

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

SAMUEL LOPES CARREIRA

**ANÁLISE DA PERMEABILIDADE AO GÁS HIDROGÊNIO DE RECIPIENTES
PARA AMOSTRAS LABORATORIAIS**

UBERLÂNDIA

2025

SAMUEL LOPES CARREIRA

**ANÁLISE DA PERMEABILIDADE AO GÁS HIDROGÊNIO DE RECIPIENTES
PARA AMOSTRAS LABORATORIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Transferência de Calor e Massa

Orientador: Valério Luiz Borges

UBERLÂNDIA

2025

SAMUEL LOPES CARREIRA

**ANÁLISE DA PERMEABILIDADE AO GÁS HIDROGÊNIO DE RECIPIENTES
PARA AMOSTRAS LABORATORIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Mecânica no Curso de Engenharia Mecânica da
Universidade Federal de Uberlândia, pela banca
examinadora formada por:

Prof. Dr. Valério Luiz Borges – Orientador

Prof. Dr. Euclides Antônio Pereira de Lima

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA, 18 de março de 2025.

AGRADECIMENTOS

Como parte da realização deste trabalho, gostaria de agradecer aos meus pais por todo o incentivo, suporte e apoio que me deram durante toda a minha vida.

Agradeço também a todos os integrantes do LTCM, especialmente o professor Valério Luiz Borges, meu orientador neste trabalho, por toda a ajuda, conselhos e orientações que me forneceu.

Por fim, agradeço à FAPEMIG e à FAU pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

RESUMO

Devido ao fato de serem muito leves e pequenas, moléculas de hidrogênio podem facilmente penetrar materiais, gerando desafios no que diz respeito ao armazenamento desse gás. O objetivo deste trabalho é analisar a permeabilidade ao hidrogênio do bag comercial de fluoreto de polivinila (PVF), além de desenvolver e testar a permeabilidade ao hidrogênio de um recipiente de policloreto de vinila (PVC) desenvolvido no laboratório Laboratório de Transferência de Calor e Massa (LTCM). Para isso, foi utilizada a cromatografia gasosa, além da Equação de Clapeyron para determinar as concentrações de cada gás de uma mistura de $H_2 + CH_4 + CO$ ao longo de vários dias. Foi constatado que o bag comercial de PVF não é uma boa opção para o armazenamento de gases que contêm alta concentração de H_2 , visto que ele é altamente permeável, de modo que a amostra perdeu suas características iniciais rapidamente, perdendo cerca de 5% da concentração de H_2 . No entanto, o recipiente de PVC desenvolvido no laboratório provou-se uma alternativa viável, pois foi capaz de manter praticamente constante, por vinte dias, as concentrações dos gases da mistura citada anteriormente. Tal resultado oferece uma aplicação prática, no sentido de facilitar o trabalho laboratorial na questão do armazenamento de amostras que contêm gás hidrogênio. Ademais, espera-se que os resultados deste estudo possam oferecer uma aplicação prática e aprimorar as análises e trabalhos a serem desenvolvidos no Laboratório Termoquímico Experimental que será construída na UFU, no Campus Glória.

Palavras-chave: Fluoreto de polivinila (PVF); Policloreto de vinila (PVC); cromatografia gasosa; armazenamento de gases.

ABSTRACT

Due to their light weight and small size, hydrogen molecules can easily penetrate materials, posing challenges for the storage of this gas. The aim of this study is to analyze the hydrogen permeability of the commercial polyvinyl fluoride (PVF) bag, as well as to develop and test the hydrogen permeability of a polyvinyl chloride (PVC) container developed in the Heat and Mass Transfer Laboratory (LTCM). For this, gas chromatography was used, along with the Clapeyron Equation, to determine the concentrations of each gas in a $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}$ mixture over several days. It was found that the commercial PVF bag is not a good option for storing gases with a high H_2 concentration, as it is highly permeable, causing the sample to lose its initial characteristics rapidly, with about 5% of the H_2 concentration lost. However, the PVC container developed in the laboratory proved to be a viable alternative, as it was able to maintain the concentrations of the gases in the aforementioned mixture almost constant for twenty days. This result provides a practical application by facilitating laboratory work in the storage of hydrogen-containing gas samples. Furthermore, it is expected that the results of this study will offer a practical application and enhance the analyses and work to be developed in the Experimental Thermochemical Laboratory, which will be built at UFU, Glória Campus.

Keywords: Polyvinyl fluoride (PVF); Polyvinyl chloride (PVC); gas chromatography; gas storage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Projeção da IEA para a demanda global de hidrogênio nas próximas décadas, dividida em áreas de utilização.

Figura 2. Etapas da interação hidrogênio-metal.

Figura 3. Diferentes processos de armazenamento utilizados para obtenção de hidrogênio comercial.

Figura 4. Exemplos de bags de PVF comercializados atualmente.

Figura 5. Permeabilidade dos bags de PVF para diferentes gases.

Figura 6. Representação esquemática do sistema de um cromatógrafo de gás.

Figura 7. Representação esquemática dos tipos de colunas capilares utilizadas na cromatografia gasosa.

Figura 8. Representação esquemática do DIC (a) sem analito e (b) com analito.

Figura 9. Representação esquemática de um DCT.

Figura 10. Representação esquemática do circuito de Ponte de Wheatstone.

Figura 11. Microseringa Hamilton Gastight 1001 utilizada nos experimentos.

Figura 12. Exemplar de bag de PVF utilizado nos experimentos deste trabalho.

Figura 13. Representação tridimensional do recipiente de PVC idealizado.

Figura 14. Recipiente de PVC construído no laboratório.

Figura 15. Cilindros de ar sintético, gás hidrogênio e gás hélio, respectivamente.

Figura 16. Cilindros de mistura padrão de seis gases, hidrogênio, metano e monóxido de carbono, respectivamente.

Figura 17. Cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2014.

Figura 18. Exemplo de cromatograma obtido.

Figura 19. Concentração da mistura padrão de 6 gases ao longo de vários dias no bag comercial de PVF.

Figura 20. Concentração dos gases da mistura $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}$ ao longo de vários dias no bag comercial de PVF.

Figura 21. Concentração dos gases da mistura $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}$ ao longo de vários dias no recipiente de PVC desenvolvido no laboratório.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISSM – aço inoxidável super martensítico

PVF – fluoreto de polivinila

PVC – policloreto de vinila

CG – cromatografia gasosa

IEA – Agência Internacional de Energia (International Energy Agency)

PTFE – politetrafluoretileno

WCOT – Wall Coated Open Tubular

PLOT – Porous Layer Open Tubular

SCOT – Support Coated Open Tubular

DIC – Detector de Ionização de Chama

DCT – Detector de Condutividade Térmica

EES – Engineering Equation Solver

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

Finep – Financiadora de Estudos e Projetos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Desafios da armazenagem e transporte do hidrogênio	12
2.2 Bags comerciais de PVF (Tedlar)	16
2.3 Cromatografia gasosa	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 Materiais	24
3.2 Métodos	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5. CONCLUSÃO	34
6. REFERÊNCIAS	35
ANEXOS	37

1. INTRODUÇÃO

Moléculas de gás de hidrogênio são extremamente pequenas e leves. Por esse motivo, o hidrogênio pode penetrar e se difundir em materiais, causando fragilização, fraturas e danos em geral. Múltiplos estudos já foram conduzidos no tópico de fragilização de metais por hidrogênio (Cheng, et al., 2025), visto que este é um problema que ameaça a segurança e a operacionalidade de instalações que trabalham com hidrogênio. O aço inoxidável super martensítico (AISM), por exemplo, que é extensivamente usado na indústria de petróleo por apresentar elevada resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão, está altamente sujeito à fragilização por hidrogênio devido às condições em que opera (Molter, 2017).

Em comparação com metais, polímeros são muito mais permeáveis ao hidrogênio, o que gera desafios na questão do armazenamento de gases contendo quantidades significativas de hidrogênio para análises laboratoriais. Os bags de PVF (fluoreto de polivinila), que são geralmente utilizados nesses casos, apresentam alta permeabilidade à gases como hidrogênio e hélio (Adtech, 2020), fazendo com que a análise do gás deva ser realizada pouco tempo depois da obtenção da amostra (Thrasher, 2022). Porém, existem outros polímeros, como o PVC (policloreto de vinila), que apresentam uma permeabilidade baixa ao hidrogênio, quando comparados ao PVF. Assim, um recipiente de PVC para amostragem de gases seria de grande utilidade, pois permitiria armazenar a amostra por um tempo muito maior sem que ela perdesse suas características.

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica analítica comum usada para separar e analisar compostos voláteis e semivoláteis em uma mistura. No seu funcionamento, após a coleta e o preparo das amostras, os analitos de interesse são separados dentro de uma coluna capilar e, em seguida, um detector gera um sinal eletrônico que pode ser relacionado com a concentração do analito por meio de uma curva analítica de calibração. Na CG, um analito é injetado na porta de amostragem do instrumento e entra em uma estufa, onde é vaporizado. A amostra vaporizada é transportada através da coluna cromatográfica pelo fluxo de gás inerte que forma a fase móvel. Os compostos na amostra se dividem entre a fase estacionária da coluna e o gás carreador, por conta do aumento de temperatura promovido pela estufa. A força da interação entre o composto e a fase estacionária determina o tempo de retenção de um analito. Na saída da coluna, um detector gera um sinal quando os compostos passam, produzindo um cromatograma (Sigma Aldrich, 2024).

Sendo uma técnica analítica com boa sensibilidade, flexibilidade, repetibilidade e precisão, a cromatografia gasosa é frequentemente usada para controle de qualidade e identificação de componentes de mistura, o que a torna muito valiosa, principalmente, para a indústria médica e farmacêutica. Porém, são necessários o desenvolvimento e a validação de metodologias apropriadas para diferentes tipos de testes, para que a técnica funcione de maneira adequada e produza resultados robustos e confiáveis (Priya, *et al*, 2022).

Neste estudo, foi desenvolvido um recipiente de PVC para armazenamento de gases que contêm concentrações significativas de hidrogênio, com o intuito de que tal recipiente possa conservar as características desses gases por vários dias, de modo a facilitar análises laboratoriais. Para isso, foram comparadas, ao longo de alguns dias, as concentrações de hidrogênio no recipiente de PVC e em um bag comercial de PVF.

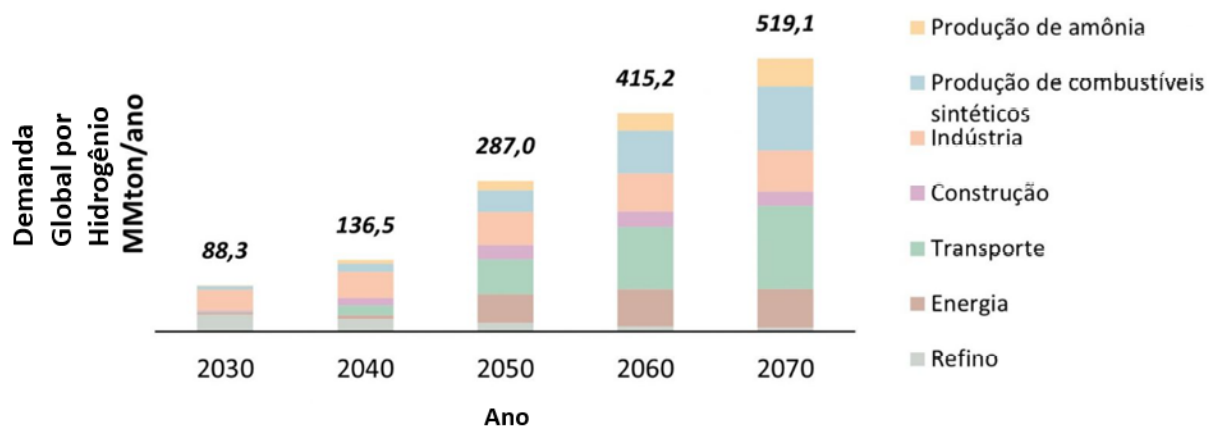
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Desafios da armazenagem e transporte de hidrogênio

Nas últimas décadas, a transição energética tornou-se uma pauta importante e globalmente discutida. Com órgãos e instituições multilaterais pressionando para que governos adotem políticas que incentivem a produção e o uso sustentável de energia, bem como a renovação da matriz energética dos países, o hidrogênio aparece como uma das possíveis soluções, mas que apresenta seus próprios desafios.

Como pode ser observado na Figura 1, segundo o cenário projetado pela International Energy Agency (IEA, 2020), a demanda global por hidrogênio tende a aumentar cerca de 500 % nas próximas cinco décadas, com um crescimento muito grande nas áreas de produção de combustíveis sintéticos, transporte e geração de energia.

Figura 1. Projeção da IEA para a demanda global de hidrogênio nas próximas décadas, dividida em áreas de utilização.

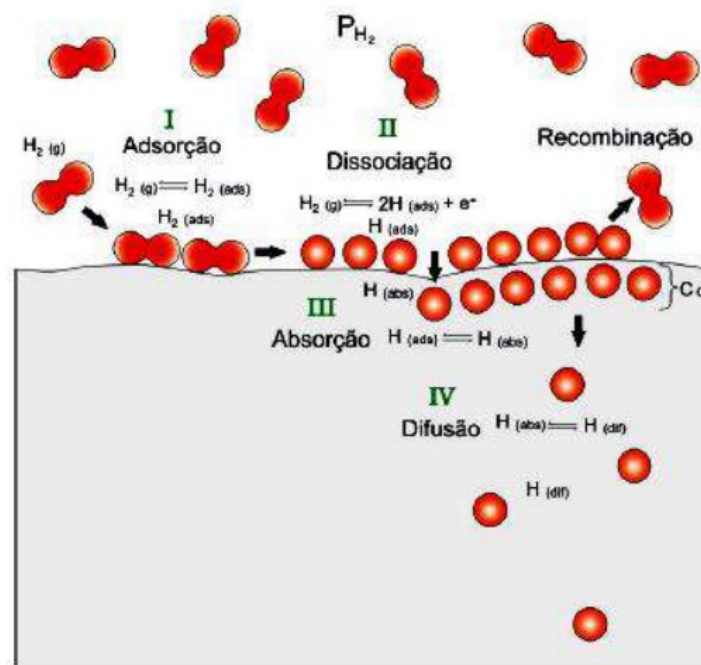


Fonte: IEA. Elaboração Gas Energy.

A penetração de hidrogênio em materiais, principalmente metais, é tópico de muitos estudos nos últimos anos, devido ao fenômeno de fragilização de materiais provocado pelo hidrogênio. A interação hidrogênio-metal se baseia, fundamentalmente, nos fenômenos de absorção, difusão e dessorção (Dabah, 2016). A interação com o metal ocorre, primeiramente, na sua superfície, na interface metal-meio. Como pode ser observado na Figura 2, as moléculas do gás se deslocam até a superfície metálica, onde sofrem adsorção (I) e dissociação (II). Neste

momento, os átomos podem recombinar-se em moléculas, ou podem ser absorvidos pela superfície do metal (III). Uma vez em seu interior, os átomos se difundem através dele (IV) (Molter, 2017). Esse processo só ocorre devido ao fato de que os átomos de hidrogênio são extremamente pequenos, o que os permite deslocar-se pelos espaços intersticiais da rede cristalina dos metais. Importante destacar que, somente hidrogênio atômico consegue penetrar em metais, porém hidrogênio molecular consegue penetrar polímeros.

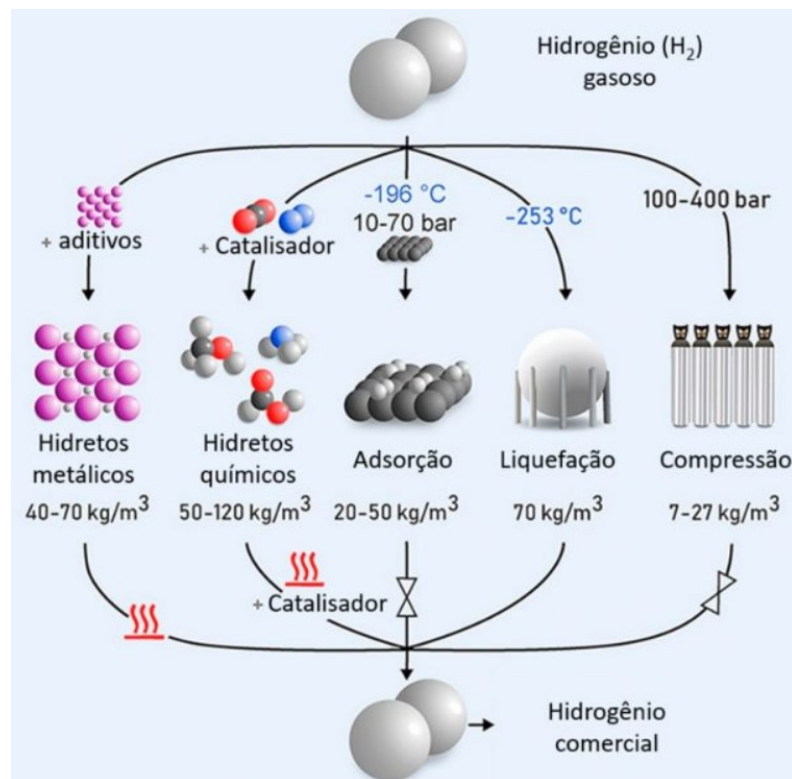
Figura 2. Etapas da interação hidrogênio-metal.



Fonte: adaptado de Torres (2011).

Assim, como o gás hidrogênio possui uma densidade muito baixa, um grande desafio tecnológico atual encontra-se no armazenamento desse gás (ou misturas de gases que contêm significativa concentração de hidrogênio). Torna-se necessária a utilização de processos que aumentem a densidade do gás, de maneira a reduzir o seu volume e prover mais segurança ao seu transporte e manuseio (Andersson & Grönkvist, 2019). Como pode ser observado na Figura 3, existem diversos processos que são utilizados atualmente para o armazenamento e/ou transporte de hidrogênio.

Figura 3. Diferentes processos de armazenamento utilizados para obtenção de hidrogênio comercial.



Fonte: adaptado de Andersson & Gronkvist (2019).

A alternativa de hidretos metálicos consiste em armazenar o hidrogênio no estado sólido, e a liberação de hidrogênio em hidretos metálicos pode ocorrer via termólise (aquecimento) ou hidrólise (reação com água). Já os hidretos químicos, sintetizados a partir do gás natural, se encontram em estado líquido, o que facilita o seu transporte e armazenamento. O processo de adsorção envolve a ligação entre o hidrogênio molecular e um outro material, comumente o nitrogênio líquido. A liquefação apresenta a vantagem substancial de aumentar fortemente a densidade do hidrogênio, porém consome muita energia. A alternativa de compressão apresenta as mesmas características já conhecidas para o gás natural, sendo o uso de cilindros interessante para o transporte rodoviário e como tanque de veículos, contudo esse sistema exige um alto capital investido (Lacerda, 2021).

Desta forma, conclui-se que, devido à sua densidade e tamanho muito pequenos, o gás hidrogênio apresenta diversos desafios no que diz respeito à sua armazenagem e transporte. Tais desafios devem ser superados para que a demanda por hidrogênio possa atingir os níveis esperados pelas projeções nas próximas décadas.

2.2 Bags comerciais de PVF (Tedlar)

A humanidade, atualmente, produz gases em volumes que eram inimagináveis há poucas décadas. Hidrocarbonetos e outros gases industriais são essenciais para a produção de diversos combustíveis e produtos petroquímicos utilizados na indústria de hoje, e a comercialização desses produtos é global e imensamente complexa, tornando-os componentes essenciais da vida moderna. Assim, uma parte importante do trabalho científico realizado atualmente é a análise laboratorial desses gases. Porém, para que possam ser analisados, tais gases devem ser armazenados corretamente e, atualmente, o material mais popular para o armazenamento de gases para análise laboratorial é o bag de fluoreto de polivinila (PVF), também conhecido como *Tedlar® Bag*.

O fluoreto de polivinila é um fluoropolímero termoplástico com boa resistência química e baixa permeabilidade de vapor. Os bags de PVF são feitos ligando termicamente duas folhas de PVF ao longo de seus perímetros. Eles estão disponíveis com várias opções de válvulas, como polipropileno, aço inoxidável e politetrafluoretileno (PTFE). Diferentes opções de bags podem ser observadas na Figura 4.

Figura 4. Exemplos de bags de PVF comercializados atualmente.



Fonte: CEL Scientific Group (a) e Zefon International, Inc (b).

Bags de PVF são ótimos para o armazenamento de amostras de diversos compostos, como hidrocarbonetos não-polares (até C₈), gases inertes (N₂, O₂, CO₂, CO), sulfato de

hidrogênio e compostos organossulfurados, além de alguns outros compostos. Importante destacar que os bags funcionam melhor quando o gás de amostra possui baixa umidade, ou seja, menos de 2 % de água, pois há o risco de haver condensação (Thrasher, 2022).

Existe, porém, um problema com os bags de PVF, que é a sua alta permeabilidade à gases como hidrogênio e hélio, que possuem moléculas muito pequenas. Isso faz com que amostras que contêm altas concentrações desses gases tenham que ser analisadas o quanto antes (se possível, assim que as amostras forem coletadas), pois a permeabilidade do bag não garante a manutenção da composição original da amostra por longos espaços de tempo. Observa-se na Figura 5, uma tabela da permeabilidade dos bags para diferentes gases.

Figura 5. Permeabilidade dos bags de PVF para diferentes gases.

Propriedades	Valor Típico	Método de Teste	Condição de Teste
Dióxido de Carbono	182 cm ² /m ³ (Std.) atm μ	ASTM-D-1434-75	23,5 °C
Hélio	23300 cm ² /m ³ (Std.) atm μ	ASTM-D-1434-75	23,5 °C
Hidrogênio	15600 cm ² /m ³ (Std.) atm μ	ASTM-D-1434-75	23,5 °C
Nitrogênio	4,1 cm ² /m ³ (Std.) atm μ	ASTM-D-1434-75	23,5 °C
Oxigênio	52,4 cm ² /m ³ (Std.) atm μ	ASTM-D-3985-80	23,5 °C

Fonte: Adaptado de Adtech, 2020.

Como constatado por Adtech (2020), a permeabilidade dos bags de PVF para gases como hélio e hidrogênio, que são extremamente leves e possuem moléculas muito pequenas, é bastante grande, especialmente se comparada à permeabilidade para gases como dióxido de carbono, nitrogênio e oxigênio. Portanto, conclui-se que o bag de PVF não é a melhor alternativa para o armazenamento de gases que contêm significativas concentrações de hidrogênio ou hélio, pois existem situações, como em trabalhos de campo, em que inexiste a possibilidade de se analisar a amostra imediatamente após a coleta.

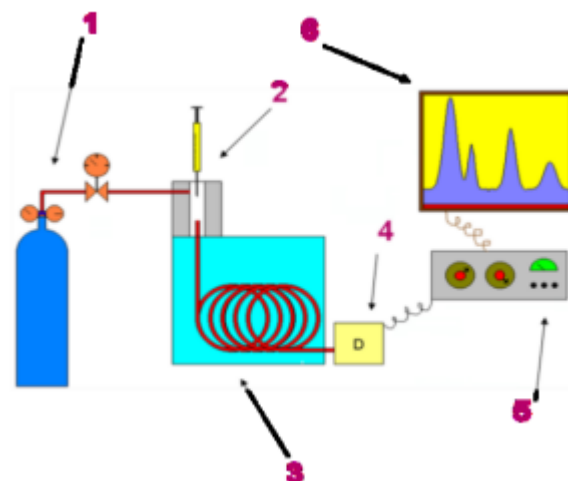
2.3 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa, em inglês *Gas Chromatography*, é uma técnica de análise de gases na qual os componentes de uma amostra vaporizada, após a sua partição entre o gás de arraste (fase móvel) e uma fase estacionária líquida ou sólida contida dentro da coluna, são

separados com base na diferente distribuição das substâncias da amostra entre a fase móvel e a fase estacionária (Silva, 2021).

O aumento de temperatura promovido pela estufa fraciona as substâncias na coluna, que então passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material fracionado. Ao relacionar este sinal em função do tempo, obtém-se um cromatograma. Em um cromatograma, a área do pico pode ser relacionada com a concentração do analito por meio de uma constante de proporcionalidade obtida pela curva analítica, possibilitando assim, a análise quantitativa. Observa-se, na Figura 6, uma representação esquemática do sistema de um cromatógrafo de gás.

Figura 6. Representação esquemática do sistema de um cromatógrafo de gás.



Fonte: Point, 2018.

Na Figura 6, os números representam: 1 – Reservatório de gás e controles de vazão/pressão; 2 – Injetor (vaporizador) da amostra; 3 – Coluna cromatográfica e forno da coluna; 4 – Detector; 5 – Tratamento eletrônico (amplificação) de sinal; 6 – Registro de sinal.

A cromatografia gasosa é uma técnica muito característica e adaptável. É aplicável para compostos voláteis, termicamente estáveis e volatilizáveis até 350 °C ou que possam ser derivatizados de forma conhecida, completa e estequiométrica.

Existem dois tipos maiores de cromatografia gasosa:

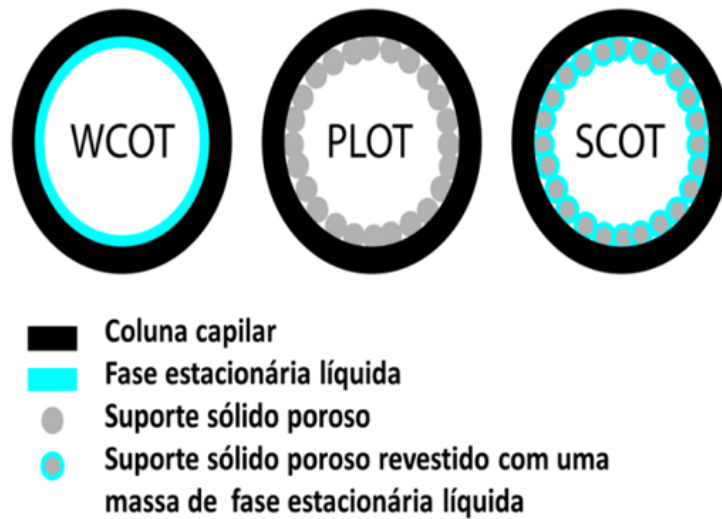
- 1) Cromatografia Gasosa-Sólida: neste tipo, a fase estacionária é sólida (absorvedores como alumina, sílica e carvão ativado são utilizados). Este método fornece maior vida útil à coluna, porém são observadas mudanças catalíticas.
- 2) Cromatografia Gasosa-Líquida: neste tipo, a fase estacionária é um líquido imobilizado revestido em um suporte sólido. A desvantagem deste método é que o líquido vai se perdendo gradualmente.

O gás de arraste, também chamado de fase móvel, deve ser um gás inerte compatível com o detector. Os gases mais usados são H_2 , He e N_2 , que devem ser mantidos a uma alta pressão e sua vazão deve ser rápida e facilmente controlável. O gás de arraste mais utilizado é o gás hélio, devido à sua excepcional condutividade térmica, inércia, baixa densidade e facilidade de se atingir altas vazões, porém é extremamente caro (Pryia, et al, 2022). Em relação aos outros gases, a desvantagem do hidrogênio é que ele oferece riscos à segurança e o nitrogênio reduz a sensibilidade da análise.

O injetor, também chamado de vaporizador, o qual consiste em um bloco metálico conectado a uma coluna cromatográfica e a uma alimentação de gás de arraste, é o meio pelo qual é feita a introdução da amostra. São utilizadas seringas para injetar as amostras em um orifício com um septo, que está contido no bloco do injetor. Existem dois modos de uso para injetores baseados em vaporização: *split* e *splitless*. No modo *split*, a amostra injetada é dividida antes da coluna, de modo que apenas uma parte da amostra é analisada. Por exemplo, um split de 20, implica que a amostra injetada será dividida em vinte partes, em que uma dessas partes seguirá para a coluna, e o restante será descartado. Tal procedimento é utilizado para melhorar a resolução dos picos apresentados pelo cromatograma. Já no modo *splitless*, não há divisão da amostra, ou seja, toda a amostra injetada é direcionada para a coluna.

A coluna cromatográfica é um tubo longo, que contém a fase estacionária. Nela, por meio do aquecimento promovido pela estufa, ocorre a separação dos analitos da amostra, que é altamente influenciada pela volatilidade do soluto, sua pressão de vapor e temperatura. As colunas de tipo capilar (utilizada neste trabalho), podem ser de três tipos: WCOT (*Wall Coated Open Tubular*), em que a parede interna é recoberta com um filme; PLOT (*Porous Layer Open Tubular*), em que a parede interna é recoberta com uma camada adsorvente, o que proporciona uma porosidade; SCOT (*Support Coated Open Tubular*), em que a parede interna é recoberta com uma camada adsorvente com uma fase estacionária líquida. Observa-se na Figura 7, uma representação esquemática dos tipos de colunas capilares utilizadas na cromatografia gasosa.

Figura 7. Representação esquemática dos tipos de colunas capilares utilizadas na cromatografia gasosa.

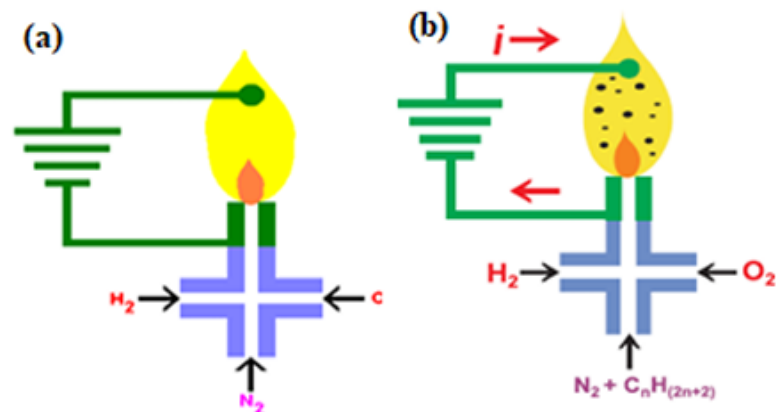


Fonte: Pedrosa, 2018.

Na cromatografia gasosa utilizada neste trabalho, foram utilizados dois tipos de detectores:

1) Detector de Ionização de Chama (DIC): neste detector, o gás da amostra efluente da coluna é misturado com hidrogênio e ar sintético, e sofre ignição. A queima dos compostos orgânicos produz íons e elétrons, que podem conduzir eletricidade através da chama. Um grande potencial elétrico é aplicado na ponta do queimador, e um eletrodo coletor é colocado acima da chama. Assim, a corrente resultante da queima dos compostos orgânicos é amplificada e medida, constituindo o sinal cromatográfico. O detector de ionização de chama é aplicável para a análise de compostos orgânicos, e apresenta alta detectabilidade, porém possui a desvantagem de destruir a amostra (Priya, et al, 2022; Silva, 2021). Na Figura 8, pode ser observada uma representação esquemática deste detector.

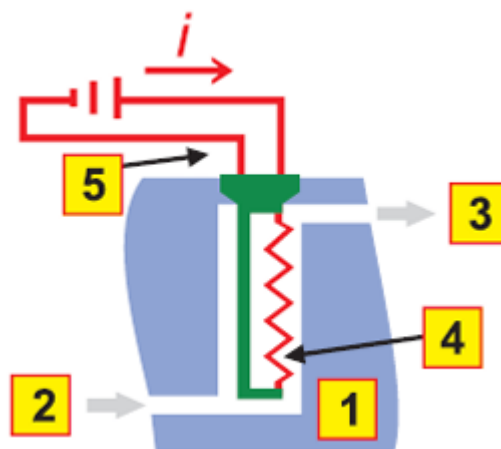
Figura 8. Representação esquemática do DIC (a) sem analito e (b) com analito.



Fonte: Medeiros, 2018.

2) Detector de Condutividade Térmica (DCT): este detector é menos sensível do que o DIC, porém tem a vantagem de não destruir a amostra. O seu funcionamento é baseado na diferença de condutividade térmica do gás de arraste, onde os filamentos perdem calor de maneira constante. Quando um componente é eluído da coluna, ele sai misturado com o gás de arraste e passa pelo detector. Caso a concentração desta mistura seja diferente daquela do gás de arraste puro, o filamento passa a perder calor para o bloco metálico que o envolve, numa taxa diferente daquela do equilíbrio. Uma representação esquemática de um DCT pode ser observada na Figura 9.

Figura 9. Representação esquemática de um DCT.

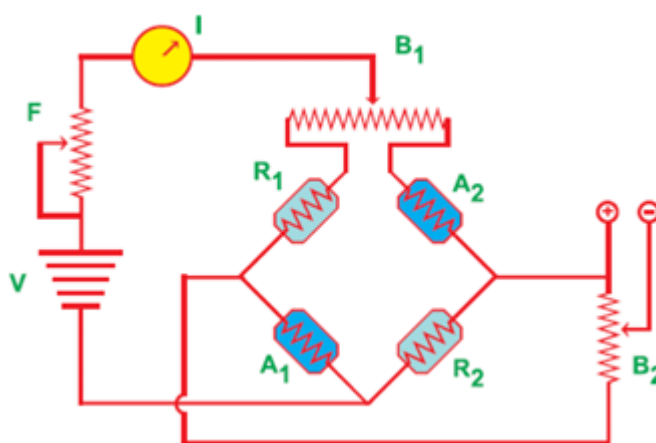


Fonte: Medeiros, 2018.

Em que: 1 – Bloco metálico; 2 – Entrada de gás de arraste; 3 – Saída de gás de arraste; 4 – Filamento metálico; 5 – Alimentação de corrente elétrica para o aquecimento do filamento.

O aquecimento do filamento provoca o aumento da reatividade do metal e uma variação na sua resistência elétrica. Assim, este filamento é montado em um circuito de Ponte de Wheatstone, que tem a função de converter a variação na resistência elétrica do filamento numa variação de voltagem, que é coletada em um registrador, para gerar um cromatograma. Observe-se na Figura 10, uma representação esquemática do circuito de Ponte de Wheatstone.

Figura 10. Representação esquemática do circuito de Ponte de Wheatstone.



Fonte: Medeiros, 2018.

Em que: V – Fonte de CC/Bateria (18 V a 36 V); F – Ajuste da corrente nos filamentos; I – Medida da corrente nos filamentos; B₁, B₂ – Balanceamento/ajuste de zero; R₁, R₂ – Filamentos das celas de referência; A₁, A₂ – Filamentos das celas de amostra.

Os gases de arraste mais utilizados para o DCT são He e H₂, pois possuem maiores condutividades térmicas do que outros gases inertes, como Ar, N₂ e CO₂. Desta forma, uma grande variação na condutividade térmica ocorre na presença de soluto, o que gera uma melhor resposta.

O DCT, ao contrário do DIC, é um detector universal, ou seja, responde a compostos orgânicos e inorgânicos. É bastante utilizado para analitos que não produzem uma boa resposta com outros detectores, como H₂, N₂, CO, H₂O, SO₂, NO₂ e CO₂. Importante destacar que, além de universal, o DCT é barato e de simples operação (Silva, 2021).

Na cromatografia gasosa, é fundamental que se faça a validação de métodos analíticos em laboratório, de modo a garantir a obtenção de resultados confiáveis e com a qualidade necessária para a aplicação pretendida. No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) enumera fatores essenciais para a validação de métodos analíticos químicos, como: sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, seletividade, precisão e exatidão (Silva, 2021; INMETRO, 2020).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Microseringas

As microseringas são seringas de tamanho reduzido, as quais a agulha pode ser fixa ou removível e o corpo é feito de vidro. Elas são geralmente utilizadas quando o local de coleta de amostras encontra-se próximo ao local de análise, devido ao fato de que não possuem sistema de vedação, portanto não podem armazenar amostras por longos espaços de tempo. Assim, as seringas são muito usadas em análises cromatográficas.

Neste trabalho, as coletas das amostras nos bags e a injeção delas no cromatógrafo gasosos foram feitas utilizando uma microseringa Hamilton Gastight 1001, que possui uma capacidade de 1000 μL e uma agulha fixa com ponta de Teflon. Esta seringa é apropriada para a coleta de amostras gasosas e pode ser observada na Figura 11.

Figura 11. Microseringa Hamilton Gastight 1001 utilizada nos experimentos.



Fonte: Autor, 2024.

3.1.2 Bags

Como já mencionado anteriormente, os bags de PVF (tipo Tedlar) são sacos para a coleta de gases muito utilizados para o armazenamento de amostras laboratoriais, devido ao fato de

serem resistentes à permeação da maioria dos gases, além de quimicamente inertes e disponíveis em diferentes materiais e volumes.

Neste trabalho, foram utilizados bags de PVF de 1 litro com válvulas de polipropileno. Tal bag pode ser observado na Figura 12.

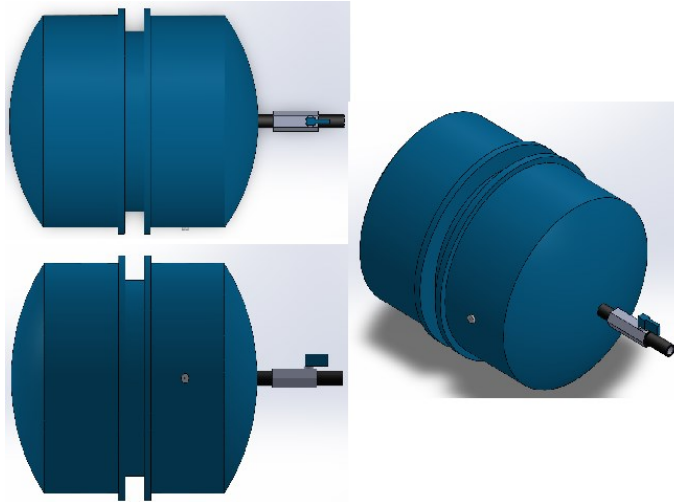
Figura 12. Exemplar de bag de PVF utilizado nos experimentos deste trabalho.



Fonte: Autor, 2024.

Com a constatação de que os bags comerciais de PVF não eram adequados para o armazenamento de gases como o hidrogênio, foi idealizado um novo recipiente para tal aplicação. Este novo “bag” seria feito de PVC e possuiria um septo de borracha para a coleta de amostras por meio de uma microseringa, além de uma válvula de esfera que, quando aberta, permitiria a entrada de gases para o interior do recipiente e, quando fechada, impediria vazamentos. Observa-se na Figura 13, uma representação tridimensional do projeto idealizado.

Figura 13. Representação tridimensional do recipiente de PVC idealizado.



Fonte: Autor, 2024.

Assim, o projeto do recipiente foi executado. Nele, foram utilizados tubos de PVC, que foram colados um ao outro, e ele possui em seu canal de entrada uma válvula de esfera de ar comprimido e em seu corpo um septo de borracha idêntico ao que está presente no cromatógrafo. O seu custo total de desenvolvimento, entre compra de materiais, montagem e usinagem, foi de \$13,71, aproximadamente. Pode ser observado na Figura 14.

Figura 14. Recipiente de PVC construído no laboratório.



Fonte: Autor, 2024.

3.1.3 Gases

Os gases utilizados neste trabalho foram obtidos da fornecedora White Martins, e podem ser divididos em duas categorias:

1) Gases de trabalho: são gases necessários para o funcionamento do cromatógrafo (gás hidrogênio, ar sintético e gás hélio). Os cilindros contendo tais gases podem ser observados na Figura 13.

Figura 15. Cilindros de ar sintético, gás hidrogênio e gás hélio, respectivamente.



Fonte: Autor, 2024.

2) Gases de amostras: são os gases a serem coletados nos bags e levados à análise cromatográfica. Foi utilizado, primeiramente, um cilindro com uma mistura padrão de seis gases (possuindo concentrações aproximadas de 20 % de C_2H_4 , 20 % de C_2H_6 , 20 % de C_3H_4 Propadieno, 20 % de C_3H_4 Propino, 10 % de C_4H_{10} Iso-butano e 10 % de C_4H_{10} n-Butano). Depois, foram utilizados gás hidrogênio, metano e monóxido de carbono. Observa-se, na Figura 14, os cilindros que contêm os gases mencionados.

Figura 16. Cilindros de mistura padrão de seis gases, hidrogênio, metano e monóxido de carbono, respectivamente.



Fonte: Autor, 2024.

3.1.4 Cromatógrafo

Neste trabalho, foi utilizado para as análises um cromatógrafo a gás modelo Shimadzu GC-2014 com uma coluna tipo PLOT de dimensões 0,32 mm de diâmetro interno x 30 m de comprimento x 15 μ m de espessura de filme. Tal equipamento pode ser observado na Figura 15.

Figura 17. Cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2014.



Fonte: Autor, 2024.

3.2 Métodos

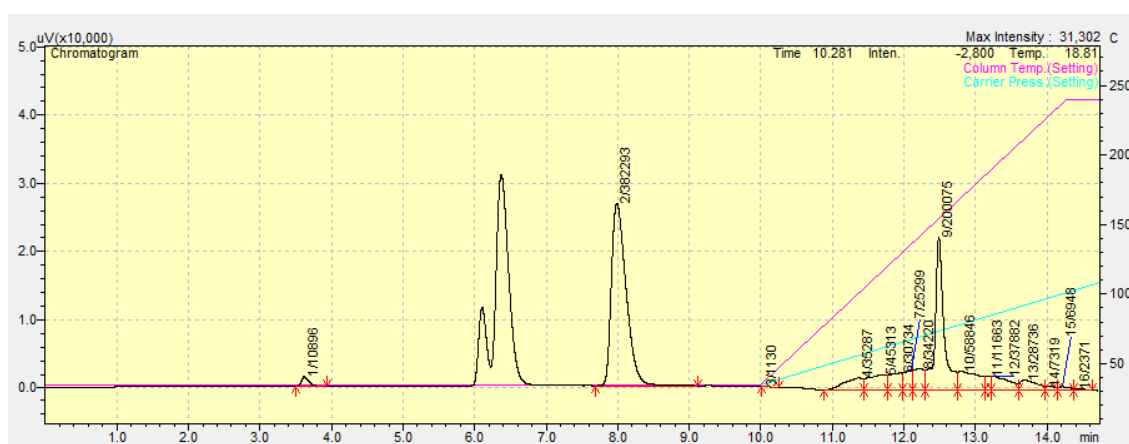
3.2.1 Método de análise cromatográfica e cálculos

Neste trabalho, foi utilizado um método de análise cromatográfica pré-definido (Silva, 2021). Tal método utiliza gás hélio como gás de arraste, a uma vazão de $12,9 \text{ mL min}^{-1}$, e temperaturas de 200°C no injetor, 80°C na coluna e 250°C nos canais DIC e DCT, além de um split de 15 e uma pressão de $16,4 \text{ kPa}$.

A escolha desses parâmetros teve como objetivos a diminuição do tempo de análise, e a melhora na separação e resolução dos picos do cromatograma. Foram testadas por Silva (2021) várias configurações de temperatura, pressão e split, e esses testes podem ser observados no Anexo I deste trabalho.

Como já mencionado anteriormente, uma análise cromatográfica fornece como resultado um cromatograma, como na Fig. 18, que relaciona o tempo de retenção de cada gás com uma tensão elétrica. Assim, cada composto detectado em um analito gera um pico no cromatograma. A área desse pico é medida, o volume real injetado é calculado pela Eq. (1), e então é possível calcular a quantidade de mols de gás que gerou esse pico por meio da Equação de Clapeyron (Eq. (2)). Assim, utiliza-se os valores de área e de mols para calcular a concentração de cada gás presente na mistura injetada.

Figura 18. Exemplo de cromatograma obtido.



Fonte: Autor, 2024.

$$V = \frac{Vt}{f*s} \quad (1)$$

$$n = \frac{R*T}{P*V} \quad (2)$$

Sendo, na Eq. (1), ‘V’ o volume real de cada gás injetado, ‘Vt’ o volume total de mistura injetado, ‘f’ o fator de diluição de cada gás e ‘s’ o split do cromatógrafo. Na Eq. (2), ‘n’ é o número de mols, ‘R’ é a constante universal dos gases ideais, ‘T’ é a temperatura e ‘P’ é a pressão. Foram consideradas temperatura e pressão de 298 K e 1 atm, respectivamente. Para a realização dos cálculos, foi utilizado o software *Engineering Equation Solver*® (EES). O algoritmo de cálculo pode ser consultado no Anexo II deste trabalho.

3.2.2 Método de testagem

Primeiramente, foi preenchido um bag comercial de PVF de 1 litro (Figura 12) com uma mistura padrão de 6 gases (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 Propadieno, C_3H_4 Propino, C_4H_{10} Isobutano e C_4H_{10} nButano), com o intuito de verificar a informação já conhecida de que os bags de PVF são adequados para o armazenamento de gases constituídos de moléculas grandes. O cilindro com os gases pode ser observado na Figura 16. Nota-se que o fator de diluição desses três gases é igual a 1. Utilizando uma seringa, foram injetados, dia após dia, sempre no mesmo horário, 1 mL dessa mistura no cromatógrafo. Para garantir a confiabilidade dos resultados, foram feitas duas análises por dia. As médias das análises de cada dia foram então armazenadas em uma tabela para o cálculo das concentrações de cada gás.

Depois, o mesmo bag de PVF foi preenchido com uma mistura de 3 gases (H_2 , CH_4 e CO), com o objetivo de testar a permeabilidade do bag para gases constituídos de moléculas menores. Para a testagem, repetiu-se o mesmo procedimento realizado anteriormente.

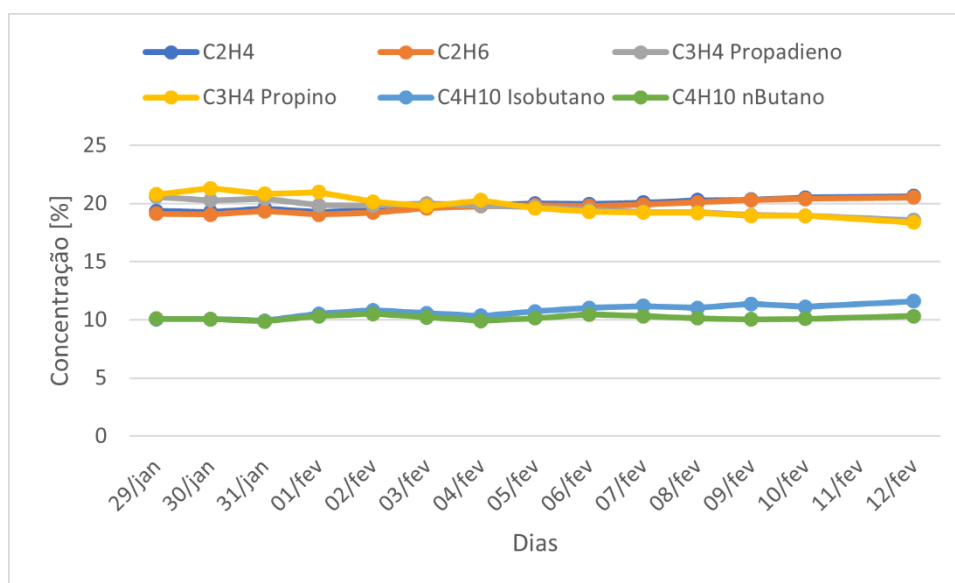
Finalmente, o recipiente de PVC, desenvolvido no laboratório, também de volume 1 litro, que pode ser observado na Figura 14, foi preenchido com a mistura $H_2 + CH_4 + CO$. Para isso, primeiramente encheu-se um bag de PVF com a mistura desejada; depois, foi criado um vácuo de pressão no recipiente de PVC, utilizando uma bomba de vácuo; por último, ao conectar o recipiente com o bag de PVF cheio, e abrir a válvula de esfera, todo o gás presente no bag passa ao recipiente. Repetiu-se, então, o mesmo processo de testes citado anteriormente, com duas injeções de 1000 μL por dia, durante vários dias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, o bag de PVF foi testado com a mistura padrão de 6 gases, com o intuito de confirmar a informação de que os bags Tedlar são adequados para o armazenamento de hidrocarbonetos. A mistura padrão de 6 gases contém concentrações de aproximadamente 20 % de C_2H_4 , 20 % de C_2H_6 , 20 % de C_3H_4 Propadieno, 20 % de C_3H_4 Propino, 10 % de C_4H_{10} Iso-butano e 10 % C_4H_{10} n-Butano.

Como pode ser observado na Figura 19, tais concentrações se mantiveram constantes ao longo de vários dias no bag comercial de PVF, confirmando que esse bag é adequado para o armazenamento de gases constituídos de hidrocarbonetos ou outras grandes moléculas.

Figura 19. Concentração da mistura padrão de 6 gases ao longo de vários dias no bag comercial de PVF.

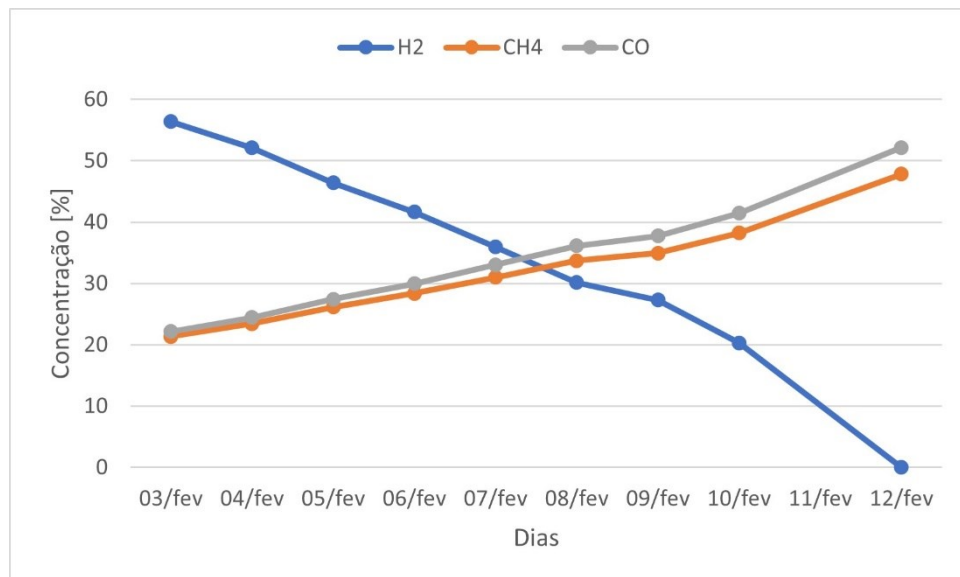


Fonte: Autor, 2024.

Depois, o mesmo bag comercial de PVF foi preenchido com uma mistura de 56,37 % de H_2 , 21,34 % de CH_4 e 22,19 % de CO . Assim, seria possível observar a diferença, ao longo do tempo, da concentração de hidrogênio em relação à concentração dos gases de moléculas maiores, como CH_4 e CO , e monitorar a taxa com que o gás H_2 “vaza” do bag. Observa-se,

na Figura 20, que a concentração de gás hidrogênio diminui de maneira considerável e quase constante ao longo do tempo. Foi constatado que, após cinco dias da análise inicial, a concentração de H_2 já havia diminuído cerca de 26 %, ou seja, quase metade do H_2 inicial já havia sido perdido. No décimo dia, já não havia qualquer resquício de gás hidrogênio no bag. Obviamente, com a diminuição da concentração de hidrogênio, há o aumento proporcional nas concentrações de metano e monóxido de carbono.

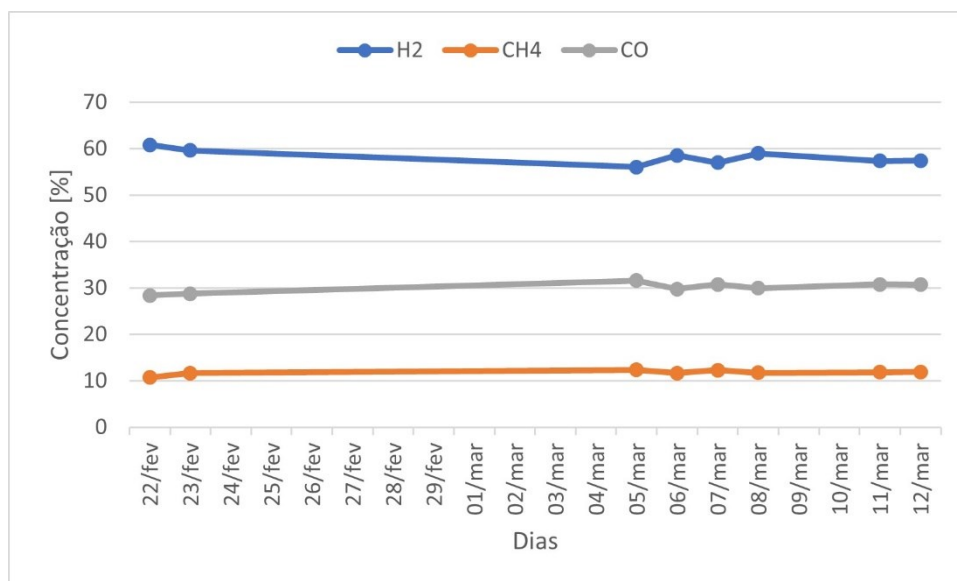
Figura 20. Concentração dos gases da mistura $H_2 + CH_4 + CO$ ao longo de vários dias no bag comercial de PVF.



Fonte: Autor, 2024.

Depois disso, o recipiente de PVC desenvolvido no laboratório foi preenchido com uma mistura de 60,85 % de H_2 , 10,75 % de CH_4 e 28,4 % de CO . Como pode ser observado na Figura 21, a concentração dos gases no recipiente se manteve praticamente constante durante vinte dias, com pequenas variações dentro da margem de erro intrínseca ao processo de medição e cálculo das concentrações.

Figura 21. Concentração dos gases da mistura $H_2 + CH_4 + CO$ ao longo de vários dias no recipiente de PVC desenvolvido no laboratório.



Fonte: Autor, 2024.

As tabelas com os números de mols e concentrações de cada componente das misturas estão disponíveis e podem ser verificadas no Anexo III deste trabalho.

5. CONCLUSÃO

Após análise dos resultados, é possível constatar que, de fato, o bag comercial de PVF não é uma boa opção para o armazenamento de gases que contêm significativas concentrações de H_2 , visto que ele é altamente permeável a esse gás, de forma que a amostra perde rapidamente as suas características iniciais.

Por outro lado, o recipiente de PVC desenvolvido no laboratório mostra-se uma alternativa viável, pois foi capaz de manter as características iniciais de concentração da mistura $H_2 + CH_4 + CO$ de forma praticamente constante durante vinte dias. Tal qualidade pode ser bastante útil, pois a possibilidade de armazenar amostras por um tempo maior facilita aos laboratórios o gerenciamento das amostras e do tempo de trabalho, além de possibilitar que amostras coletadas em campo e que precisam realizar longas viagens até o laboratório para serem testadas não percam as suas características iniciais.

Este trabalho também gera perspectivas para estudos futuros, como: preencher os bags de PVF e PVC com a mesma mistura de gases, no mesmo dia, para evitar variações e/ou incertezas nos resultados devido à variação de condições climáticas diárias; realizar os testes novamente, durante, no mínimo, 30 dias, para validar os resultados obtidos neste trabalho; analisar se o recipiente de PVC é inerte quimicamente.

Ademais, conclui-se que os objetivos deste trabalho foram atingidos e espera-se que os resultados deste estudo possam auxiliar nos trabalhos a serem desenvolvidos na Usina Termoquímica Experimental que será construída na UFU, no Campus Glória, com o apoio da Finep.

6. REFERÊNCIAS

- CHENG, Z., JIANG, A. e YU, W., 2025. “*Study on Hydrogen Embrittlement during low-temperature tempering process of high strength steel*”. Em International Journal of Hydrogen Energy, 2025.
- MOLTER, D.L., 2017. “*Estudo da Fragilização por Hidrogênio de um Aço Inoxidável Super Martensítico Através da Teoria da Redução da Energia Interfacial*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ADTECH, 2020. “*Tedlar Film Gas Permeability*”. https://adtech.co.uk/application/files/2716/0499/8721/Adtech_Tedlar_Film_Gas_Permeability_2020.pdf.
- THRASHER, C., 2022. <https://enthalpy.com/blog/tedlar-bags-what-are-they-good-for/>.
- SIGMA ALDRICH, 2024. <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/applications/analytical-chemistry/gas-chromatography>.
- PRIYA, P., YELE, T., JYOTIJAWALE e PAWAR, S., 2022. “*Gas Chromatography: A Review*”. Em International Research Journal of Modernization in Engineering Technology and Science, 2022.
- International Energy Agency, 2020. Energy Technology Perspectives. Disponível em: https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf.
- DABAH, E., 2016. “*Hydrogen Interaction with Supermartensitic Stainless Steel studied by Energy Dispersive X- Ray Diffraction*”. Tese de PhD, Otto-VonGuericke-Universität Magdeburg, Magdeburg, 2016.
- TORRES, L.F.L., 2011. “*Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr - 1Mo envelhecido*”. Tese D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- ANDERSON, J., GRÖNKVIST, S., 2019. “*Large Scale Storage of Hydrogen*”. Em International Journal of Hydrogen Energy, 2019.
- LACERDA, N.L.B., 2021. <https://gasenergy.com.br/os-desafios-da-armazenagem-e-transporte-de-hidrogenio-em-larga-escala/>

SILVA, V.M., 2021. *“Desenvolvimento e validação de método cromatográfico para determinação de gases sintetizados a partir de combustível derivado de resíduo sólido urbano gerados durante o processo de pirólise”*. Tese de pós-graduação, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

POINT, G. D., 2018. Um breve histórico e descrição do uso da cromatografia gasosa como ferramenta analítica para a determinação de hidrocarbonetos de petróleo. Disponível em: <<https://gia.org.br/portal/um-breve-historico-e-descricao-do-uso-da-cromatografia-gasosa-como-ferramenta-analitica-para-a-determinacao-de-hidrocarbonetos-de-petroleo/>>.

MEDEIROS, P. T., 2018. Cromatografia Gasosa. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/1782138/>>.

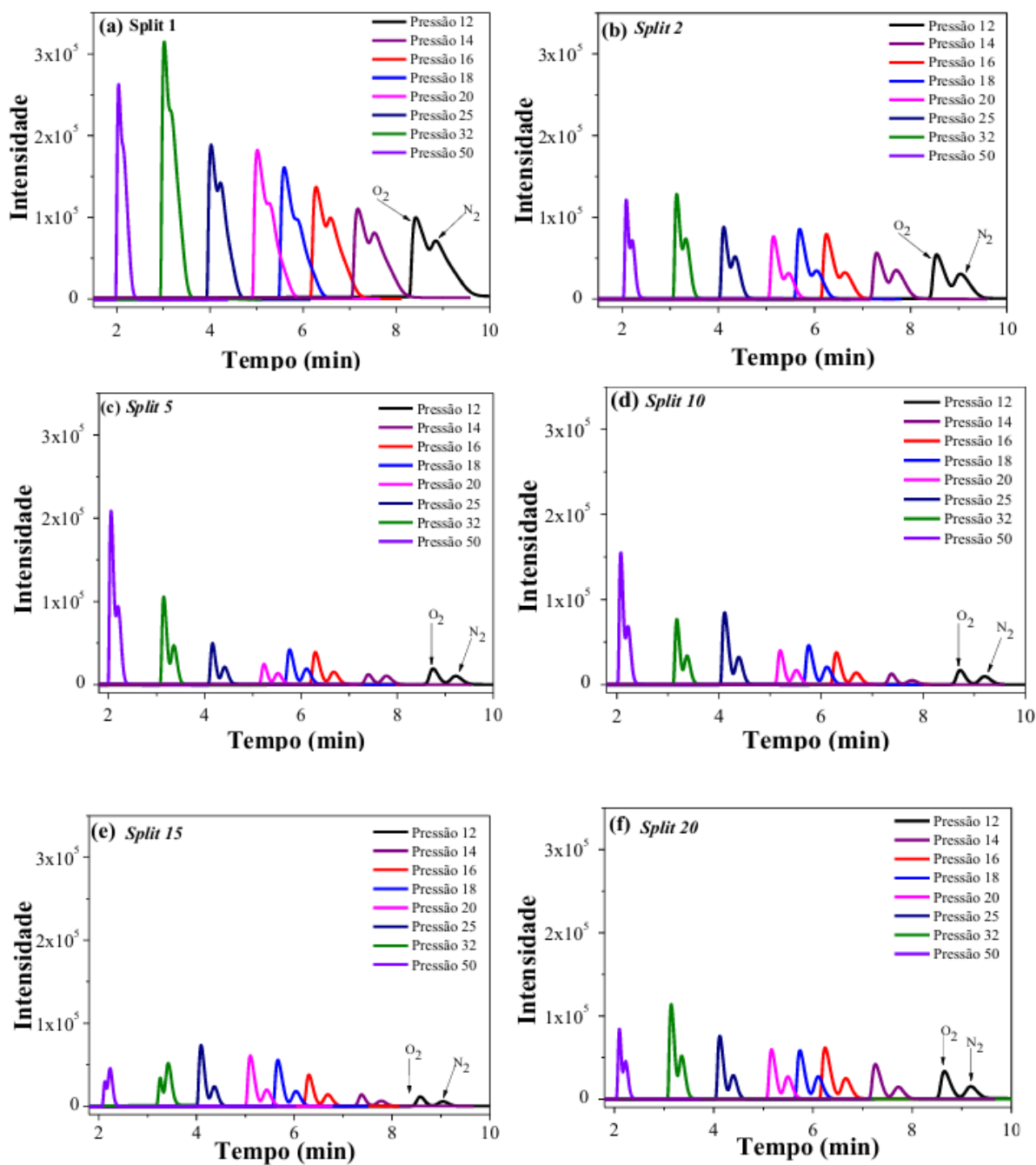
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro. DOQ-CGCRE 008: Orientação sobre validação de métodos analíticos: Documento de caráter Orientativo. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/>.

ANEXOS

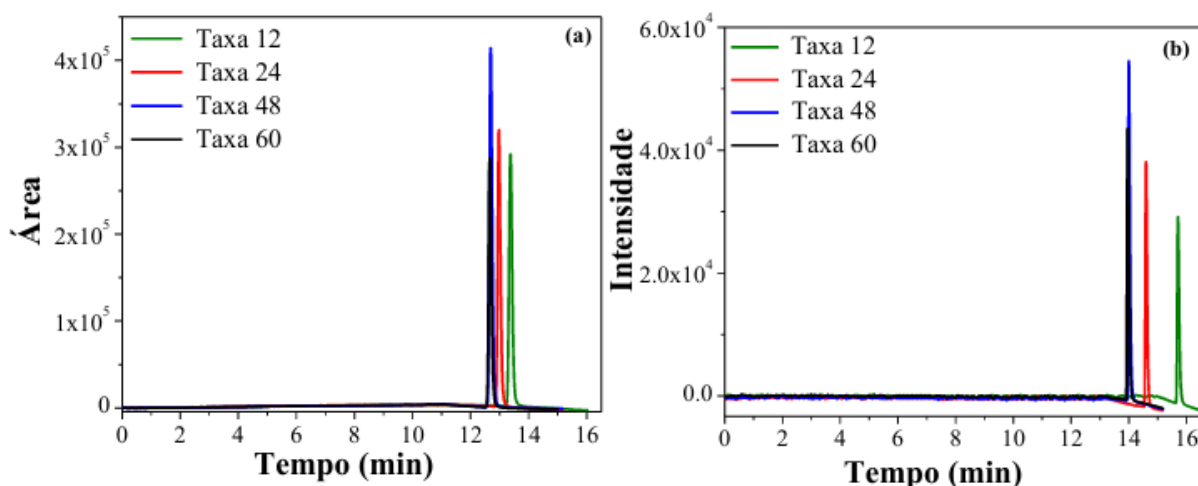
ANEXO I

Influência da proporção do split e da pressão no perfil cromatográfico da mistura de O_2 e N_2 .

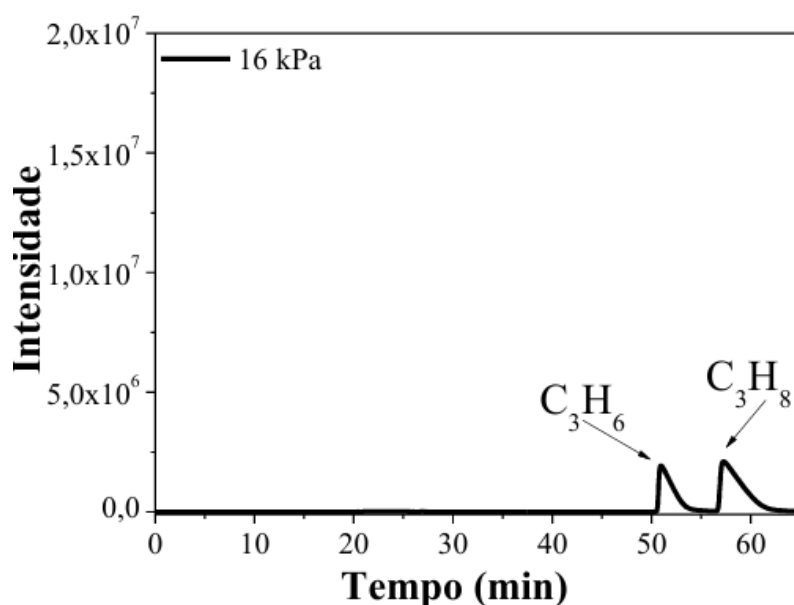
Condições cromatográficas: $T_{inj}= 200^{\circ} C$; $T_{det} \text{ DIC}= 250^{\circ} C$; $T_{det} \text{ DCT}= 250^{\circ} C$; $T_{forno}= 35^{\circ} C$ (isoterma), injeção de $1000 \mu L$. Gás de arraste: Hélio $12,9 \text{ mL min}^{-1}$.



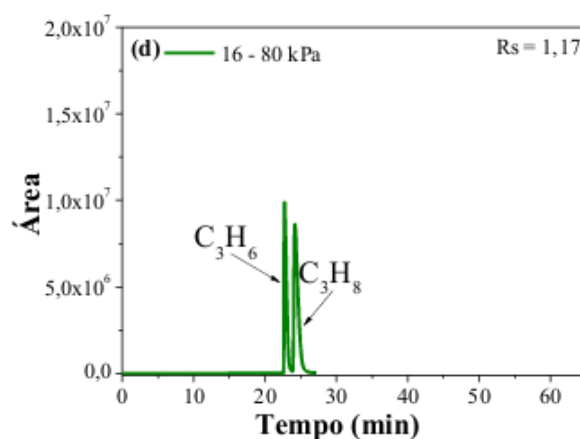
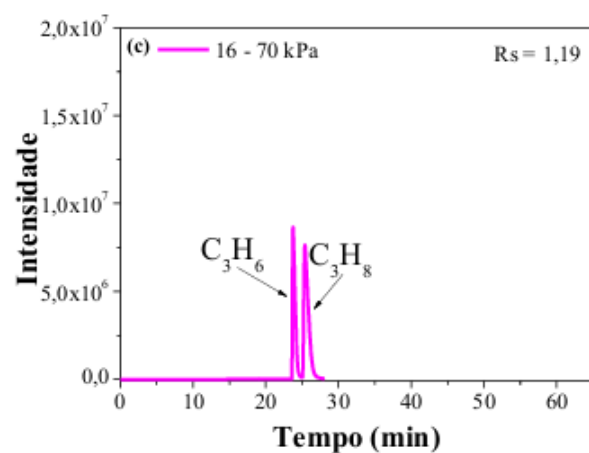
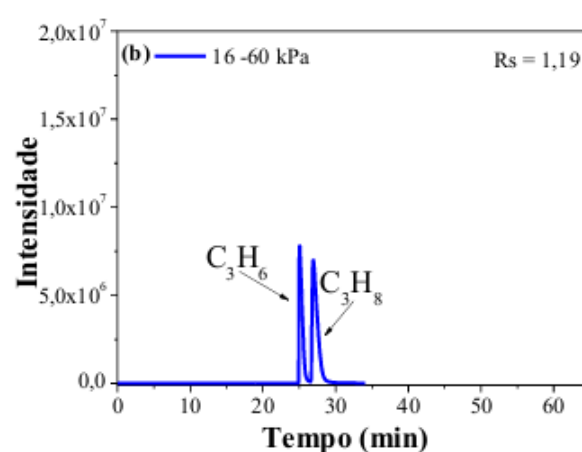
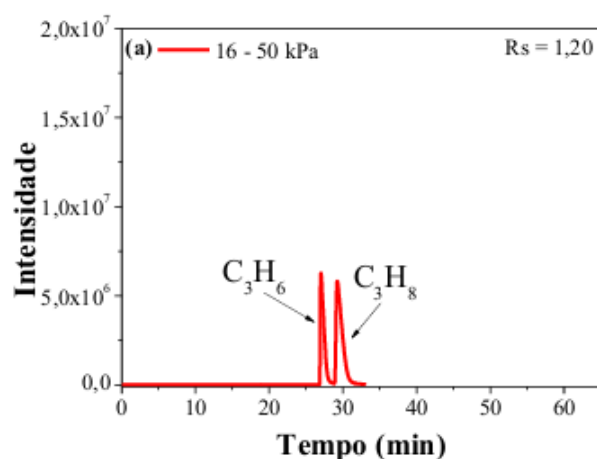
Influência da variação da taxa de aquecimento do forno ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) a partir de 10 min no perfil cromatográfico CG/DCT para (a) CO_2 e (b) CH_4 . Condições cromatográficas: $T_{\text{inj}} = 200^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{det DIC}} = 250^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{det DCT}} = 250^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{forno}} = 35^{\circ}\text{C}$ isoterma durante os 10 primeiros minutos, seguido de rampa de aquecimento de (12, 24, 48 e $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até 240°C ; injeção de $1000\ \mu\text{L}$, split 1:15 e $P = 16\ \text{kPa}$. Gás de arraste: Hélio $12,9\ \text{mL min}^{-1}$.

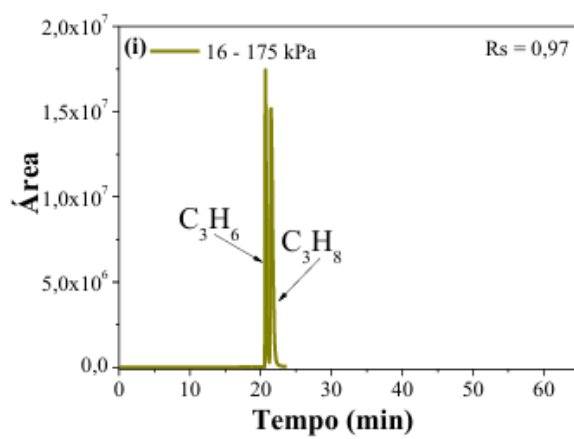
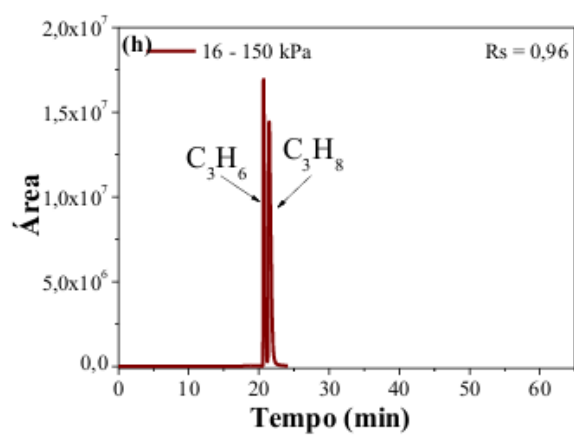
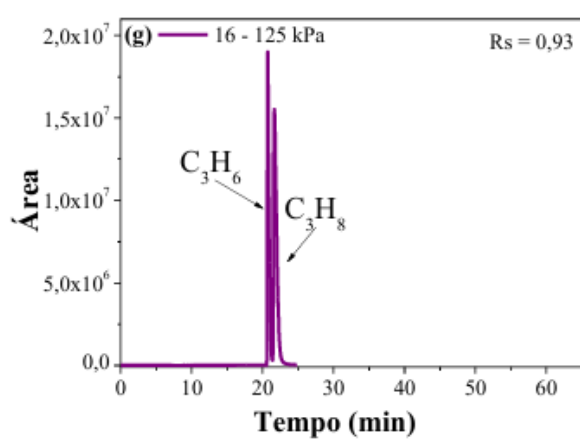
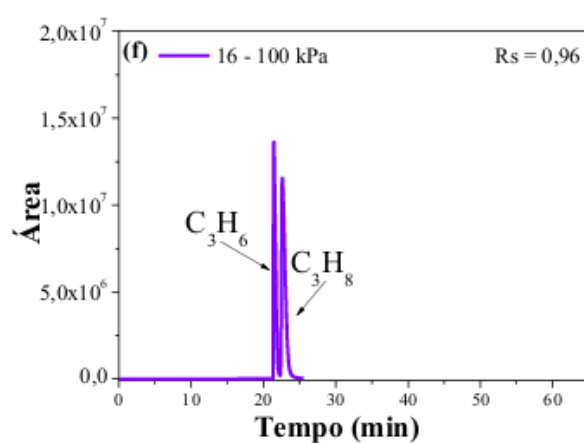
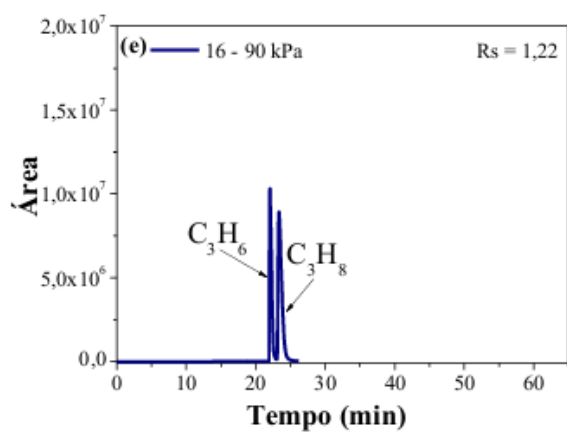


Cromatograma da mistura de padrões (C_3H_8 e C_3H_6). Condições cromatográficas: $T_{\text{inj}} = 200^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{det DIC}} = 250^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{det DCT}} = 250^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{forno}} = 35^{\circ}\text{C}$ isoterma durante os 10 primeiros minutos, seguido de rampa de aquecimento de $48^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 240°C ; injeção de $1000\ \mu\text{L}$, split 1:15 e $P = 16\ \text{kPa}$. Gás de arraste: Hélio $12,9\ \text{mL min}^{-1}$.

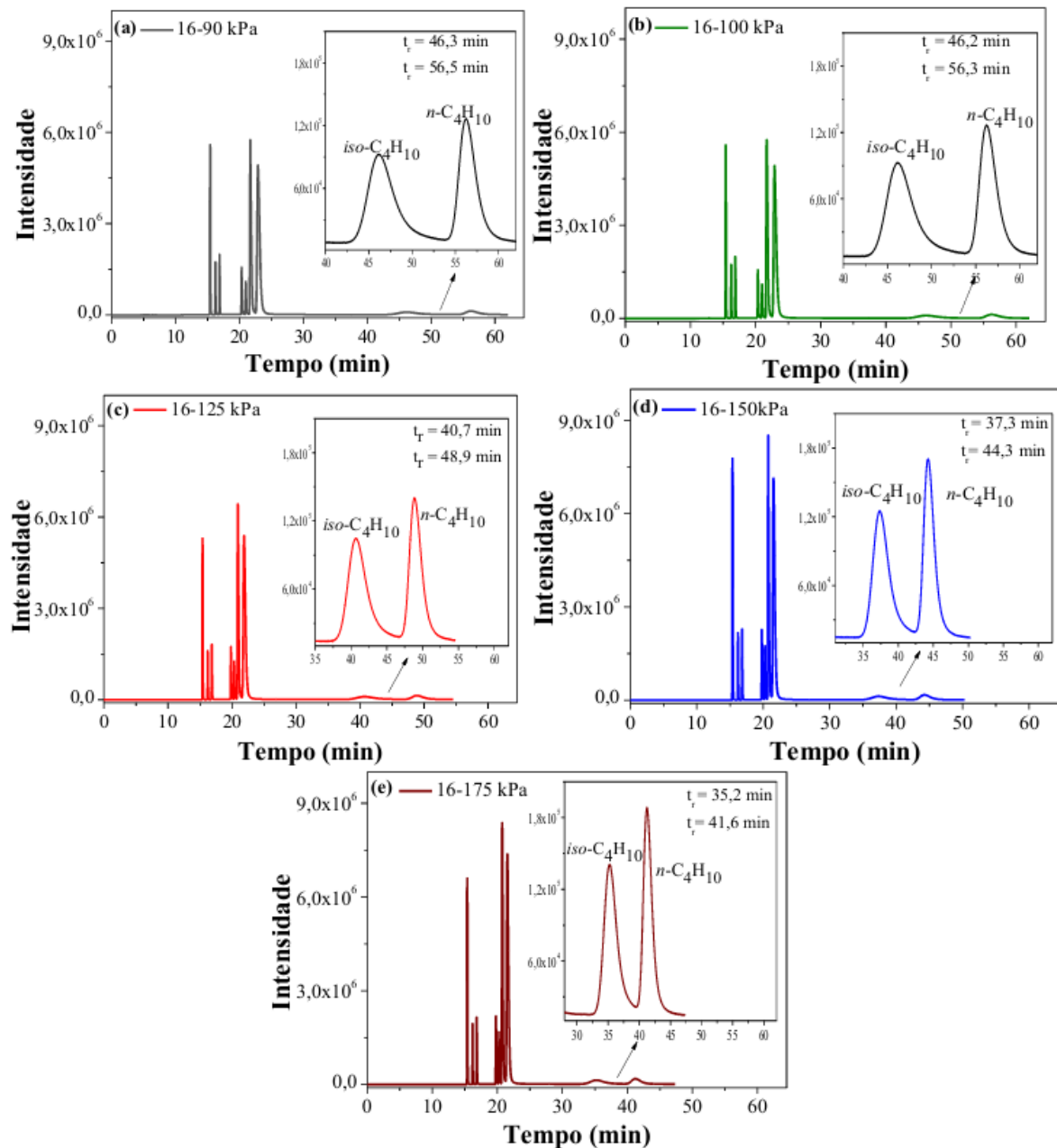


Influência da faixa de pressão (kPa min^{-1}) a partir de 10 min: (a) 16-50; (b) 16-60; (c) 16-70; (d) 16-80; (e) 16-90; (f) 16-100; (g) 16-125; (h) 16-150 e (i) 16-175 kPa min^{-1} a uma taxa de variação fixa de 12 kPa min^{-1} no perfil cromatográfico de propano (C_3H_8) e propeno (C_3H_6). Condições cromatográficas: $T_{\text{inj}} = 200^\circ \text{C}$; $T_{\text{det DIC}} = 250^\circ \text{C}$; $T_{\text{det DCT}} = 250^\circ \text{C}$; $T_{\text{forno}} = 35^\circ \text{C}$ (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48°C) até 240°C ; injeção de $1000 \mu\text{L}$, split 1:15 e $P_{\text{inicial}} = 16 \text{ kPa}$ (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa. Gás de arraste: Hélio $12,9 \text{ mL min}^{-1}$.

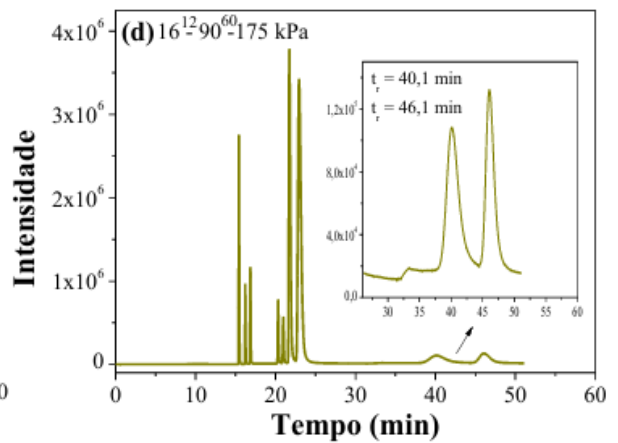
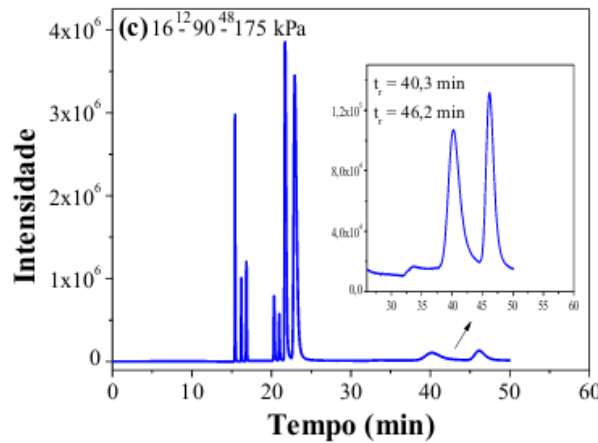
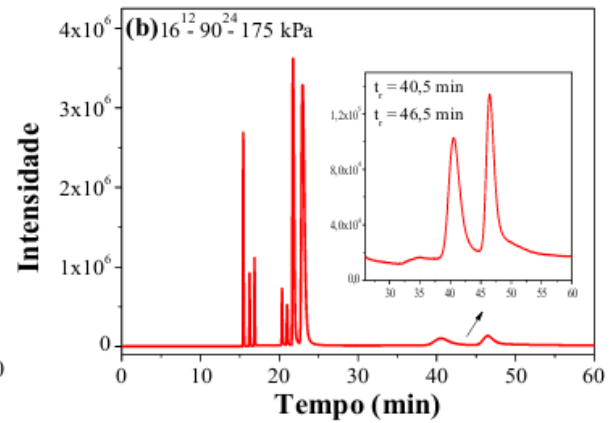
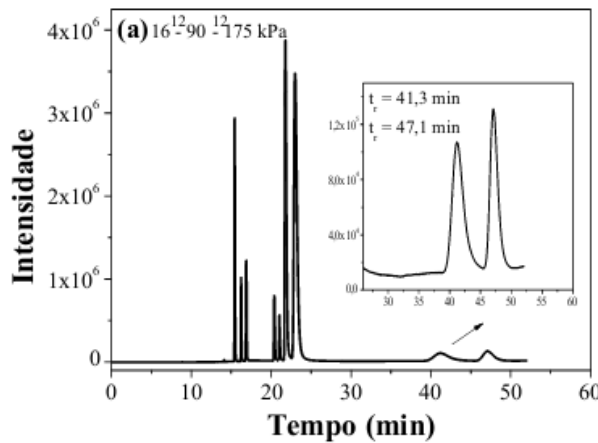


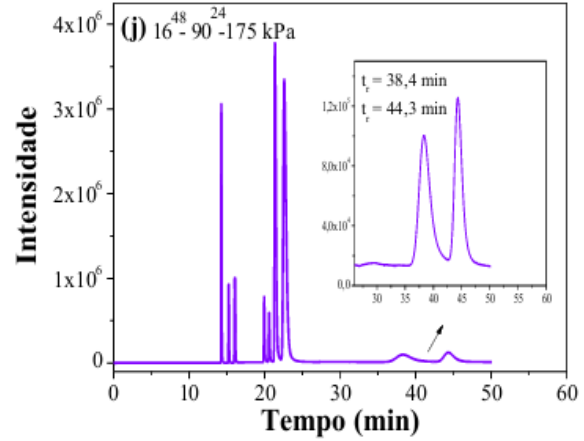
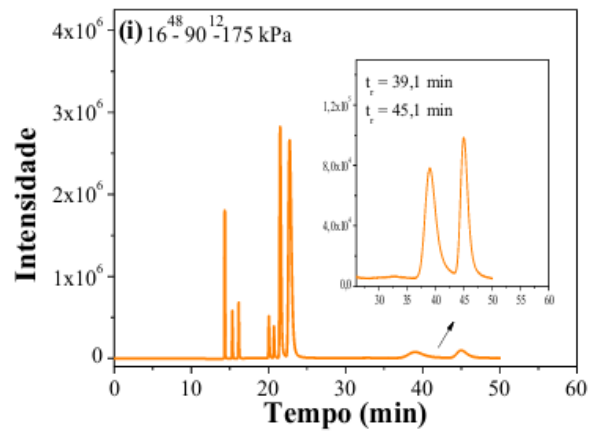
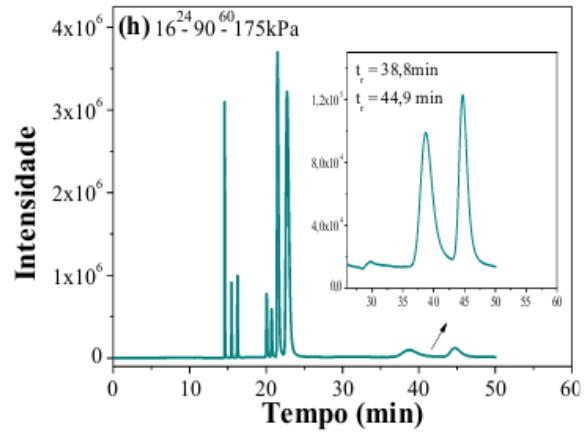
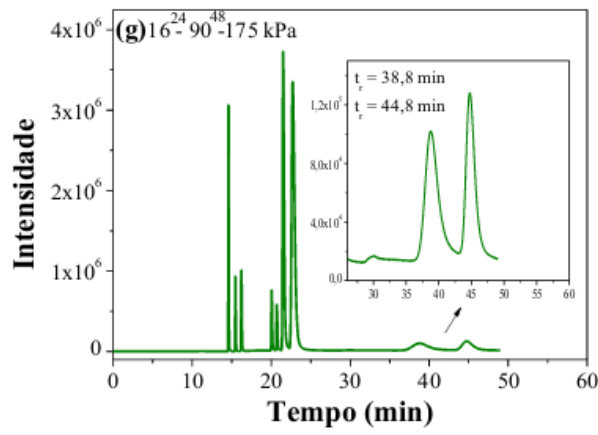
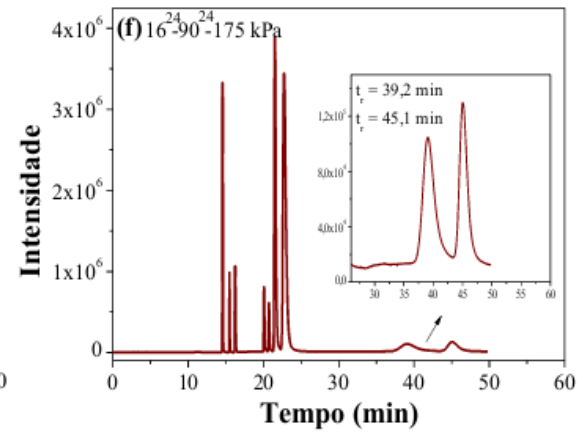
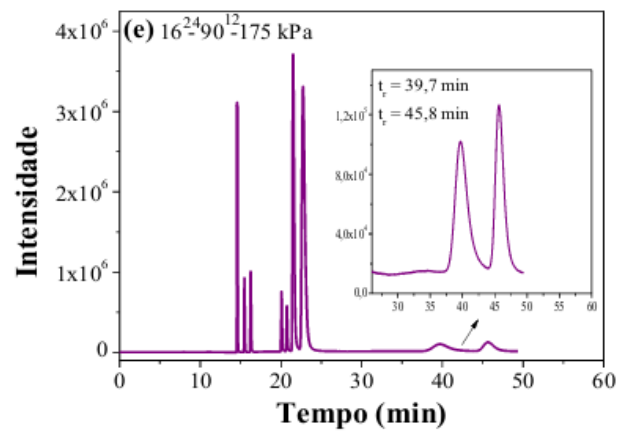


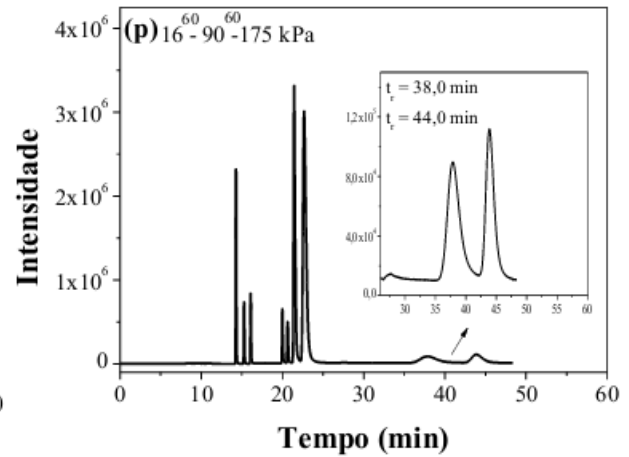
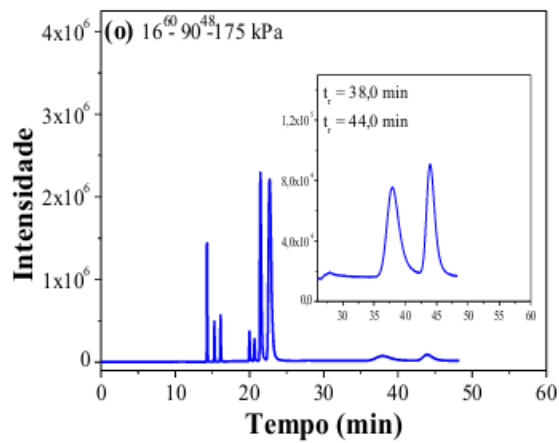
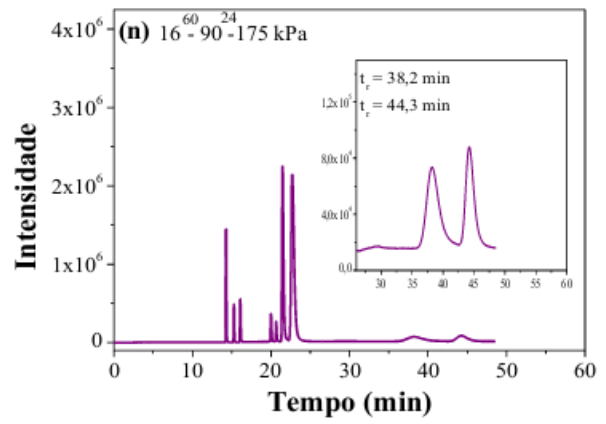
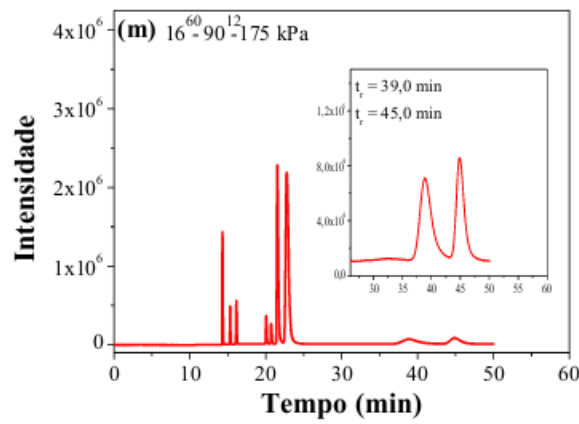
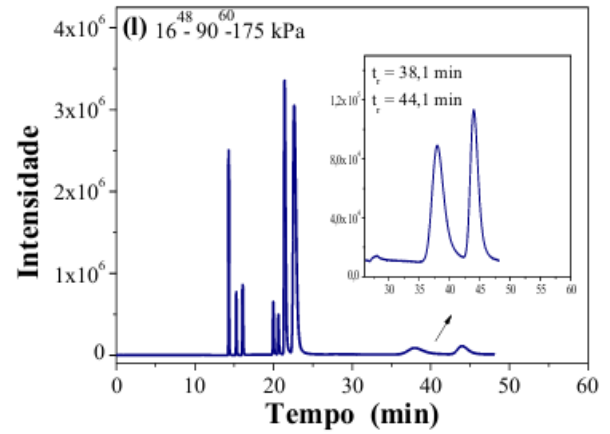
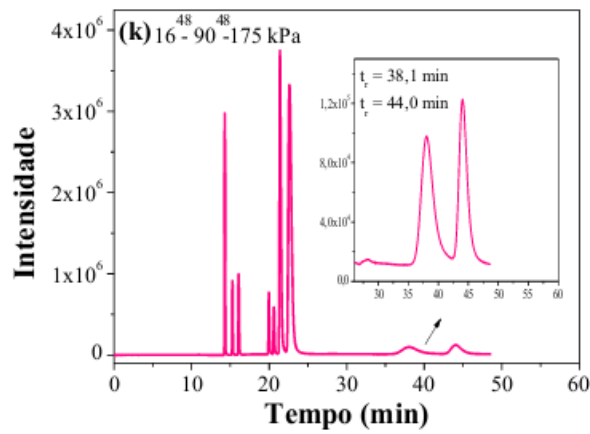
Influência da pressão: (a) 16-90; (b) 16-100; (c) 16-125; (d) 16-150 e (e) 16-175 a uma taxa de 12 kPa min^{-1} no perfil cromatográfico CG/DCT da mistura de etino, eteno, etano, propadieno, propino, propeno, propano, iso-butano e n-butano. Condições cromatográficas: $T_{\text{inj}} = 200^\circ \text{ C}$; $T_{\text{det DIC}} = 250^\circ \text{ C}$; $T_{\text{det DCT}} = 250^\circ \text{ C}$; $T_{\text{forno}} = 35^\circ \text{ C}$ (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48° C) até 240° C ; injeção de $1000 \mu\text{L}$, split 1:15 e $P_{\text{inicial}} = 16 \text{ kPa}$ (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa.



Influência da taxa de pressão (kPa min^{-1}) empregando uma rampa de pressão de 16-90-175 kPa: (a) 12-12; (b) 12-24; (c) 12-48; (d) 12-60; (e) 24-12; (f) 24-24; (g) 24-48; (h) 24-60; (i) 48-12; (j) 48-24; (k) 48-48; (l) 48-60; (m) 60-12; (n) 60-24; (o) 60-48; (p) 60-60 no perfil cromatográfico da mistura de etino, eteno, etano, propadieno, propino, propeno, propano, iso butano e n-butano. Condições cromatográficas: $T_{\text{inj}} = 200^\circ \text{C}$; $T_{\text{det DIC}} = 250^\circ \text{C}$; $T_{\text{det DCT}} = 250^\circ \text{C}$; $T_{\text{forno}} = 35^\circ \text{C}$ (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48°C) até 240°C ; injeção de $1000 \mu\text{L}$, split 1:15 e $P_{\text{inicial}} = 16 \text{ kPa}$ (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90 kPa e por fim outra rampa de 90-175 kPa. Gás de arraste: Hélio $12,9 \text{ mL min}^{-1}$.







ANEXO II

Algoritmo para a realização dos cálculos, pelo software *Engineering Equation Solver*® (EES).

```

componentes$[1..15]=['CH4 metano';'C2H2 etino';'C2H4 eteno/etileno';'C2H6 etano';'C3H4
propadieno/aleno';'C3H4 propino/metilacetileno';'C3H6 propeno';'C3H8 propano';'C4H10
isobutano/metilpropano';'C4H10 nbutano';'H2 hidrogenio';'O2 oxigenio';'N2 nitrogenio';'CO monoxido
de carbono';'CO2 dióxido de carbono']

$IF status$='CG'

MM_bar[1..15]=[16,04;26,04;28,04;30,07;40,06;40,06;42,081;44,1;58,12;58,12;2,016;32,0;28,01;28,0
1;44,01]
rho_bar[1..15]=[0,6558;1,064;1,146;1,229;1,48;1,48;1,740;1,802;2,376;2,376;0,0824;1,308;1,145;1,14
5;1,799]

split=15
fdCG_bar[1..15]=[1;1;4,98;5,01;4,95;5,03;1;1;10,04;10,07;1;1;1;10;1]
fdCG_hat[1..15]=[1;1;4,98;5,01;4,95;5,03;1;1;10,04;10,07;1;5;1,25;1;1]

//tabelaCG$='sem lavador'
//calibracao$='moises'

Duplicate i=1;15

$IF calibracao$='moises curva'
areaCG[i]=Lookup('CG';i;tabelaCG$)

aux[i]=Lookup('calibracao';1;componentes$[i])*areaCG[i]+Lookup('calibracao';3;componentes$[i])
$ENDIF

$IF calibracao$='valdislaine curva'
areaCG[i]=Lookup('CG';i;tabelaCG$)

aux[i]=Lookup('calibracao';4;componentes$[i])*areaCG[i]+Lookup('calibracao';6;componentes$[i])
$ENDIF

$IF calibracao$='moises'
areaCG[i]=Lookup('CG';i;tabelaCG$)

aux[i]=interpolate3(componentes$[i]; 'area_hat';'n_hat';area_hat=areaCG[i])
$ENDIF

$IF calibracao$='valdislaine'
areaCG[i]=Lookup('CG';i;tabelaCG$)

aux[i]=interpolate3(componentes$[i]; 'area_bar';'n_bar';area_bar=areaCG[i])
$ENDIF

n_mol[i]=if(aux[i];0;0;aux[i];aux[i])

//V_bar[i]/convert(m^3;µl)=(MM_bar[i]*n_kmol[i])/rho_bar[i]
V_bar[i]/convert(l;µl)=(n_mol[i]*split)*0,082*298

V_CG[i]=100*(V_bar[i])/SOMVOL
//V_CG[i]=100*(n_mol[i])/SOMCG
End

```

ANEXO III

Tabela: Volume (em μL) de cada componente da mistura padrão de 6 gases nos testes realizados.

Dia	C ₂ H ₄ eteno	C ₂ H ₆ etano	C ₃ H ₄ propadieno	C ₃ H ₄ propino	C ₄ H ₁₀ isobutano	C ₄ H ₁₀ nbutano
29/jan	115	113,7	122,4	123,5	59,89	60,02
30/jan	117,1	115,7	123,2	129,4	61,19	61,19
31/jan	108,8	107,6	113,6	115,8	55,1	54,81
01/fev	97,1	96,2	100,2	105,9	53,05	52,11
02/fev	98,11	97,08	100,1	101,7	54,67	53,17
03/fev	107,1	106,1	108,3	107,1	57,25	55,33
04/fev	90,22	89,97	90,09	92,14	47,07	45,12
05/fev	98,91	98,14	97,5	96,85	52,93	50,11
06/fev	103	102,1	100,4	99,68	56,93	54,08
07/fev	86,49	85,65	82,98	82,76	48,15	44,39
08/fev	86,01	85,29	81,62	81,49	46,8	43,03
09/fev	87,85	87,76	82,14	81,95	49,21	43,35
10/fev	86,85	86,43	80,22	80,23	47,05	42,78
12/fev	89,48	89,05	80,6	79,76	50,32	44,81

Tabela: número de mols [$n \cdot 10^{-7}$] de cada componente da mistura padrão de 6 gases nos testes realizados.

Dia	C ₂ H ₄ eteno	C ₂ H ₆ etano	C ₃ H ₄ propadieno	C ₃ H ₄ propino	C ₄ H ₁₀ isobutano	C ₄ H ₁₀ nbutano
29/jan	3,137	3,102	3,339	3,37	1,634	1,637
30/jan	3,195	3,157	3,361	3,532	1,669	1,669
31/jan	2,968	2,936	3,1	3,16	1,503	1,495
01/fev	2,649	2,624	2,735	2,89	1,447	1,422
02/fev	2,677	2,649	2,731	2,776	1,491	1,451
03/fev	2,922	2,896	2,955	2,921	1,562	1,509
04/fev	2,461	2,455	2,458	2,514	1,284	1,231
05/fev	2,699	2,677	2,66	2,642	1,444	1,367
06/fev	2,81	2,786	2,74	2,719	1,553	1,475
07/fev	2,36	2,337	2,264	2,258	1,314	1,211
08/fev	2,347	2,327	2,227	2,223	1,277	1,174
09/fev	2,397	2,394	2,241	2,236	1,343	1,183
10/fev	2,37	2,358	2,188	2,189	1,284	1,167
12/fev	2,441	2,43	2,199	2,176	1,373	1,223

Tabela: Volume (em μL) de cada componente da mistura $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}$ nos testes do bag de PVF.

Dia	H2	CH4	CO
03/fev	509,5	192,5	200,2
04/fev	467,9	210,5	219,5
05/fev	339	191	200,2
06/fev	301,5	205,4	216,7
07/fev	204,4	176,5	188
08/fev	158,9	177,7	190,6
09/fev	118,6	151,9	163,9
10/fev	67,91	127,9	138,7
12/fev	0	102,5	111,8

Tabela: número de mols [$n * 10^{-7}$] de cada componente da mistura $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}$ nos testes do bag de PVF.

Dia	H2	CH4	CO
03/fev	13,9	5,253	5,462
04/fev	12,76	5,742	5,987
05/fev	9,249	5,21	5,463
06/fev	8,225	5,605	5,912
07/fev	5,576	4,815	5,128
08/fev	4,336	4,848	5,201
09/fev	3,235	4,144	4,473
10/fev	1,853	3,49	3,784
12/fev	0	2,796	3,049

Tabela: Volume (em μL) de cada componente da mistura $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}$ nos testes do recipiente de PVC.

Dia	H2	CH4	CO
22/fev	433,3	76,54	202,2
23/fev	408,3	79,66	196,7
05/mar	373	82,1	210,2
06/mar	325,3	64,96	165,5
07/mar	348,3	75,11	188,1
08/mar	360,8	71,9	179,1
11/mar	380,9	78,74	204,2
12/mar	362,2	74,92	193,6

Tabela: número de mols [$n * 10^{-7}$] de cada componente da mistura $H_2 + CH_4 + CO$ nos testes do recipiente de PVC.

Dia	H2	CH4	CO
22/fev	11,82	2,088	5,516
23/fev	11,14	2,173	5,366
05/mar	10,18	2,24	5,734
06/mar	8,875	1,772	4,515
07/mar	9,501	2,049	5,131
08/mar	9,843	1,961	4,887
11/mar	10,39	2,148	5,572
12/mar	9,882	2,044	5,283