

CETESB	DUTOS E CHAMINÉS DE FONTES ESTACIONÁRIAS DETERMINAÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO Método de ensaio	L9.233 DEZ/90
--------	---	----------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Sensibilidade do método.....	1
3 Princípio do método.....	1
4 Interferentes.....	1
5 Precisão e qualidade.....	2
6 Aparelhagem.....	2
7 Execução do ensaio.....	4
8 Cálculos.....	9

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação da concentração de sulfeto de hidrogênio (H₂S) contido em efluentes gasosos de refinarias de petróleo ou de fontes que emitem esse poluente.

2 SENSIBILIDADE DO MÉTODO

2.1 O limite de detecção é aproximadamente 9 mg/Nm³ (6 ppm) e o máximo 800 mg/Nm³ (520 ppm).

3 PRINCÍPIO DO MÉTODO

3.1 O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é coletado de uma fonte através de uma série de borbulhadores e absorvido em uma solução de sulfato de cádmio (CdSO₄), formando sulfeto de cádmio (CdS), o qual é medido iodometricamente.

4 INTERFERENTES

4.1 O dióxido de enxofre (SO₂) é um interferente que deve ser retirado com peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Alguns compostos que reduzem o iodo e oxidam os íons iodeto também interferem neste procedimento. O SO₂ em concentrações até 2790 mg/Nm³ é eliminado pela solução de peróxido de hidrogênio. Os tióis precipitam com H₂S e, na ausência deste, somente traços de tióis são coletados. Quando o metano e etano tióis estiverem presentes numa concentração total de 320 mg/Nm³ na presença do H₂S, o resultado variará de 2% para menos e uma concentração de 430 mg/Nm³ de H₂S e 14% para mais a uma concentração

de 110 mg/Nm³. O sulfeto óxido de carbono (COS) a uma concentração de 20% não interfere. Certos compostos carbonílicos reagem com o iodo, dificultando o ponto de viragem; entretanto, concentrações de 1% de acetaldeídos e 3% de acetonas não são interferentes. O arraste de peróxido de hidrogênio produz uma interferência negativa equivalente a 100% de uma quantidade equimolar de sulfeto de hidrogênio.

5 PRECISÃO E QUALIDADE

Quando somente o H₂S está presente, o erro do método mostrou ser de -4,8%. Na presença dos interferentes citados no item 4 o erro foi positivo quando há baixa concentração de H₂S e negativo para altas concentrações. Quando o H₂S está num nível de 250 mg/Nm³ o erro foi de 2,7% para mais.

6 APARELHAGEM

6.1 Equipamentos para amostragem (ver Figura 1)

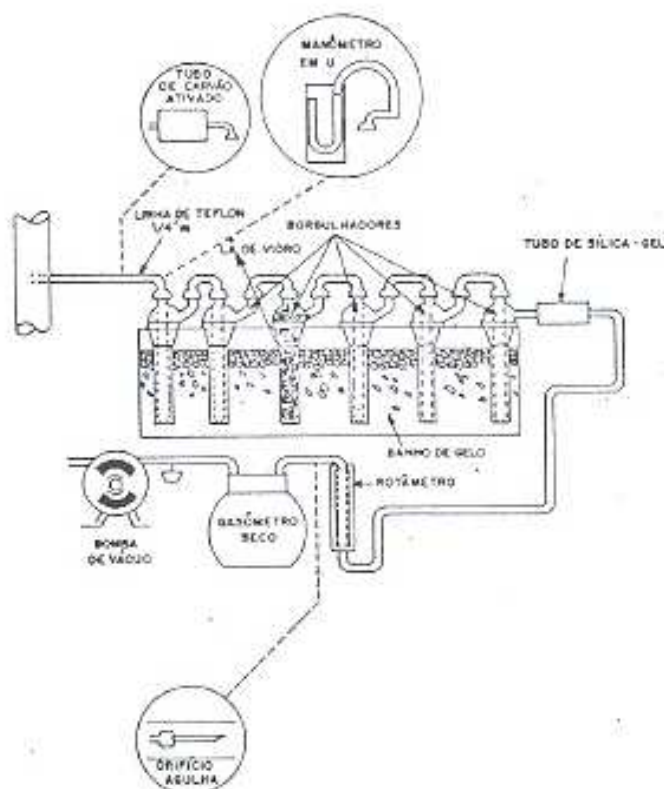


FIGURA 1 - Trem de amostragem para H₂S

6.1.1 A linha de amostragem utiliza tubos de "teflon" de diâmetro de 1/4 de polegada para conectar a sonda de amostragem, os borbulhadores, orifício crítico, gasômetro e bomba. Caso os borbulhadores possuam conexões de vidro com juntas esmerilhadas, a mangueira de "teflon" somente será utilizada nas ligações da sonda ao primeiro borbulhador, do sexto borbulhador ao orifício crítico e gasômetro e deste a bomba de vácuo.

6.1.2 Usar seis borbulhadores (midge-impingers) com capacidade de 30 mL ligados em série. A ponta da haste dos borbulhadores deverá ter um diâmetro de 1 mm \pm 0,05 mm e estar posicionada, em relação ao fundo do borbulhador, a uma distância de 4 a 6 mm.

6.1.3 Utilizar como conexões tubos de "teflon" ou de vidro com juntas esmerilhadas.

6.1.4 Banho de gelo capaz de manter a temperatura dos gases acima de 5°C para não condensar os hidrocarbonetos C₃ ou C₄.

6.1.5 Instalar na linha, após o último borbulhador um tubo transparente (tubo de secagem) contendo sílica-gel, com indicador de granulometria de 6 a 16 mesh. Este dispositivo é usado na linha para proteger a bomba e o gasômetro seco.

Nota: Não usar mais que 30 g de sílica-gel, pois esta absorve gases tais como propano e seu uso em quantidade excessiva poderá acaretar um erro na determinação do volume da amostra.

6.1.6 Gasômetro seco, que deve ser calibrado na vazão de amostragem conforme Norma CETESB E16.030 e deve~ possuir um termômetro com menor divisão de 1°C.

6.1.7 Como orifício crítico pode ser usado um orifício limitante, um rotâmetro ou uma agulha hipodérmica para monitorar a vazão, que deve estar num intervalo de 0,5 até 2,0 L/min.

6.1.8 Cilindro graduado de 25 mL.

6.1.9 Barômetro de mercúrio, aneróide ou outro barômetro capaz de medir a pressão atmosférica com menor divisão de 333Pa (2,5 mmHg).

6.1.10 Bomba de vácuo

6.1.11 Balão volumétrico de 1 000 mL.

6.1.12 Pipeta volumétrica de 15 mL.

6.1.13 Lã de vidro p.a.

6.2 Aparelhagem para preparação da amostra

6.2.1 Frasco de vidro âmbar com tampa para armazenar a amostra contendo o iodo.

6.2.2 Pipeta volumétrica de 25, 50 e 100 ml

6.2.3 Cilindros graduados de 10,25,10 e 250 ml

6.2.4 Frasco de Erlenmeyer de 125 mL.

6.2.5 Balões volumétricos de 500 e 1000 mL.

6.2.6 Buretas de 50 mL.

6.2.7 Frasco de iodo de 500 mL com tampa de vidro.

6.2.8 Tubo de vidro ou plástico com carvão ativado.

7 EXECUÇÃO DO ENSAIO

7.1 Preparação dos Reagentes e padronização das soluções

7.1.1 Solução absorvente de sulfato de cádmio

Dissolver 41 g de sulfato de cádmio (3 Cd S04.8H20) e 15 mL de ácido sulfúrico 0,1 M. em um balão volumétrico de 1000 mL com aproximadamente 750 mL de água destilada e desionizada. Misturar vagarosamente e adicionar 10 gotas de emulsão antiespumante. Completar o volume do balão com água destilada e desionizada. O pH devera ser de $3,0 \pm 0,1$.

7.1.2 Solução de peróxido de hidrogênio 3%

A partir de uma solução de H2O2 a 30% preparar uma solução a 3%, diluindo uma parte desta em nove de partes de água destilada e desionizada. Esta solução deverá ser preparada diariamente.

7.1.3 Solução de ácido clorídrico (HCl) 3M

Adicionar 240 mL de HCl concentrado a 500 mL de água destilada e desionizada em um balão volumétrico de 1000 mL. Completar o com água destilada e desionizada.

7.1.4 Solução de iodo 0,1N

Dissolver 24 g de iodeto de potássio em 30 mL de água destilada e de sionizada, adicionar 12,7 g de iodo ressublimado (12), Agitar a mistura até que o iodo seja totalmente dissolvido. Diluir em um balão volumétrico de 1000 mL com água destilada e desionizada até completar o volume. Recomenda-se deixar a solução em repouso em um frasco âmbar por 12 horas em local escuro. Caso a solução esteja turva, filtrá-la.

7.1.5 Solução padrão de iodo 0,01 N

Pipetar 100 mL da solução de iodo 0,1N em um balão volumétrico de 1000 mL e completar seu volume com água destilada e desionizada. Armazenar em um frasco âmbar. Padronizar (ver item 7.1.10) toda vez que for utilizá-la.

7.1.6 Solução de tiosulfato de sódio padrão 0,1 N

Dissolver com água destilada e desionizada 24,8 g de tiosulfato de sódio penta-hidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ou 15,8 g de tiosulfato de sódio anidro ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) em um balão volumétrico de 1 L. Adicionar 0,01 g de carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) e 0,4 mL de clorofórmio (CHCl_3) para estabilizar. Agitar vigorosamente e completar seu volume. Guardar em um frasco com tampa e padronizá-la conforme item 7.1.11.

7.1.7 Solução de tiosulfato de sódio padrão 0,01 N

Pipetar 50 mL de tiosulfato de sódio 0,1 N em um balão volumétrico de 500 mL e diluir com água destilada e desionizada. Alternativamente, pode ser usada uma solução de óxido de fenil arsênico a 0,01 N preparada conforme item 7.1.8.

7.1.8 Solução de óxido de fenil arsênico padrão 0,01 N

Dissolver 1,8 g de óxido de fenil arsênico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_2$) em 150 mL de hidróxido de sódio 0,3N, após a sedimentação transferir 140 mL desta solução para um balão volumétrico de 1000 mL com aproximadamente 800 mL de água destilada e desionizada. Levar a solução para um pH 6-7 com ácido clorídrico 6 N e diluir para 1 L. Padronizar conforme item 7.1.12.

7.1.9 Solução indicadora de iodo

Adicionar 10 g de amido solúvel em um béquer contendo 100 mL de água destilada e desionizada e 15 g de pastilhas de hidróxido de potássio (KOH). Agitar até dissolver e diluir com 900 mL de água destilada e desionizada. Deixar em repouso por 1 hora, neutralizar a alcalinidade com ácido clorídrico concentrado, usando papel indicador, e então adicionar 2 mL de ácido acético glacial como preservativo.

7.1.10 Padronização da solução de iodo 0,01 N

Pipetar 25 mL de uma solução de iodo em um Erlenmeyer de 125 mL, adicionar 2 mL de HCl 3M e titular rapidamente com uma solução padrão de tiosulfato 0,01 N (ver item 7.1.7) ou com solução de óxido de fenil arsênico até que a solução se torne amarela clara, agitando suavemente. Adicionar 4 gotas de solução indicadora de amido e continuar titulando vagarosamente até o

ponto de viragem. Anotar o volume total de tiosulfato de sódio ou óxido de fenil arsênico (V_r) usado. Repetir a titulação até que as diferenças entre os valores replicados sejam no máximo 0,05 mL, e calcular a normalidade exata da solução de iodo, usando a seguinte equação:

$$N_I = \frac{N_T \cdot V_T}{V_I}$$

7.1.11 Padronização da solução de tiosulfato de sódio 0,1N

Secar dicromato de potássio a aproximadamente 180°C, resfriar em dessecador, pesar 2 g e transferi-lo para um balão volumétrico de 500 mL. Dissolver em água destilada e desionizada e diluir para 500 mL. Em um frasco de iodo de 500 mL, dissolver 3 g de iodeto de potássio em 45 mL de água destilada e desionizada, e adicionar 10 mL de ácido clorídrico 3M. Pipetar 50 mL da solução de dicromato de potássio e colocá-la no frasco de iodo. Agitar levemente e deixar em repouso por 5 minutos no escuro. Lavar as paredes do frasco de iodo com água destilada e desionizada. Titular com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até que a solução se torne amarela clara. Adicionar 4 mL de amido, continuar a titulação vagorosamente até o ponto de viragem. Anotar o volume de tiosulfato de sódio usado (V_T). Repetir a titulação até que as diferenças entre os valores replicados sejam no máximo 0,05 mL. Calcular a normalidade, usando a seguinte equação:

$$N_T = \frac{2,039 \text{ m}}{V_T}$$

Nota: Repetir a padronização semanalmente ou após cada testes, o período que for menor.

7.1.12 Padronização do óxido fenil arsênico 0,01 N

Secar dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) a aproximadamente refriá-lo em dessecador. Pesar 2 g e transferi-lo para um balão volumétrico de 500 mL. Diluir com água destilada e desionizada até a marca. Em um frasco de iodo de 500 mL, dissolver aproximadamente 0,3 g de iodeto de potássio (KI) em 45 mL de água destilada e desionizada, adicionar 10 mL de HCl 3M e pipetar 5 mL de solução de dicromato de potássio no frasco de iodo. Agitar suavemente o conteúdo do frasco e deixar em repouso por 5 minutos no escuro. Lavar as paredes do frasco de iodo com água destilada e desionizada. Titular com óxido fenil arsênico 0,01 N até que a solução se torne amarela clara. Adicionar 4 mL de amido (como indicador) e continuar. titulando vagorosamente até o ponto de viragem. Anotar o volume de óxido fenil

Arsênico (V_T) usado. Repetir a titulação até que as diferenças entre os valores replicados sejam no máximo 0,05 mL. Calcular a normalidade, usando a seguinte equação:

$$N_T = \frac{2,039 \text{ m}}{V_T}$$

Nota: Repetir a padronização semanalmente ou após cada série de testes, o período que for menor.

7.2 Procedimento de amostragem

7.2.1 Montagem do trem

Montar o trem conforme a Figura. Colocar 15 mL de peróxido de hidrogênio a 3% no primeiro e segundo borbulhador, preencher com lã de vidro o terceiro e colocar 15 mL de solução absorvente de sulfato de cádmio em cada um dos outros borbulhadores. Conectá-los e colocá-los num banho de gelo. Após o último borbulhador conectar o tubo de secagem.

7.2.2 Calibração do orifício crítico

Calibrar o orifício crítico usando um bolhómetro como referência padrão.

7.2.3 Teste de vazamento

Após a montagem do trem de amostragem, acoplar um manômetro na entrada do primeiro borbulhador e provocar uma depressão de 33300 Pa (250 mmHg), vedar a entrada, fechar a válvula e desligar a bomba. O vácuo existente deverá permanecer estável por no mínimo 30 segundos. Cuidadosamente eliminar a depressão do sistema, abrindo vagarosamente a entrada do manômetro.

7.2.4 Local de amostragem

A abertura da sonda deverá estar posicionada em sentido contrário do fluxo e o ponto de coleta deve estar a 1/4 ou 3/4 do diâmetro a partir da parede interna do duto ou chaminé.

7.2.5 Amostragem

Amostrar por um tempo mínimo de 10 min a uma vazão de $1 \pm 0,1$ L/min. Ao fim da amostragem, vedar o primeiro e último borbulhador e levar o conjunto ao laboratório. Anotar a temperatura do gasômetro e registrar o volume amostrado. Após a amostragem, realizar teste de vazamento, conforme descrito no item 7.2.3.

7.3 Preparação preliminar da amostra

Desconectar os borbulhadores da sonda e ligar ao primeiro borbulhador um tubo contendo carvão ativado. Ligar a bomba e manter a vazão utilizada na amostragem, purgar o sistema durante 15 minutos. Não se deve expor os borbulhadores à luz solar.

7.4 Análise

7.4.1 Separar os borbulhadores que contêm peróxido de hidrogênio.

7.4.2 Descarregar cuidadosamente o conteúdo do quarto ao sexto borbulhador em um frasco de iodo. Lavar os borbulhadores com água destilada e desionizada, recolhendo as águas de lavagem ao frasco de iodo. Lavar também as conexões do tubo de "teflon" (vidro).

7.4.3 Pipetar no frasco de iodo exatamente 50 mL da solução de iodo 0,01 N e 10 mL de HCl 3M. Agitar.

Nota: Se o antiespumante não foi usado na solução absorvente, após a lavagem normalmente forma-se nos borbulhadores uma fina camada de sulfeto de cádmio (amarelo). Se a quantidade de sulfeto de cádmio formada for significativa, remover esse sulfeto lavando os borbulhadores com uma solução ácida de iodo preparada da seguinte maneira (Neste caso não adicionar a solução de iodo e de HCl acima indicadas):

Pipetar exatamente 50 mL de solução de iodo 0,01 N em um frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 10 mL de HCl 3M e agitar.

Essa lavagem deve ser feita como segue:

- a) imediatamente após vasar solução ácida de iodo num borbulhador tapá-lo e agitá-lo ligeiramente. Transferir o líquido de lavagem ao frasco de iodo. Repetir a lavagem até que todo o H_2S seja removido. Fazer a lavagem o mais rapidamente possível;
- b) efetuar idêntica lavagem nos outros dois borbulhadores. Não transferir nenhum líquido de lavagem de um borbulhador a outro, e sim transferi-lo diretamente ao frasco de iodo;
- c) lavar com água destilada e destonizada os três borbulhadores e o Erlenmeyer de 125 mL, recolhendo as águas das lavagens ao frasco de iodo.

7.4.4 Deixar em repouso o frasco de iodo por 30 min, tapado e ao abrigo da luz, para total absorção do H_2S .

7.4.5 Titular rapidamente usando a solução 0,01 N de tiosulfato de sódio (ou a 0,01 N de óxido de fenil arsênico); a titulação deve ser feita agitando suavemente até que a solução se torne levemente amarela. Adicionar

Adicionar então 4 mL de solução indicadora de amido e continuar a titular vagarosamente até o ponto de viragem. Anotar o volume do titulante (V_T).

Nota: Tomar cuidado com os vapores de iodo da solução ácida de iodo.

7.4.6 Prova em branco

Preparar a prova em branco, colocando 45 mL da solução absorvente de sulfato de cádmio em um "frasco de iodo". Adicionar exatamente 50 ml da solução de iodo 0,01 N e 10 mL de HCL 3 M. Utilizando o mesma quantidade de líquido de lavagem da amostra, completar o frasco com água destilada e desionizada. Deixar em repouso durante 30 minutos ao abrigo da luz. Titular da mesma maneira que a amostra.

8 CÁLCULOS

8.1 Correção do volume para a condição normal

$$Vm_N = \frac{V_m \cdot Y \cdot P_{bar}}{371,154 T_M}$$

8.2 Concentração do H₂S

$$C_{H_2S} = \frac{K [(V_{IT} \cdot N_I - V_T N_T)_A - (V_{IT} \cdot N_I - V_T N_T) P.B.]}{Vm_N}$$

8.3 Nomenclatura

a = amostra

C_{H_2S} = concentração de H₂S nas condições normais mg/Nm³, base seca

K = (fator de conversão) = 17,04 10³

m = massa do dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), em g

N_I = normalidade da solução padrão de iodo (eq-g/L)

N_T = normalidade da solução padrão do tiosulfato de sódio ou óxido de fenil arsênico em eq-g/L

p.b. = prova em branco

P_{bar} = pressão barométrica no local de amostragem, em Pa

T_M = temperatura média do gasômetro seco, em K

V_I = volume da solução padrão de iodo, em mL

V_{IT} = volume da solução padrão de iodo (50 mL)

V_M = volume do gás amostrado, em L

Vm_N = volume do gás na condição normal, em L

V_T = volume da solução do tiosulfato de sódio ou óxido fenil
arsênico, em mL

Y = fator de calibração do gasômetro seco.