



**ENERGÉTICA INDE 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](http://www.energetica.ind.br)

# **METODO PARA A DETERMINACAO DE ÓXIDOS DE NITROGENIO EM CHAMINE**

**Original contido no Método MF 519.R0 da FEEMA:**

## **Determinação da Concentração de Dióxido de Nitrogênio no Gás, em Chaminés**

**Digitação de Jose Walderley Coelho Dias**

**Rio de Janeiro  
13 de Fevereiro de 2003**

## MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO NO GÁS, EM CHAMINÉS

### 1.0 OBJETIVO

1.1 Definir método para determinação da concentração de dióxido de nitrogênio no gás, em chaminés, como parte integrante do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras SLAP.

### 2.0 CARACTERÍSTICAS GERAIS

#### 2.1 Método

Uma amostra do gás é extraída da chaminé por um frasco sob vácuo contendo uma solução absorvente diluída de ácido sulfúrico-peróxido de hidrogênio. Os óxidos de nitrogênio, exceto o óxido nítrico, são medidos colorimetricamente pelo método do ácido fenoldissulfônico.

#### 2.2 Condições de Aplicação

Este método é aplicável para determinar a emissão de óxidos de nitrogênio em chaminés. A faixa de detecção do método é de 2 a 400 miligramas de NO<sub>x</sub> (expresso como NO<sub>2</sub>) por metro cúbico padrão, base seca.

### 3.0 APARELHAGEM

#### 3.1 Equipamento para Amostragem

A aparelhagem usada neste método é mostrada na Figura 1.

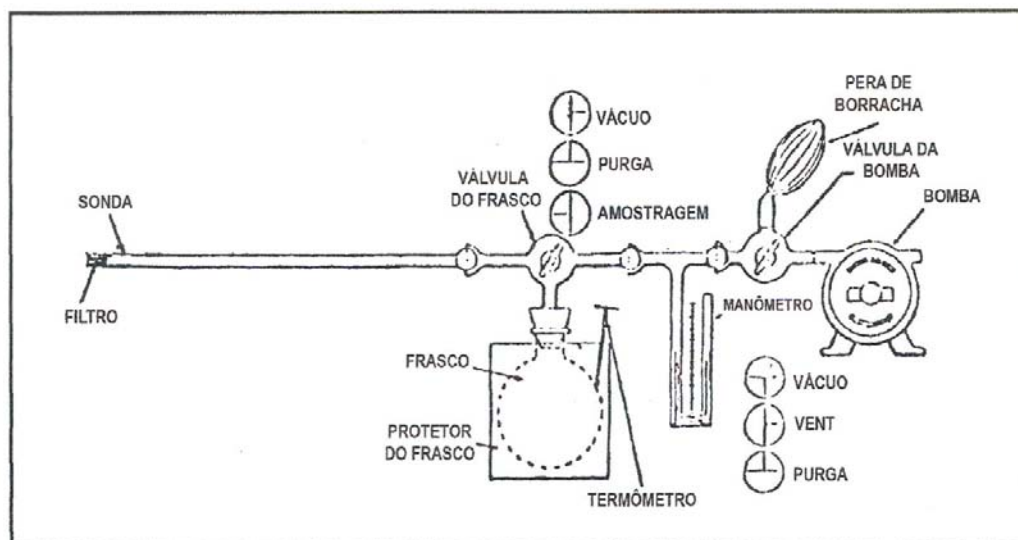


Figura 1 - Aparelhagem para Amostragem

- Sonda - tubo de vidro borossilicato, suficientemente aquecido para evitar condensação de água, contendo em seu interior uma bucha de lã de vidro para remoção de material particulado. Aço inox ou PTFE podem também ser usados como sonda. O aquecimento pode não ser necessário se a sonda permanece seca durante o período de purga do sistema
- Frasco coletor - frasco de borossilicato com capacidade para dois litros. Deve ser protegido, no caso de quebra, e possuir fundo redondo.
- Válvula do frasco - ver Figura 1.
- Termômetro - para medir temperatura com intervalos de 1 °C na faixa de 5 °C a 50 °C.
- Tubo para vácuo - tubo capaz de suportar um vácuo de 75 mmHg.
- Medidor de vácuo - tubo em "U" de 1 metro, com divisões de 1 milímetro, ou outro medidor capaz de medir pressão com 2,5 mm Hg de precisão.
- Bomba - capaz de fazer vácuo no frasco de coleta, a uma pressão absoluta igual ou menor que 75 mm Hg.
- Pera de borracha - uma entrada.
- Pipeta volumétrica - 25 mL.
- Graxa lubrificante - para alto vácuo e alta temperatura.
- Barômetro - mercúrio, aneróide ou similar, capaz de medir pressão atmosférica com 2,5 mm Hg de precisão.

### 3.2 Manuseio da Amostra

- Proveta graduada - 50 mL de capacidade com divisão de 1 mL.
- Recipiente para estocagem - frasco de polietileno.
- Frasco de lavagem - frasco de polietileno
- Papel indicador de pH - na faixa de 7-14

### 3.3 Análise

- Pipeta volumétrica -1 mL, 2 mL, 3 mL, 10 mL e 25 mL.
- Cápsula de porcelana - 175 a 250 mL de capacidade.
- Banho-maria
- Proveta graduada - 100 mL com divisões de 1 mL.
- Balão volumétrico - 50 mL, 100 mL e 1000 mL.

- Espectrofotômetro - para medir absorvância a 410 nm.
- Pipeta graduada - 10 mL com divisões de 0,1 mL.
- Papel indicador de pH - na faixa de 7-14.
- Balança analítica - com precisão de 0,1 mg.

#### 4. REAGENTES

Todos os reagentes devem ser pró-análise.

##### 4.1 Amostragem

###### 4.1.1 Água destilada e deionizada.

**4.1.2 Solução absorvente** - vagarosamente, adicionar 2,8 mL de ácido sulfúrico concentrado a 1 litro de água destilada e deionizada. Misturar bem e adicionar 6 mL de solução de peróxido de hidrogênio 3 %, preparada recentemente a partir de peróxido de hidrogênio a 30 %. Esta solução não deve ser usada por mais de uma semana. Guardar em lugar fresco, protegida de a luz solar.

##### 4.2 Manuseio da Amostra

###### 4.2.1 Água destilada e deionizada.

**4.2.2 Solução de hidróxido de sódio 1 N** - dissolver 40 g de hidróxido de sódio em água destilada e deionizada e diluir para 1 litro.

##### 4.3 Análise

**4.3.1 Ácido sulfúrico fumegante** - contendo de 15 a 18 % em peso de trióxido de enxofre livre. Manusear com cuidado.

###### 4.3.2 Fenol- sólido branco.

**4.3.3 Ácido sulfúrico concentrado** - mínimo de 95 %. Manusear com cuidado.

**4.3.4 Nitrato de potássio** - secar a 105 °C - 110 °C por 2 horas, quando da preparação da solução padrão.

**4.3.5 Solução padrão de nitrato de potássio** - dissolver exatamente 2,1980 g de nitrato de potássio seco e diluir para 1 litro com água destilada e deionizada. Pegar 10 mL desta solução e diluir para 100 mL com água destilada e deionizada. 1 mL desta solução contém o equivalente a 100 microgramas de dióxido de nitrogênio.

###### 4.3.6 Água destilada e deionizada.

**4.3.7 Solução de ácido fenoldissulfônico** - dissolver 25 g de fenol puro em 150 mL de ácido sulfúrico concentrado em banho-maria e adicionar 75 mL de ácido sulfúrico fumegante, aquecer a 100 °C por 2 horas.. Estocar em frasco escuro e bem fechado.

## 5.0 PROCEDIMENTO

### 5.1 Amostragem

**5.1.1** Pipetar 25 mL da solução absorvente para 0 frasco coletor, mantendo um volume suficiente para preparar os padrões de calibração. Conectar a válvula do frasco, mantendo sua posição de "purga". Montar a aparelhagem mostrada na Figura 1 e colocar a sonda no interior da chaminé para amostragem do gás. Verificar se todas as conexões estão firmes e livres de vazamentos. Guiar as válvulas do frasco e da bomba para a sua posição de vácuo. Fazer vácuo no interior do frasco a pressão absoluta de no Máximo 75 mm Hg. Guiar a válvula da bomba para sua posição "vent" e desligar a bomba. Verificar o manômetro. Uma variação maior que 10 mm Hg por um período de 1 minuto não é tolerável, e o frasco não deve ser usado até que o problema do vazamento seja corrigido. Anotar no formulário da Figura 2 o volume do frasco e válvula ( $V_f$ ), a temperatura do frasco ( $T_i$ ) e a pressão barométrica ( $P_b$ ).

Ficha de Dados de Análise	
PLANTA _____	DATA ____/____/____
CORRIDA N° _____	Pressão barométrica, $P_b =$ _____ mmHg
Frasco Coletor n° _____	Volume do Frasco Coletor, $V_f =$ _____ mL
PRESSÃO INICIAL NO INTERIOR DO FRASCO, $P_i = P_b - p_i =$ _____ mmHg	
Diferença entre os níveis no manômetro, $p_i =$ _____ mmHg	
PRESSÃO FINAL NO INTERIOR DO FRASCO, $P_f = P_b - p_f =$ _____ mmHg	
Diferença entre os níveis no manômetro, $p_f =$ _____ mmHg	
Temperatura inicial do frasco, $T_i =$ _____ °C + 273 K	
Temperatura final do frasco, $T_f =$ _____ °C + 273 K	

**Figura 2 - Ficha de Dados de Análise**

Girar a válvula do frasco no sentido contrário dos ponteiros do relógio, para a sua posição de "purga"; fazer o mesmo com a válvula da bomba. Purgar a sonda e os tubos de vácuo utilizando a pera de borracha. Se ocorrer condensação na sonda e na válvula do frasco, aquecer a sonda e purgar o sistema até desaparecer a condensação. Girar a válvula da bomba para a sua posição de "vent". Girar a válvula do frasco, no sentido dos ponteiros do relógio, para a sua posição de vácuo e anotar a diferença de nível de mercúrio do manômetro.

A pressão absoluta interna no frasco ( $P_i$ ) é igual a pressão barométrica menos a leitura no manômetro. Imediatamente, girar a válvula do frasco para a sua posição de amostragem e permitir que o gás entre no frasco até que as pressões sejam iguais (interior do frasco e chaminé). Isto irá ocorrer em, aproximadamente, 15 segundos. Um período longo indica entupimento da sonda, o qual deve ser corrigido antes da amostragem continuar. Após coletar a amostra, girar a válvula do frasco para a sua posição de "purga" e desconectar o sistema. Agitar o frasco pelo menos durante 5 minutos.

**5.1.2** No caso do gás analisado conter oxigênio insuficiente para converter NO a NO<sub>2</sub>, o oxigênio deve ser introduzido no frasco de coleta para permitir esta conversão. Existem três maneiras de introduzir o oxigênio:

- a) antes de fazer vácuo no interior do frasco, dar um jato com oxigênio puro proveniente de um cilindro;
- b) injetar oxigênio no frasco após a amostragem;
- c) terminar a amostragem antes de equalizar o sistema. Registrar esta pressão e, então, abrir para a atmosfera até igualar as pressões.

## **5.2 Manuseio da Amostra**

**5.2.1** Deixar o frasco em repouso por um mínimo de 16 horas e, então, agitar o conteúdo do frasco por 2 minutos. Conectar o frasco a um manômetro em "U" de mercúrio e abrir a válvula para o manômetro. Anotar a temperatura do frasco ( $T_f$ ), a pressão barométrica e a diferença de nível no manômetro. A pressão absoluta interna no frasco ( $P_f$ ) é a pressão barométrica menos a leitura do manômetro.

Transferir o conteúdo do frasco para um recipiente de polietileno. Rinsar duas vezes com 5 mL de água destilada e deionizada, juntar ao frasco. Ajustar o pH para 9-2 pela adição de hidróxido de sódio (1 N). Marcar o nível do líquido para verificar se haverá ou não perda durante o transporte.

## **5.3 Análise**

**5.3.1** Verificar se houve perda de líquido durante o transporte. Transferir o material para um balão volumétrico de 50 mL, rinsar o recipiente de transporte com duas porções de 50 mL de água destilada e deionizada, juntando ao balão. Completar o volume do balão com água destilada e deionizada. Agitar bem e pipetar 25 mL para uma cápsula de porcelana e evaporar a secar em banho-maria. Deixar resfriar e adicionar 2 mL da solução de ácido fenoldissulfônico. Triturar bem o resíduo da evaporação.

Adicionar 1 mL de água destilada e deionizada e 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Aquecer a solução em banho-maria por 3 minutos com agitação ocasional. Resfriar e adicionar 20 mL de água destilada e deionizada, agitar bem e ajustar o pH a 10 por meio de hidróxido de amônia concentrado.

No caso da solução conter material sólido, filtrar em papel Whatman 41 para balão volumétrico de 100 mL. Lavar o recipiente da evaporação com 3 porções de 5 mL de água destilada e deionizada e completar o volume do frasco.

Agitar bem e medir a absorvância da solução no comprimento de onda ótimo definido em 6.2.1, usando um branco como zero de referência. Diluir a amostra e o branco, com igual volume de água, no caso da absorvância ultrapassar A. (absorvância correspondente a solução padrão contendo 400 µg de NO<sub>2</sub>, Item 6.2.2).

## **6.0 CALIBRAÇÃO**

### **6.1 Volume do Frasco de Coleta**

Encher, com água, o frasco e a válvula e medir o volume com precisão de 10 mL. Anotar este volume no frasco.

## 6.2 Espectrofotômetro

### 6.2.1 Comprimento de onda ótimo

Utilizar um padrão de 200 µg NO<sub>2</sub> e ler a absorvância na faixa de 400 a 415 nm. Um pico deve ocorrer, caso contrário, o espectrofotômetro está com defeito. O comprimento de onda, no qual ocorrer a absorvância máxima, é o comprimento de onda ótimo para a leitura das concentrações.

### 6.2.2 Determinação do fator de calibração do espectrofotômetro (K<sub>c</sub>)

Colocar, em cinco cápsulas de porcelana, 1 mL, 2 mL, 3 mL e 4 mL de solução padrão de nitrato de potássio (1 mL de 100 µg NO<sub>2</sub>), deixando a outra para o branco, adicionar 25 mL da solução absorvente, 10 mL de água destilada e deionizada e ajustar o pH entre 9-2 com hidróxido de sódio (1 N). Iniciar a evaporação e seguir o procedimento mostrado no Item 5.3. Medir a absorvância de cada solução, no comprimento de onda ótimo (Item 6.2.1). Este procedimento deve ser repetido, sempre que uma análise for feita.

Calcular o fator de calibração utilizando a equação abaixo:

$$K_c = 100 \frac{A_1 + 2A_2 + 3A_3 + 4A_4}{A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2}$$

onde:

K<sub>c</sub> = fator de calibração

A<sub>1</sub> = absorvância da solução contendo 100 µg NO<sub>2</sub>

A<sub>2</sub> = absorvância da solução contendo 200 µg NO<sub>2</sub>

A<sub>3</sub> = absorvância da solução contendo 300 µg NO<sub>2</sub>

A<sub>4</sub> = absorvância da solução contendo 400 µg NO<sub>2</sub>

## 7.0 CÁLCULO

### 7.1 Volume da Amostra nas Condições Padrão (20 °C e 760 mm Hg), Base Seca

$$V = \frac{T_p}{P_p} (V_f - V_a) \left( \frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right)$$

$$V = k (V_f - 25ml) \left( \frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right)$$

onde k = 0,3855 K/mm Hg para o sistema métrico.

### 7.2 Massa Total de NO<sub>2</sub>

$$m = 2K_c \times A \times F$$

Nota: No caso da alíquota da amostra ser diferente de 25 mL, o fator 2 deve ser substituído por outro correspondente.

### 7.3 Concentração de NO<sub>2</sub>, nas Condições Padrão (20 °C e 760 mm Hg), Base Seca

$$C = K \frac{m}{V}$$

onde:

$$K = 10^3 \left( \frac{ml}{m^3} \right) \left( \frac{mg}{\mu g} \right) \text{ para o sistema métrico.}$$

onde:

A = absorvância da amostra

C = concentração de Nox como N02 nas condições padrão, base seca, mg/m<sup>3</sup>

F = fator de diluição só e necessário se houver diluição da amostra para reduzir a absorvância

K<sub>c</sub> = fator de calibração do espectrofotômetro

m = massa de NO<sub>x</sub> como NO<sub>2</sub> na amostra, μg

P<sub>f</sub> = pressão absoluta final no interior do frasco, mm Hg

P<sub>i</sub> = pressão absoluta inicial no interior do frasco, mm Hg

P<sub>p</sub> = pressão absoluta padrão, 293 K

T<sub>f</sub> = temperatura absoluta final no frasco, K

T<sub>i</sub> = temperatura absoluta inicial no frasco, K

T<sub>p</sub> = temperatura absoluta padrão, 293 K

V = volume da amostra nas condições padrão, base seca, mL

V<sub>f</sub> = volume do frasco e da válvula, mL

V<sub>a</sub> = volume da solução absorvente, 25 mL

2 = 50/25, fator da alíquota (no caso de um valor diferente de 25 mL, usar o fator correspondente)

### 8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Benchley, David L. et alii. Industrial source sampling. Ann Arbor, Michigan, Ann Arbor Science, 1947. 481p.
2. Estados Unidos EPA Environmental Protection Agency. Industrial guide for air pollution control. Washington, D.C., 1978. 1v.
3. Federal Register. Washington D.C. 41. 1 6060 76, Jun. 8, 1976.
4. Standard of performance for new stationary source. Compilation as of January 1, 1980. Washington, D.C. 1v. il (EPA 340/1 77015; 340/1 79001; 340/1 79 001a; 340/1 80001).
5. Mesquita, Armando L.S. et alii. Amostragem em Chaminé. São Paulo, CETESB, 1977. 78p.