

DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE NO AR

Método West-Gaeke

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 DE DIÓXIDO DE ENXOFRE NO AR
(Método WEST-GAEKE)

1 OBJETIVO

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

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

Esta Norma cobre a determinação clorimétrica de 0,003 a 5,0 ppm de SO₂.

O mais baixo limite de determinação de SO₂ em 10 ml de tetracloromercurato de sódio ou potássio é de 0,3 µl (baseado no dobro do desvio-padrão), representando a concentração de 0,01 ppm (26 µg/m³) de SO₂ em amostra de ar de 30 litros.

A Lei de Beer é seguida na faixa de trabalho de 0,005 a 1,0 unidades de absorvância (0,2 a 35,0 µg em 25 ml da solução final). Não se pode extrapolar além destes valores, mudando volumes de amostras, a não ser que a eficiência de absorção do sistema seja conhecida ou determinada nos volumes e concentrações em estudo.

3 RESUMO

3.1 - O SO₂ é absorvido borbulhando-se um volume conhecido da amostra através de solução de tetracloromercurato de potássio ou sódio.

Este procedimento resulta na formação de complexo de dicloro sulfitomercurato, o qual resiste à oxidação pelo oxigênio do ar. Adiciona-se sal dissódico do ácido etileno diaminotetraacético (EDTA) a esta solução, para complexar os metais pesados que podem interferir por oxidação do SO₂, antes da formação do diclorosulfito mercurato. Este composto, uma vez formado, é estável a oxidantes fortes (por exemplo: ozônio e óxidos de nitrogênio). Após se completar a absorção, qualquer ozônio na solução se decomporá.

O líquido é tratado primeiro com solução de ácido sulfâmico, para destruir o anion nitrito formado pela absorção de óxidos de nitrogênio presentes na atmosfera, seguindo-se o tratamento com solução de aldeído fórmico e pararosanilina (especialmente purificada com ácido branqueante) contendo ácido fosfórico para controlar o pH. A pararosanilina, o aldeído fórmico e o anion bissulfito reagem para formar o ácido metil sulfônico pararosanilínico, intensamente colorido, o qual se comporta como um indicador de pH de duas cores.

($\lambda = 548$ nm máximo a pH 1,6 = 0,1 ϵ = absorptividade molar = $47,7 \times 10^3$).

O pH da solução final é ajustado para 1,6 = 0,1 pela adição de quantidade prescrita de ácido fosfórico 3M ao reagente pararosanilina.

- 3.2 - São dadas duas alternativas do método, que diferem apenas no pH da solução final.

Alternativa A - A variação acima descrita é denominada "Alternativa A". É o método preferido, pois tem sensibilidade mais alta.

Alternativa B - Maior quantidade de ácido fosfórico é adicionada para se obter um pH na solução final de $1,2 \pm 0,1$. O comprimento de onda de máxima absorbância nestas condições é 575 nm e o composto tem uma absorptividade molar de $37,0 \times 10^3$.

A alternativa B é menos sensível, porém tem a vantagem de um branco menor. É dependente do pH, sendo mais adequada, entretanto, para espectrofotômetros de menor custo.

- 3.3 - As concentrações de SO_2 usualmente de interesse na atmosfera estão entre algumas dezenas de ppb e alguns ppm. Concentrações mais altas (5 a 500 ppm) empregadas em estudos especiais devem ser analisadas usando-se quantidades menores de amostras. Uma rápida reação redox ocorre entre Hg (II) e o íon sulfito, se concentrações do último excederem a certo limite - 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$. A eficiência da coleta cai rapidamente abaixo de 0,01 ppm e varia com a geometria do absorvedor, o tamanho das bolhas de gás e o tempo de contato com a solução.

4 INTERFERÊNCIAS

O método é seletivo, sensível, apresenta boa reprodutibilidade, sendo adequado para uso no campo. Os efeitos dos principais interferentes conhecidos podem ser eliminados ou minimizados da seguinte maneira: os óxidos de nitrogênio, pelo ácido sulfâmico; o ozônio, pelo prolongamento do tempo; e os metais pesados, pelo EDTA e ácido fosfórico. No máximo, 60 μg de Fe (III), 10 μg de Mn (II) e 10 μg de Cr (III) podem ser tolerados no procedimento, em 10 mL de reagente absorvedor. Não foi observada interferência significativa com 10 μg de Cu (II) e 22 μg de V (V).

5 APARELHAGEM

- 5.1 - Absorvedores - São satisfatórios:

- a) borbulhador padrão sinterizado;
- b) absorvedor Midget;
- c) absorvedor Greenberg-Smith;
- d) borbulhador múltiplo.

- 5.2 - Medidor do Volume de Ar - O medidor de ar equipado com odômetro padrão deve ser capaz de medir o fluxo de ar com precisão de $\pm 2\%$.

É satisfatório um medidor do tipo úmido ou seco, com leitura para um pé cúbico ou dez litros, para registrar o volume de ar, ou um rotâmetro especificamente calibrado. Em lugar deles, podem ser usados orifícios críticos tais como os de agulhas hipodérmicas calibradas, se a bomba for capaz de manter um diferencial maior que 0,5 atmosfera através da agulha.

- 5.3 - Manômetro - Manômetro de mercúrio com exatidão até 5 mm.

- 5.4 - Espectrofotômetro ou Colorímetro - O instrumento deve ser apropriado para medida de cor a 548 nm ou 575 nm.

Com a "Alternativa A" podem surgir problemas com o branco dos reagentes em espectrofotômetros ou colorímetros que tenham abertura da banda espectral maior que 16 nm.

A calibração do comprimento de onda do espectrofotômetro deve ser verificada.

- 5.5 - Dispositivo de Amostragem - Caso seja utilizado amostrador, deverá consistir de tubo de aço inoxidável, vidro ou teflon; se for um pré-filtro, deverá ser feito de material que não retenha o SO_2 . Partículas acumuladas no pré-filtro podem absorver SO_2 e isto deve ser verificado.

6 REAGENTES

Todos os reagentes aqui mencionados serão do grau p.a. e qualquer referência a água se entenderá com água destilada ou desmineralizada.

- 6.1 - Solução de tetracloromercurato de potássio 0,04 M (K_2HgCl_4) - Dissolver em água 10,86 g de cloreto mercúrico (HgCl_2); 5,96 g de cloreto de potássio (KCl); 0,066 g de EDTA; e avolumar a um litro.

"Nota - O cloreto mercúrico é muito venenoso. Caso a solução respingue na pele, lavar imediatamente com água".

O cloreto de potássio poderá ser substituído por 4,68 g de cloreto de sódio (NaCl), porém o primeiro sal é usualmente mais puro."

O pH desta solução não deve ser menor que 5,2. Valores mais baixos reduzem a eficiência da absorção de SO_2 . Há duas causas para obtenção de pH baixos: a primeira, que é a incorreção na razão ou nas concentrações de HgCl_2 e KCl , o que pode ser ajustado pela adição de solução diluída de KCl ; e pode ser ajustado pela adição de solução diluída de KCl ; a segunda, ocorre quando o EDTA usado não é o sal dissódico. Neste caso o pH pode ser ajustado por adição de solução diluída de hidróxido de sódio, gota a gota.

A solução absorvente é normalmente estável por 6 meses, mas caso se forme um precipitado deverá ser descartada.

- 6.2 - Solução de ácido sulfâmico 0,6% - Dissolver 0,6 g de ácido sulfâmico ($\text{HSO}_3\text{.NH}_2$) em 100 ml de água. Este reagente pode ser guardado por alguns dias, se estiver protegido do ar.
- 6.3 - Butanol -1 - Certas partidas de butanol-1 contêm oxidantes que criam uma demanda de SO_2 . Fazer a verificação agitando 20 ml de butanol-1 com 5 ml de solução de KI a 15%. Se aparecer uma cor amarela na fase alcóolica, redestilar o butanol-1 com óxido de prata.
- 6.4 - Solução-tampão de pH 4,69 - Dissolver em frasco volumétrico de 100 ml 13,61 g de acetato de sódio trihidratado, em água, adicionar 5,7 ml de ácido acético glacial e completar o volume com água.
- 6.5 - Ácido clorídrico 1M - diluir 86 ml de HCl concentrado ($D = 1,19$) a um litro.
- 6.6 - Ácido fosfórico 3M - Diluir 205 ml de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4) ($D = 1,69$) a um litro.
- 6.7 - Solução de pararosanilina purificada 0,2% - O corante deve enquadrar-se nas seguintes especificações: ter o corante absorvância máxima em comprimento de onda de 540 nm, quando ensaiado em solução-tampão 0,1M de acetato-ácido-acético. A absorvância do branco (9.1), que é sensível a mudanças de temperatura (0,015 unidades de absorvância por $^\circ\text{C}$), não deve exceder a 0,0170 unidades de absorvância a 22°C , quando preparado de acordo com o procedimento analítico descrito e para concentração especificada do corante. Os reagentes devem dar uma curva de calibração com declividade de $0,746 \pm 0,040$ unidades de absorvância/ $\mu\text{g/ml}$ para uma célula de 1 cm, no caso de o corante ser puro e a solução de sulfito adequadamente padronizada.

Se for disponível o corante de pararosanilina a 99,0% de pureza, pesar 0,200 g e dissolver completamente, por agitação, com 100 ml de HCl 1M, em proveta graduada de 100 ml e com rolha esmerilhada. Se ao invés do corante sólido ele for disponível como solução, verificar a concentração de acordo com 6.7.2. Se o corante não passar na especificação, poderá ser satisfatoriamente purificado, seguindo o procedimento 6.7.1.