

CONSTRUÇÃO E CALIBRAÇÃO DE TUBOS DE PERMEAÇÃO

Arnaldo Alves CARDOSO*
Ana Flávia LOCATELLI*
João CARLONI FILHO*
Reinaldo FRANCO*

- RESUMO: Sistemas dinâmicos de misturas gasosas padrões são necessários em estudos como desenvolvimento e testes de métodos analíticos. Tubos de permeação podem ser usados com este propósito. O trabalho aqui descrito mostra a construção, operação e calibração de um tubo de permeação de baixo custo e que pode gerar grandes quantidades de padrões gasosos.
- PALAVRAS-CHAVES: Tubo de permeação; mistura gasosa padronizada; atmosfera padrão; padrões de análise de ar.

Introdução

A necessidade de preparação de misturas gasosas padronizadas tem aumentado com o crescente interesse e necessidade de se determinar a quantidade de compostos na forma de gás ou vapor, que contaminam ambientes de trabalho ou mesmo a atmosfera de uma determinada região.

Para se gerar mistura gasosa de concentração conhecida são necessários volumes conhecidos de ar seco limpo, nitrogênio ou outro gás qualquer e uma quantidade conhecida do contaminante de interesse em uma forma capaz de se misturar homogeneamente com o gás.

Diferentes métodos têm sido utilizados como fonte de emissão controlada de contaminantes.³ Pelas qualidades, sistemas dinâmicos e particularmente tubos de permeação são usados com maior frequência quando se faz necessário um fluxo gasoso contendo baixa concentração de gás ou vapor.⁴

* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química de Araraquara - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

Um tubo de permeação que funcione como fonte controlada de contaminante deve conter um líquido ou um gás liquefeito lacrado. A fase de vapor do líquido deve estar em contato direto com as paredes de um polímero (geralmente Teflon). O vapor então escapa por processos de dissolução e permeação, através das paredes do polímero, com velocidade constante, desde que as condições de trabalho sejam constantes. Pode-se, portanto, obter diferentes concentrações da mistura gasosa padronizada, variando-se a temperatura, o fluxo do gás de arraste e a espessura ou a área do polímero.

Diferentes tubos de permeação têm sido construídos e descritos na literatura.^{4,6,7} Neste trabalho apresentamos um método para construção de um tubo de permeação bastante simples e discutimos alguns aspectos relativos à sua calibração.

Materiais e métodos

Construção do tubo de permeação

Para a construção do tubo de permeação utilizou-se um tubo de Teflon (diâmetro externo de 6,2 mm, diâmetro interno de 3,6 mm e comprimento de 18,0 mm), um tubo de vidro com o formato de uma ampola (diâmetro 10,0 mm e altura 35,0 mm), com pescoço formando uma pequena saliência necessária para segurar o tubo de Teflon e esferas de aço (utilizadas em rolamento de bicicleta ou moto com diâmetro de 4,7 mm); braçadeiras de plástico ou metal e finalmente um tubo plástico de polietileno ou Tygon (Figura 1).

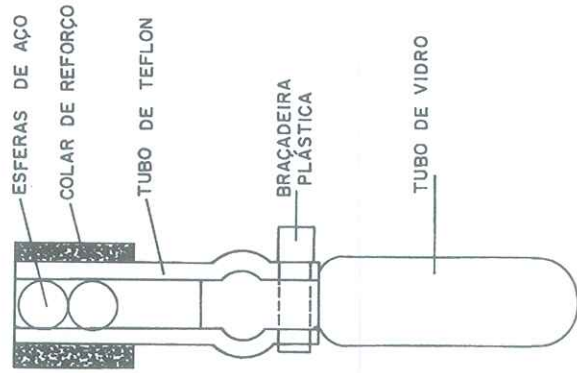


FIGURA 1 - Esquema do tubo de permeação (desenho sem escala).

O enchimento do tubo não é problema quando o seu constituinte é um líquido à temperatura ambiente. No entanto, quando se trata de um gás, é necessário uma etapa anterior de condensação. Descreve-se aqui o procedimento adotado para o dióxido de nitrogênio (NO_2).

Montou-se um sistema (Figura 2) que consiste de um gerador de NO_2 e de um sistema de liquefação do gás. A produção do NO_2 gasoso foi feita por aquecimento de nitrato de chumbo e a condensação deste em banho de gelo e sal (NO_2 , p.e. $21,2^\circ\text{C}$).

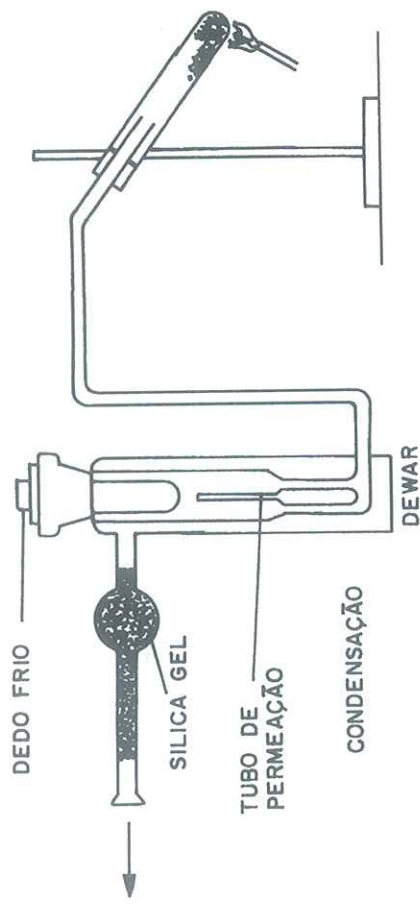


FIGURA 2 - Enchimento do tubo de permeação com NO_2 . A figura mostra a geração do NO_2 e a liquefação do gás.

Inicialmente, deixa-se passar o gás por um tempo suficiente para que todo o ar interior seja expurgado pelo gás produzido, para finalmente colocar a mistura refrigerante. Após o enchimento de cerca de 2/3 do tubo, inicia-se o procedimento de vedação do tubo. Como a esfera tem um diâmetro maior que o diâmetro do tubo, e como a baixa temperatura ainda enrijece o tubo de Teflon, a entrada das esferas só é possível sob pressão. Para contornar o problema, adaptou-se em um arrolhador de garrafa (Figura 3) um pino de aço na sua parte superior e na parte inferior um suporte de cortiça contendo um pequeno buraco para introdução parcial do tubo de vidro. As esferas são introduzidas com a ajuda deste adaptador arrolhado e fecha-se a braçadeira superior para garantir a sua retenção. É conveniente utilizar um colar de reforço, feito com um pedaço de tubo de polietileno ou Tygon entre a braçadeira e o Teflon.

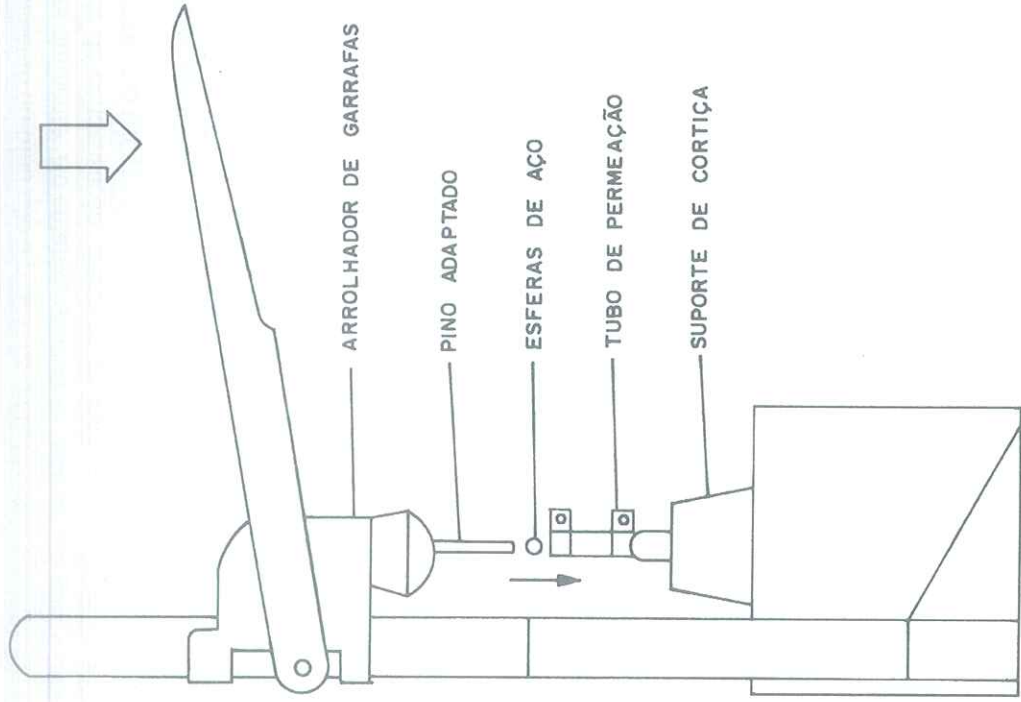


FIGURA 3 - Arrolhador de garrafas adaptado para fechar o tubo de permeação com esferas.

Avaliação da taxa de permeação

Para se conhecer a velocidade de emissão do componente gasoso pelo tubo de permeação deve-se fazer sua calibração, determinando-se o gás quimicamente ou medindo-se a variação de massa do tubo de permeação em um determinado período de tempo.

As determinações químicas são medidas indiretas e elas estão associados erros de amostragem e da própria determinação. A gravimetria é uma avaliação direta, e os erros são inerentes à pesagem. Porém, como a variação de massa é muito pequena, o tempo necessário para se ter um número confiável de medidas é relativamente longo. A escolha, portanto, deve ser feita em virtude das necessidades analíticas requeridas pela mistura gasosa padrão.

O sistema básico para produção da mistura gasosa padrão é mostrado na Figura 4. Para as calibrações químicas, usam-se reagentes específicos nas soluções absorventes colocadas nos *impingers*, para em seguida procederem-se às análises necessárias. Descreve-se aqui a calibração gravimétrica que é a mais usual e pode ser invariavelmente aplicada a qualquer tubo de permeação.

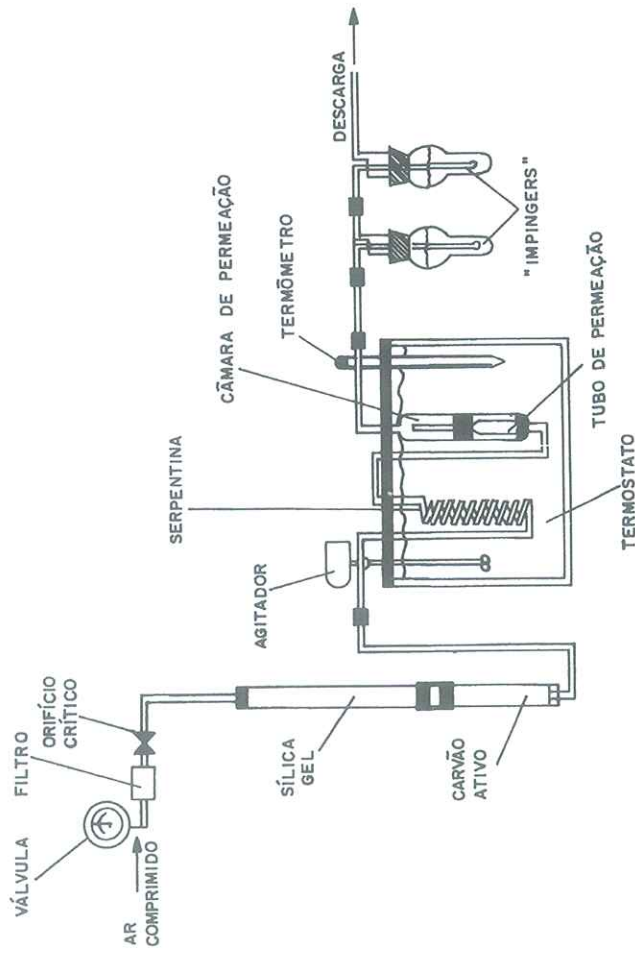


FIGURA 4 - Esquema do sistema de geração de mistura gasosa.

Calibração gravimétrica

Antes do início da calibração, o tubo de permeação permanecia ambientado em banho termostaticado sob fluxo de ar constante durante cerca de um dia. Fazia-se a

pesagem do tubo a cada 24 horas aproximadamente, tomando-se o cuidado de transportá-lo até a balança em um dessecador para evitar que fatores como diferenças bruscas de temperatura ou umidade pudessem alterar as medidas. Utilizou-se uma balança analítica ($\pm 0,1$ mg) para fazer as pesagens. Os resultados estão representados na Tabela 1. Neste caso, a temperatura de trabalho foi de $27,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$ e o valor médio encontrado para emissão foi de $1,9 \pm 0,3$ $\mu\text{g}/\text{min}$ (limites fiduciais com 99% de confiança). O desvio padrão encontrado para estas medidas foi de 0,4 e o tratamento estatístico foi feito segundo procedimento usual.⁵

Os valores de emissão apresentados na Tabela 1 são dependentes da temperatura e podem ser melhorados, se necessário, com controle mais rigoroso desta variável. Para se ter uma emissão com exatidão de 1% é necessário um controle de temperatura da ordem de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.¹ Ainda, segundo Teckentrup & Klockow,⁷ é conveniente que no tubo de permeação a fase líquida não fique em contato com a membrana de permeação, mas sim com as paredes do tubo de vidro, as quais não permitem a permeação. Assim, a velocidade de permeação é independente da altura do reservatório do tubo. Portanto, o tubo deve ser operado na posição vertical, para que somente o vapor do composto fique em contato com a área de permeação.

Tabela 1 - Calibração gravimétrica do tubo de permeação de NO_2 , com temperatura de trabalho de $27,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$

Tempo (min)	massa (g)	Δm (g)	Δt (min)	$\Delta m/\Delta t$ ($\mu\text{g}/\text{min}$)
0	16.5421	-	-	-
1895	16.5375	0.0046	1895	2.4
2985	16.5345	0.0030	1090	2.8
4300	16.5317	0.0028	1315	2.1
7188	16.5257	0.0060	2888	2.1
8715	16.5230	0.0027	1527	1.8
10550	16.5205	0.0025	1835	1.4
11975	16.5176	0.0029	1425	2.0
13350	16.5152	0.0024	1375	1.8
14822	16.5127	0.0025	1472	1.7
17250	16.5089	0.0038	2428	1.6
18855	16.5060	0.0029	1605	1.8
20275	16.5035	0.0025	1420	1.8

Valor médio = $(1,9 \pm 0,3)$ $\mu\text{g}/\text{min}$, limites fiduciais 99% de confiança, desvio padrão 0,4.

Conclusão

O tubo de permeação descrito aqui é de fácil construção e pode ser utilizado como fonte de gás ou vapor de um grande número de compostos. A velocidade de permeação é bastante estável. Com o tubo de NO_2 , não se observou variação na emissão após um ano e meio de uso. Certamente a vida útil depende das condições de manuseio e estocagem. Alguns cuidados devem ser tomados na armazenagem, pois existem muitos fatores que afetam a taxa de permeação, como a umidade, a luminosidade (podem ocorrer reações fotoquímicas), a pureza do componente volátil e a temperatura.

Agradecimento

Os autores agradecem ao CNPq o suporte financeiro recebido.

CARDOSO, A. A. et al. Construction and calibration of permeation tubes. *Ecl. Quim. (São Paulo)*, v.21, p.111-117, 1996.

■ **ABSTRACT:** A dynamic system for stabilising a known standard gas mixture is necessary for many studies such as development and testing of analytical methods. A permeation tube can be used for this purpose. The work described here shows the construction, operation and calibration of a simple permeation tube which can be used to obtain large amounts of a standard gas.

■ **KEYWORDS:** Permeation tube; standard gas generation; standard gas analysis; test atmospheres.

Referências bibliográficas

- 1 BARRAT, R. S., *Analyst*, v.106, p.817, 1981.
- 2 BRAVER, G. *Química inorgânica preparativa*. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 1958. p.303.
- 3 CARDOSO, A. A., PITOMBO, L. R. M. *Química Nova*, v.12, p.148, 1989.
- 4 NELSON, G. O. *Controlled Test Atmospheres - Principles and Techniques*. Ann Arbor, MI: An Arbor. Sci. Publ., 1971.
- 5 OHLEWEILER, O. A. *Química analítica quantitativa*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1974, v.1, p.283.
- 6 O'KEEFFE, A. E., ORTMAN, G. C. *Anal. Chem.*, v.38, p.760, 1966.
- 7 TECKENTRUP, A., KLOCKOW, D. *Anal. Chem.*, v.50, p.1728, 1978.

Recebido em 16.2.1996.
Aceito em 21.3.1996.