



PREPARAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE MISTURA GASOSA PADRÃO PRIMÁRIO DE ETANOL EM NITROGÊNIO

Denise Cristine Gonçalves Sobrinho¹, Cristiane Rodrigues Augusto¹, Andreia de Lima Fioravante¹, Cláudia Cipriano Ribeiro¹, Ronaldo Garcia Reis¹, Elizandra Cananéa de Sá Elias¹, Valnei Smarçaro da Cunha¹

¹ Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial - Divisão de Metrologia Química- Laboratório de Análise de Gases, Duque de Caxias, Brasil, email: dcsobrinho@inmetro.gov.br

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo discutir o método gravimétrico para a produção de mistura gasosa padrão primário de etanol em nitrogênio, baseado na norma internacional ISO 6142, *Gas Analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method* [1] e apresentar os resultados obtidos na primeira experiência do Laboratório de Análise de Gases (Labag) do Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) neste tipo de produção. Foi produzido um padrão cuja concentração final de etanol obtida foi de 312,5 $\mu\text{mol/mol}$ com uma incerteza relativa de 0,3%. A principal utilidade deste padrão é no processo de verificação e aprovação de modelo de equipamentos de medição capazes de detectar alcoolemia em condutores de veículos automotores. Além disso, tem aplicabilidade na calibração de equipamentos e validação de métodos analíticos.

Palavras chave: etanol, preparação gravimétrica, metrologia gasosa, rastreabilidade.

1. INTRODUÇÃO

Em diversos países do mundo o consumo de bebidas alcoólicas quando associado à direção de veículos automotores constitui um grave problema de saúde pública, principalmente por contribuir para a ocorrência de diversos acidentes automobilísticos. Com isso os países buscam cada vez mais, alternativas que possam minimizar as estatísticas de acidentes de trânsito. O estabelecimento de limites de alcoolemia para os motoristas é uma das medidas que são adotadas e frequentemente apresenta bons resultados. No Brasil, por exemplo, entrou em vigor no dia 19 de junho de 2008 a Lei 11.705, que alterou o Código de Trânsito Brasileiro, a lei que ficou popularmente conhecida como “Lei seca”, baixou para zero o limite permitido de alcoolemia ao volante.

Seguindo recomendação da Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML-R126), os exames para detecção e quantificação de álcool no ar expirado de condutores de veículos automotores, são frequentemente realizados através de testes com etilômetros. Devido sua importância forense, é indispensável que as medições realizadas por ele tenham confiabilidade e rastreabilidade metrológica, para isso o mesmo deve ser submetido ao controle metrológico periodicamente. Para realização do

controle metrológico dos etilômetros, são utilizados Materiais de Referência (MR) de etanol, pois, sua rastreabilidade ao Sistema Internacional de Unidades (SI) permite que seus resultados sejam utilizados como prova de alcoolemia ao volante, possibilitando a punição ao condutor que dirigir sob a influência de álcool.

Diversos métodos são aceitos pela comunidade científica metrológica para o controle metrológico dos instrumentos utilizados para a comprovação de alcoolemia nos motoristas. Dentre eles, a utilização de MR de gás seco que é uma mistura gasosa de etanol em nitrogênio pressurizada em um cilindro, e etanol em fase líquida, ou seja, um MR de etanol em solução aquosa que necessita ser submetido a um aparelho denominado simulador de sopro, para fazer a transformação do líquido em vapor de etanol [2]. O primeiro é muito utilizado pelas autoridades competentes nacionais atualmente, sua metodologia de produção será aqui discutida e os resultados obtidos na primeira experiência do Laboratório de Análises de Gases (Labag) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) neste tipo de produção serão apresentados.

Materiais de referência gasosos, também chamados de misturas gasosas padrão, são misturas homogêneas contendo diferentes gases e/ou vapores com concentrações conhecidas. Para que a produtividade de uma mistura gasosa seja possível, existem fatores de restrição físicos, químicos e de segurança. Desta maneira, antes de dar início ao processo de produção é importante observar a viabilidade da mistura.

A norma internacional ISO 6142 [1], determina que a mistura gasosa deva ser produzida pelo método gravimétrico e cita diferentes técnicas para a introdução e pressurização do etanol em um cilindro, já que inicialmente o etanol encontra-se no estado líquido. A introdução do etanol pode se dar através da utilização de tubo de vidro, pequenos recipientes e micro seringas. O presente trabalho incidirá sobre o método de introdução fazendo o uso da seringa.

Pelo método gravimétrico, os componentes da mistura são pesados individualmente, desta maneira, a massa é determinada diretamente, o que permite a conversão para quantidade de substância. A rastreabilidade da mistura é assegurada com a utilização de padrões de massa, pressão e temperatura.

Durante o processo de produção deve haver um cuidadoso controle das pesagens e de parâmetros tais como, temperatura, pressão e umidade do ar, pois são fatores determinantes na incerteza final da concentração da mistura.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Planejamento

A preparação é feita com um método estático, através de medidas gravimétricas dos componentes da mistura. Existem diferentes métodos para introdução de líquidos em cilindros que resultam em uma boa preparação da mistura gasosa. O mais importante é que o líquido evapore totalmente e permaneça na fase gasosa. O método escolhido para este trabalho foi o método da seringa, por se tratar de um método simples e de baixo custo.

O etanol não é muito reativo, quando comparado com outras substâncias químicas, entretanto sabendo que em condições normais de temperatura e pressão o mesmo encontra-se em estado líquido é importante observar algumas limitações no que diz respeito a sua possível condensação. Além disso, é relevante a seleção dos materiais (conexões, cilindros, seringas) de maneira que os mesmos sejam inertes a etanol [2]. Neste contexto, todos os materiais utilizados durante o processo de produção pelo Labag, não sofrem nenhum tipo de reação com etanol. O cilindro utilizado para comportar a mistura possui um tratamento interno, de forma a minimizar o fenômeno de adsorção em suas paredes.

A concentração almejada dos componentes da mistura deve ser estabelecida anteriormente ao início do procedimento de produção. Desta maneira, como se trata de um método gravimétrico, é importante determinar a massa de todos os componentes a ser adicionada no cilindro, uma a uma. A quantidade de líquido a ser introduzido é relativamente pequena, assim é necessária a utilização de uma balança de baixa capacidade.

A concentração pretendida da mistura gasosa foi de 300 $\mu\text{mol/mol}$ de etanol em matriz de nitrogênio. Foi escolhida essa concentração, pois está no meio da faixa de concentração das misturas gasosas utilizada nos ensaios de exatidão dos etilômetros.

2.2 Pureza do etanol e do nitrogênio

A determinação da pureza do etanol e do nitrogênio utilizados para fazer a mistura é de extrema importância, pois os contaminantes presentes nessas substâncias “puras” são os principais contribuintes para a incerteza final e um elemento crítico com relação à exatidão da produção, já que podem gerar erros significativos no procedimento de pesagem.

O etanol utilizado possui uma pureza de 99,8% e o nitrogênio é 99,99990% puro. No entanto, esses valores previamente especificados pelo fabricante devem ser verificados e reanalisados com utilização de técnicas analíticas, tais como, cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [2].

Além disso, quando possível, é necessário que se determine seus contaminantes com suas respectivas concentrações.

A pureza do etanol foi verificada por cromatografia gasosa, entretanto não foi possível realizar a verificação da pureza do nitrogênio. Desta maneira os possíveis contaminantes e suas respectivas concentrações foram apenas estimados, baseadas na literatura e no certificado fornecido pelo fabricante.

2.3 Pressão máxima de enchimento

No que diz respeito à condensação, como o etanol é um líquido em condições normais de temperatura e pressão, caso não haja um cuidado rigoroso, após sua vaporização no interior do cilindro, ele pode facilmente liquefazer, inviabilizando a continuação da produção. Portanto é indispensável que pressão de enchimento seja definida de maneira segura, para evitar a possível condensação do etanol. A estimativa dos limites máximos de pressão de enchimento pode ser obtida a partir da Equação 1.

$$P_F = \frac{P_V^T}{x_e} \quad (1)$$

Onde:

P_F = Pressão máxima de enchimento;

P_V^T = Pressão de vapor do etanol à temperatura T;

x_e = Fração molar do etanol;

Sabendo que a concentração almejada era de 300 $\mu\text{mol/mol}$ de etanol em nitrogênio, utilizou-se 0,01 MPa como pressão de vapor do etanol, correspondente à temperatura de 292,15 K (19° C). Desta maneira, foi possível obter 17,6 MPa como pressão máxima de enchimento.

2.4 Massa a ser inserida no cilindro

Durante o preparo é utilizado o software Mettler, desenvolvido pelo Instituto de Metrologia da Holanda – VSL, que acompanha o equipamento de pesagem (comparador de massas), o qual registra e calcula a massa dos gases inseridos no cilindro e as incertezas associadas ao longo do processo de produção gravimétrica.

Para que o programa possa fazer os cálculos, primeiramente são inseridos os dados referentes às massas molares, e as concentrações com as incertezas associadas das impurezas dos gases que vão ser introduzidos no cilindro da amostra. Além disso, a massa necessária para atingir uma concentração de 300 $\mu\text{mol/mol}$ de etanol em nitrogênio, é calculada levando em consideração a pressão máxima de enchimento.

A massa de etanol necessária para se obter uma mistura contendo 300 $\mu\text{mol/mol}$ de etanol em nitrogênio é de 0,339g de etanol e, a massa correspondente de nitrogênio 687,047g.

2.5 Seleção e limpeza do cilindro

A mistura foi preparada em um cilindro de alumínio (volume 5000cm³, válvula DIN-1), com um tratamento nas paredes internas.

Antes da produção, o cilindro foi submetido à limpeza com nitrogênio puro e conectado a uma bomba de vácuo, até atingir o vácuo necessário para o início do preenchimento.

2.6 Enchimento do cilindro

A produção é realizada em uma seqüência de etapas, apresentadas resumidamente a seguir [2]:

a) A primeira pesagem é realizada com o cilindro ainda vazio, a pesagem segue o método de diferença utilizando um comparador de massas, cuja teoria se baseia na diferença de dois cilindros com volumes externos iguais. Para tal, utiliza-se um cilindro de tamanho e volume iguais ao da amostra, chamado de cilindro de referência. Assim, dois cilindros são pesados alternadamente e a massa do cilindro vazio que comportará a mistura e a massa correspondente de um cilindro com idêntica forma e volume são comparadas;

b) Para transferência do etanol utiliza-se uma seringa, já que o mesmo encontra-se em estado líquido. A seringa, que possui graduação adequada é pesada vazia e em seguida cheia com o volume desejado.

Sabendo que a concentração pretendida da mistura gasosa é 300 µmol/mol de etanol em nitrogênio, é necessário pesar 0,339 g de etanol (líquido), o que corresponde a 0,429 ml do mesmo;

c) A transferência do etanol e do nitrogênio para o cilindro com vácuo é realizado através de uma estação de enchimento, que é um sistema fechado constituído por válvulas que conectam os cilindros de gases puros ao cilindro no qual será feita a mistura, medidores de vácuo e de pressão e bomba de vácuo turbo molecular isenta de óleo. De um lado da estação de enchimento é conectado o cilindro vazio, e do outro lado é conectado o cilindro de nitrogênio pressurizado;

d) A seringa é descarregada para a estação de enchimento e em seguida, o cilindro do nitrogênio puro é aberto, fazendo-o fluir através do sistema de enchimento causando a evaporação do etanol e forçando-o a entrar no cilindro, até então vazio;

e) Após as etapas anteriores, o cilindro já cheio e a seringa vazia são novamente pesados, para determinar a massa exata que foi pesada.

f) Para finalizar a confecção da mistura, o cilindro é submetido à homogeneização.

2.7 Composição final da mistura

Assim que a mistura é concluída a composição final pode ser calculada e expressa em fração molar (mol / mol). À medida que a fração molar de etanol utilizado como padrão para verificação de etilômetros é consideravelmente baixa, é usual expressar em µmol/mol. Expressando a composição em fração molar torna independente de mudanças de pressão ou temperatura.

As frações molares dos componentes da mistura são calculados usando a Equação 2, abaixo [1].

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)} \quad (2)$$

Onde,

x_i é a fração molar do componente i na mistura final, $i = 1, \dots, n$;

P é o número total de gases originais;

n é o número total de componentes na mistura final;

m_A é a massa do gás original A determinada por pesagem $A = 1, \dots, P$;

M_i é a massa molar do componente i , $i = 1, \dots, n$;

$x_{i,A}$ é a fração molar do componente i na mistura final, $i = 1, \dots, n$, no gás original A , ; $A = 1, \dots, P$.

O cálculo da concentração final da mistura foi realizado pelo programa sugerido pela Norma ISO 6142, o qual é chamado de ISO-6142.

2.8 Avaliação da incerteza

A Norma ISO 6142, fornece informações inerentes a estimativa da incerteza da concentração de uma mistura gasosa. Diversas fontes de erro influenciam na incerteza do resultado final obtido pelo método gravimétrico. No entanto, dependendo do método, do equipamento e do grau de incerteza tolerável no resultado final, as fontes devem ser levadas em conta ou desprezadas (ISO 6142).

A avaliação das fontes de incerteza para uma mistura produzida pelo método gravimétrico são identificadas em geral nas seguintes categorias:

- Incerteza nas pesagens
- Incerteza nas massas molares
- Incerteza da pureza dos gases originais

Entretanto, é importante que para cada passo no procedimento de preparação gravimétrico seja feita uma lista de todas as possíveis fontes de incerteza, ou seja, uma lista dos fatores que possam influenciar a composição resultante [1].

A incerteza relacionada a este processo de preparação possui três categorias de fontes de incerteza, isto é, processo de pesagem, pureza do etanol e do nitrogênio, e massas molares.

As fontes de incerteza relacionadas ao processo de pesagem são basicamente: pesos padrão (utilizado na comparação), resolução da balança, efeitos de temperatura, pressão e umidade.

Os valores de massas molares são determinados a partir do peso atômico e incertezas associadas da IUPAC.

Como as matérias primas não são 100% puras, seu teor de pureza contém uma incerteza associada, desta maneira a

incerteza da pureza dos gases puros são consideradas no cálculo final de incerteza. O programa ISO-6142, faz os cálculos da incerteza, levando em consideração todos os itens descritos anteriormente.

2.9 Verificação e estudo de estabilidade da mistura

O próximo passo no processo de preparação é verificar a mistura. Ou seja, após se determinar a fração molar e sua incerteza correspondente na preparação gravimétrica, deve-se verificar, através de um método analítico, a consistência da composição. Esta verificação é uma ferramenta para encontrar erros significativos no processo de preparação da mistura. Ademais, comprovações adicionais podem ser necessárias durante mais tempo para demonstrar a estabilidade das misturas.

Os principais métodos analíticos utilizados na verificação de uma mistura gasosa são a cromatografia gasosa e espectrometria de infravermelho não-dispersivo esses métodos devem estar validados e as misturas gasosas de referência devem ter rastreabilidade aos padrões nacionais ou internacionais.

Com os resultados é possível determinar os erros relativos ao procedimento de pesagem, para isso existe um critério o qual a mistura deve se adequar, este critério é calculado pela Equação 3.

$$|x_{grav} - x_{anal}| \leq 2\sqrt{u(x_{grav})^2 + u(x_{anal})^2} \quad (3)$$

Onde:

x_{grav} : fração molar gravimétrica do componente principal da mistura;

x_{anal} : resposta da analítica do componente principal da mistura;

$u(x_{grav})$: incerteza da fração molar gravimétrica do componente principal da mistura;

$u(x_{anal})$: incerteza da resposta analítica do componente principal da mistura;

O critério acima deve ser atingido, caso contrário pode ser uma indicação de que houve algum erro significativo no procedimento de pesagem dos gases. Além disso, é importante que seja feito um estudo de forma a garantir a estabilidade da mistura.

Uma mistura gasosa é considerada estável em relação a uma determinada propriedade, se esta se mantiver inalterada nas condições ambientais em que o material for certificado, como por exemplo, temperatura, umidade, dentre outros, e no período de tempo estabelecido no certificado. A estabilidade de uma MGPP é avaliada através de um estudo de estabilidade, que tem como objetivo determinar o grau de instabilidade d mistura.

Para uma mistura gasosa padrão primário o estudo de estabilidade é realizado assim como no procedimento de verificação, através de técnicas analíticas e seguindo o critério de aceitação calculado pela Equação 3. O tempo total do estudo de estabilidade deve ser estimado pelo produtor, que deve levar em consideração as

características e as necessidades de transporte e armazenamento da mistura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O cálculo da composição da mistura e sua respectiva incerteza foram realizados de acordo com o método descrito na Norma Internacional ISO 6142, o resultado obtido encontra-se na Tabela 1, a seguir.

O resultado da composição e a incerteza gravimétrica foram obtidos com auxílio do programa ISO 6142, acoplado à balança.

	Fração Molar $\mu\text{mol/mol}$	Incerteza $\mu\text{mol/mol}$	Incerteza Relativa (%)
Etanol	312,5038	0,9801	0,3

Tabela 1: Composição e incerteza gravimétrica

A verificação analítica foi realizada pela técnica de infravermelho não dispersivo. A análise foi realizada segundo a Norma ISO 6143, onde a verificação da composição atribuída à mistura gasosa é tida por comparação com misturas de gases de referência apropriadas. A incerteza da medição também é calculada em relação à incerteza conhecida da composição das misturas de gases de referência utilizadas.

O ensaio foi realizado em condições de repetitividade, com 8 (oito) replicatas. A partir dos resultados obtidos, foram calculados a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos padrões e da amostra (mistura gasosa padrão primário). Com esses resultados foi possível realizar o cálculo da composição analítica da mistura, o resultado obtido consta na Tabela 2.

	Concentração $\mu\text{mol/mol}$	Incerteza Padrão $\mu\text{mol/mol}$	Incerteza expandida (k=2, 95%)
Etanol	310,6200	1,3664	2,7328

Tabela 2: Resultado final de concentração e incerteza analítica

Finalmente após a obtenção do resultado analítico da verificação da mistura, foi possível aplicar a fórmula de maneira constatar que o resultado passou na verificação analítica, ou seja, o resultado obtido pelo método gravimétrico é compatível com o resultado analítico (que compara o resultado da mistura com os resultados dos padrões de referência).

O critério de aceitação é obtido pela equação 3. Desta maneira temos que:

$$312,5038 - 310,62 \leq 2\sqrt{((0,9801)^2 + (1,3664)^2)} = 1,8838 \leq 3,3631$$

Pelo resultado obtido na verificação analítica foi possível constatar que o resultado foi aceito como compatível ao resultado gravimétrico.

O estudo de estabilidade foi feito de forma a obter o prazo de validade da mistura. Foram realizadas análises mensais, no período de 6 (seis) meses. O presente estudo foi realizado da mesma maneira que a verificação, no equipamento de infravermelho não-dispersivo em condições de repetitividade com 8 (oito) replicatas.

Em todos os meses do estudo, os resultados foram satisfatórios. O resumo de todos os resultados encontra-se na Tabela 3.

Mês	Concentração μmol/mol	Incerteza μmol/mol	Incerteza relativa (%)
1	310,5800	1,2252	0,3945
2	310,4700	1,1855	0,3818
3	310,4700	1,2135	0,3908
4	310,3500	1,1096	0,3575
5	310,4300	1,1499	0,3704
6	311,4600	0,9029	0,2899

Tabela 3: Resultados da estabilidade dos 6 (seis) meses de análise.

A incerteza da estabilidade foi calculada a partir dos resultados de concentração. A incerteza da estabilidade corresponde ao desvio padrão das medidas de estabilidade de cada mês, que foi igual a 0,4149. Após a obtenção dos resultados da preparação gravimétrica, verificação e estabilidade é possível calcular a incerteza final, através da combinação das incertezas, Equação 4.

$$u_{comb} = k \cdot \sqrt{u_{grav}^2 + u_{verif}^2 + u_{estab}^2} \quad (4)$$

u_{comb} = incerteza combinada;

u_{grav} = incerteza da concentração gravimétrica;

u_{verif} = incerteza da concentração da verificação;

u_{estab} = incerteza da concentração da estabilidade

Sabendo que:

$$u_{grav} = 0,9801$$

$$u_{verif} = 1,3664$$

$$u_{estab} = 0,4149$$

$$k = 2 \text{ (95\% de confiança)}$$

Desta maneira a incerteza combinada da mistura será igual a 3,46 μmol/mol.

A composição final da mistura é composta pela concentração gravimétrica e a incerteza associada que

corresponde a incerteza combinada da gravimetria, verificação e estabilidade.

O resultado final obtido da mistura foi o seguinte: 312,5038 ± 3,4638. Ou seja, uma incerteza relativa de aproximadamente 1%.

4. CONCLUSÕES

Fazendo uma comparação entre o resultado gravimétrico e o resultado analítico, foi possível observar uma diferença considerável entre eles. Isto é justificado pelo fato da análise de pureza das matérias primas não ter sido realizada com eficácia. O método gravimétrico faz os cálculos de concentração baseado na massa, desta maneira as possíveis impurezas presentes nas matérias primas podem ser mais pesadas que o etanol e o nitrogênio. Assim, leva a um erro na concentração final, caso as impurezas não sejam bem determinadas. O equipamento de infravermelho quantifica apenas o etanol presente na mistura, sendo mais uma justificativa da diferença entre a concentração gravimétrica e a analítica.

Entretanto, os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios, pois passaram nos critérios de aceitação, e por constituírem a primeira experiência do Labag com esse método de produção.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pelo apoio dado à pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- [1] ISO 6142:2001 Gas Analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method (Geneva: International Organisation for Standardization).
- [2] Baptista, Gonçalo; Dias, Florbela A.; Filipe, Eduarda. XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology September 6-11, 2009, Lisbon, Portugal.
- [3] ISO 6143:2001 - Gas Analysis - Comparison methods for determination and checking the composition of calibration gas mixtures.