



ENERGÉTICA
Qualidade do Ar

ENERGÉTICA IND.E COM. LTDA.

Rua Gravataí, 99 – Rocha

CEP 20975-030 Rio de Janeiro – RJ

CNPJ 29.341.583/0001-04 – IE 82.846.190

Fone: (0xx21) 2501-1998; Fax: (0xx21) 2241-1354

www.energetica.ind.br

Fluoretos Particulado e Gasoso

ASTM # D 3268:

**MÉTODO PADRÃO PARA SEPARAÇÃO E COLETA
DE FLUORETO PARTICULADO E GASOSO NA ATMOSFERA
MÉTODO DE TUBO DE VIDRO REVESTIDO COM
BICARBONATO DE SÓDIO E FILTRO PARA PARTICULADO**

TRADUÇÃO DO ORIGINAL

**STANDARD TEST METHOD FOR SEPARATION AND COLLECTION OF PARTICULATE
AND GASEOUS FLUORIDES IN THE ATMOSPHERE (SODIUM BICARBONATE-COATED
GLASS TUBE AND PARTICULATE FILTER METHOD)**

(Edição de 1991 re-aprovada pela ASTM em 1995)

Tradutor: José Walderley Coêlho Dias

**Rio de Janeiro
21 de Outubro de 2003**

ÍNDICE

| SEÇÃO | DESCRIÇÃO | PÁG. |
|-------|--|------|
| 1.0 | Escopo | 1 |
| 2.0 | Documentos de Referência | 1 |
| 3.0 | Terminologia | 1 |
| 4.0 | Resumo do Método | 1 |
| 5.0 | Significação e Uso | 2 |
| 6.0 | Interferentes | 2 |
| 7.0 | Aparelhagem | 2 |
| 8.0 | Reagentes | 4 |
| 9.0 | Procedimento | 6 |
| 10.0 | Preparação de Amostras para Análise de Fluoretos | 7 |
| 11.0 | Cálculos | 9 |
| 12.0 | Precisão e Tendências | 10 |
| | Referências | |

1.0 Escopo

1.1 O método do tubo de vidro revestido com bicarbonato de sódio e filtro para partícula permite a separação e coleta de formas atmosféricas gasosas de fluoreto, por reação com bicarbonato de sódio, e de formas particuladas de fluoreto, por filtração. O método é aplicável a períodos de amostragem de 12 horas, coletando de 2 a 500 μg de fluoreto gasoso a uma vazão de amostragem de 15 ℓ/min (0,5 ft^3/min) ou cerca de 0,1 a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Entretanto, a duração do período de amostragem pode ser ajustada de modo que a quantidade de fluoreto coletado caia dentro dessa faixa. O limite inferior real do método dependerá da sensibilidade do método analítico empregado e da qualidade dos reagentes usados na preparação e análise do tubo. É recomendado considerar o limite inferior de detecção como duas vezes o desvio padrão da média aritmética mensal do valor do branco. Qualquer valor que exceda o branco em menos do que este desvio padrão deve ser considerado como “valor do branco”.

1.2 Os valores são apresentados em unidade SI, considerados neste método como unidades padrão.

1.3 Esta norma pode envolver materiais, operações e equipamentos perigosos. Como ela não visa cobrir todos os problemas de segurança associados como o seu uso, fica para o usuário a responsabilidade de estabelecer meios apropriados de segurança e determinar os limites legais de aplicação antes de usá-la.

2.0 Documentos de Referência

2.1 Normas ASTM

- D 1193** Especificação da Água Reagente.
- D 1356** Determinação de Termos Relacionados com a Amostragem Atmosférica e Análise.
- D 1357** Prática para o Planejamento de Amostragem da Atmosfera Ambiente.
- D 3266** Método de Separação e Coleta Automática de Fluoretos Particulado e Gasoso Acídico (Método de Amostragem de Fita de Papel Duplo).
- D 3267** Método de Separação e Coleta de Fluoretos Particulado e Gasoso Solúvel em Águas na Atmosfera (Método do Filtro e do Borbulhador).
- D 3269** Método de Análise para o Teor de Fluoretos na Atmosfera e Tecidos de Plantas (Procedimentos Manuais).
- D 3270** Método de Análise para o Teor de Fluoretos na Atmosfera e Tecidos de Plantas (Método Semi-automático)

3.0 Terminologia

3.1 *Definições* – Para as definições dos termos usados neste método, consultar a Referência D 1356.

4.0 Resumo do Método

4.1 Os fluoretos gasosos são removidos do fluxo de ar por reação com bicarbonato de sódio espalhado na superfície interna da parede de um tubo de vidro de borossilicato (Nota 1). O fluoreto particulado é coletado num filtro instalado após o tubo. O fluoreto coletado pelo tubo é diluído com água ou solução tampão e depois levado para análise. As partículas coletadas pelo filtro são diluídas com

ácido e em seguida levadas para análise. Os resultados são reportados em microgramas (μg) de fluoreto gasoso e microgramas (μg) de fluoreto particulado por metro cúbico de ar a 25 °C e 760 mm Hg (101 kPa).

Nota 1 - Algum material particulado poderá ser coletado na parede do tubo de amostragem. Se esta perda tiver que ser avaliada, pode-se usar métodos como o D 3266 e o D 3267 para comparação, visto que seus filtros de coleta de partículas precedem os absorvedores de gás.

5.0 Significação e Uso

5.1 O método do tubo com bicarbonato de sódio e filtro permite a separação e coleta de fluoretos gasoso e particulado na atmosfera.

5.2 Visto que as amostras são coletadas no tubo seco e no filtro, o fluoreto pode ser diluído com um pequeno volume de diluente (ver Seção 10 referente às instruções específicas sobre diluição do fluoreto). A diluição num pequeno volume e a sensibilidade dos métodos de análise empregados permitem a análise do fluoreto coletado em partes fracionadas de um micrograma por metro cúbico de amostra tomada num período de 12 horas.

6.0 Interferentes

6.1 Aerossóis ou gases ácidos podem neutralizar ou acidificar a película de bicarbonato e assim reduzir a absorção do fluoreto gasoso da atmosfera. Caso seja necessário avaliar esta interferência, a alcalinidade da água extraída pode fornecer informação relevante.

6.2 O alumínio e certos metais ou fosfatos podem interferir nas análises posteriores por métodos fotométricos e eletrométricos dos tubos ou filtros. Isso é um problema inerente a qualquer método de coleta de fluoreto.

7.0 Aparelhagem

7.1 *Tubo de vidro* - Um tubo de vidro borossilicato, com 1.200 mm de comprimento e 7 mm de diâmetro interno, revestido, no seu interior, com uma camada de bicarbonato de sódio, de acordo com os requisitos apresentados em 7.6.

7.2 *Filtro e Porta-Filtro* - O tubo deve ser conectado diretamente a um porta-filtro com o meio filtrante para a coleta e análise de fluoreto particulado (Fig.1) (5).

Nota 2 - O uso de outro material que não seja o recomendado no Rodapé 5 ou na Figura 1, resultará na absorção de fluoreto gasoso pelo material.

7.3 Sistema de Amostragem do Ar

7.3.1 O tubo e o filtro são seguidos por um sistema capaz de imprimir uma vazão de amostragem de 15 ℓ/min e de medir o total de ar amostrado, seja na base de tempo cronometrado, seja na de totalização de volume. Ver Método D 3267 referente a equipamento de amostragem e sua configuração e calibração.

(5) Para consistência como os Métodos D 3266 e D 3267, o filtro Whatman nº 52, de 47 mm, é recomendado para esta aplicação. Se o usuário deste método demonstrar a necessidade de um filtro de alta retenção, são recomendados o Whatman nº 42, o Acrópole NA-800 e o Nuclepore (com poros de 1 μm), todos satisfatórios para esta aplicação.

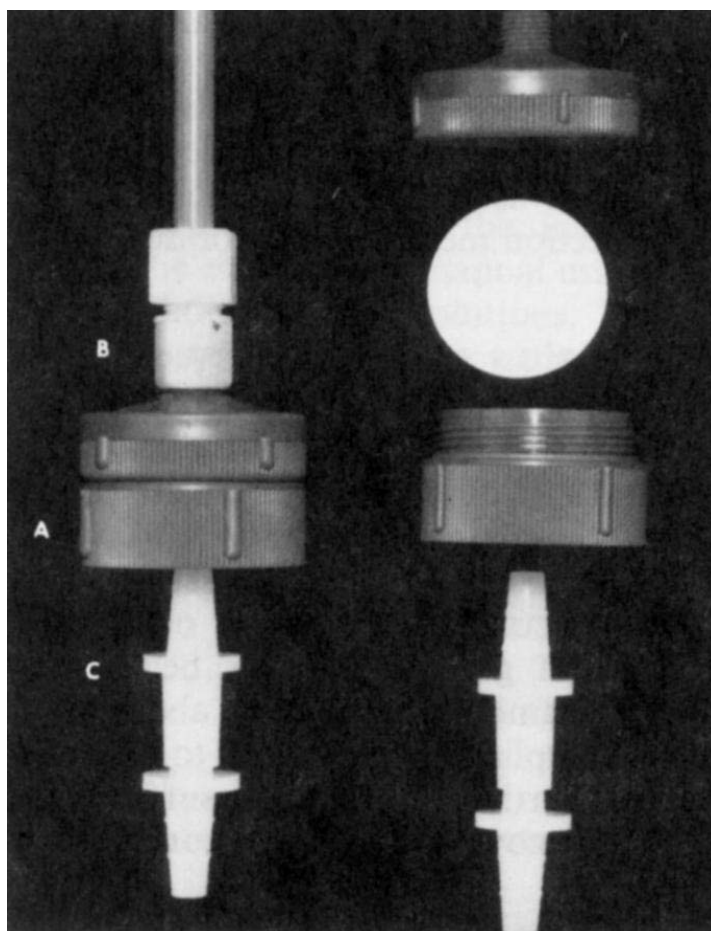


Figura 1

Detalhes do acoplamento do porta-filtro e do orifício crítico a um tubo, de 7 mm de diâmetro, com revestimento de bicarbonato. **(A)** Porta filtro de polipropileno. **(B)** Conector fêmea plástico. **(C)** Orifício crítico.

7.3.2 O sistema deve ser equipado de modo que a pressão e temperatura do gás, no ponto de medição, sejam também conhecidas para correção dos volumes de amostra às condições padrão de 760 mm Hg (101 kPa) e 25 °C. A umidade dos gases amostrados não é considerada como parte exigida dos dados.

7.3.3 O sistema de amostragem deve ser montado de modo que a entrada do tubo fique na altura de 4 a 6 m acima do nível do terreno (ver Prática D 1357), bem como fique protegida da chuva de tal modo que a proteção não interfira com a passagem livre dos aerossóis de fluoretos.

7.4 *Lâmpada ou Aquecedor Cônico*, 30 W, instalada para aquecer os gases a uma temperatura em que não ocorra condensação.

7.5 *Configuração do Equipamento de Amostragem* - A figura 2 apresenta um croqui do sistema de amostragem. São também aceitos outros sistemas que satisfaçam os requisitos apresentados.

7.6 *Critério para Revestimento dos Tubos de Borossilicato:*

7.6.1 O revestimento deve ser visível e uniforme ao longo do comprimento do tubo.

7.6.2 O revestimento não deve conter quaisquer cristais grandes ou depósitos pesados localizados que possam se desprender e serem coletados juntamente com os aerossóis de fluoretos.

7.6.3 O revestimento total deve conter menos que 1 µg de fluoretos quando analisado sem exposição, incluindo todos os reagentes usados no procedimento. Este é o branco reagente para o procedimento.

7.6.4 Tubos preparados devem ser conservados selados até o momento de uso. Rolhas de tubos, bem lavadas previamente com água reagente (8.2), são recomendadas para tal fim.

7.6.5 Os tubos devem ser conduzidos sem exposição durante os procedimentos de campo e analíticos que se seguem, a fim de que resultem em valores de amostragem e brancos analíticos. Estes brancos no campo fornecerão os dados para o valor do branco médio aritmético mensal. Ver Nota 3.

Nota 3 - Não exponha os tubos, exceto durante as amostragens.

8.0 Reagentes

8.1 *Pureza dos Reagentes* - Substâncias químicas com grau reagente devem ser usadas em todos os testes. Todos os reagentes devem estar em conformidade com as especificações do Comitê de Reagentes Analíticos da American Chemical Society, onde tais especificações encontram-se disponíveis. (7)

8.2 *Pureza da Água* - A água deve ser água reagente conforme a Especificação D 1193. Além disso, deve ser demonstrado que a água usada contém menos de 0,005 µg de fluoreto por mL, por meio de teste com eletrodo de íon específico ou de concentração e análise fotométrica.

(7) *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. Para sugestões sobre reagentes de teste não listados na ACS, ver *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., e o *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmaceutical Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

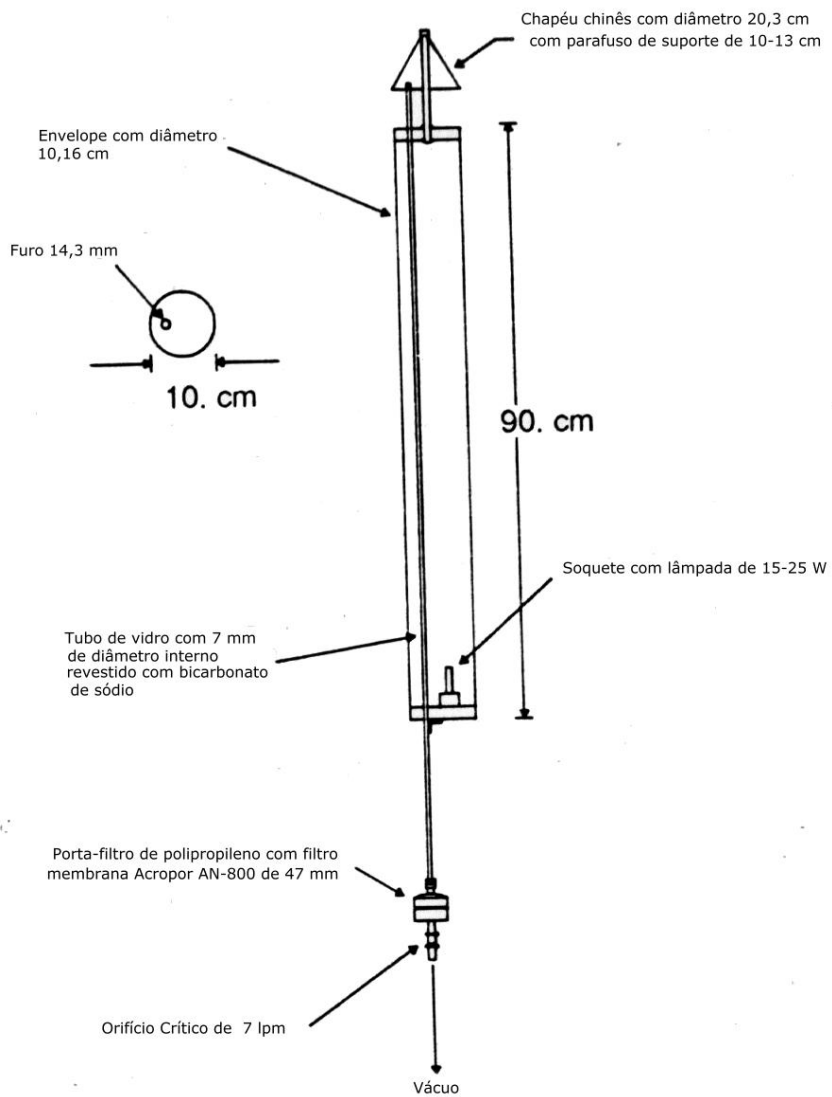


Figura 2

Tubo de vidro com bicarbonato de sódio, mostrando o dispositivo de aquecimento.

8.3 *Solução Detergente* - Baixa em fluoreto e fosfato, para a limpeza inicial dos tubos. (8)

8.4 *Hidróxido de Potássio, Solução Alcoólica (10%)* - Prepare uma solução de 10% em peso de hidróxido de potássio (KOH) em metanol dissolvendo 100 g de KOH em metanol e diluindo até o volume de 1 ℓ. Misture bem.

8.5 *Solução de Bicarbonato de Sódio (5%)* - Prepare uma solução de 5% de NaHCO_3 dissolvendo 50 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) em água e diluindo com metanol até o volume de 1 ℓ. Misture bem.

8.6 *Solução de Hidróxido de Sódio (1.0 N)* - Dissolva 40,0 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 250 ml de água reagente em um frasco volumétrico de 1000 ml. Agite, resfrie e dilua em água reagente em um frasco volumétrico de 1000 ml. Misture bem.

8.7 *Solução de Hidróxido de Sódio (5 N)* - Dissolva 200 g de NaOH em 250 ml de água reagente em um frasco volumétrico de 1000 ml. Agite, resfrie e dilua em água reagente até o volume de 1000 ml. Misture bem.

8.8 *Ácido Sulfúrico (1,0 N)* - Adicione 28 ml de H_2SO_4 (gravidade específica 1,84) concentrado a 250 ml de água reagente em frasco volumétrico de 1000 ml. Agite, resfrie e dilua em água reagente até o volume de 1000 ml. Misture bem.

8.9 *Solução Tampão para Ajuste de Resistência Iônica Total (TISAB)* - Adicione 57 ml de ácido acético glacial, 50 g de cloreto de sódio (NaCl) e 4,0 g de CDTA (ácido ciclohexileno 1,2 dinitrito tetracético) a 500 ml de água destilada. Agite, adicione solução de hidróxido de sódio (5N), lentamente, até que o pH fique entre 5,0 e 5,5. Resfrie e dilua até 1 ℓ.

8.10 *TISAB (1+1)* - Dilua a solução tampão TISAB de plena resistência (8.9) em água reagente na proporção 1+1.

8.11 *Agente de Umedecimento* - Para uso na solução de bicarbonato de sódio a fim de promover umedecimento por igual do tubo. (9)

9.0 Procedimento

9.1 *Revestimento dos Tubos de Vidro Borossilicato*

9.1.1 Limpe os vidros com detergente (8.3), solução KOH alcoólica (8.4) e água destilada.

9.1.2 Enquanto ainda úmida da limpeza, umedeça a superfície interna do tubo com 5 % solução de NaHCO_3 (8.5).

9.1.3 Com o tubo dependurado em posição vertical, deixe-o drenando durante 10 s e em seguida seque o revestimento rapidamente, injetando ar quente, seco e livre de fluoreto, de cima para baixo no interior do tubo.

(8) Alconox, da Fisher Scientific Company, tem sido considerado satisfatório para tal fim.

(9) Um milímetro de Brij 35 (diluição 1+1, Atlas Power Co., Chemical Division, Washington, DC) pode ser usado para cada 100 ml de solução de revestimento.

9.1.4 O fluxo de ar quente e livre de fluoreto pode ser fornecido soprando-se ar através de uma armadilha de soda-cal, com malha de 4 a 8, e em seguida através de uma serpentina de cobre, com 1200 mm de comprimento, aquecida por um bico de bunsen ou fita de aquecimento. Para simplificar o aquecimento, o fluxo de ar quente pode ser dirigido através de um manifold dotado de vários bicos de saída. A vazão através do sistema deve ser da ordem de 3 ℓ/min por tubo e o aquecimento deve ficar completo em cerca de 1 min.

9.1.5 Após a secagem dos tubos, vede suas extremidades com rolhas de borracha, previamente lavadas com água reagente, e guarde-os numa área limpa até que sejam usados.

9.2 *Preparação dos Filtros*

9.2.1 Os filtros e os porta-filtros devem ser mantidos no laboratório, e selados se não forem usados imediatamente.

9.2.2 Antes de levar os tubos e os porta-filtros para o local de amostragem, os mesmos devem ser montados numa unidade de amostragem. As extremidades devem ser mantidas seladas até a instalação no local de amostragem.

9.3 *Procedimento de Amostragem do Ar*

9.3.1 Por este método, as amostras são coletadas em períodos de 12 horas, tempo suficiente para permitir a medição exata do fluoreto.

9.3.2 A amostra deve ser coletada a 15 ℓ/min, usando-se um orifício crítico ou um dispositivo adequado para manter a vazão nesse nível (Fig. 3).

9.3.2.1 Anote o volume total da amostragem obtido com o medidor de gás (7.3.1).

9.3.2.2 Anote a perda de carga e a temperatura no totalizador, no início e no fim de cada período de amostragem.

9.3.3 No fim do período de amostragem, o tubo e o filtro são selados e levados para análise no laboratório.

9.4 Tubos revestidos e expostos e porta-filtros podem, antes de serem levados para análise, ser selados e armazenados por tempo ilimitado numa área limpa, livre de contaminação por fluoretos.

10.0 **Preparação de Amostras para Análise de Fluoretos**

10.1 Conduza as análises num ambiente de trabalho com atmosfera livre de contaminação por fluoretos

10.1.1 Separe os tubos e os porta-filtros.

10.2 *Preparação de Tubos para Análise de Fluoreto Gasoso*

10.2.1 *Para Análise Potenciométrica*

10.2.1.1 Com o tubo na posição vertical e a extremidade inferior bloqueada, pipete no tubo 5,0 mℓ de solução tampão TISAB 1+1 (8.10).

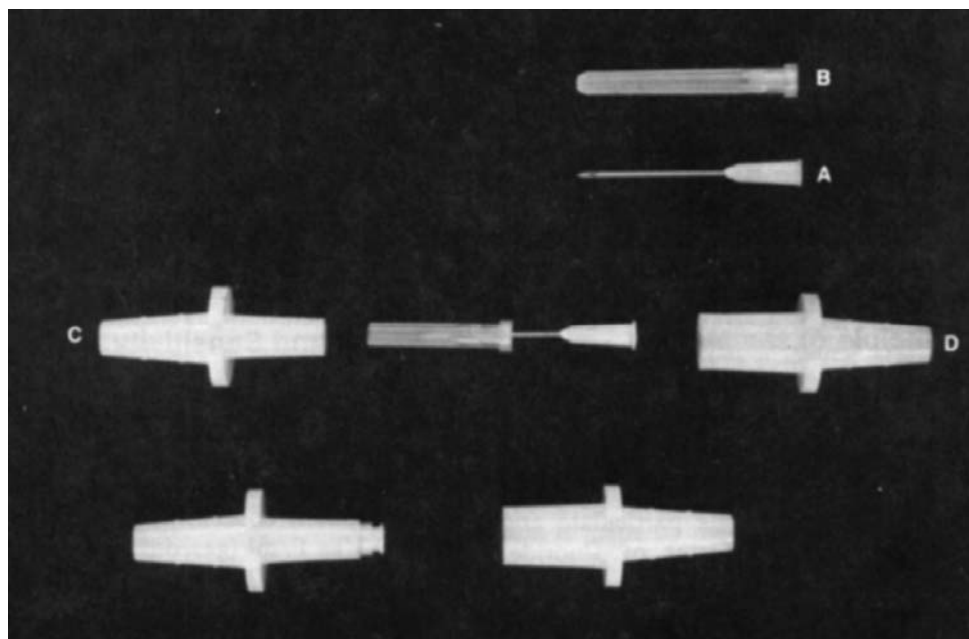


Figura 3

Detalhes da construção de um Orifício Crítico com “engates rápidos” e agulhas hipodérmicas descartáveis. **(A)** Agulha descartável, **(B)** Bainha da agulha, **(C)** Extremidade macho do “engate rápido”, **(D)** Extremidade fêmea da “engate rápido”.

10.2.1.2 Agite suavemente o tubo, molhando toda a superfície e descarregue seu conteúdo num béquer de polietileno linear de alta pressão limpo (de polipropileno ou TFE - fluorcarbono).

10.2.1.3 Realize a análise usando o método potenciométrico apresentado no Método D 3269.

10.2.2 *Para Análise Semi-Automática*

10.2.2.1 Com o tubo na posição vertical, a extremidade superior aberta e a extremidade inferior bloqueada, pipete no tubo 5,0 ml de água destilada.

10.2.2.2 Agite suavemente o tubo, molhando toda a superfície, e descarregue seu conteúdo num frasco de amostra de 8,5 ml.

10.2.2.3 Realize a análise usando o método semi-automático dado em D 3270.

10.3 *Preparação de Filtros para Análise de Fluoreto Particulado*

10.3.1 *Para Análise Potenciométrica*

10.3.1.1 Coloque o filtro para particulado em tubos de teste de 15 por 150 mm limpos. Adicione 5,0 ml de H₂SO₄ 1 N (ver 8.8) e agite por alguns segundos com um misturador “vortex”. Deixe-o estar por 5 minutos.

10.3.1.2 Adicione 5 ml de solução NaOH 1 N (ver 8.6) e 10,0 ml de solução TISAB (8.10). Decante em um béquer de 50 ml, feito de polietileno (ou polipropileno ou fluorcarbono TFE), linear, de alta densidade, e dilua um a um com tampão TISAB (8.10).

10.3.1.3 Realize a análise usando o método potenciométrico, conforme D 3269.

10.3.2.1 *Para Análise Semi-Automática*

10.3.2.1 Coloque o filtro para retenção de particulados num tubo de teste, pipete 5,0 ml de H₂SO₄ 1 N (8.8) e agite por alguns segundos num misturador “vortex”. Deixe-o estar por 5 minutos. Transfira a solução para um frasco de amostra de 8,5 ml.

10.3.2.2 Realize a análise da amostra usando o método semi-automático, conforme D 3270. Prepare padrões para análises semi-automáticas com H₂SO₄ 1 N (8.8).

11.0 Cálculos

11.1 Calcule o volume de ar amostrado em metros cúbicos padrão, condições de 20 °C e 760 mmHg (101 kPa), conforme o Método D 3267.

11.2 Calcule a concentração de fluoretos na atmosfera como segue:

$$\text{Fluoreto, } \mu\text{g/m}^3 = (\text{A}-\text{B}) / \text{C}$$

onde:

A= peso do fluoreto na amostra, μg

B= peso do fluoreto no branco, μg

C= volume de gás amostrado a 21 °C e 760 mm Hg (101 kPa), m³

12.0 Precisão e Tendências

12.1 *Precisão* - A raiz da diferença ao quadrado média de duplicatas de tubos revestidos com bicarbonato, com valores dentro da faixa de 0,5 a 3,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de fluoreto, é de 0,051 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de fluoreto.

12.2 *Tendências* - A recuperação de quantidades de HF gasoso foi melhor que 95% com quantidades de fluoreto de até cerca de 40 μg e em períodos de amostragem de 15 a 120 min. Os dados sobre o fluoreto particulado não são suficientes para que se estabeleça recuperação em condições no campo.

Referências

- (1) Mandl, R.H.; Weinstein, L. H.; Weiskopf. O.J.; and Major. J. L.; "The Separation and Collection of Gaseous and Particulate Fluorides", Paper CP-25a.2D, International Clean Air Congress, Washington, DC, Dec. 6 to 11, 1970.
- (2) Weinstein, L. H. and Mandl, R.H., "The Separation and Collection of Gaseous and Particulate Fluorides," VDI Berichte, Nr. Vol 164, 1971, pp. 53-63.
- (3) Pack, M.R. et al., "Determination of Gaseous and Particulate Inorganic Fluorides in the Atmosphere," Symposium on Air Pollution Control, ASTM STP 281, ASTM, 1959.
- (4) Stern, A.C., ed., Air Pollution, Volume II, Analysis, Monitoring and Surveying, Academic Press, New York, NY, 3rd Ed.
- (5) Lodge, James P., Jr., ed., "Methods of Air Sampling and Analysis," Intersociety Committee, Lewis Publishers, Inc., 3rd ed. 1989, pp. 347-351.