



NORMA TÉCNICA

L9.230

Set/1993
16 PÁGINAS

Dutos e chaminés de fontes estacionárias - determinação de amônia gasosa: método de ensaio

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

[http: // www . cetesb . sp . gov . br](http://www.cetesb.sp.gov.br)

CETESB	DUTOS E CHAMINÉS DE FONTES ESTACIONÁRIAS; DETERMINAÇÃO DE AMÔNIA E SEUS COMPOSTOS	L9.230
	Método de ensaio	SET/93

SUMÁRIO

- 1 Objetivo
 - 2 Normas complementares
 - 3 Definição
 - 4 Aparelhagem
 - 5 Reagentes
 - 6 Execução do ensaio
 - 7 Resultados
- ANEXO - Seleção de boquilha

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação da amônia e seus compostos no fluxo gasoso de dutos e chaminés de fontes estacionárias. A sua aplicação exige um planejamento prévio da amostragem.

Notas: a) No caso de determinação de material particulado em conjunto com amônia e seus compostos, deve-se estudar todas as variáveis que afetam o resultado, tais como umidade, temperatura de coleta, matérias-primas usadas no processo, etc.

b) Casos especiais terão seus resultados validados após estudo e aprovação pelo órgão oficial de defesa do meio ambiente.

1.2 O limite inferior de detecção desse método é aproximadamente $0,5 \text{ mg/Nm}^3$ de amônia e seus compostos em um volume mínimo de $1,6 \text{ Nm}^3$ de gás amostrado. Para concentrações mais baixas, deve ser utilizado um teste mais sensível.

2 NORMAS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

Norma CETESB L9.221 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação dos pontos de amostragem - Procedimento

Norma CETESB L9.222 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da velocidade e vazão dos gases - Método de ensaio

-
- Norma CETESB L9.223 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso - Método de ensaio
- Norma CETESB L9.224 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da umidade dos efluentes - Método de ensaio
- Norma CETESB L9.225 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação de material particulado - Método de ensaio
- Norma CETESB E16.030 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Calibração dos equipamentos utilizados na amostragem de efluentes - Método de ensaio

3 DEFINIÇÃO

Para os efeitos desta Norma é adotada a definição abaixo:

Amostragem isocinética

Amostragem realizada em condições tais que o fluxo de gás na entrada do equipamento de amostragem tenha a mesma velocidade do fluxo de gás que se pretende analisar.

4 APARELHAGEM

4.1 Equipamentos para amostragem

4.1.1 Conjunto de boquilhas de aço inoxidável, com bordas finas e cônicas.

4.1.2 Sonda de material compatível com a corrosividade e a temperatura do meio, provida de Pitot, termopar e sistema de aquecimento que evite a condensação de vapor durante a coleta.

4.1.3 Condensador, composto de quatro borbulhadores do tipo Greenburg-Smith ligados em série com conexões de vidro ou de outro material não contaminante, provido de termômetro na saída do quarto borbulhador, com menor divisão de 1°C.

Nota: O segundo borbulhador deve ser com ponta normal e os outros três, com ponta modificada.

4.1.4 Banho de gelo picado, ou outro sistema de resfriamento equivalente.

4.1.5 Sistema de medição e controle, composto basicamente de:

- a) vacuômetro;
- b) válvulas de agulha para controle do fluxo;
- c) bomba de vácuo;
- d) gasômetro seco provido de termômetros na entrada e na saída, com menor divisão de 1°C;
- e) dois manômetros diferenciais, com fundo de escala de 2452 Pa (250 mm H₂O);
Nota: Os casos de pressões de velocidade inferiores a 12,75 Pa (1,3 mm H₂O) requerem o uso de manômetro de alta sensibilidade.
- f) barômetro de mercúrio, ou equivalente, com menor divisão de 266,6 Pa (2 mmHg);
- g) termômetro com menor divisão de 1°C cujo elemento sensível, ou termopar, é acoplado à sonda (ver 4.1.2);
- h) cronômetro;
- i) placa de orifício.

4.2 Aparelhagem para preparação e análise da amostra

- 4.2.1 Escova de náilon com cabo de aço inoxidável com comprimento um pouco maior que a sonda.
- 4.2.2 Duas pissetas.
- 4.2.3 Cilindro graduado de 250 mL.
- 4.2.4 Balança com precisão de 0,5 g.
- 4.2.5 Balança analítica com precisão de 0,1 mg.
- 4.2.6 Funil.
- 4.2.7 Frascos de vidro ou de polietileno com capacidade de 500 a 1 000 mL, com tampa.
- 4.2.8 Balões volumétricos de 250, 500 e 1 000 mL.
- 4.2.9 Pipetas de 25 e 100 mL.
- 4.2.10 Buretas de 50 mL.
- 4.2.11 Erlenmeyers de 500 mL.
- 4.2.12 Equipamento para destilação com frasco Kjeldahl.
- 4.2.13 Frasco para armazenar a sílica-gel.
- 4.2.14 Vidro de relógio.
- 4.2.15 Dessecador.

4.2.16 Béqueres.

5 REAGENTES

Todos os reagentes devem ter grau P.A.

5.1 Água destilada e desionizada.

5.2 Solução de ácido clorídrico a 5% em massa: diluir ácido clorídrico concentrado na proporção de 1:8.

5.3 Sílica-gel com indicador de umidade e granulometria de 1,0 a 3,4 mm (aproximadamente 16 a 6 mesh).

5.4 Hidróxido de sódio a 30%: dissolver 30 g de NaOH em 70 mL de água. Agitar e completar o volume até 100 mL.

5.5 Hidróxido de sódio 0,1 N: dissolver 4 g NaOH em 1 000 mL de água fervida.

Nota: Esta solução deve ser preparada e armazenada de modo a evitar a contaminação por dióxido de carbono da atmosfera e padronizada através da titulação, utilizando biftalato de potássio e fenolftaleína com indicador.

5.6 Ácido sulfúrico 0,1 N: diluir 2,8 mL de H₂SO₄ concentrado em 1 000 mL de água.

5.7 Solução de biftalato de potássio 0,1 N: secar o biftalato de potássio a 110-120°C durante 30 minutos. Pesar exatamente 20,43 g e dissolver em água fervida quente (50-70°C) em um balão de 1 000 mL. Completar seu volume com água fria previamente fervida.

5.8 Vermelho de metila: dissolver 0,2 g de vermelho de metila em 60 mL de álcool etílico e diluir com água até 100 mL.

5.9 Fenolftaleína: dissolver 1 g de fenolftaleína em 60 mL de álcool etílico e diluir com água até 100 mL.

6 EXECUÇÃO DO ENSAIO

6.1 Princípio do método

A amônia e seus compostos são coletados isocineticamente ponto a ponto; sua massa é determinada pelo processo de destilação Kjeldahl e titulação. Simultaneamente é determinado o volume do gás amostrado. A concentração de amônia total é obtida pela relação entre ambos.

6.2 Procedimento

Antes de iniciar a amostragem, certificar-se de que a aparelhagem esteja calibrada de acordo com a Norma CETESB E16.030.

6.2.1 Preparação preliminar

Pesar aproximadamente 200-300 g de sílica-gel no borbulhador que será utilizado na amostragem.

Nota: Sílica-gel previamente utilizada deve ser secada durante duas horas a 110°C para poder ser reutilizada.

6.2.2 Determinação preliminar

6.2.2.1 Selecionar o local de amostragem e o número de pontos na seção transversal de acordo com a Norma CETESB L9.221.

6.2.2.2 Determinar a pressão estática na seção de amostragem.

6.2.2.3 Determinar a temperatura na seção de amostragem.

6.2.2.4 Determinar a pressão de velocidade de acordo com a Norma CETESB L9.222.

6.2.2.5 Determinar o teor de umidade de acordo com a Norma CETESB L9.224.

6.2.2.6 Determinar o tempo de amostragem em cada ponto, de maneira a obter um volume mínimo de 1,6 Nm³ em uma vazão nunca superior a 27 L/min.

6.2.2.7 Selecionar a boquilha da sonda para uma faixa de velocidade de modo que não ocorra troca durante a amostragem (ver Anexo).

6.2.3 Preparo dos equipamentos para coleta de amostras

6.2.3.1 Colocar 100 mL de água destilada e desionizada no primeiro borbulhador e 100 mL de solução de ácido clorídrico 5% no segundo borbulhador. Deixar o terceiro vazio e o quarto com sílica-gel.

6.2.3.2 Pesar cada um dos borbulhadores com precisão de 0,5 g.

6.2.3.3 Montar o trem de amostragem como mostra a Figura 1.

6.2.3.4 Manter os borbulhadores em banho de gelo.

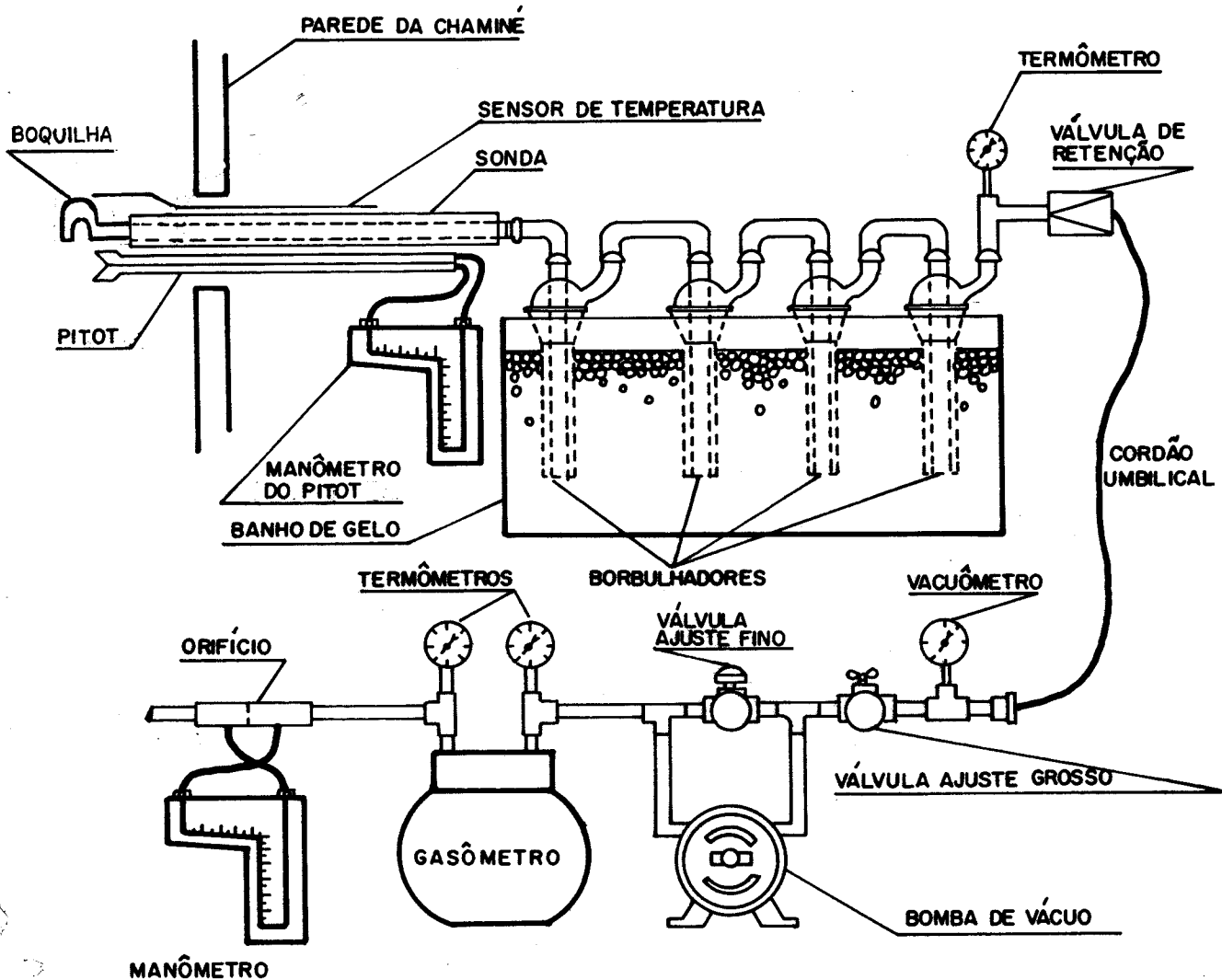


FIGURA 1 - Trem de amostragem para amônia e seus compostos

6.2.3.5 Efetuar teste de vazamento antes de iniciar a coleta, de acordo com o seguinte procedimento: ligar o sistema de aquecimento da sonda e aguardar até que a temperatura atinja $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$. Abrir completamente a válvula de ajuste fino, fechar a válvula de ajuste grosso, ligar a bomba de vácuo e fechar

fechar a entrada da boquilha. Abrir parcialmente a válvula de ajuste grosso e vagarosamente fechar a válvula de ajuste fino até que se atinja uma depressão de 50663 Pa (380 mmHg). Para eliminar a depressão no sistema, abrir vagarosamente a entrada da boquilha até a equalização das pressões; fechar a válvula de ajuste grosso e desligar a bomba. A taxa de vazamento não deve exceder a 0,6 L/min. Caso isso ocorra, eliminar o vazamento.

6.2.4 Coleta da amostra

6.2.4.1 Ligar o sistema de aquecimento da sonda e aguardar até que a temperatura atinja $120 \pm 10^\circ\text{C}$.

6.2.4.2 Anotar a leitura inicial do gasômetro e a pressão barométrica e zerar os manômetros antes de iniciar a amostragem.

6.2.4.3 Colocar a sonda no interior da chaminé ou duto no primeiro ponto, tendo o cuidado de verificar se a válvula do ajuste grosso está completamente fechada e a do ajuste fino completamente aberta.

6.2.4.4 Ligar a bomba e ajustar o fluxo, abrindo a válvula de ajuste grosso e, em seguida, ajustar a vazão com a válvula do ajuste fino para uma amostragem isocinética e simultaneamente acionar o cronômetro. Considerar isocinética a amostragem em cada ponto se o valor calculado conforme 7.1.10 a) estiver entre 90 e 110%.

6.2.4.5 Certificar-se de que a depressão no vacuômetro não exceda 50663 Pa (380 mmHg).

6.2.4.6 Manter a temperatura dos gases que saem do último borbulhador (sílica-gel) abaixo de 20°C .

6.2.4.7 O tempo de coleta em cada ponto não deve ser inferior a 2,5 min e o tempo total da coleta não deve ser inferior a 60 min.

6.2.4.8 Anotar os dados necessários para os cálculos num formulário como o da Figura 2.

6.2.4.9 Realizar a amostragem do gás para determinação de sua massa molecular seca conforme a Norma CETESB L9.223.

6.2.4.10 No final da amostragem, fechar a válvula de ajuste grosso, desligar a bomba de vácuo, retirar a sonda do interior da chaminé ou duto e registrar a leitura final do gasômetro.

FIRMA: _____ DATA: ____/____/____ PROCESSO: _____
 TEMPO: _____ LOCAL: _____ P. ATM: _____
 INÍCIO: _____ TÉRMINO: _____ T. AMBIENTE: _____
 AMOSTRAGEM: _____

PONTO	TEMPO	DISTÂNCIA	VOLUME DO GÁS	Δ P	Δ H	VÁCUO	TEMPERATURA				
							GASÔMETRO		ÚLTIMO BORBU- LHADOR	PORTA FILTRO	CHAMINÉ
							ENTRADA	SAÍDA			
01											
02											
03											
04											
05											
06											
07											
08											
09											
10											
11											
12											
01											
02											
03											
04											
05											
06											
07											
08											
09											
10											
11											
12											
			V. TOTAL	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta H}$	TEMPERATURA		TEMP.			

1^o EIXO

2^o EIXO

EQUIPE:
 1 _____
 2 _____
 3 _____

PRESSÃO ESTÁTICA

						média
--	--	--	--	--	--	-------

FIGURA 2 - Modelo de folha de campo

6.2.4.11 Fazer teste de vazamento (como indicado em 6.2.3.5) na depressão máxima registrada durante a amostragem. Se o vazamento exceder 0,60 L/min rejeitar a amostragem.

6.2.4.12 Calcular o valor da isocinética de acordo com 7.1.10 b). Considerar válida a amostragem somente se o valor encontrado estiver na faixa de 90 a 110%.

6.2.5 Recuperação e manuseio da amostra

6.2.5.1 Remover a sonda e os quatro borbulhadores do trem de amostragem, retirar das conexões a graxa de vedação, se utilizada, e fechar com rolha de borracha todas as aberturas existentes.

6.2.5.2 Transferir esse conjunto a uma área limpa e protegida do vento, a fim de evitar a contaminação da amostra. Limpar todas as superfícies externas do conjunto.

6.2.5.3 Pesar cada um dos borbulhadores com precisão de 0,5 g e anotar o valor obtido num formulário como o da Figura 3.

_____		____/____/____		_____	
FIRMA		DATA		COLETA/AMOSTRAGEM	
COMPONENTES	% ACUMULADA	%Bx	Mx	Mx.Bx	
CO ₂			0,44		
O ₂			0,32		
CO			0,28		
N ₂			0,28		
TOTAL	100%	100%	MMs		
BORBULHADOR	MASSA DE ÁGUA COLETADA (g)				
	FINAL	INICIAL	DIFERENÇA		
1					
2					
3					
4					
TOTAL					

FIGURA 3 - Modelo de formulário

6.2.5.4 Transferir o conteúdo dos três primeiros borbulhadores a um frasco de vidro ou de polietileno.

6.2.5.5 Lavar os três borbulhadores, a sonda e os tubos de conexão com água destilada e desionizada e juntar essa água de lavagem ao frasco de vidro ou de polietileno contendo as soluções dos borbulhadores.

6.2.5.6 Identificar a amostra e marcar o seu nível no frasco.

6.2.6 Análise

6.2.6.1 Transferir o conteúdo do frasco a um balão volumétrico e completar seu volume com água destilada e desionizada.

6.2.6.2 Montar o aparelho de destilação com frasco Kjeldahl, como mostra a Figura 4.

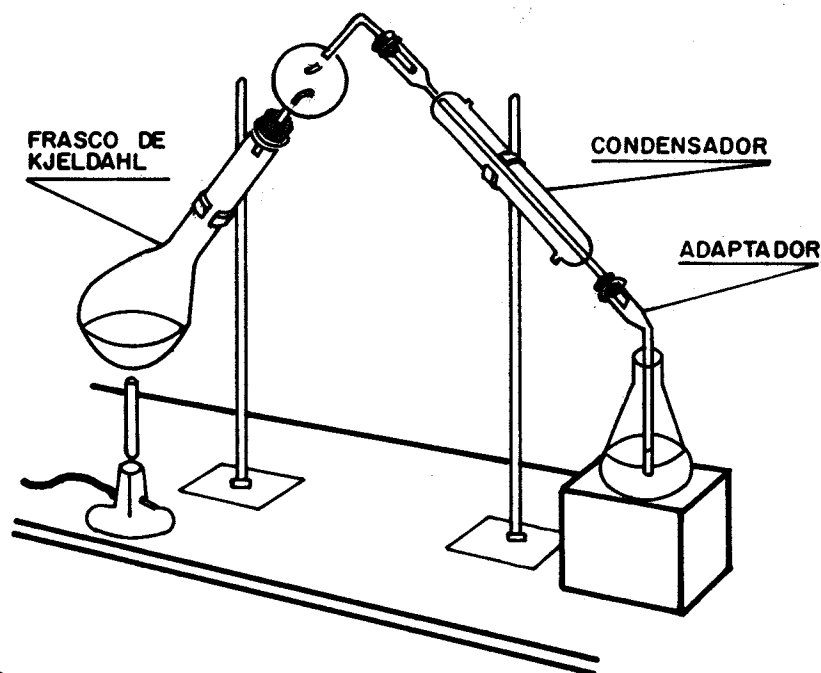


FIGURA 4 - Aparelhagem para destilação

6.2.6.3 Antes de iniciar a destilação da amostra, o aparelho deve ser limpo destilando-se água destilada e desionizada no frasco Kjeldahl durante 30 minutos.

6.2.6.4 Adicionar em um erlenmeyer exatamente 100 mL da solução de ácido sulfúrico 0,1 N e duas a quatro gotas de vermelho de metila e imergir a ponta do condensador nessa solução.

6.2.6.5 Transferir uma alíquota de 250 mL da amostra a ser analisada ao frasco Kjeldahl; adicionar seis pérolas de vidro secas e completar o volume até a metade do frasco com água destilada e desionizada.

6.2.6.6 Colocar rapidamente e sem agitação, pelas paredes do frasco, 25 mL de hidróxido de sódio a 30%.

6.2.6.7 Conectar rapidamente o frasco à aparelhagem de destilação e agitar suavemente para iniciar a reação.

6.2.6.8 Deixar a solução do frasco entrar em ebulição e destilar aproximadamente 150 mL do líquido.

6.2.6.9 Terminada a destilação, remover a ponta do condensador da solução para evitar refluxo e desligar o aquecimento. Lavar a ponta do condensador dentro do erlenmeyer. Titular o destilado com hidróxido de sódio 0,1 N até o ponto de viragem (cor amarela), usando vermelho de metila como indicador.

6.2.6.10 Prova em branco: acrescentar ao frasco Kjeldahl água destilada e desionizada até a metade do frasco. Em seguida, proceder como em 6.2.6.6 a 6.2.6.9.

6.2.6.11 Determinar a massa molecular seca de acordo com a Norma CETESB L9.223 e anotar os dados num formulário como o da Figura 3.

6.2.7 Representatividade da amostragem

É necessário que a amostragem seja representativa das condições de operação da fonte de emissão. Deve-se efetuar pelo menos duas coletas por fonte.

A amostragem deve ser considerada representativa se os resultados obtidos em cada coleta não forem discrepantes entre si.

7 RESULTADOS

7.1 Cálculos

Usando a nomenclatura de 7.2, proceder aos cálculos indicados em 7.1.1 a 7.1.15, ($760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$).

7.1.1 Pressão absoluta do gás na chaminé ou duto:

$$P = P_{atm} + P_e$$

7.1.2 Pressão absoluta no gasômetro:

$$P_g = P_{atm} + \Delta H$$

7.1.3 Volume de água nas condições da chaminé ou duto nos casos de fluxo não saturado e sem gotículas:

$$V_{ag} = \frac{0,461346 T M_{ag}}{P}$$

7.1.4 Volume de gás medido nas condições da chaminé ou duto:

$$V = \frac{Y V_g T P_g}{P T_g}$$

sendo que:

$$V_g = V_{gf} - V_{gi}$$

7.1.5 Umidade nos casos de fluxo não saturado e sem gotículas:

$$B_{ag} = \frac{V_{ag}}{V_{ag} + V}$$

7.1.6 Umidade nos casos de fluxo saturado ou com gotículas:

$$B_{ag} = \frac{PVS}{P_{atm} + P_e}$$

7.1.7 Volume de água nas condições da chaminé ou duto nos casos de fluxo saturado ou com gotículas:

$$V_{ag} = \frac{B_{ag} V}{1 - B_{ag}}$$

7.1.8 Massa molecular base úmida:

$$MMU = MM_s (1 - B_{ag}) + 18 B_{ag}$$

7.1.9 Velocidade média do gás na chaminé ou duto:

$$V = 128,96 C_p \sqrt{\frac{T}{P \text{ MMu}}} (\sqrt{\Delta P})$$

7.1.10 Isocinética:

$$a) I' = \frac{0,0129 Y V'g P_g}{C_p \theta' A_b T'g (1 - B'ag) (\sqrt{\Delta P})'} \sqrt{\frac{P}{T' \text{ MMu}}}$$

$$b) I = \frac{1,667 (V + V_{ag})}{v \theta A_b}$$

7.1.11 Vazão nas condições da chaminé ou duto:

$$Q = 3600 vA$$

7.1.12 Vazão nas condições normais (0°C e 101325 Pa), base seca:

$$Q_{nbs} = \frac{0,0027 Q P (1 - B_{ag})}{T}$$

7.1.13 Volume do gás medido nas condições normais (0°C e 101325 Pa), base seca:

$$V_{gn} = \frac{0,0027 V_g P_g Y}{T_g}$$

7.1.14 Massa de amônia e seus compostos analisados como amônia total:

$$m_{NH_3} = 17.f.N (V_{tb} - V_{ta})$$

7.1.15 Concentração de amônia total nas condições normais, base seca:

$$C_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{V_{gn}}$$

7.1.16 Taxa de emissão de amônia total:

$$Te = 10^{-6} . C . Q_{nbs}$$

7.2 Nomenclatura

Segue abaixo a nomenclatura, com respectivas unidades, utilizada nos cálculos de 7.1.

Símbolo	Unidade	Significado
Ab	m ²	área da boquilha
A	m ²	área da chaminé
Bag	adimensional	unidade dos gases, expressa em termos de proporção, em volume, do vapor dos gases da chaminé ou duto
B'ag	adimensional	unidade dos gases avaliada previamente para o ponto de coleta e intervalo de tempo θ' , expressa em termos de proporção, em volume, do vapor de água nos gases da chaminé ou duto
C _{NH₃}	mg/Nm ³	concentração de amônia e seus compostos nas condições normais, base seca
Cp	adimensional	coeficiente do Pitot
f	adimensional	fator da alíquota: proporção do volume total da solução (item 6.2.6.1) para o volume da alíquota (250 mL).
I	%	isocinética
I'	%	isocinética no ponto de coleta no intervalo de tempo θ' .
m _{NH₃}	mg	massa de amônia e seus compostos coletados (como amônia total), em mg.
Mag	g	massa total de água coletada nos borbulhadores.
MMs	g/g mol	massa molecular base seca
MMu	g/g mol	massa molecular base úmida
N	mol/L	normalidade exata do hidróxido de sódio utilizado para a titulação da amostra
P	Pa	pressão absoluta do gás na chaminé ou duto
Patm	Pa	pressão atmosférica
Pe	Pa	pressão estática da chaminé ou duto
Pg	Pa	pressão absoluta do gasômetro
PVS	Pa	pressão de vapor de saturação
Q	m ³ /h	vazão do efluente nas condições da chaminé ou duto
Qnbs	Nm ³ /h	vazão do efluente nas condições normais, base seca
T	K	temperatura absoluta média do gás na chaminé ou duto
T'	K	temperatura absoluta do gás no ponto de coleta
Te _{NH₃}	Kg/h	taxa de emissão de amônia total

Símbolo	Unidade	Significado
T_g	K	média das temperaturas médias do gás na entrada e na saída do gasômetro
T'_g	K	média das temperaturas do gás na entrada e na saída do gasômetro no ponto de coleta
v	m/s	velocidade média do gás na chaminé ou duto
V	m ³	volume do gás medido no gasômetro nas condições da chaminé ou duto
V_{ag}	m ³	volume de água nas condições da chaminé ou duto.
V_g	m ³	volume do gás seco medido no gasômetro nas condições de ensaio
V'_g	m ³	volume do gás seco coletado no ponto de coleta, no intervalo de tempo θ' , medido no gasômetro nas condições de ensaio
V_{gf}	m ³	leitura final no gasômetro
V_{gi}	m ³	leitura inicial no gasômetro
V_{gn}	Nm ³	volume de gás medido nas condições normais, base seca.
V_{ta}	mL	volume do titulante (hidróxido de sódio) gasto na amostra
V_{tb}	mL	volume do titulante (hidróxido de sódio) gasto na prova em branco
Y	adimensional	fator de calibração do medidor
$\frac{Y}{\Delta H}$	Pa	média aritmética das pressões do orifício
ΔP	Pa	pressão da velocidade da chaminé ou duto
b	m	diâmetro da boquilha
θ	min	tempo total de coleta
θ'	min	tempo de coleta no ponto de coleta
$(\sqrt{\Delta P})$	(Pa) ^{0,5}	média das raízes quadradas de ΔP
$(\sqrt{\Delta P})'$	(Pa) ^{0,5}	raiz quadrada de ΔP no ponto de coleta

ANEXO - SELEÇÃO DE BOQUILHA

A-1 A fim de manter a condição isocinética durante toda a amostragem sem troca de boquilha, é de fundamental importância a boa escolha do diâmetro.

A-2 Existem vários caminhos a seguir para a seleção do diâmetro mais adequado de boquilha para cada conjunto de condições de uma amostragem.

A-3 O procedimento baseado no cálculo direto do diâmetro da boquilha, baseado nas condições fluidodinâmicas no conjunto chaminé-trem de amostragem, é mais genérico e, por isso, é aqui recomendado.

A-4 O diâmetro da boquilha, por este procedimento, é calculado pela seguinte fórmula:

$$D_b = \sqrt{\frac{164,867 Q_m P_g}{T_m C_p (1 - B_{ag})}} \sqrt{\frac{T M M_u}{P \Delta P}}$$

onde:

D_b = diâmetro da boquilha, em mm;

Q_m = vazão do fluxo gasoso no medidor, em m³/min;

T_m = temperatura no medidor, em K;

$\overline{\Delta P}$ = média das pressões de velocidade, em Pa;

P_g , C_p , B_{ag} , T , $M M_u$ e P têm o significado e unidades indicados em 7.2.

A-5 Escolhe-se a boquilha cujo diâmetro mais se aproxime do calculado acima.