dos gases na saída do sistema de condensação esteja abaixo de 20°C.

5.6.4 Ligar a bomba de circulação do líquido de refrigeração do módulo de adsorção e da serpentina do condensador e iniciar o monitoramento da temperatura de entrada do gás no módulo de adsorção. Antes de prosseguir e antes de iniciar uma amostragem, verificar se a temperatura de entrada do gás no módulo de adsorção é adequada. É extremamente importante que a temperatura da resina XAD-2 não passe de 50° C para que não ocorra decomposição térmica. Durante o ensaio a temperatura da resina não deve exceder 20°C, para que haja captura eficiente dos semivoláteis.

5.6.5 Ligar o sistema de aquecimento da sonda e porta-filtro.

5.6.6 Durante a amostragem a temperatura do porta-filtro e sonda devem permanecer a  $120 \pm 10^\circ \text{C}$ .

5.6.7 Antes de começar a amostragem, remover a tampa da boquilha e colocar a sonda no interior da chaminé ou duto no primeiro ponto (na posição correta), tendo cuidado de verificar se a válvula do ajuste grosso está completamente fechada e a do ajuste fino completamente aberta.

5.6.8 Vedar o furo de acesso durante a coleta para evitar interferência do ar ambiente no efluente gasoso.

5.6.9 Anotar a leitura inicial do gasômetro.

5.6.10 Ligar a bomba e abrir parcialmente a válvula de ajuste grosso; 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 6.1.9 a) estiver entre 90 e 110%.

5.6.11 Coletar uma amostra do gás para determinação da sua massa molecular conforme L9.223.

5.6.12 Cuidar para que não ocorram impactos acidentais, tanto com a boquilha como com o porta-filtro, para minimizar a possibilidade de perda do material coletado.

5.6.13 Certificar-se de que a depressão no vacuômetro não exceda 50663 Pa (380 mm Hg). Se isto ocorrer, repetir o teste de vazamento (como indicado em 5.5.2.12). Caso a depressão seja proveniente do filtro, é recomendável que seja trocado o conjunto porta-filtro e filtro, ao invés de trocar somente o filtro. Antes da troca deste componente, ou de qualquer outro, efetuar teste de vazamento conforme 5.5.2.12. Se o vazamento exceder 0,60 L/min, rejeitar a amostragem.

5.6.14 Ao término do tempo de amostragem, fechar a válvula de ajuste grosso e desligar a bomba.

5.6.15 Fazer teste de vazamento, conforme 5.5.2.12, na depressão máxima registrada durante a amostragem. Se o vazamento exceder 0,60 L/min, rejeitar a amostragem.

5.6.16 Anotar os dados num formulário como o da Figura 5.

FIRMA \_\_\_\_\_ DATA \_\_\_\_\_ PROCESSO \_\_\_\_\_  
 TEMPO \_\_\_\_\_ LOCAL \_\_\_\_\_ F. ATM. \_\_\_\_\_  
 INÍCIO \_\_\_\_\_ TÉRMINO \_\_\_\_\_ F. AMBIENTE \_\_\_\_\_  
 COLETA/AMOSTRAGEM

| PUNTO | TEMPO | DISTAN-<br>CIA | VOLUME<br>DO GAS | AP | EN | VÁCUO | TEMPERATURAS         |                    |                            |                      | LITROS<br>DE<br>LÍQUIDO |  |
|-------|-------|----------------|------------------|----|----|-------|----------------------|--------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------|--|
|       |       |                |                  |    |    |       | GASOMETRO<br>ENTRADA | GASOMETRO<br>SAÍDA | ÚLTIMO<br>BORNE-<br>LHEIRO | DO<br>ABRIL<br>PUNTO |                         |  |
| 01    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 02    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 03    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 04    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 05    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 06    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 07    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 08    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 09    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 10    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 11    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 12    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 01    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 02    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 03    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 04    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 05    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 06    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 07    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 08    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 09    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 10    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 11    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |
| 12    |       |                |                  |    |    |       |                      |                    |                            |                      |                         |  |

N. TOTAL \_\_\_\_\_  
 V. VAP. \_\_\_\_\_  
 EN \_\_\_\_\_  
 CORRIGIDA \_\_\_\_\_  
 FLUXO \_\_\_\_\_

EQUIPE  
 1. \_\_\_\_\_  
 2. \_\_\_\_\_  
 3. \_\_\_\_\_

PRESSÃO ESTÁTICA  
 \_\_\_\_\_

FIGURA 5 - Modelo de formulário

5.6.17 Após a amostragem e durante o transporte do conjunto porta-filtro e filtro, este deverá ter suas extremidades vedadas para evitar perdas.

Drenar para o sistema de condensação todo condensado eventualmente presente na sonda ou extensão flexível, caso utilizado. Vedar as extremidades do sistema de condensação.

#### 5.7 Recuperação e manuseio da amostra

Nota: Remover a aparelhagem utilizada na coleta para uma área apropriada.

5.7.1 Proceder à limpeza externa do conjunto constituído de boquilha, porta-filtro e sonda.

5.7.2 Pesar os quatro borbulhadores com precisão de 0,5 g e anotar suas massas num formulário como o da Figura 3.

5.7.3 Antes de deslocar o trem de amostragem para uma área apropriada, tampar a saída do porta-filtro e a entrada do módulo de orgânicos. Separar a seção do captor de orgânicos, do coletor de condensado e da seção de condicionamento de gás. Tampar todas as aberturas do módulo de orgânicos. Desconectar o coletor de condensado da entrada do trem de borbulhadores e tampar as duas aberturas. Para fechar todas as aberturas deve-se utilizar rolhas de vidro esmerilhado, de "teflon" ou de outros materiais inertes.

5.7.4 Reservar para as provas em branco uma porção de cada de lavagem (metanol/cloreto de metileno, água destilada) na limpeza. Transferir 200 mL de cada solução utilizada na para recipientes de vidro rotulados.

5.7.5 Remover cuidadosamente o filtro com uma pinça e colocá-lo em uma placa de Petri identificada (recipiente 1). Caso seja necessário dobrar o filtro, a face coletora deverá ficar voltada para a parte interna. Transferir cuidadosamente para a placa de Petri qualquer material particulado que estiver aderido na parede interna do porta-filtro.

5.7.6 Tomando cuidado para que a poeira existente no lado de fora da sonda ou em outras superfícies externas não penetre na amostra, recuperar quantitativamente o material particulado ou qualquer condensado existente na boquilha, conexão da sonda, conexões dos borbulhadores, tubo interno da sonda, metade dianteira do porta-filtro, ciclone e frasco Erlenmeyer caso tenham sido usados, lavando esses componentes primeiro com uma mistura de metanol e cloreto de metileno (1:1 v/v), dentro de um recipiente de vidro (recipiente 2). Pode-se utilizar também água destilada.

5.7.7 Enxaguar com água destilada todos os componentes mencionados na seção precedente, recolhendo essa água de enxaguamento em um recipiente de vidro (recipiente 3). Despejar nesse recipiente os líquidos contidos no segundo e terceiro borbulhadores, coletando as águas de lavagem e de enxaguamento no mesmo recipiente 3.

5.7.8 Fechar hermeticamente as extremidades do captor de orgânicos com tampões de material inerte. Rotular o captor (recipiente 4) e cobri-lo com folha de alumínio.

5.7.9 Fechar hermeticamente as extremidades do primeiro borbulhador (condensado) com tampões de material inerte.

5.7.10 Antes do transporte, examinar novamente todos os recipientes para verificar se as tampas estão bem firmes. Transportar todas as amostras líquidas com refrigeração e os filtros sem refrigeração.

## 5.8 Preparação da amostra

Se houver condensado no captor de orgânicos, determinar sua massa e somá-la à massa obtida em 5.7.2.

### 5.8.1 Preparação do condensado

O condensado é o líquido coletado no primeiro borbulhador, em seguida ao módulo de XAD-2. Transferi-lo para um funil de separação. O pH deve ser ajustado para 2 com ácido sulfúrico 6 N, se necessário. O recipiente do condensado e a proveta devem ser lavados sucessivamente com três alíquotas de 10 mL do solvente de extração, as quais devem ser adicionadas ao funil de separação. A razão de solvente para a amostra deve ser mantida em 1:3. Extrair a amostra por agitação vigorosa durante 5 min. Depois da separação completa das fases, transferir o solvente para o concentrador Kuderna-Danish (K-D), filtrando-o através de um leito de sulfato de sódio anidro, previamente limpo. Repetir a etapa de extração duas vezes mais. Ajustar o pH para 11 com hidróxido de sódio 6 N e tornar a extrair, combinando os extratos ácido e básico. Lavar o sulfato de sódio com o solvente de extração e juntar o extrato no K-D. Concentrar até 10 mL, reduzindo o volume a pouco menos de 10 mL e completando-o com solvente novo. Se necessário, concentrar até 1 mL, utilizando fluxo de nitrogênio.

### 5.8.2 Preparação do material retido na resina (recipiente .4) e no filtro (recipiente 1)

Transferir a resina, lã de vidro e o filtro de particulado para o cartucho de

extração. Colocar o cartucho dentro de um béquer limpo que serve para coletar o solvente de lavagem. Enxaguar completamente o módulo de orgânicos com solvente para dentro do béquer que contém o cartucho. Cobrir a resina XAD-2 no cartucho com um tampão de lã de vidro previamente limpo, suficiente para evitar que a resina flutue. O cartucho deve ser colocado no extrator e o solvente de lavagem contido no béquer deve ser adicionado ao balão contendo o solvente utilizado no extrator. Regular a fonte de calor para que o extrator opere com uma frequência de 5 a 6 vezes por hora. Extrair a resina durante 16 horas. Transferir o solvente e três lavagens de 10 mL do reservatório para um K-D e concentrar conforme descrito em 5.8.1.

#### 5.8.3 Preparação das águas de lavagem (recipiente 2)

Todas as águas de lavagem da parte dianteira do filtro, ciclone, Erlenmeyer, sonda e boquilha, pelo emprego de solvente de extração e metanol, devem retornar ao laboratório como amostra isolada. Transferir o solvente de lavagem para um funil de separação e adicionar uma quantidade de água livre de orgânicos o suficiente, de modo que o cloreto de metileno se torne imiscível e seu volume não aumente mais com a adição de água. Fazer extração e concentração, conforme descrito em 5.8.1.

#### 5.8.4 Preparação do material retido nos borbulhadores (recipiente 3)

Proceder conforme 5.8.3.

#### 5.9 Análise da amostra

O principal instrumento analítico para a análise é o cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massa (CG/EM) utilizando-se colunas capilares, de sílica fundida. Por causa da natureza da instrumentação CG/EM e do custo relacionado com a análise da amostra, nem sempre é possível a utilização deste equipamento. Alternativamente pode-se analisar a amostra, utilizando-se como instrumento analítico o cromatógrafo gasoso ou líquido com detectores específicos. Em caso de dúvida na interpretação dos cromatogramas, fazer análise confirmatória, utilizando-se o CG/EM.

#### 5.10 Análise dos produtos de combustão

Determinar a massa molecular seca (MMS) do gás conforme L9.223 e anotar os dados num formulário como o da Figura 3.

#### 5.11 Representatividade da amostra

Deve-se efetuar pelo menos três determinações para cada composto orgânico semivolátil a ser determinado. A amostra será considerada representativa

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

## 6 RESULTADOS

### 6.1 Cálculos

Usando a nomenclatura de 6.2, proceder aos cálculos indicados em 6.1.1 a 6.1.15

#### 6.1.1 Pressão absoluta do gás na chaminé ou duto:

$$P = P_{atm} + P_e$$

#### 6.1.2 Pressão absoluta no gasômetro

$$P_g = P_{atm} + \Delta H$$

#### 6.1.3 Volume de água nas condições da chaminé ou duto:

$$V_{ag} = \frac{0,4619 T M_{ag}}{P}$$

#### 6.1.4 Volume de gás medido nas condições da chaminé ou duto:

$$V = \frac{Y V_g T P_g}{P T_g}$$

sendo:

$$V_g = V_{gf} - V_{gi}$$

#### 6.1.5 Umidade:

$$B_{ag} = \frac{V_{ag}}{V_{ag} + V}$$

#### 6.1.6 Volume de água nas condições da chaminé ou duto:

$$V_{ag} = \frac{B_{ag} V}{1 - B_{ag}}$$

#### 6.1.7 Massa molecular base úmida:

$$M_{mu} = M_{Ms} (1 - B_{ag}) + 18 B_{ag}$$

#### 6.1.8 Velocidade média do gás na chaminé ou duto:

$$v = 128,96 C_p \sqrt{\frac{T}{P_{M_{mu}}}} (\sqrt{\Delta P})$$

#### 6.1.9 Isocinética

$$a) I = \frac{0,01293 Y V'g P_g}{C_p \theta' A_b T'g (1 - B'ag) (\sqrt{\Delta P})' \sqrt{\frac{T}{P_{M_{mu}}}}}$$

$$b) I' = \frac{1,677 (V + V_{ag})}{V \theta Ab}$$

6.1.10 Vazão nas condições da chaminé ou duto:

$$Q = 3600 vA$$

6.1.11 Vazão na condição normal (0°C e 101 325 Pa), base seca:

$$Q_{nbs} = \frac{0,00269 Q P (1-B_{ag})}{T}$$

6.1.12 Volume do gás medido na condição normal (0°C e 101 325 Pa), base seca:

$$V_{gn} = 0,00269 V_g P_g Y/T_g$$

6.1.13 Massa total de cós:

$$M_{COS} = M_{XAD-2} + \text{Filtro} + M_C + M_L + M_B$$

6.1.14 Concentração

$$C_{COS} = \frac{M_{COS}}{V_{gn}}$$

6.1.15 Taxa de emissão de PCOP:

$$T_{COS} = 10^{-6} \cdot C_{COS} \cdot Q_{nbs}$$

## 6.2 Nomenclatura

Segue abaixo a nomenclatura, com respectivas unidade, utilizada nos cálculos em 6.1.

| <b>Símbolo</b>    | <b>Unidade</b>     | <b>Significado</b>   |
|-------------------|--------------------|--|
| Ab                | m <sup>2</sup>     | área da boquilha   |
| A                 | m <sup>2</sup>     | área da chaminé  |
| Bag               | adimensional       | Unidade dos gases, expressa em termos de proporção, em volume do vapor dos gases da chaminé ou duto  |
| B'ag              | adimensional       | Unidade dos gases avaliada previamente para o ponto de coleta e intervalo de tempo $\theta$ , expressa em termos de proporção, em volume, do vapor de água nos gases da chaminé ou duto. |
| Cp                | adimensional       | Coefficiente do Pitot  |
| C <sub>COS</sub>  | µg/Nm <sup>3</sup> | Concentração de cos no efluente gasoso, base seca.   |
| C <sub>ecoc</sub> | mg/Nm <sup>3</sup> | Concentração estimada do cos no efluente gasoso, base seca.  |
| COS               | -                  | Composto orgânico semivolátil  |
| ERD               | %                  | Eficiência de remoção e distribuição do cos devido ao processo de combustão.   |
| I                 | %                  | Isocinética  |
| I'                | %                  | Isocinética no ponto de coleta no intervalo de tem $\theta'$ .   |
| L <sub>COS</sub>  | mg                 | Limite de detecção analítico do cos.   |
| Mag               | g                  | Massa do cos nos borbulhadores   |
| M <sub>B</sub>    | µg                 | Massa do cos nos borbulhadores   |



| <b>Símbolo</b>     | <b>Unidade</b>         | <b>Significado</b>   |
|--------------------|------------------------|--|
| $M_C$              | $\mu\text{g}$          | Massa do cos no condensado   |
| $M_L$              | $\mu\text{g}$          | Massa do cos na lavagem  |
| $M_{\text{COS}}$   | $\mu\text{g}$          | Massa total do cos   |
| $M_{\text{MS}}$    | $\text{g/g mol}$       | Massa molecular base seca  |
| $M_{\text{Mu}}$    | $\text{g/g mol}$       | Massa molecular base úmida   |
| $M_{\text{XAD-2}}$ | $\mu\text{g}$          | Massa de cos na resina e filtro  |
| $P$                | $\text{Pa}$            | Pressão absoluta do gás na chaminé ou duto   |
| $P_{\text{atm}}$   | $\text{Pa}$            | Pressão atmosférica  |
| $P_{\text{COS}}$   | $\%$                   | Teor de cós no resíduo alimentado.   |
| $P_e$              | $\text{Pa}$            | Pressão estática da chaminé ou duto  |
| $P_g$              | $\text{Pa}$            | Pressão absoluta do gasômetro  |
| $Q$                | $\text{m}^3/\text{h}$  | Vazão do efluente nas condições da chaminé ou duto   |
| $Q_{\text{nbs}}$   | $\text{Nm}^3/\text{h}$ | Vazão do efluente nas condições normais, base seca.  |
| $Q_{\text{enbs}}$  | $\text{Nm}^3/\text{h}$ | Vazão estimada do efluente gasoso nas condições normais, base seca.  |
| $T$                | $\text{K}$             | Temperatura absoluta média do gás na chaminé ou duto   |
| $T'$               | $\text{K}$             | Temperatura absoluta do gás no ponto de coleta   |
| $T_{\text{ecos}}$  | $\text{mg/h}$          | Taxa estimada de cos emitida pela fonte  |
| $T_{\text{COS}}$   | $\text{g/h}$           | Taxa de emissão de cos.  |
| $T_g$              | $\text{K}$             | Média das temperaturas médias do gás na entrada e na saída do gasômetro  |
| $T'g$              | $\text{K}$             | Média das temperaturas do gás na entrada e na saída do gasômetro no ponto de coleta  |
| $T_r$              | $\text{Kg/h}$          | Taxa de alimentação do resíduo   |
| $V$                | $\text{m/s}$           | Velocidade média do gás na chaminé ou duto   |
| $V$                | $\text{m}^3$           | Volume do gás medido no gasômetro nas condições da chaminé ou duto.  |
| $V_{\text{ag}}$    | $\text{m}^3$           | Volume de água nas condições da chaminé ou duto.   |
| $V_g$              | $\text{m}^3$           | Volume do gás seco medido no gasômetro nas condições de ensaio   |
| $V'g$              | $\text{m}^3$           | Volume do gás seco coletado no ponto de coleta, no intervalo de tempo $\theta'$ , medido no gasômetro nas condições de ensaio. |
| $V_{\text{gf}}$    | $\text{m}^3$           | Leitura final no gasômetro   |
| $V_{\text{gi}}$    | $\text{m}^3$           | Leitura inicial no gasômetro   |
| $V_{\text{gn}}$    | $\text{Nm}^3$          | Volume de gás medido nas condições normais, base seca  |

---

| <b>Símbolo</b>       | <b>Unidade</b> | <b>Significado</b>                             |
|----------------------|----------------|--|
| $V_{ma}$             |                | Volume mínimo de amostra, em $Nm^3$            |
| Y                    | adimensional   | Fator de calibração do medidor                 |
| $\Delta H$           | Pa             | Média aritmética das pressões do orifício      |
| $\Delta P$           | Pa             | Pressão da velocidade da chaminé ou duto       |
| $\theta$             | min            | Tempo total de coleta                          |
| $\theta'$            | min            | Tempo de coleta no ponto de coleta             |
| $(\sqrt{\Delta P})$  | $(Pa)^{0,5}$   | Média das raízes quadradas de $\Delta P$       |
| $(\sqrt{\Delta P})'$ | $(Pa)^{0,5}$   | Raiz quadrada de $\Delta P$ no ponto de coleta |

/ANEXO A

/ANEXO A

## ANEXO A - PREPARAÇÃO DA RESINA ADSORVENTE XAD-2

### INTRODUÇÃO

A resina XAD-2 é fornecida pelo fabricante com impregnação de solução de bicarbonato de sódio que inibe o crescimento microbiológico durante a estocagem. Tanto a solução quanto os monômeros e polímeros estáveis devem ser removidos antes do uso.

### A-1 MATERIAIS

#### A-1.1 Equipamentos e vidraria

A-1.1.1 Extrator do tipo Soxhlet de tamanho compatível com as necessidades do programa de amostragem.

#### A-1.1.2 Manta de aquecimento

A-1.1.3 Frasco de fundo redondo de 3 bocas, esmerilhadas, de tamanho adequado.

Nota: Para 500 g de resina utilizar um balão de 3 bocas de 3 L.

A-1.1.4 Cartucho para Soxhlet de vidro com base de frita de porosidade grossa.

A-1.1.5 Lã de vidro.

A-1.1.6 Tela de aço inoxidável circular de tamanho adequado ao cartucho utilizado.

A-1.1.7 Coluna de vidro com placa sinterizada de porosidade e volume suficiente para colocar a resina.

#### A-1.2 Reagentes

A-1.2.1 Água destilada e desionizada.

A-1.2.2 Álcool metílico para resíduo de pesticidas.

A-1.2.3 Diclorometano para resíduo de pesticidas.

A-1.2.4 Nitrogênio ultrapuro (UP);

### A-2 PROCEDIMENTO

A-2.1 Colocar a resina, em um béquer e lavar com água destilada e desionizada. Descartar a água de lavagem. Adicionar água novamente até completar o volume do béquer e deixar por uma noite. Descartar a água.

A-2.2 Transferir a resina para o cartucho do Soxhlet, colocar lã de vidro

no topo de uma tela de aço inoxidável para evitar que a resina flutue quando se adicionar diclorometano.

A-2.3 Colocar o cartucho no Soxhlet.

Nota: Para facilitar a drenagem do solvente, tomar cuidado para que a frita do cartucho fique 10-15 mm acima do ponto de solda do solvente.

A-2.4 Colocar o solvente de extração no balão até aproximadamente 2/3 de sua capacidade e adicionar pérolas de ebulição.

A-2.5 Ligar a manta e extrair com água por 8 horas. A velocidade deve ser tal que o ciclo de extração seja de 5-6 vezes por hora.

A-2.6 Trocar o solvente para álcool metílico e extrair por 22 horas.

A-2.7 Trocar o solvente por diclorometano e extrair por 22 horas.

A-2.8 Trocar o solvente por diclorometano novo e extrair por 22 horas.

A-2.9 Transferir a resina por uma coluna de placa sinterizada e retirar com vácuo o diclorometano remanescente através de um tubo de látex conectado na solda da coluna e na linha de vácuo.

A-2.10 Acabar de secar a resina com nitrogênio ultrapuro. Passar o nitrogênio através de uma coluna de carvão ativo de aproximadamente 150 mL de volume e conectar na solda da coluna. O fluxo de nitrogênio deve ser tal que ocorra uma agitação leve.

### A-3 CONTROLE DE QUALIDADE

Cada lote de resina tratada deve ser testada antes do uso. O lote de resina deve ser tratado novamente, caso:

- a) os valores obtidos de orgânicos extraídos residuais sejam maiores que 4 mg/kg de resina, pela análise de orgânicos cromatografáveis totais (TCO).
- b) o resíduo gravimétrico seja maior que 0,5 mg/20 g de resina XAD-2 extraída;
- c) o valor de diclorometano residual for maior que 1 000 µg/g;

/ANEXO B

-- ----

## ANEXO B - DESEMPENHO DO MÉTODO

### B-1 Avaliação do desempenho do método

A avaliação de procedimento analítico para uma serie selecionada de compostos deve compreender a preparação de amostras e cada determinação analítica correspondente. Os procedimentos analíticos devem ser avaliados através de adições de níveis adequados de compostos padrões.

### B-2 Limite de detecção do método

Os limites de detecção do método (inferior e superior) devem ser determinados composto por composto porque diferentes compostos apresentar eficiência diferente de coleta, retenção e extração bem como diferente limite mínimo de detecção instrumental. O limite de detecção do método deve ser relativo a determinado volume da amostra. Os limites superiores para o método devem ser determinados com relação aos volumes de retenção do composto.

### B-3 Precisão e desvios do método

A precisão e os desvios globais do método devem ser determinados posto por composto em um certo nível de concentração dado. O valor de precisão do método pode compreender uma variabilidade combinada de  $\sim i$  da amostragem, preparação da amostra e análise instrumental. Os desvios do método podem depender da eficiência dos compostos do trem de coleta, na retenção e na extração.

/ANEXO C

/ANEXO C



## ANEXO C - SELEÇÃO DE BOQUILHA

C-1 A fim de manter a condição isocinética durante a amostragem troca de boquilha é de fundamental importância a boa escolha do metro.

C-2 Existem vários caminhos a seguir para a seleção do diâmetro adequado de boquilha para cada conjunto de condições de uma amostragem.

C-3 O procedimento baseado no cálculo direto do diâmetro da boquilha, baseada nas condições fluidodinâmicas no conjunto chaminé-trem de amostragem, é mais genérico e por isso é aqui recomendado.

C-4 O diâmetro da boquilha, por este procedimento, é calculado seguinte fórmula:

$$D_b = \sqrt{\frac{164,867 Q_m P_g}{T_m C_p (1 - B_{ag})}} \sqrt{\frac{T M M_u}{P \Delta P}}$$

Onde:

$D_b$  = diâmetro da boquilha, em mm

$Q_m$  = vazão do fluxo gasoso no medidor, em m<sup>3</sup>/min

$T_m$  = temperatura no medidor, em K

$\Delta P$  = média das pressões de velocidade, em Pa

$P_g, C_p, B_{ag}, M M_u$  e  $P$  têm o significado e unidades indicados em 6.2

A-5 Escolhe-se a boquilha cujo diâmetro mais se aproxime do calculado acima.

/ANEXO D

ANEXO D - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- D-1 Addendum to specifications for incinerator testing at federal facilities,  
PHS, NCAPC, 06/dezembro/1967.
- D-2 BURSEY, J.; HOMOLYA, J.; McALLISTER, R. and McGANGLEY, J. Labopatory and  
field evaluation of the semi-VOST method, Vols 1 e 2, EPA/600/4-  
851/075A, 075B, (1985).
- D-3 SCHLICKENRIEDER, L.M.; ADAMS, J .W. and THRUM, K.E. -Modified method  
5 train and souree assessment sampling system: Operator's Manual,  
EPA/600/8-85/003, (1985).
- D-4 SHIGEHARA, R.T. -Adjustments in the EPA nomography for different Pitot  
coefficients and dry mollecular weights, Stack Sampling News, 2:4-11  
(outubro/1974).
- D-5 VOLLARD, R.F. A survey of commercially available instrumentation for the  
measurement of low-range gas velocities. Research Triangle Park, NC,  
U.S. Environmental protection Agency Emissions Measurement Branch,  
(novembro/1976) (trabalho não publicado).