

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA

Método de Griess-Saltzman

CONTEC

Comissão de Normas
Técnicas

SC - 20

Técnicas Analíticas
de Laboratório

Cabe à CONTEC - Subcomissão Autora, a orientação quanto à interpretação do texto desta Norma. O Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma é o responsável pela adoção e aplicação dos itens da mesma.

Requisito Mandatório: Prescrição estabelecida como a mais adequada e que deve ser utilizada estritamente em conformidade com esta Norma. Uma eventual resolução de não segui-la ("não-conformidade" com esta Norma) deve ter fundamentos técnico-gerenciais e deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "dever", "ser", "exigir", "determinar" e outros verbos de caráter impositivo.

Prática Recomendada (não-mandatária): Prescrição que pode ser utilizada nas condições previstas por esta Norma, mas que admite (e adverte sobre) a possibilidade de alternativa (não escrita nesta Norma) mais adequada à aplicação específica. A alternativa adotada deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "recomendar", "poder", "sugerir" e "aconselhar" (verbos de caráter não-impositivo). É indicada pela expressão: **[Prática Recomendada]**.

Cópias dos registros das "não-conformidades" com esta Norma, que possam contribuir para o aprimoramento da mesma, devem ser enviadas para a CONTEC - Subcomissão Autora.

As propostas para revisão desta Norma devem ser enviadas à CONTEC - Subcomissão Autora, indicando a sua identificação alfanumérica e revisão, o item a ser revisado, a proposta de redação e a justificativa técnico-econômica. As propostas são apreciadas durante os trabalhos para alteração desta Norma.

"A presente Norma é titularidade exclusiva da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, de uso interno na Companhia, e qualquer reprodução para utilização ou divulgação externa, sem a prévia e expressa autorização da titular, importa em ato ilícito nos termos da legislação pertinente, através da qual serão imputadas as responsabilidades cabíveis. A circulação externa será regulada mediante cláusula própria de Sigilo e Confidencialidade, nos termos do direito intelectual e propriedade industrial."

Apresentação

As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas por Grupos de Trabalho – GTs (formados por especialistas da Companhia e das suas Subsidiárias), são comentadas pelos Representantes Locais (representantes das Unidades Industriais, Empreendimentos de Engenharia, Divisões Técnicas e Subsidiárias), são aprovadas pelas Subcomissões Autoras – SCs (formadas por técnicos de uma mesma especialidade, representando os Órgãos da Companhia e as Subsidiárias) e aprovadas pelo Plenário da CONTEC (formado pelos representantes das Superintendências dos Órgãos da Companhia e das suas Subsidiárias, usuários das normas). Uma norma técnica PETROBRAS está sujeita a revisão em qualquer tempo pela sua Subcomissão Autora e deve ser reanalisada a cada 5 (cinco) anos para ser revalidada, revisada ou cancelada. As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas em conformidade com a norma PETROBRAS N-1. Para informações completas sobre as normas técnicas PETROBRAS, ver Catálogo de Normas Técnicas PETROBRAS.

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE
DIÓXIDO DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA
(método de Griess-Saltzman)

CONSIDERAÇÕES PRÉVIAS

O dióxido de nitrogênio (NO_2) tem papel importante na formação de reações fotoquímicas causadoras de névoa ("smog") e, em suficientes concentrações, é prejudicial à saúde, agricultura, visibilidade e materiais.

Na operação de motores de combustão interna ou fornalhas, quantidades significantes de óxido nítrico (NO) podem ser produzidas por combinação do nitrogênio e oxigênio atmosféricos; a seguir, a temperaturas ordinárias, a reação do NO com o oxigênio origina NO_2 . Este gás também pode ser produzido em processos industriais que envolvam uso de ácido nítrico, nitratos, explosivos e soldagem.

Por variarem as concentrações ambientes de NO_2 , os padrões de qualidade do ar são estabelecidos, tanto em termos dos valores médios como dos valores máximos, que não devem ser excedidos ou, se o forem, deverão ser com pouca frequência.

Especificar os tempos de amostragem juntamente com as concentrações máximas, visto que tempos mais curtos fornecem valores mais altos.

1 OBJETIVO

Esta Norma fixa o modo de se proceder à determinação de dióxido de nitrogênio na atmosfera.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

2.1 Esta Norma é adequada à determinação de dióxido de nitrogênio (NO_2) na atmosfera, na faixa de 0,005 a cerca de 5 ppm (0,01 a 10 $\mu\text{g/litro}$), quando a amostragem é realizada em frascos borbulhadores com difusor de vidro sinterizado.

2.2 Concentrações de 5 a 100 ppm, em atmosferas industriais e gases de chaminé, também podem ser amostradas, usando-se frascos evacuados ou seringas de vidro. Para concentrações mais altas - gases de escapamento de veículos automotivos -, e para amostras com teores relativamente altos de dióxido de enxofre, ou ambos, outros métodos devem ser aplicados. Ver, por exemplo, método ASTM D-1608, Determinação de Óxido de Nitrogênio em Produtos Gasosos de Combustão (procedimento com ácido fenol-dissulfônico).

3 RESUMO

O dióxido de nitrogênio é absorvido em reagente específico, formando um azo-corante (reação de Griess-Saltzman). A intensidade da coloração avermelhada, estável, produzida no espaço de 15 minutos, pode ser lida visualmente ou, em instrumento apropriado, a 550 nm.

4 DEFINIÇÕES

Para definições dos termos usados nesta Norma, referir-se às definições do método ASTM D-1356, Termos Relativos à Amostragem e Análises Atmosféricas.

5 INTERFERÊNCIAS

5.1 Uma relação de 10 vezes SO_2/NO_2 não causa qualquer efeito; uma relação de 30 vezes SO_2/NO_2 lentamente esmaece a coloração. A adição de 1% de acetona ao reagente, antes de seu uso, retarda o descoloramento pela formação temporária de produto de adição com o SO_2 . Isto permite leituras durante 4 a 5 horas (enquanto que, sem acetona, a leitura deve ser feita no prazo máximo de 45 minutos), sem apreciáveis interferências. Em algumas amostras de gases de chaminé, a interferência do SO_2 pode ser problemática (Ver item 2.2)

5.2 Uma relação de 5 vezes O_3/NO_2 causa pequena interferência, ocorrendo efeito máximo em 3 horas. O reagente assume ligeira tonalidade alaranjada.

5.3 Nitrato de peroxiacila (NPA) pode dar resposta equivalente a cerca de 15 a 35 % da concentração molar equivalente do NO_2 . As concentrações de NPA, no ar ambiente comum, são demasiadamente baixas para causar qualquer erro significativo.

5.4 As interferências de outros óxidos de nitrogênio e outros gases que possam ser encontrados no ar poluído são negligenciáveis. Entretanto, se o método dos frascos evacuados ou o da seringa for usado para concentrações acima de 5 ppm, a interferência de NO (devida à oxidação a NO_2) será possível (ver item 8.4).

5.5 De agentes fortemente oxidantes ou redutores estiverem presentes, a coloração deverá ser determinada no espaço de uma hora, se possível, para minimizar qualquer perda.

6 APARELHAGEM

6.1 Absorvedor

A amostra é absorvida em frasco borbulhador inteiramente de vidro, com difusor sinterizado de poro máximo de 60 μm de diâmetro, como ilustrado na figura anexa.

6.1.1 A porosidade do difusor sinterizado do borbulhador, bem como a vazão de amostragem, afetam a eficiência da absorção. Eficiência acima de 95 % pode ser esperada, com vazão de 0,4 litro/minuto, ou menos, e diâmetro do poro de, no máximo, 60 μm . Tubos borbulhadores com poros de diâmetro máximo inferior a 60 μm terão maior eficiência, mas ocasionarão queda de pressão inconveniente para a amostragem, ver

equação no item 6.1.2. Obtêm-se eficiências consideravelmente menores com difusores de poros maiores, que, no entanto, poderão ser usados se a vazão for reduzida.

6.1.2 Visto ser relativamente pobre o controle de qualidade de alguns fornecedores, é conveniente medir periodicamente a porosidade de um absorvedor, conforme discriminado:

- limpar cuidadosamente a aparelhagem com solução sulfocrômica e, após, lavar com água destilada;
- montar o frasco borbulhador, adicionar suficiente água destilada para cobrir apenas o bulbo poroso, medir o vácuo requerido para arrastar a primeira corrente de bolhas de ar, perceptível através do bulbo poroso. Calcular o diâmetro máximo do poro, como segue:
diâmetro máximo do poro, $\mu\text{m} = 30 \text{ S/P}$,
onde:
 $\text{S} = \text{tensão superficial da água, à temperatura do ensaio, em dinas/cm.}$

(73 a 18)°C

(72 a 25)°C

(71 a 31)°C

$\text{P} = \text{vácuo, em mm de Hg.}$

6.1.3 Lavar o borbulhador com água destilada e deixar secar antes de usar. Borbulhador lavado e reprodutivelmente drenado pode ser usado se o volume, r , de água retida for adicionado ao do reagente de absorção, no cálculo dos resultados. Esta correção pode ser assim determinada:

- pipetar, para o borbulhador drenado, exatamente 10 ml de solução colorida (tal como o reagente de absorção previamente exposto) de absorbância A_1 . Montar o borbulhador e girá-lo, para lavar o interior do frasco com a solução. Lavar a porção porosa, fazendo sucção, cuidadosamente, com pera de borracha, e ler nova absorbância A_2 da solução.
Então:

$$10 A_1 = (10 + r) A_2 \text{ ou}$$

$$r = 10 \left[\frac{A_1}{A_2} - 1 \right]$$

6.2 Dispositivo para medida do ar

Usar rotâmetro de vidro capaz de medir precisamente vazão de 0,4 litro/minuto. Um medidor de gás úmido poderá ser usado para verificar a calibração.

6.3 Dispositivo de amostragem

Usar tubo de vidro ou de aço inoxidável, de 6 a 10 mm de diâmetro, provido de funil ou bico. Pequeno chumaço de lã de vidro pode ser inserido no tubo, para prevenir contaminação com gotas de água e poeira. O volume morto do sistema deve ser mínimo, para permitir rápido arraste durante a amostragem, evitando conseqüentemente perdas de NO_2 na superfície.