IAN – Instrumentação Analítica

Instrumentação Analítica

© SENAI-SP, 2007

Trabalho elaborado e editorado pela Escola Senai “Antônio Souza Noschese” do Departamento Regional de São Paulo.

Elaboração Pedro Alexandre Pereira Simões

Escola SENAI “Antônio Souza Noschese”
Av. Almirante Saldanha da Gama, 145
CEP: 11030-401 – Ponta da Praia – Santos-SP
Fone (0XX13) 3261-6000
Fax (0XX13) 3261-2394
E-mail: senaisantos@sp.senai.br
Home page: www.sp.senai.br/santos

Sumário

Sumário 5
1.2 Instrumentação Analítica 7
1.3 Classificação 8
1.4 Sistema de Amostragem 9
1.5 Desempenho do Sistema Analítico 11
1.6 Principais Partes do Analisador 12
2.1 Introdução 13
2.2 Teoria de Funcionamento 13
2.3 Métodos de Medição 19
2.4 Aplicação 21
2.5 Descrição do Analisador por Condutibilidade Térmica (Modelo: Caldos 4T - HARTMANN & BRAUN) 24
3.1 Introdução 29
3.2 Teoria de funcionamento 29
3.1 Tipos de analisadores 35
3.4 Elementos do analisador 38
3.4.6 Sistema eletrônico 46
3.5 Aplicação 47
3.6 Generalidades 48
3.7 Calibração 49
4.1 Introdução 50
4.2 Princípio de funcionamento 50
4.3 Características Operacionais 55
5.1 Introdução 59
5.2 Teoria de Funcionamento 59
5.3 Tipos de Analisadores 67
5.4 Aplicação 76
5.5 Descrição do Analisador por Paramagnétismo - Modelo:541 A/B SERVOMEX SYBRON TAYLOR. 78
6.1 Introdução 82
6.2 Teoria de funcionamento 83

6.3 Elementos de um analisador por cromatografia 89
6.4 Aplicação 104
6.5 Descrição do analisador de gás por cromatografia (modelo 671O Beckman) 106
7.1 Introdução 121
7.2 Teoria de funcionamento 122
7.3 Tipos de analisadores de umidade 137
7.4 Aplicação 147
7.5 Descrição do analisador de umidade por Célula Capacitiva 149
7.6 Descrição do analisador de umidade por célula eletrolítica de ácido fosfórico (modelo: 340 Beckman) 152
7.7 Descrição do analisador de umidade por célula a cloreto de lítio (modelo 2781 - Foxboro) 155
8.1 Introdução 159
8.2 Teoria de funcionamento 159
8.3 Métodos de medição 161
O pH de uma solução é medido por dois métodos: 161
8.4 Potencial de assimetria 167
8.5 Elementos de um analisador 167
8.6 Aplicação 171
8.7 Descrição do transmissor de pH (modelo: DL-11BN Actron) 172
9.1 Introdução 177
9.2 Teoria de funcionamento 177
9.3 Sistemas de medição 180
9.4 Elementos do analisador com células tipo eletrodo 183
Os analisadores de condutividade elétrica são compostos, normalmente, por uma célula e um transmissor. 183
9.5 Aplicação 184
9.6 Descrição do analisador de condutividade (modelo EC-28-Actron) 186

1. Sistema de Amostragem

1.1 Introdução

Os sistemas de análise industriais englobam, geralmente, os seguintes elementos:

Instrumento de análise ou analisador - Equipamento relativamente sofisticado, de operação automática e independente, que tem a finalidade de medir uma ou mais características de uma amostra do processo que por ele flui continuamente.

Sistema de amostragem - Equipamento pouco sofisticado de operação (em geral automática) cuja finalidade é retirar, continuamente, do processo, uma amostra, enviando-a, após preparação, ao analisador.

Os analisadores são construídos, geralmente, de modo a receberem uma amostra dentro de certas condições padronizadas de pressão, temperatura, umidade, poeira e corrosividade. As condições da amostra do processo seguem, geralmente, padrões estabelecidos pelo analisador.
O sistema de amostragem age como elo de ligação entre o processo e o analisador, transformando um fluxo, inicialmente impróprio para análise, em uma amostra representativa e perfeitamente mensurável.
Devido à infinidade de processos existentes nas indústrias existe, conseqüentemente, uma variedade de sistemas de amostragem, cada qual adaptado às condições peculiares da amostra a ser analisada.

1.2 Instrumentação Analítica

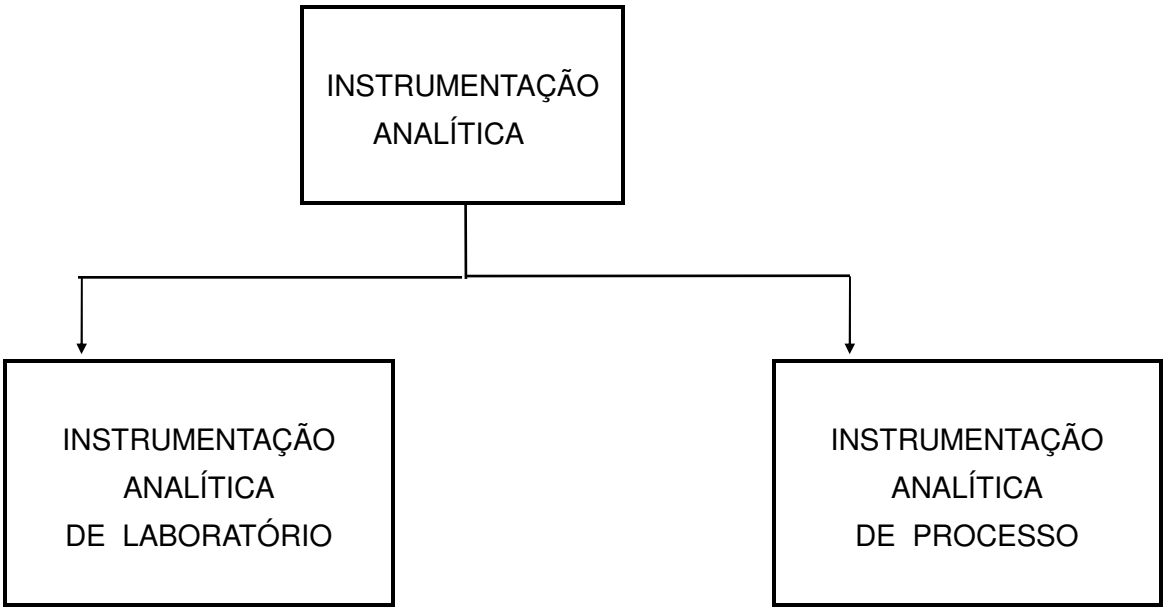
1.2.1 Conceitos Gerais

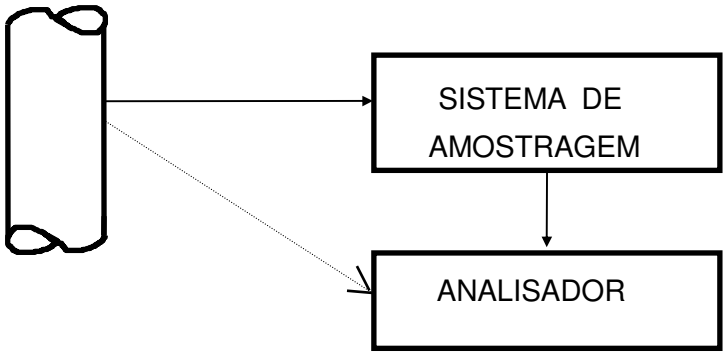
Análise Qualitativa
É a determinação dos componentes de uma mistura sólida, líquida ou gasosa.

Análise Quantitativa
É a determinação da quantidade de cada componente de uma amostra. É expressa em concentração numa das seguintes unidades:

% Vol, g/m^3, ppm Vol, ppb Vol

1.3 Classificação



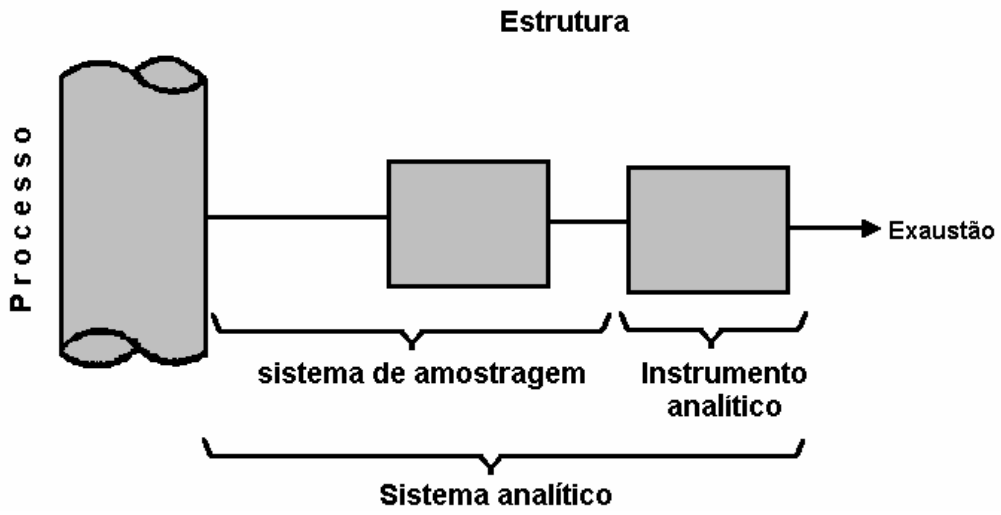


Sistema Analítico

1.3.1 Sistema Analítico de Processo

Descrição

O sistema analítico de processo é composto por um equipamento ou conjunto de equipamentos que possibilitam a medição de uma variável analítica.



Função do Analisador

Fornecer dados para que, através da intervenção do homem ou de controle automático, seja possível:

➔ Manter a **segurança** de homens e equipamentos;
➔ Otimizar a **eficiência** de equipamentos;
➔ Melhorar/manter a **qualidade** de produtos fabricados;
➔ Monitorar as **condições ambientais** em um meio;
➔ Otimizar a manipulação e o **tratamento** de efluentes industriais.

1.4 Sistema de Amostragem

O sistema de amostragem é constituído por um conjunto de equipamentos de funcionamento automático que visam ao fornecimento contínuo da amostra a ser analisada em condições físicas e químicas compatíveis com sensor dos instrumentos analíticos sem que a mesma perca suas características.

1.4.1 Função do Sistema de Amostragem

O sistema de amostragem, de acordo com o tipo de processo, pode desempenhar as seguintes funções:

➔ Captação da amostra;
➔ Transporte da amostra;
➔ Condicionamento da amostra;

➔ Descarte/ reprocesso da amostra;
➔ Admissão de padrões;
➔ Coleta de amostra para comparação.

Não existe um sistema de amostragem padrão que possa ser utilizado indistintamente para qualquer aplicação. Na realidade, o que existe é uma grande diversidade de sistemas de amostragem adequados aos inúmeros processos e tipos de analisadores .

1.4.2 Equipamentos do Sistema de Amostragem

Os equipamentos do sistema de amostragem são compostos, em sua maioria, por dispositivos mecânicos e eletromecânicos.

Esses equipamentos apresentam uma construção mais simples que a de outros instrumentos utilizados em malhas de controle.

Os principais tipos de equipamentos que compõem os sistemas de amostragem são apresentados na tabela a seguir:

Denominação	Função	Comentário
Sonda	Retirar amostra do processo	Existem vários tipos. Os mais utilizados são: sonda simples, sonda com filtro e sonda refrigerada
Câmara	Possibilitar o contato de amostras líquidas com eletrodos de pH, condutivímetro, etc.	Existem três tipos: câmara de imersão, câmara de operação em linha e câmara de inserção
Tubulação de amostragem	Transportar a amostra ao longo do sistema de amostragem	Empregam-se com mais freqüência tubos de aço inoxidável de ½" e ¼".
Filtro	Retirar da amostra partículas sólidas ou substâncias prejudiciais ao sistema analítico	Existem dois tipos de filtro: com elementos porosos e fibrosos para eliminação de partículas e à base de substância química para retenção de agentes corrosivos
Bomba	Possibilitar a sucção da amostra contida no processo	A mais utilizada é a membrana. Existem outros tipos: a de pistão, com jato de água (ejetor) ...
Desumidificador	Diminuir a quantidade de vapor de água contida na amostra.	Os mais utilizados são: a geladeira de gás, o condensador e o secador com

		sílica gel.
Vaporizador	Transformar amostra liquefeita em amostra gasosa	
Borbulhador	Proteger o sistema de amostragem contra elevação abrupta da pressão	
Pote de condensado	Acumular o condensado de água que se forma em um ponto do sistema de amostragem para posterior drenagem	Pode ser automático ou manual.
Válvula auto-reguladora de impulso interno	Possibilitar o controle da pressão da amostra no sistema de amostragem	
Válvula uni direcional	Permitir a passagem do sistema de amostragem em um só sentido	
Válvula multivias	Permitir o chaveamento de fluxo no sistema de amostragem	As mais freqüentemente utilizadas são as de 3 e 4 vias
Válvula solenóide	Permitir o chaveamento ou bloqueio do fluxo no sistema de amostragem	
Rotâmetro	Possibilitar o controle de vazão do sistema de amostragem	Pode ser fixo ou com ajuste de vazão incorporado.
Dreno	Retirar condensado de potes, filtros desumidificador, etc ...	Pode ser automático ou manual.

1.5 Desempenho do Sistema Analítico

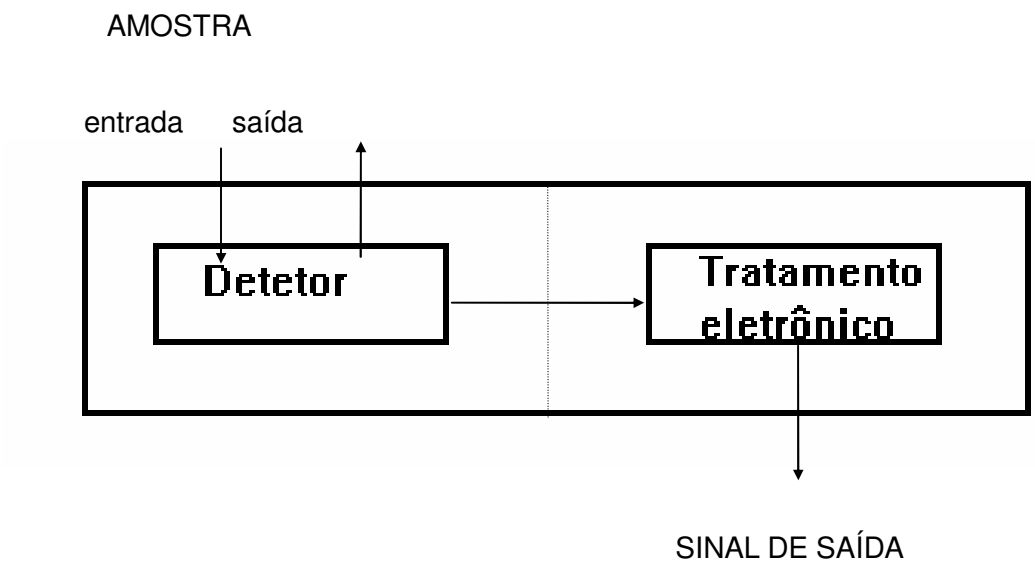
➔ Precisão dos resultados.

- ✓ Projeto
- ✓ Manutenção

➔ Continuidade de funcionamento.

- ✓ Manutenção
- ✓ Sobressalentes

1.6 Principais Partes do Analisador



Tipos de Analisadores (exemplos)

➔ Análise de gases:

- Condutibilidade Térmica (H_2, CO_2, N_2, ...)
- Absorção de Radiação Infravermelha (CO_2, CO, CnHm, umidade, ...)
- Paramagnetismo (O_2)
- Galvânico - Célula de Zircônia (O_2)
- Cromatografia (H_2, N_2, CO_2, CO, CnHm, ...)
- Quimioluminescência (NO_x , NO , NO_2 , NH_3)

➔ Análise de líquidos (meio aquoso):

- Analisador de pH
- Condutivímetro (condutividade, concentração de ácidos)
- Colorímetro (concentração de cloro, sódio, ...)

- Turbidimetro
- Oxigênio Dissolvido
- Óxido redução
- Íon sensível

2. Analisador por Condutibilidade Térmica

2.1 Introdução

O analisador por condutibilidade térmica é um instrumento analítico que permite determinar a concentração de um gás em uma mistura gasosa.
O método de análise consiste em medir a condutibilidade térmica da amostra, relacionando-a com a concentração no componente de gás em análise.
Esta técnica, sugerida inicialmente por Leon Somzee em 1880, tornou-se uma realização prática a partir de um modelo, desenvolvido por Koepsal em 1908, utilizado na determinação contínua da concentração de hidrogênio em uma mistura gasosa.
Devido a sua simplicidade, à velocidade de resposta e à fácil adaptação no controle e supervisionamento de processos, esse instrumento é muito utilizado na análise de gases industriais.

2.2 Teoria de Funcionamento

2.2.1 Conceitos Fundamentais:

Calor:
É a energia térmica que se transfere de um corpo para outro quando houver diferença de temperatura.

Transferência de calor:
A transferência de calor pode ocorrer através de três (3) modos diferentes:

- Condução
- Convecção
- Radiação

Qualquer que seja o processo, o calor se propaga espontaneamente de um ponto de maior temperatura para outro de menor temperatura.

Condução:

Nesse processo, o calor é transmitido de molécula a molécula por meio de agitação molecular. A molécula com temperatura mais elevada, ou seja, com vibração mais intensa, transfere sua energia a uma molécula vizinha que esteja com temperatura mais baixa, e assim, sucessivamente, para outras moléculas. Este tipo de propagação é comum a qualquer meio: sólido, líquido ou gasoso.

Convecção:

A convecção consiste no transporte de energia térmica de uma região para outra através do deslocamento da matéria, ocorrendo apenas nos fluidos líquidos ou gasosos.

Radiação:

Na radiação, o movimento vibratório das moléculas gera ondas eletromagnéticas devido à natureza elétrica das partículas que as constituem. Essas ondas, de intensidade e freqüência proporcional ao estado vibratório das moléculas, se propagam mesmo na ausência da matéria e podem ser absorvidas de modo inverso à geração, constituindo-se, portanto, em um processo de transferência de energia.

Condutibilidade Térmica

Fourrier, em 1822, definiu que, em regime estacionário, o fluxo calorífico num material homogêneo é dado pela equação:

$$\phi = K \frac{S \cdot \theta}{e}$$

onde:

ϕ = fluxo calorífico

K = coeficiente de condutibilidade térmica em Kcal / h . m^2. ^oC / m
S = área da secção transversal em m^2
θ = diferença de temperatura em ^oC
e = espessura em m

Por essa expressão, observa-se que o fluxo calorífico depende não só das dimensões físicas e diferença de temperatura mas também de uma característica física própria do meio onde se processa a transferência de calor, que é a condutibilidade térmica.
Define-se, então, condutibilidade térmica como a capacidade da matéria de conduzir calor, com menor ou maior facilidade.
Condutibilidade térmica dos gases:
A Tabela 1 mostra a condutibilidade térmica de alguns gases em valores absolutos (k) e relativos (Kr), os quais são calculados a partir da expressão:

$$Kr = \frac{K_{gás}}{K_{ar}}$$

onde:

Kr = condutibilidade térmica relativa do gás
$K_{gás}$ = condutibilidade térmica do gás em Kcal / h . m^2. ^oC / m
K_{ar} = condutibilidade térmica do ar em Kcal / h . m^2. ^oC / m

GÁS	FÓRMULA	K - (K cal / h . m . ^oC)		Kr	
		0^oC	100^oC	0^oC	100^oC
AR ATMOSFÉRICO	--	0,0192	0,0245	1,000	1,000
ARGÔNIO	Ar	0,0136	0,0178	0,0709	0,0727
DIÓXIDO DE CARBONO	CO_2	0.0118	0.0178	0.614	0.727
DIÓXIDO DE ENXOFRE	SO_2	0.0066	--	0.344	--
HÉLIO	He	0.1195	0.1434	6.223	5.853
HIDROGÊNIO	H_2	0.1367	0.1722	7.119	7.029
METANO	CH_4	0.0253	--	1.318	--

MONÓXIDO DE CARBONO	CO	0.0185	--	0.964	--
NITROGÊNIO	N_2	0.0196	0.0249	1.021	1.016
OXIGÊNIO	O_2	0.200	0.0259	1.042	1.057

TABELA 1 - Condutibilidade térmica absoluta e relativa de gases industriais.

Observe que a condutibilidade térmica aumenta com a temperatura na faixa de 0°C a 100°C.

Condutibilidade térmica de uma mistura gasosa:

A condutibilidade térmica de uma mistura gasosa depende do tipo e da concentração de seus componentes. Pode ser calculada, dentro de um desvio médio de dois (2) por cento, pela seguinte equação:

$$Km = \frac{\Sigma\ Ki\ ji\ (Mi)^{1/3}}{\Sigma\ ji(Mi)^{1/3}}$$

onde:

Km = condutibilidade térmica da mistura
Ki = condutibilidade térmica de cada gás
ji = fração malar de cada gás
Mi = massa molar de cada gás

Princípio de Operação:

Essa técnica consiste em relacionar a concentração do gás componente em análise com a condutibilidade térmica da mistura gasosa.

Nesse princípio de operação é utilizado um circuito de medição que opera por comparação consistindo, em sua forma mais simples, de duas (2) câmaras idênticas conectadas nos braços adjacentes de uma ponte de Wheatstone, conforme figura 1.

Uma das câmaras (M) é a de medição; nessa circulará a amostra, enquanto a outra câmara (R) é a de referência, onde um gás de características térmicas constantes pode ser selado ou pode circular continuamente. Este tipo de arranjo compensa particularmente as variações de temperatura externa às câmaras.

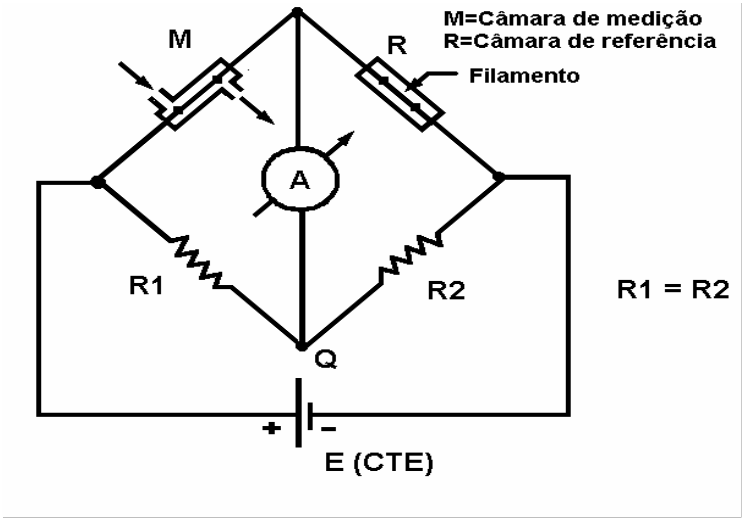


Figura 1 – Circuito de Medição

Quando as duas (2) câmaras contiverem o mesmo gás, por exemplo, o N_2, os filamentos aquecidos, que perdem calor no sentido das paredes internas das câmaras, estarão na mesma temperatura. Dessa forma, a ponte estará eletricamente equilibrada, não havendo, assim, nenhuma indicação em " A ". Se fizermos circular pela câmara de medição uma mistura de H_2 e N_2, a temperatura do filamento de medição ficará menor que a temperatura da câmara de referência, pois a condutibilidade térmica dessa mistura é maior que a do N_2. Assim sendo, a ponte será eletricamente desequilibrada aparecendo, então, uma corrente em " A ". A escala do medidor poderá, assim, ser calibrada em % Vol H_2. Observe, porém, que esse dispositivo mede a diferença de condutibilidade térmica entre os gases das duas (2) câmaras.

Os circuitos de medição são configurados de acordo com o número e a disposição elétrica das câmaras de medição e a referência na ponte de Wheatstone. O circuito mais comumente empregado é o alternado com quatro (4) câmaras, mostrado na figura 2, que apresenta, como maior vantagem entre as demais configurações, a de ser mais sensível para qualquer tipo de componente analisado.

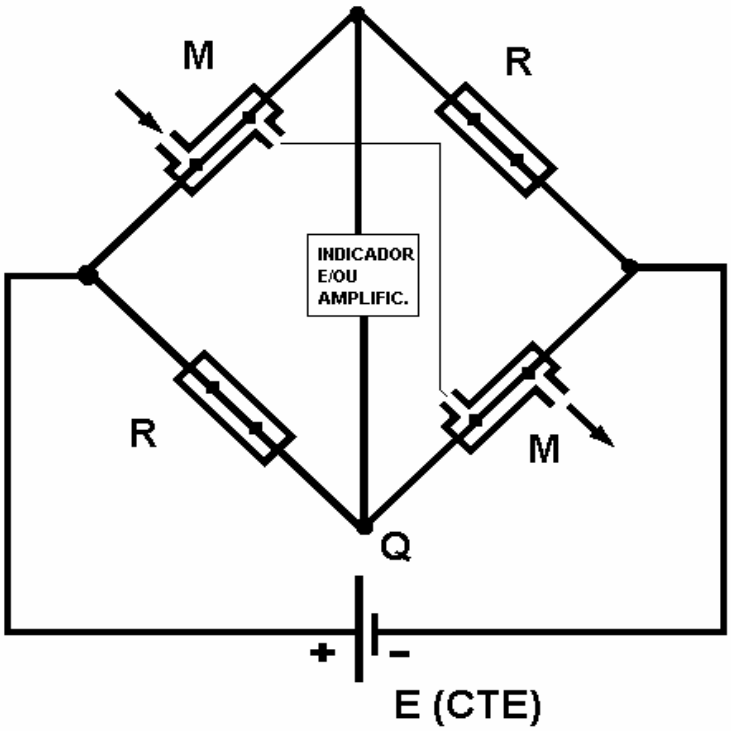


Figura 2 – Circuito em ponte alternada com quatro (4) câmaras

As câmaras de medição e referência são projetadas de forma a minimizar as perdas de calor por convecção e radiação, uma vez que o filamento deve perder calor apenas por condução no gás. Essas câmaras podem ser encontradas sob três (3) formas diferentes, de acordo com o modo pelo qual o gás é admitido em seu interior. São elas:

- Difusão (figura 3).
- Convecção (figura 4).
- Fluxo direto (figura 5).

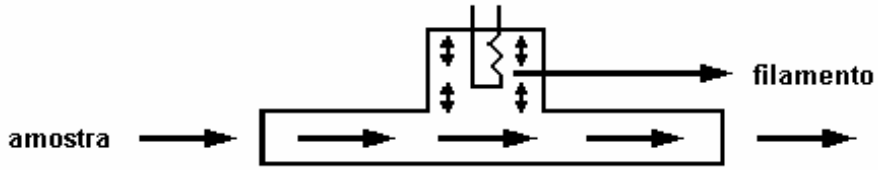


fig. 3 - Câmara de Difusão

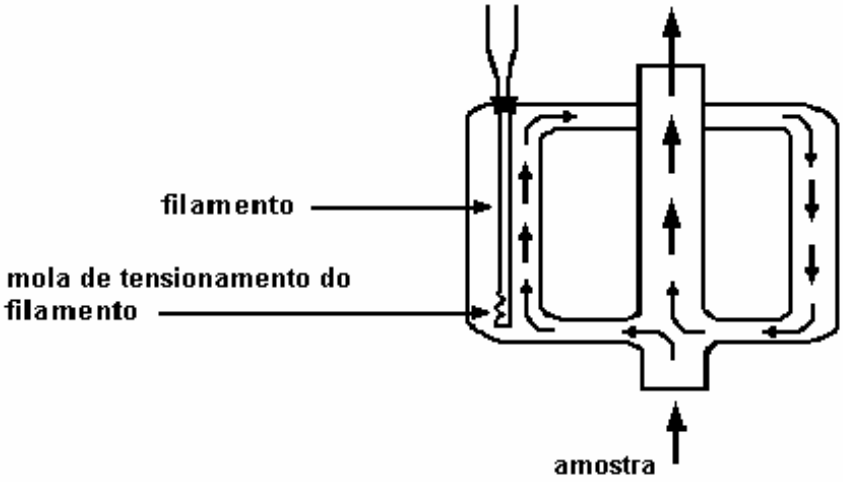


fig. 4 - Câmara de Convecção

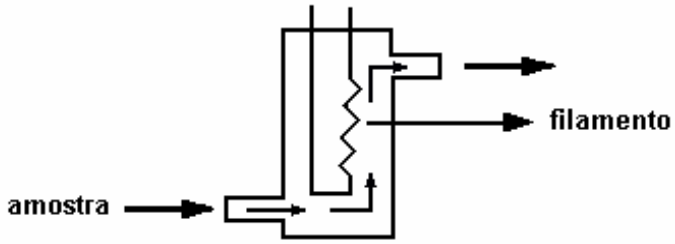


fig. 5 - Câmara de fluxo direto

2.3 Métodos de Medição

Os métodos de medição mais freqüentemente utilizados são:

- Medição direta.
- Medição diferencial.

Medição direta é aquela em que a amostra é introduzida diretamente na câmara de medição (figura 2). É aplicada fundamentalmente na medição de amostras binárias, ou seja, amostras compostas por dois (2) componentes. Esse domínio de aplicação pode ser estendido para análise em misturas complexas desde que estas tenham comportamento binário do ponto de vista da condutibilidade térmica. Essa condição é possível desde que a variação dos diversos

componentes seja interdependente. A Tabela 2 mostra alguns exemplos de aplicações, bem como o gás de referência apropriado.

AMOSTRA	GÁS DE REFERÊNCIA
H_2 em O_2	O_2, ar ou H_2
H_2 em N_2	H_2, N_2 ou ar
H_2 em ar	H_2 ou ar
NH_3 em ar	ar
CO_2 em ar, N_2 ou gás de combustão	ar

Tabela 2 - Exemplos de aplicações do método de medição direta.

A medição diferencial é a técnica em que a amostra é introduzida na câmara de medição, passa por um dispositivo de tratamento para, em seguida, circular na câmara de referência (figura 6). É aplicada no caso de análise em misturas complexas, quando a variação dos componentes da amostra forem independentes ou, excepcionalmente, em misturas binárias, quando os componentes tiverem condutibilidades térmicas muito próximas.

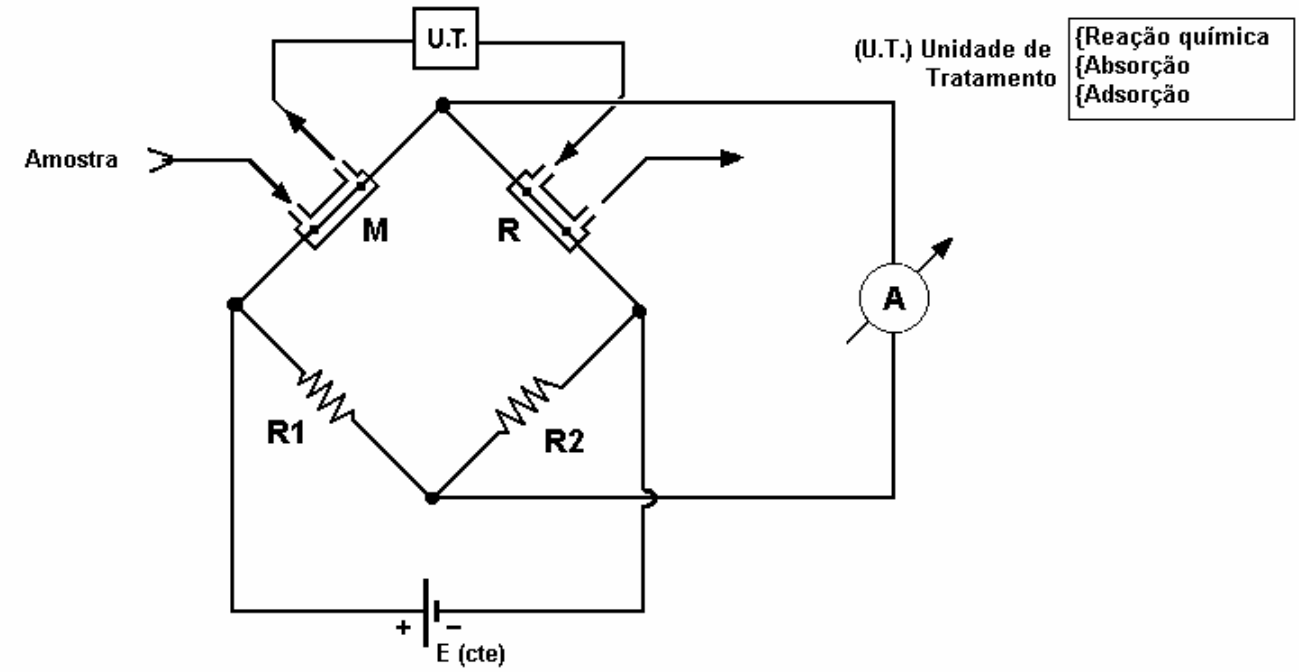


Figura 6 – Circuito de Medição Diferencial

Nesse processo, também conhecido por dupla passagem, o sinal de saída da ponte é resultante da comparação da amostra antes e depois de sofrer um tratamento especifico, onde o componente analisado é retido ou modificado quimicamente.
A tabela 3 mostra alguns exemplos de aplicações acompanhados do respectivo tratamento.

AMOSTRA	TRATAMENTO
NH_3 em N_2 e H_2	Absorção de NH_3
O_2 em N_2 ou O_2 em gás de combustão (adicionando-se H_2)	Conversão de O_2 para H_2O
O_2 em H_2 e CO	Conversão de O_2 para H_2O (em condições de combustão controlada)

Tabela 3 - Exemplos de aplicação do método de medição diferencial

2.4 Aplicação

O analisador por condutibilidade térmica pode ser encontrado nos mais variados tipos de processos industriais tais como fracionamento do ar, alto-forno, conversor, síntese do amoníaco e fornos.

Exemplo de Aplicação:

Em condições normais de operação, o hidrogênio presente no gás alto-forno (um dos sub-produtos), devido à dissociação da água contida no ar soprado, deve permanecer em torno de 1,5%.

O monitoramento da concentração de hidrogênio a partir da malha de registro e alarme mostrada na figura 7 permite, aos operadores, tomarem medidas corretivas no caso da penetração de água no interior do alto-forno, ocasionada por vazamento no sistema de refrigeração. Nesta situação, as condições operacionais do forno são afetadas, pois parte da energia destinada à redução dos minérios será consumida para dissociação da água.

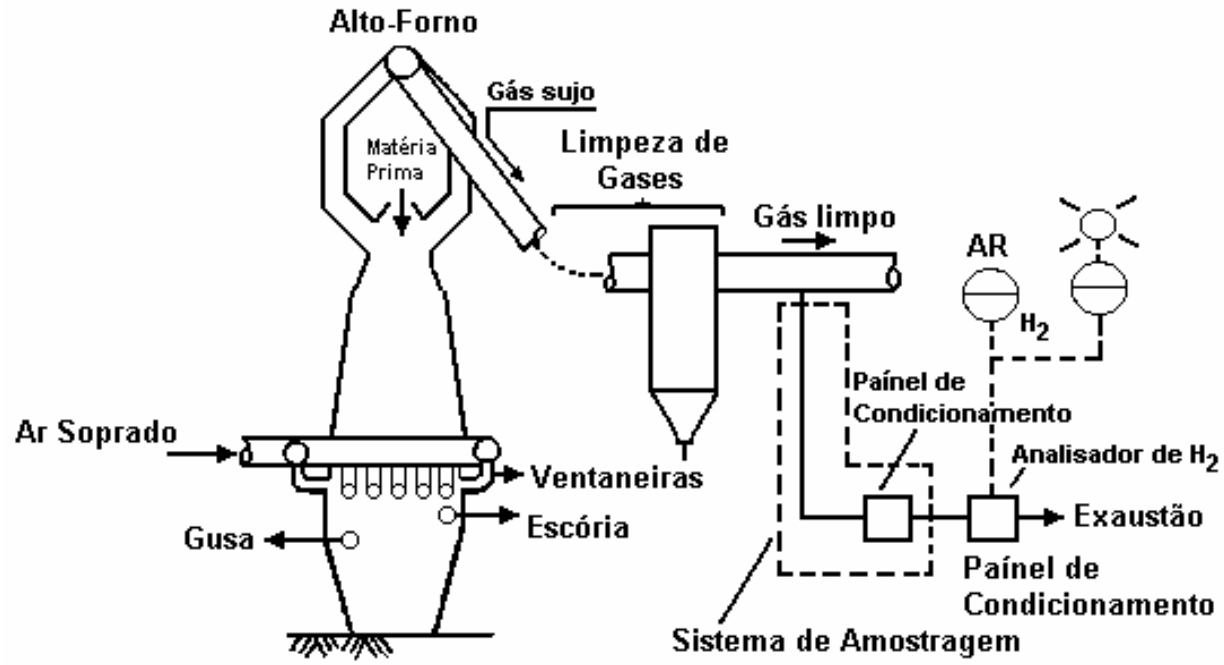


Figura 7 – Malha de Registro e Alarme de Hidrogênio do Gás de Alto-Forno

O sistema de amostragem foi projetado de maneira a fornecer a amostra ao analisador de hidrogênio e ao cromatógrafo. A figura 8 mostra o desenho do sistema de amostragem.

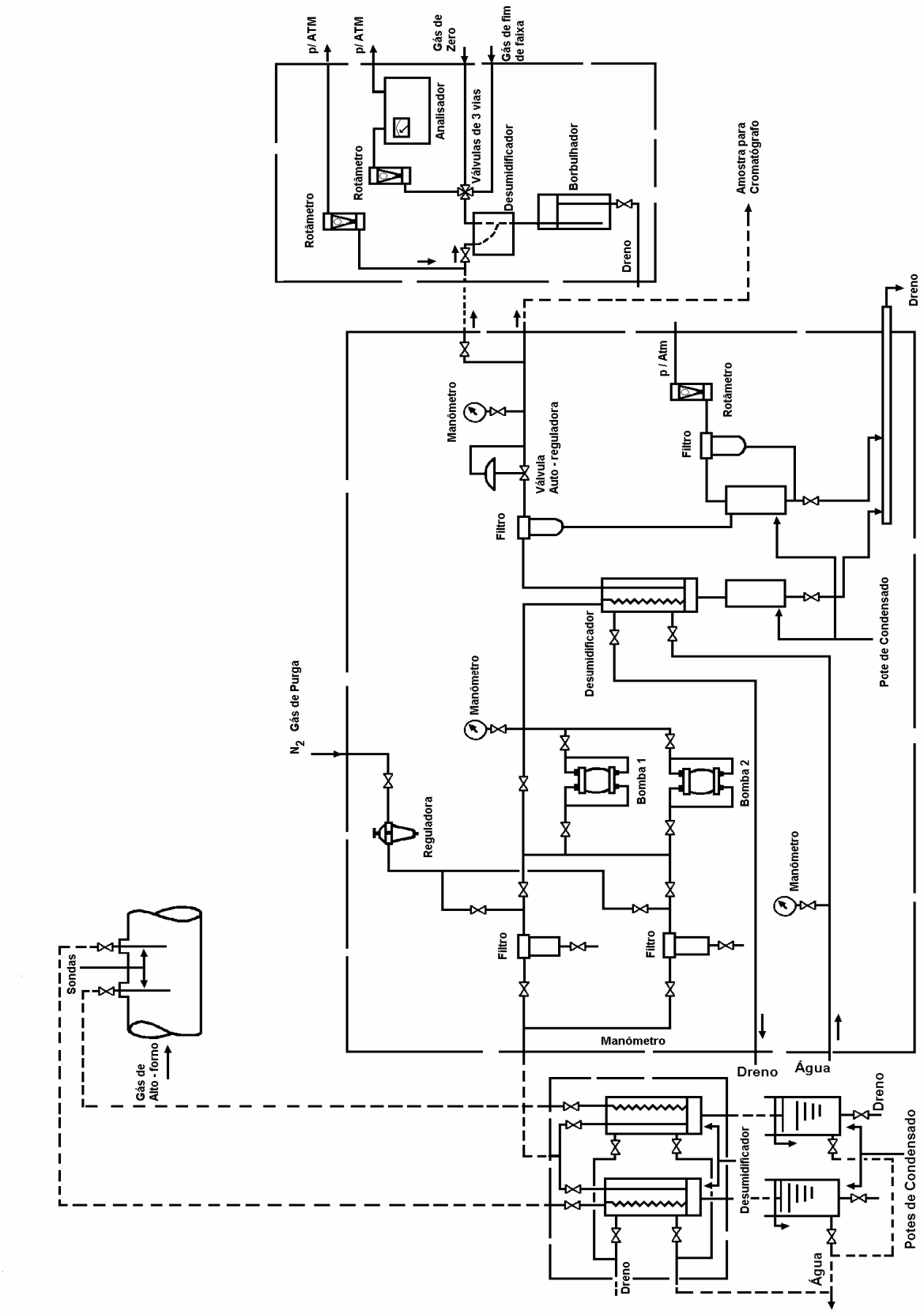


Figura 8 – Sistema de Amostragem do Analisador de Hidrogênio

O Sistema de Amostragem é responsável pelas seguintes funções:

- Captar a amostra; duas (2) sondas operam alternadamente, assegurando uma amostragem contínua.
- Transportar a amostra; uma tubulação de material e diâmetro apropriados leva o gás desde o ponto de captação até a sala dos analisadores.
- Condicionar a amostra; devido ao alto grau de partículas sólidas em suspensão, umidade e baixa pressão, um completo sistema de condicionamento filtra, bombeia, desumidifica e regula a pressão e a vazão, adequando a amostra a padrões físicos necessários para uma operação contínua e precisa do analisador.

2.5 Descrição do Analisador por Condutibilidade Térmica (Modelo: Caldos 4T - HARTMANN & BRAUN)

2.5.1 Generalidades:

O analisador Caldos 4T, mostrado na figura 9, é um instrumento de construção robusta de funcionamento contínuo, confiável e de simples operação.
Sua concepção se caracteriza por módulos, facilitando assim, sua adaptação para diversos problemas de medição e oferecendo uma cômoda e fácil manutenção.

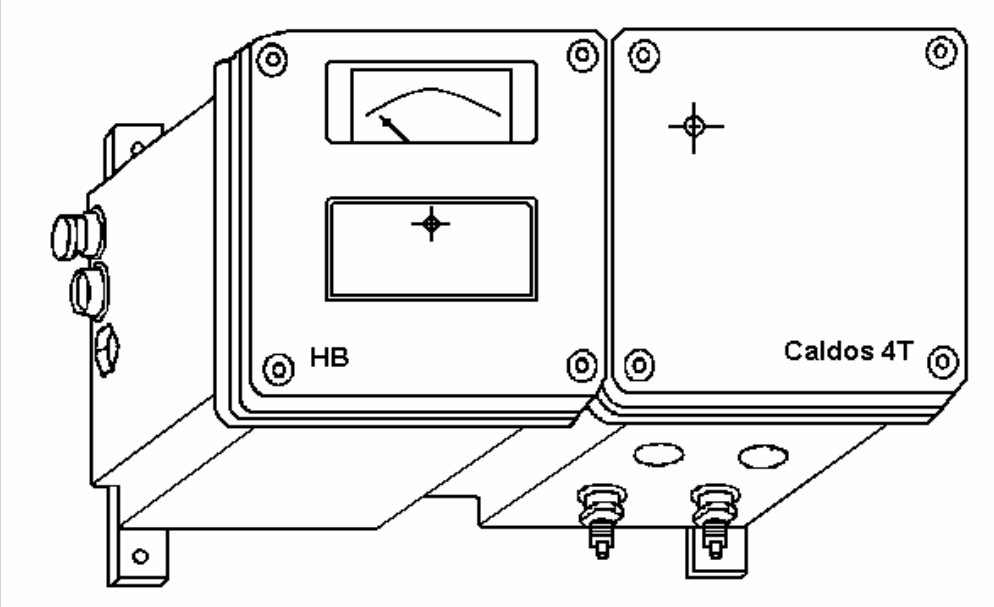


Figura 9 – Analisador por Condutibilidade Térmica HARTMANN & BRAUN – Modelo Caldos 4T

2.5.2 Dados Técnicos do Analisador

- Denominação: Caldos 4T.
- Material das partes em contato com o gás: câmara de medição e referência de vidro.
- Conexões de gases (entrada e saída): 1/4" BSP (rosca paralela).
- Tensão de alimentação:110 Volts CA (+/- 10 %).
- Temperatura ambiente: +5 ^{o}C a + 85 ^{o}C.
- Influência da temperatura: 1 % do alcance/10^{o}C, dentro dos limites de temperatura ambiente, em relação à temperatura de calibração.
- Influência da pressão: independe da pressão, dentro dos limites operacionais.
- Influência da vazão: < = 1% do alcance para variações de +/-10l/h.
- Temperatura do compartimento da célula de análise: aprox. 54^{o}C.

2.5.3 Dados Técnicos de Medição

- Faixa de medição: 0 a 10% H_2 em N_2.
- Vazão de gás: 30 a 60l/h.
- Pressão do gás: máxima - 1 Kgf/cm^2
  mínima - 0,2 Kgf/cm^2
- Temperatura do gás: +5 ^{o}C a +45 ^{o}C.
- Sinal de saída: 4 a 20 mA.
- Carga: o a 750Ω.

2.5.4 Instalação

A fim de minimizar o tempo de resposta, o analisador deverá ser instalado o mais próximo possível da captação da amostra. A instalação deve ser feita para resistir a choques mecânicos e vibrações.

As conexões e tubulações de amostragem devem ser escolhidas levando-se em consideração o fornecimento de uma quantidade de gás suficiente para a operação normal do analisador.

Dependendo do local onde o analisador é instalado, (atmosferas corrosivas ou explosivas) poderá ter seu interior purgado com ar ou com um gás inerte não devendo, a vazão de purga, ultrapassar 5 l/h.

Para se conectar qualquer instrumento de indicação, registro ou controle, basta ligá-los em série nos terminais 3 (-) e 4 (+). A resistência total da associação não deve ultrapassar 750Ω.

A tensão de alimentação deve ser conectada dentro do analisador nos terminais 1 e 2 devendo ser ligado o condutor terra no borne correspondente. O valor da tensão de alimentação deverá ser conhecido através de consulta à etiqueta de características técnicas do analisador.

2.5.5 Operação

Antes de se ligar o analisador, as conexões elétricas de alimentação e o sinal de saída devem ser verificadas. Se o instrumento é fornecido com indicador incorporado, o zero mecânico do galvanômetro deve ser ajustado, assim como os dos demais instrumentos a ele conectados.

Quando o analisador for energizado uma lâmpada de controle do termostato se acenderá, podendo ser observada pelo orifício na porta frontal do compartimento do bloco de análise. Depois de um pré-aquecimento de 30 minutos o acendimento periódico da lâmpada indicará o correto funcionamento.

2.5.6 Calibração

Os ajustes de zero e fim de faixa devem ser efetuados após 2 horas do instrumento ter sido ligado. Esse tempo é necessário para que haja homogenização térmica dos elementos do analisador, cuja temperatura é controlada.

Com o gás de zero circulando através do analisador, ajusta-se o potenciômetro de zero de forma que a indicação e o sinal de saída correspondam à concentração do gás analisado. Em seguida, introduz-se o gás de fim de faixa e ajusta-se o potenciômetro de fim de faixa para que a indicação e o sinal de saída correspondam à concentração do gás analisado.

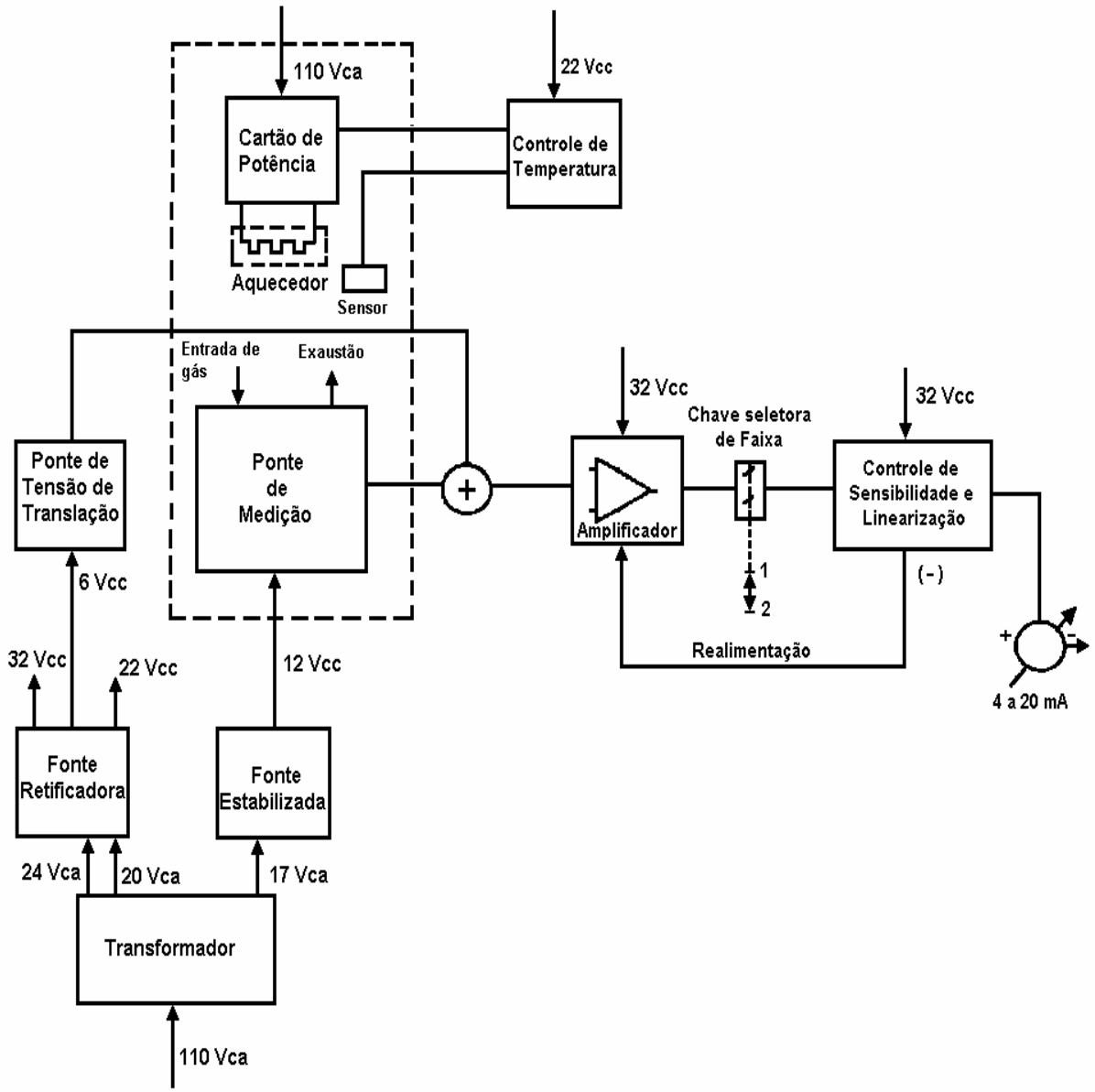


Figura 10 – Diagrama em bloco do Analisador por Condutibilidade Térmica

Análise do diagrama em bloco do analisador por Condutibilidade Térmica

O circuito eletrônico do analisador por condutibilidade térmica Caldos 4T é composto, inicialmente, por um transformador de alimentação, o qual diminui a tensão de alimentação de110 Volts CA para 17 Volts CA, 20 Volts CA e 24 Volts CA. A tensão de 17 Volts CA irá para a fonte estabilizada. Após retificada e filtrada será estabilizada em 12 Volts CC e servirá de tensão de alimentação para a ponte de medição.

A tensão de 20 Volts CA irá para uma fonte retificadora. Após filtrada será utilizada na ponte de tensão de translação (6 Volts CC) e no circuito de controle de temperatura (22 Volts CC). A tensão de 24 Volts CA, após passar pela fonte retificadora, será utilizada

como alimentação do circuito amplificador (32 Volts CC).
A ponte de medição é constituída por quatro filamentos em forma de ponte de Wheatstone, sendo dois de medição e dois de referência. Como essa ponte não tem ajuste de zero faz-se necessário um circuito, em ponte, que irá gerar um sinal (tensão de translação) no valor e no sentido necessário para se conseguir o ajuste de zero. Os dois sinais são somados, resultando um sinal proporcional à condutibilidade térmica da mistura que circula pela câmara de medição.
O amplificador recebe o sinal resultante, amplificando o mesmo e mandando-o para uma chave seletora de faixa. Este amplificador possui uma realimentação negativa para limitação do próprio ganho. Após seletado para uma das duas (2) faixas de medição, o sinal irá para o controle de sensibilidade e linearização do circuito. Este é o responsável pela linearidade final da curva de calibração e pelo nível de sensibilidade imposto ao analisador. Desse conjunto teremos um sinal de saída proporcional à condutibilidade térmica da mistura analisada de 4 a 20 mA, que pode ser lida no indicador frontal do analisador ou numa saída externa através de um instrumento a ele acoplado.
Para que a ponte de medição não sofra interferências causadas pelas variações de temperatura ambiente, a mesma é montada em um bloco localizado dentro de um compartimento, onde a temperatura é controlada por um circuito eletrônico de ação liga-desliga.

3. Analisador por Absorção de Radiação Infravermelha

3.1 Introdução

O analisador por absorção de radiação infravermelha (analisador infravermelho) do tipo industrial é um instrumento que permite determinar, de forma contínua, a concentração de um ou mais componentes em uma mistura de gases.

O princípio de detecção é específico, pois está baseado na propriedade que possuem os gases de absorver, de forma seletiva, a energia de um feixe de radiação infravermelha, isto é, para um determinado tipo de gás puro somente certas faixas do espectro (freqüência) de radiação são absorvidas.

A técnica de análise por absorção de radiação infravermelha é fruto de uma série de pesquisas e descobertas, tendo como ponto de partida a decomposição da luz no seu espectro visível, em 1666, por Isaac Newton. Em 1930 ela foi utilizada para análise em laboratório. A partir da Segunda Guerra Mundial, os analisadores por absorção de radiação infravermelha começaram a ser aplicados em processos industriais.

3.2 Teoria de funcionamento

3.2.1 Conceitos fundamentais

Infravermelho

Infravermelho é o nome dado à região do espectro eletromagnético compreendida entre os comprimentos de onda de 0,8 μm CO_2 a 1000 μm, o que a situa entre a luz visível e as microondas, conforme mostrado na figura 1.

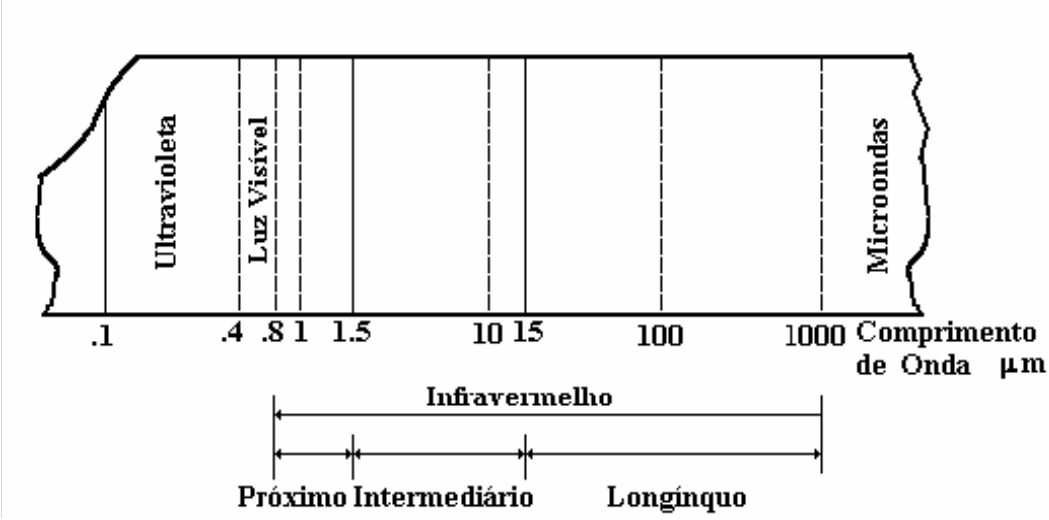


Figura 1 – Espectro Infravermelho

A interação da radiação infravermelha com a matéria depende do comprimento de onda. Para comprimentos de onda até 1,5 µm o comportamento é sensivelmente igual ao da luz: é o infravermelho próximo. De 1,5 µm até 15 µm encontra-se o infravermelho intermediário, que já apresenta propriedades específicas. Nesse intervalo operam os analisadores usuais. De 15 µm até 1000 µm encontra-se o infravermelho longínquo, de aplicação bastante especializada.

Vibrações moleculares

As moléculas dos gases podem ser representadas através de um modelo mecânico, de modo a simplificar o estudo das suas vibrações. O caso mais simples de vibração molecular é aquele em que interagem somente dois átomos. O modelo mecânico de uma molécula desse tipo é visto na figura 2(A), no caso, o ácido fluorídrico (HF).

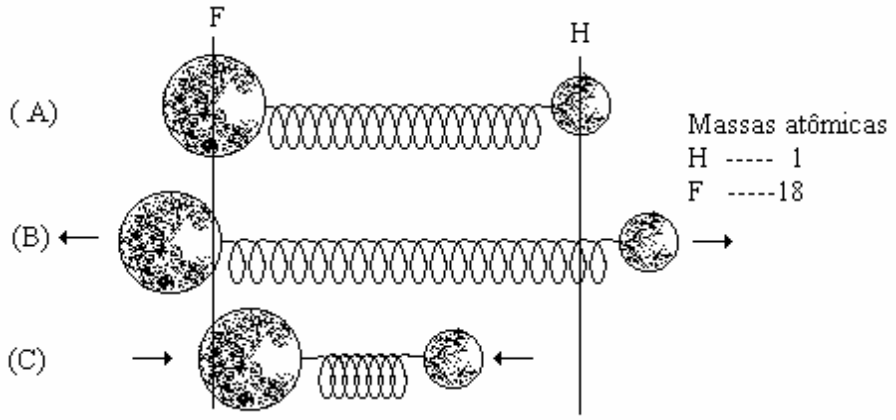
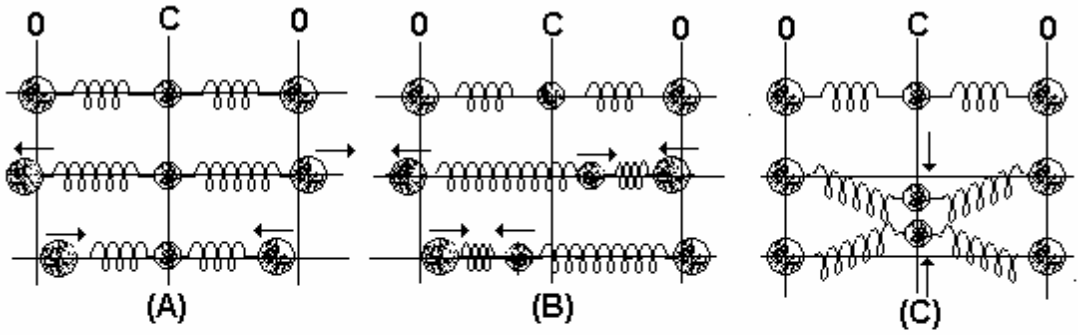


FIG. 2 Modelo vibracional da molécula HF

A massa de cada átomo está representada por esferas de massa proporcional. A força de ligação química entre os átomos está representada pela mola que une as duas esferas. Quando solicitado, segundo o eixo que une as duas esferas, o modelo entra em oscilação, obedecendo a um movimento harmônico simples, como visto na figura 2 (na sua posição média (A) e nas suas posições extremas (B) e (C)).

A freqüência da vibração da molécula (ou modelo) depende da massa dos átomos que a compõe, assim como da magnitude da força de ligação química. Quanto maiores as massas e menor a força, menor a freqüência de oscilação. Para uma molécula diatômica só é possível o tipo de vibração mostrado na figura 2, isto é, na direção da linha que une os dois átomos. Entretanto, para moléculas com maior número de átomos são possíveis outros tipos de vibrações simultâneas. A figura 3 representa o modelo vibracional mecânico da molécula de dióxido de Carbono - CO_2.



Massas Atômicas
O---16
C---12

FIG. 3 Modelo Vibracional da Molécula de CO_2

No padrão de vibração (A), a molécula de carbono fica imóvel em relação ao centro de

gravidade da molécula. No tipo (B), todos os átomos oscilam ao longo da linha de união dos átomos. No tipo (C), a vibração é realizada numa linha perpendicular à de união dos átomos. À medida que aumenta o número de átomos na molécula aumenta a complexidade vibracional da mesma.

Além dessas vibrações, toda molécula de um gás apresenta, pelo menos, mais dois tipos de movimentos: translacional e rotacional. Entretanto, conforme será visto adiante, somente o movimento vibracional está relacionado com a absorção (e emissão) de radiação infravermelha na faixa de 1,5µm até 15µm. A figura 4 mostra o padrão vibracional de uma molécula não linear, no caso, da água – H_2O.

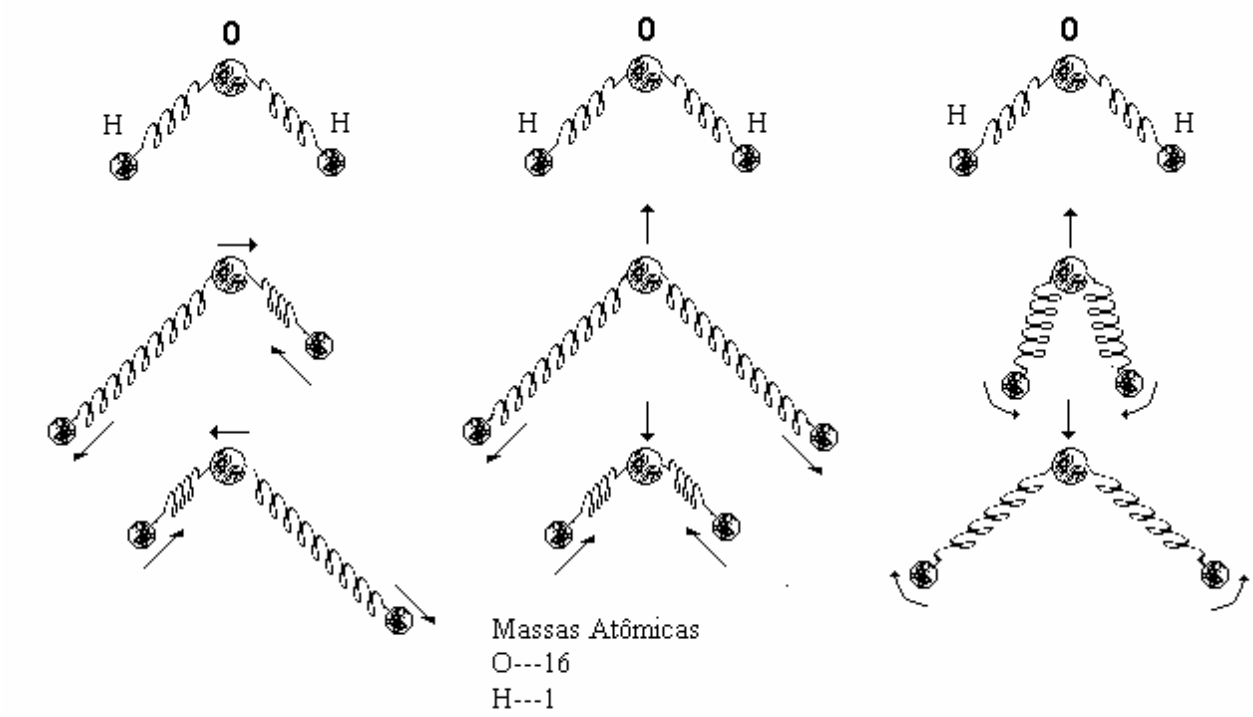


FIG.4 Modelo Vibracional da Molécula de H_2O

Absorção de radiação infravermelha pelos gases

As moléculas de qualquer gás com temperatura acima do zero absoluto estão em contínuo movimento de translação, rotação e vibração. A energia interna do gás é exatamente a somatória dessas energias cinéticas, enquanto o nível médio energético de cada molécula está relacionado à temperatura do gás.

Quando o movimento vibracional da molécula é tal que os centros de cargas positivas e negativas dos átomos apresentem uma discordância durante o movimento oscilatório,

isto é, quando é formado um momento dipolar, a molécula emite radiação eletromagnética na faixa do infravermelho.
O modo vibracional (A) da molécula de CO_2 (fig. 3), por exemplo, não emite radiação, pois o movimento dos átomos não cria nenhum momento dipolar. Os movimentos (B) e (C) da mesma figura emitem radiação infravermelha. As moléculas de gases homoatômicos (O_2, H_2, N_2, etc.) também não emitem radiação devido à simetria, que impede a criação do momento dipolar enquanto vibram. Já as moléculas heteroatômicas (CO_2, H_2O, CH_4, etc.) emitem radiação infravermelha, pois a falta de simetria lhes garante a geração do momento dipolar.
O fenômeno de emissão de radiação infravermelha pelas moléculas é perfeitamente reversível; isto é, se um gás a baixa temperatura for atravessado por um feixe de radiação eletromagnético que contenha o espectro infravermelho, ele absorverá desse feixe aquela parte correspondente à freqüência natural de oscilação de suas moléculas. Esse fenômeno é chamado ressonância. Como cada molécula possui um padrão único de absorção de radiação infravermelha, essa propriedade funcionará como uma verdadeira "impressão digital", servindo para identificar o gás em questão de forma qualitativa e quantitativa.
A redução da energia de um feixe de radiação eletromagnética devido à absorção de radiação infravermelha obedece à lei de Lambert-Beer:

$$I = Io\ e^{-abc}$$

onde:

I = intensidade do feixe após atravessar a substância;
Io = intensidade do feixe no mesmo ponto, porém sem a substância absorvente;
a = fator de absorção que depende da substância absorvente e do comprimento de onda da radiação;
b = distância percorrida pela radiação na substância;
c = concentração da substância.

A figura 5 mostra um dispositivo que permite visualizar essa lei.

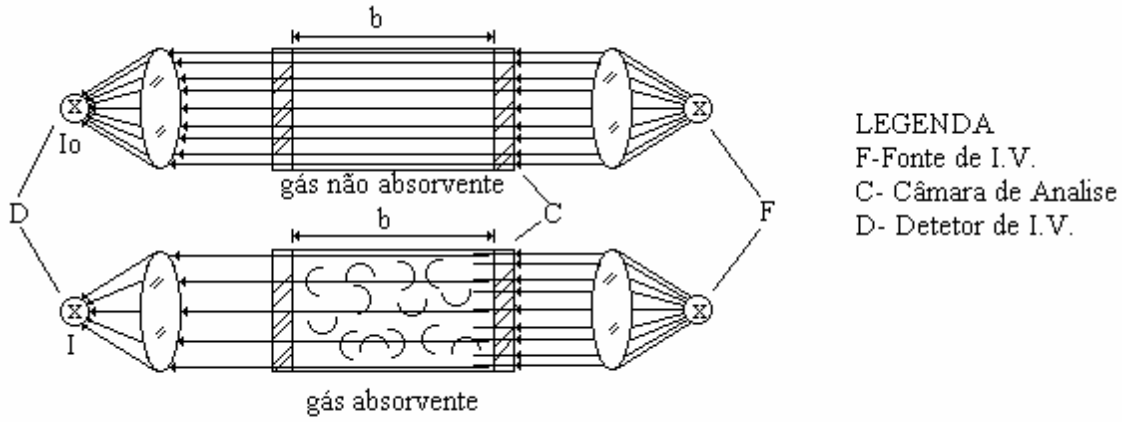


FIG. 5 Absorção de infravermelho

O princípio básico de funcionamento do analisador por absorção de infravermelho também pode ser visto na figura anterior. O gás a ser analisado preenche a câmara de análise "C" e absorve parte da energia emitida pela fonte de infravermelho "F". O feixe de radiação emergente da câmara incide em um detetor de radiação que gera um sinal elétrico proporcional à intensidade do feixe de radiação incidente. Pela lei de Lambert-Beer pode ser verificado que o sinal do detetor é proporcional a "I", variando somente com relação a "C", que é a concentração da substância em análise. As grandezas "Io", "a" e "b" são constantes pois dependem das características físicas do analisador e da substância a ser analisada.

Se a fonte "F" emitisse e o detetor "D" detectasse radiação infravermelha (fig.5) em uma faixa ampla do espectro (por exemplo = 1,5 ~ 15μm) a análise não seria específica para nenhum gás, isto é, não haveria nenhuma seletividade no processo de absorção. Qualquer gás absorvente de infravermelho seria acusado pelo detetor, apesar de cada gás possuir um padrão de absorção único. As figuras 6A, 6B , 6C e 6D mostram o espectro de absorção de infravermelho de alguns gases heteroatômicos.

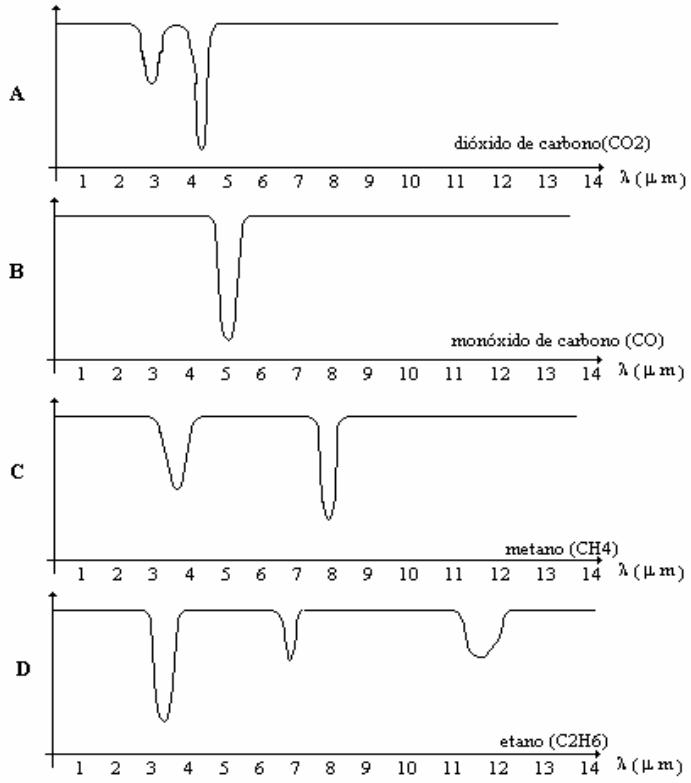


FIG. 6 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE ALGUNS GASES

A seletividade de um analisador infravermelho é conseguida limitando-se o espectro de radiação a um intervalo que seja coincidente apenas com o padrão de absorção da substância a ser analisada.

3.1 Tipos de analisadores

3.3.1 Introdução

Os analisadores por absorção de radiação infravermelha podem ser divididos em duas categorias:

- analisador do tipo dispersivo (espectrofotômetro);
- analisador do tipo não dispersivo.

Os espectrofotômetros são instrumentos de laboratório e fornecem como resultado o espectro de absorção de radiação de uma substância (fig. 6). O termo “dispersivo” advém do fato de que o feixe de radiação, após atravessar a substância em análise, é disperso por um prisma ou por uma grade de difração. Um mecanismo faz com que somente uma faixa muito estreita do feixe disperso atinja o detetor permitindo, assim, que seja explorado, ao longo de todo o espectro, o poder de absorção de radiação da

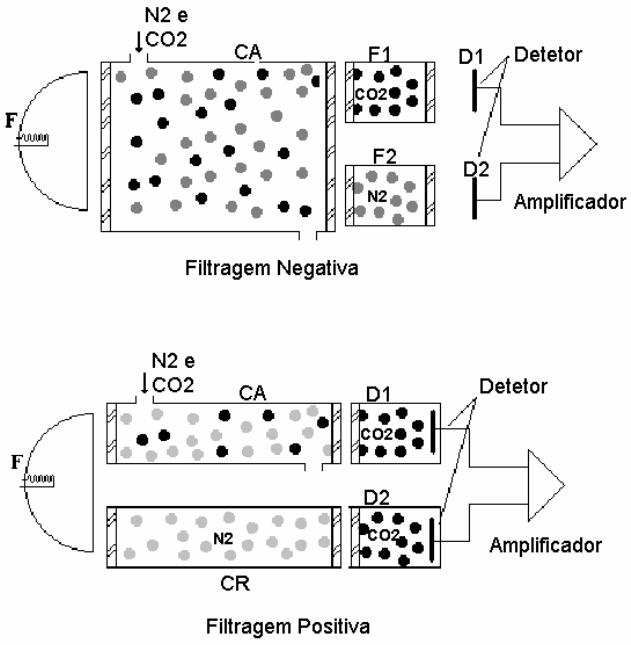
substância em função do comprimento de onda.
Os analisadores do tipo não dispersivos, chamados também de fotômetros, são os utilizados universalmente em processos industriais, podendo ser encontrados também em laboratórios. Permitem determinar a concentração de uma única substância ao longo do tempo e de forma contínua.

3.3.2 Analisadores por absorção de infravermelho não dispersivos

Os analisadores do tipo utilizado em processos industriais podem ser classificados em dois tipos:

analisador de filtragem negativa;
analisador de filtragem positiva.

A figura 7 esquematiza os dois tipos de analisadores.



Legenda

F - fonte de I:V.
D1, D2 – detetores I.V.
F1, F2 – filtros
CA - câmara de análise
CR - câmara de referência

- ***Analisador de filtragem negativa***

Neste tipo de analisador, a radiação emitida pela fonte (F) atravessa a câmara de análise (CA), bifurca-se, atravessando os filtros F1 e F2 e, finalmente, incide nos detetores D1 e D2 (fig. 7A).

O filtro F1 é uma câmara selada com o mesmo tipo de gás a ser analisado, por exemplo, o CO_2. O filtro F2 é preenchido com um gás não absorvente de infravermelho, por exemplo, o N2. Se o gás que circula na câmara de análise CA é N_2 (não absorvente de IV), o detetor D2 recebe o máximo de radiação da fonte, ao passo que a radiação incidente no detetor D1 é menor, pois o filtro F1, cheio de CO_2, absorve parte do espectro infravermelho.

Quando o gás na câmara de análise contém CO_2, o detetor D2 recebe menos radiação, enquanto o detetor D1 permanece constante pois o filtro F1 já eliminou do espectro toda radiação correspondente ao CO_2. A diferença de sinal entre os detetores será amplificada e representará a concentração de CO_2 na amostra.

A função do filtro F1 e do detetor D1 é de referência e, também, de compensação para outros gases absorventes de IV.

No caso de variação da fonte IV haverá uma certa compensação pois os efeitos serão sentidos nos dois detetores simultaneamente.

Quando houver, na amostra, um outro gás absorvente de IV e o espectro de absorção desse gás não coincidir em nenhum ponto com o do CO_2 (componente em análise), haverá também uma compensação, pois os efeitos serão iguais nos dois detetores.

- ***Analisador de filtragem positiva***

A figura 7B mostra o princípio básico desse analisador.

A radiação emitida pela fonte F divide-se em dois feixes paralelos. O primeiro feixe atravessa a câmara de análise e incide no detetor D1, que consiste em uma câmara preenchida com gás idêntico ao que será analisado pelo instrumento, por exemplo, CO_2. A temperatura desse gás é medida e representa o sinal de saída do analisador.

O segundo feixe atravessa uma câmara de referência e incide no detetor D2, idêntico ao descrito anteriormente. A câmara de referência é preenchida com um gás "transparente" ao espectro IV como, por exemplo, o N_2.

Quando na câmara de análise estiver circulando um gás não absorvente de radiação infravermelha, os dois feixes incidem com espectro integral nos dois detetores, elevando a temperatura do gás contido nos seus interiores a um valor máximo e idêntico. A diferença entre os sinais de D1 e D2 é amplificada e indicada como sendo a concentração de CO_2, no caso, 0%.

Se na câmara de análise estiver presente o gás a ser analisado, isto é, o CO_2, a temperatura do gás no detetor D1 diminuirá, pois a radiação que nele incide estará desprovida parcial ou totalmente da parte do espectro correspondente ao CO_2.

É importante observar que o aquecimento do gás contido nos detetores (CO_2) é promovido apenas pela parte do espectro relativo a esse gás, enquanto no analisador de filtragem negativa o aquecimento é provocado pela totalidade do feixe de radiação. A diferença entre os sinais dos detetores será amplificada e representará a concentração

do CO_2 no gás em análise.

A função do feixe de compensação que atravessa a câmara de referência e incide no detetor D2 é igual à do analisador de filtragem negativa, exceto no tocante à formação de depósitos na câmara de análise, que não é compensada nesse tipo de analisador, pois somente um dos feixes atravessa essa câmara.

Conforme será visto adiante, o detetor do analisador de filtragem positiva utilizado de forma generalizada é do tipo microfônico.

Nesse detetor , as variações de pressão provocadas pelo aquecimento do gás nos dois feixes são comparadas diretamente por meio da deformação de uma membrana de separação entre as duas câmaras de detecção. A deformação da membrana é medida de forma capacitiva e representa a diferença entre a energia absorvida dos dois feixes de radiação.

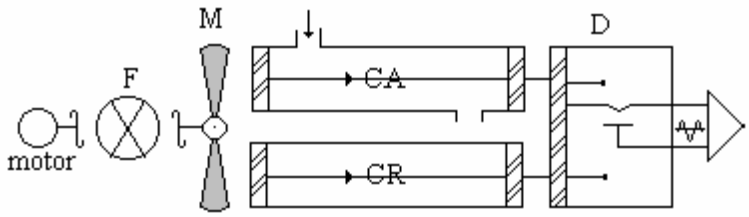
Para tornar mais fácil e estável a medição da capacitância formada pela membrana divisória e um eletrodo fixo, os feixes de radiação são modulados de forma a se conseguir um sinal pulsante. O modulador é mecânico e é normalmente posicionado em frente à fonte de radiação IV.

A figura 8 mostra um analisador de filtragem positiva típico, incluindo-se o modulador e o detetor microfônico .

O processo de filtragem negativa e filtragem positiva pode ser interpretada comparando-se a faixa do espectro absorvida pelos detetores dos dois tipos de analisadores.

No analisador de filtragem negativa os detetores absorvem radiação integral em toda a faixa do espectro emitido pela fonte, exceto nos comprimentos de onda correspondente ao padrão de absorção do componente analisado.

No analisador de filtragem positiva o detetor absorve somente radiação correspondente ao padrão de absorção do componente analisado.



Legenda

F – fonte de I:V.
D – detetor microfônico.
M – Modulador
CA - câmara de análise
CR - câmara de referência

Fig. 8 - Típico analisador infravermelho de filtragem positiva

3.4 Elementos do analisador

Os principais componentes de um analisador IV são:

- Fonte de infravermelho
- Câmara de análise
- Filtros ópticos
- Detetores de infravermelho
- Moduladores, balanceadores
- Sistema eletrônico (transdutor, controle de temperatura)

3.4.1 Fonte de infravermelho

A fonte de infravermelho é a responsável pela emissão de radiação na faixa espectral necessária para análise de um determinado gás.

O tipo mais usado é o de filamento de nichrome (liga de Ni, Cr e Fe), aquecido na faixa de 500 a 1000°C, e o de tungstênio IR), aquecido na faixa de 2000°C.

A radiação emitida pelo filamento segue a lei de planck para corpo negro; porém, como o filamento é um corpo real, há necessidade de se corrigir o fator de emissividade.

A fig.9 mostra a curva de emissão teórica de um corpo negro para várias temperaturas.

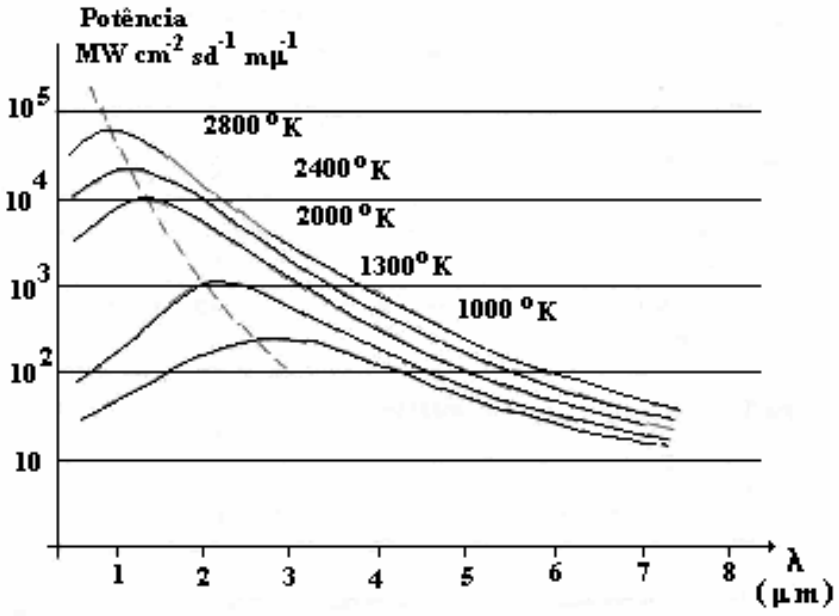


Fig. 9 - Curva de emissão de um corpo negro em função da temperatura

Pode-se observar que quanto maior for a temperatura maior será a intensidade da radiação em qualquer comprimento de onda; entretanto, a temperatura do filamento deve ser limitada ao máximo por motivo de durabilidade da fonte.

A figura 10 esquematiza uma fonte de IV típica

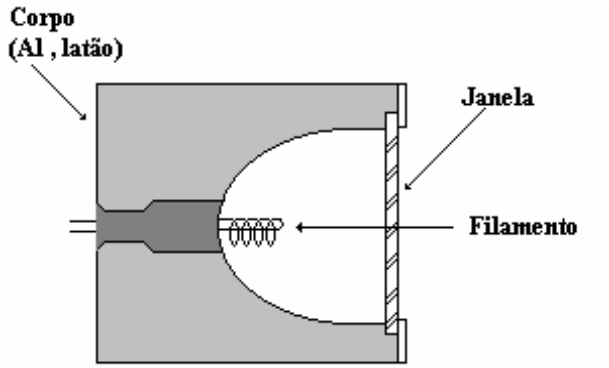


Figura 10

A fonte é constituída de um bloco metálico no qual existe uma cavidade parabolóide espelhada, com o filamento colocado no seu foco. A cavidade é selada por uma janela transparente ao IV, mantendo um gás protetor no seu interior (N2, Ar).

3.4.2 Câmara de análise

A câmara de análise é a responsável pelo posicionamento do gás em análise entre a fonte e o detector. É composta por um corpo cilíndrico, espelhado internamente, com duas conexões para circulação do gás. As extremidades são seladas com janelas transparentes ao IV.

A figura 11 mostra uma câmara de análise típica.

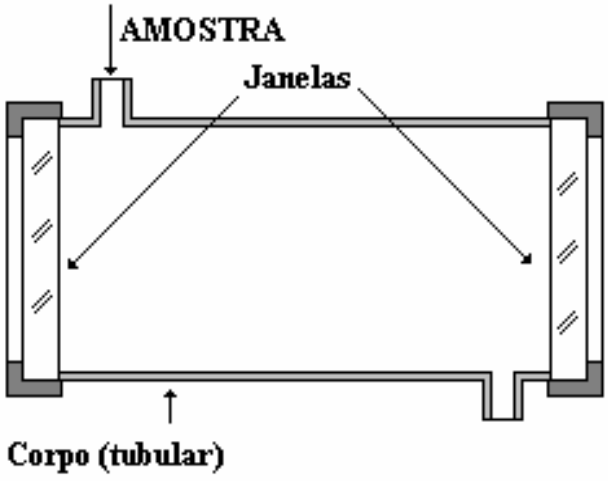


Figura 11

O material das janelas deve ser transparente na faixa espectral de operação do analisador; além disso, deve ser resistente mecânica e quimicamente e não ser afetado pela umidade.

Os materiais mais usados são:

- quartzo (Si02)
- fluorita (CaF2)
- fluoreto de lítio (LiF)
- fluoreto de sódio (NaF)

As curvas da figura 12 mostram a transmissibilidade de alguns materiais.

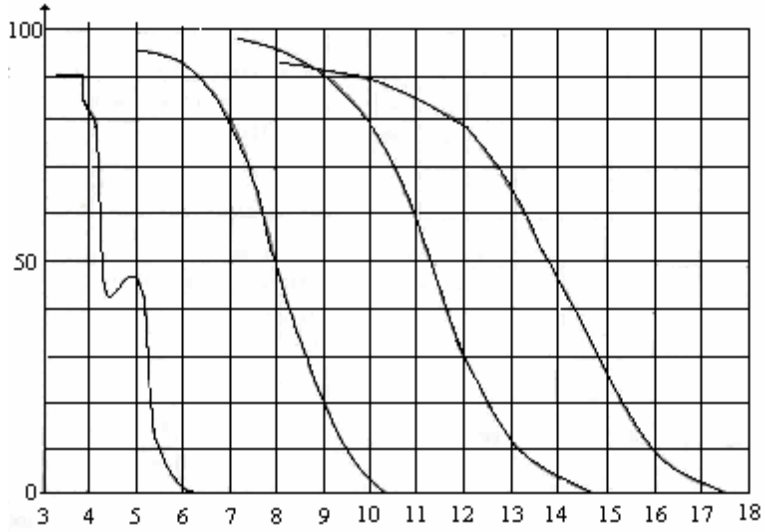


Figura 12 - Transmissibilidade de materiais transparentes à radiação infravermelha

Uma característica importante nas câmaras de análise é o seu comprimento, que pode variar de 0,5mm, para concentrações elevadas do componente em análise (por exemplo 0 a 50% CO2), até 200mm ou mais, para pequenas concentrações (por exemplo 0 a 1000ppm).

3.4.3 Filtros ópticos

Os filtros ópticos são dispositivos que deixam passar apenas parte da radiação incidente sobre eles. A parte passante do espectro permite classificá-los em filtros passa-alto, passa-baixo e passa-banda. O tipo mais usado nos analisadores IV são os passa-banda, isto é, aqueles que permitem a passagem de, somente, uma estreita faixa do espectro incidente sobre ele.

Construtivamente, os filtros mais comuns utilizados nos analisadores IV são:

- Filtros gasosos

Basicamente, assemelham-se à câmara de análise, com a diferença de que no seu interior é selado um gás puro e seco. Esse gás atua na faixa do infravermelho da forma mostrada na figura 6 funcionando, assim, como um filtro passa-banda.

- Filtros sólidos

O tipo mais comum é o filtro de interferência. Trata-se de um filtro passa-banda bastante seletivo, É constituído de uma lâmina de material transparente de baixo índice de refração (fluoreto de magnésio; n= 1,38), com as superfícies prateadas ou aluminizadas de forma a serem semitransparentes.

A radiação infravermelha incidente emerge na face oposta acompanhada da parcela refletida, de forma sucessiva, através das superfícies espelhadas. Se o comprimento de onda (À) da radiação for um múltiplo da distância (10) existente entre as superfícies semi-refletoras, a atenuação será mínima; caso contrário, haverá interferência destrutiva entre a radiação passante e a refletida, atenuando-se o feixe emergente.

A figura 13 mostra a interação de um feixe de radiação infravermelha com um filtro de interferência.

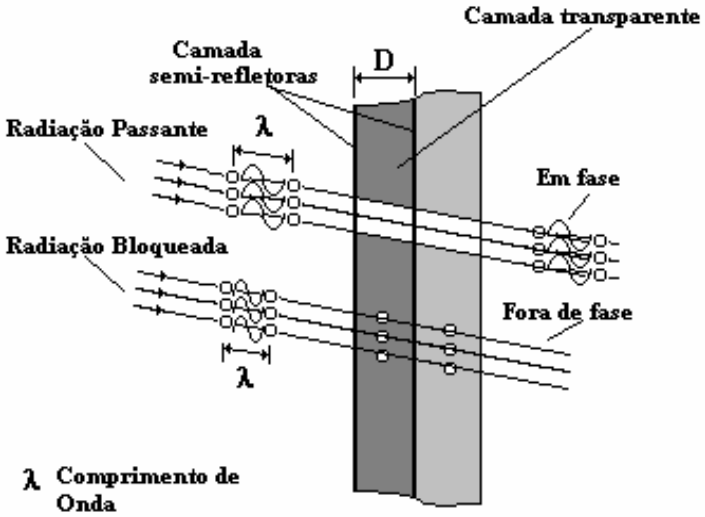


Figura 13 – Filtro de interferência

3.4.4 Detetores de infravermelho

São transdutores que convertem a radiação infravermelha incidente sobre eles em um sinal elétrico proporcional.
Os detetores de IV podem ser classificados em dois grupos:

- detetores fotoelétricos;
- detetores térmicos.

Detetores fotoelétricos
Os detetores fotoelétricos podem ser dos tipos:

- Fotocondutivo, como, por exemplo, o detetor de sulfureto de chumbo (PbS), que varia sua resistência elétrica em função da interação da radiação incidente com as suas partículas eletricamente carregadas;

- Fotovoltaico, como o detetor de silício ou a válvula fotomultiplicadora, onde é gerada uma voltagem em função da radiação incidente.

Os detetores fotoelétricos são ainda pouco utilizados nos analisadores IV, devido a fatores tais como baixa estabilidade térmica, faixa espectral limitada e fragilidade.

Detetores térmicos
Os detetores térmicos convertem a energia do feixe de radiação incidente em um aumento de temperatura que é, por sua vez, convertida em um sinal elétrico qualquer.
Os detetores mais utilizados nos analisadores IV são:

- termopilha
- bolômetro
- piroelétrico
- pneumático

Os três primeiros tipos de detetores térmicos são usados nos analisadores de filtragem negativa, enquanto o pneumático é de uso exclusivo do analisador de filtragem positiva.
O detetor de termopilha constitui-se de dois pequenos alvos enegrecidos (bom absorvedor de radiação), nos quais está posicionada uma série de termopares do tipo cromel constantan, de forma que uma das junções (quente) fica no feixe de referência e a outra (fria) fica no feixe de medição.

O sinal de saída será a microvoltagem gerada pela diferença de temperatura nas duas junções e representa a concentração do gás em análise.
A figura 14 mostra, esquematicamente, esse tipo de detector.

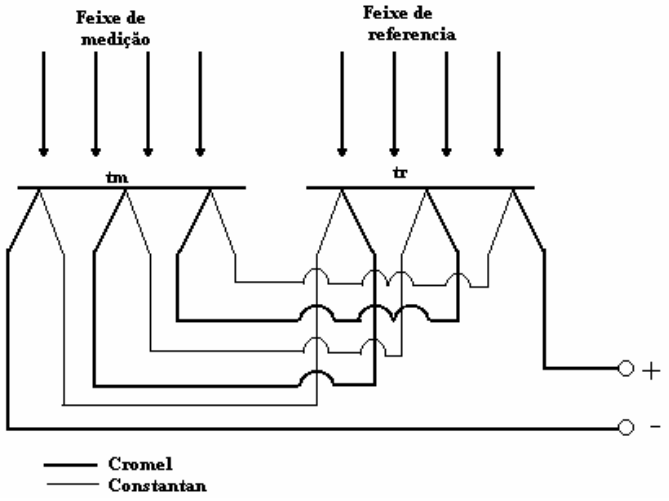


Figura 14 – Detetor IV de termopilha

Os detetores tipo bolômetro utilizam-se de termorresistências metálicas ou de semicondutores que, ao receberem o feixe de radiação infravermelha, aquecem-se, variando a sua resistência elétrica.
Os bolômetros de termorresistência metálica são constituídos de pequenos alvos feitos de um substrato isolante sobre o qual é enrolado um fio de platina ou níquel, de massa diminuta, cuja resistência elétrica varia proporcionalmente à temperatura do mesmo. Um outro tipo de construção é através do depósito de uma fina película do metal condutor na base isolante (metalização).
Os bolômetros a termistor operam de forma semelhante aos de resistência metálica. A parte sensível à radiação é um pequeno alvo feito de óxidos metálicos, cuja resistência varia de forma inversa à temperatura e numa proporção muito maior que a do tipo metálico.
O detetor piroelétrico baseia-se na propriedade que certos cristais apresentam de gerar uma tensão em uma certa direção em função da sua temperatura. O fenômeno é similar ao efeito piezoelétrico; a simplicidade e estabilidade desse tipo de sensor vem tornando sua aplicação nos analisadores IV bastante freqüente. 0 cristal mais usado é o tantalato de lítio (LiTa03).

Os detetores pneumáticos são utilizados nos analisadores de filtragem positiva. O mais comum é o tipo microfônico, que pode ser aditivo e subtrativo. A figura 15 mostra os dois tipos de detetores.

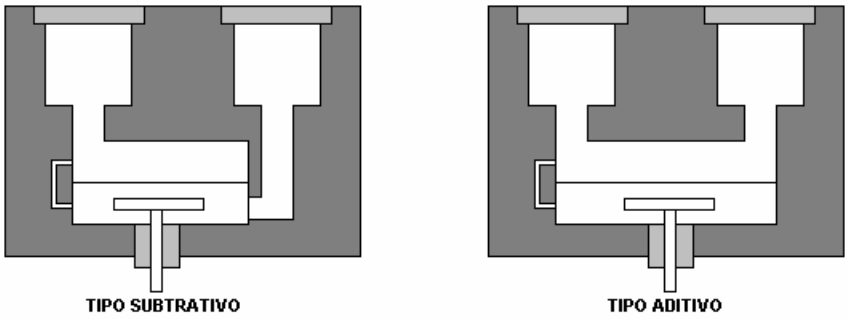


Figura 15 – Detetores microfônicos

Conforme explicado anteriormente (item 2.2.2), o princípio operacional do detetor baseia-se na elevação de temperatura e, conseqüentemente, da pressão de um gás absorvente de IV, selado em uma câmara. O detetor é construído de forma a se comparar os dois feixes de IV emitidos pela fonte e que passaram pela câmara de análise e pela câmara de referência. O tipo de gás que preenche a câmara é, geralmente, uma mistura do gás que se quer analisar (CO, CO2, CH4, etc.) com um gás de baixa capacidade calorífica para melhorar a resposta do detetor, o argônio.
O detetor tipo subtrativo é usado com o modulador do tipo simultâneo, isto é, aquele que interrompe os dois feixes de forma periódica e simultânea. Quando, por exemplo, o gás de zero circula pela câmara de análise (N2) os dois feixes de radiação se igualam e a pressão nas duas metades do detetor pulsa de forma igual e sincronizada, não deflexionando o diagrama que as separa (saída zero).
O detetor do tipo aditivo é usado com o modulador do tipo alternativo, isto é, aquele que interrompe um feixe por vez, de forma periódica. Assim, quando estiver circulando o gás de zero na câmara de análise, a soma dos dois feixes incidentes no detetor permanece constante, não havendo variação de pressão do gás no detetor (saída zero).
Nos dois tipos de detector existe uma ligação capilar entre os dois lados do diafragma que garante o equilíbrio de pressão a longo prazo.

3.4.5 Moduladores, balanceadores

Os moduladores são os responsáveis pela obtenção de um sinal pulsante no detetor. Conforme visto no item anterior, podem ser do tipo simultâneo ou do tipo alternativo.
A figura 16 mostra os dois tipos de moduladores.

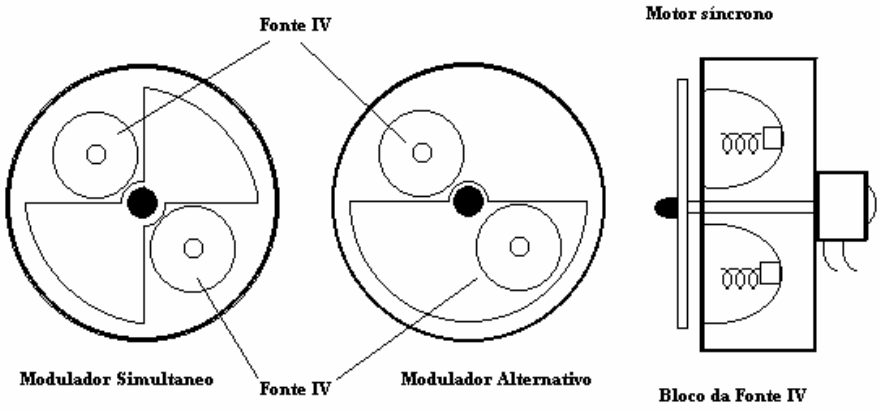


Figura 16

Os moduladores são acionados por um motor síncrono, que faz com que girem com uma freqüência entre 5 e 10Hz. Os dois feixes de radiação devem ser comutados de forma sincronizada a fim de garantir o balanceamento dos feixes que incidirão no detetor, Para garantir isso, existe um ajuste mecânico que permite alterar a posição do eixo de rotação do modulador até que seja atingido o sincronismo (fase) perfeito.
Balanceadores são simples anteparos colocados no trajeto dos feixes de radiação de forma a se ajustar a potência do feixe que incidirá nos detectores a fim de se conseguir um equilíbrio no ponto de zero.

3.4.6 Sistema eletrônico

O sistema eletrônico do analisador IV é composto basicamente por três tipos de circuitos, a saber:

- amplificador de sinal
- fonte de tensão dos filamentos
- controle de temperatura

O amplificador é o responsável pela conversão do sinal do detetor em sinal elétrico compatível com os instrumentos de leitura, registro ou controle.
No caso dos detetores térmicos, o sinal gerado é, geralmente, do tipo tensão contínua de baixo nível (microvolts e milivolts); o amplificador é do tipo de corrente contínua de alta estabilidade.
Os amplificadores pwa e os detetores microfônicos são medidores de capacitância. Circuito típico é aquele em que é aplicada uma tensão constante no capacitor do detetor. As microcorrentes de carga e descarga do mesmo, provocadas pelo modulador, são

medidas em uma resistência de alto valor. O amplificador é do tipo “sintonizado” para melhorar a relação sinal/ruído; o sinal de saída de corrente contínua é conseguido após uma remodulação sincronizada do sinal amplificado.
A fonte de tensão para o(s) filamento(s) do detetor garante uma tensão altamente estável nos bornes do(s) mesmo(s). Eventualmente, essa tensão recebe um sinal de realimentação derivado do sinal do detetor, de forma a manter a potência do feixe constante mesmo com a lenta degradação da fonte de IV.
O controle de temperatura do ambiente onde está montada a parte óptica do analisador é de importância fundamental para o funcionamento estável do instrumento.
Na sua forma mais simples, o controle pode ser do tipo tudo-ou-nada comandado, por exemplo, por um termômetro de mercúrio de contato. Nesse caso, a estabilidade térmica é alcançada devido à massa do conjunto óptico.
Outro controle de grande estabilidade é o que combina a sensibilidade de um detetor do tipo termistor com a precisão de um controlador eletrônico do tipo proporcional.

3.5 Aplicação

O analisador por absorção de radiação infravermelha é um instrumento que analisa a maioria dos gases industriais.
Essa sua versatilidade de aplicação justifica o fato de sua ampla utilização nos mais diversos processos industriais.

Exemplo de aplicação
A produção de amônia é obtida através da injeção de nitrogênio e hidrogênio em fornos catalizadores.
O hidrogênio puro (gás de síntese), utilizado na produção de amônia, é gerado em reatores a partir da queima do gás residual de petróleo com o oxigênio.

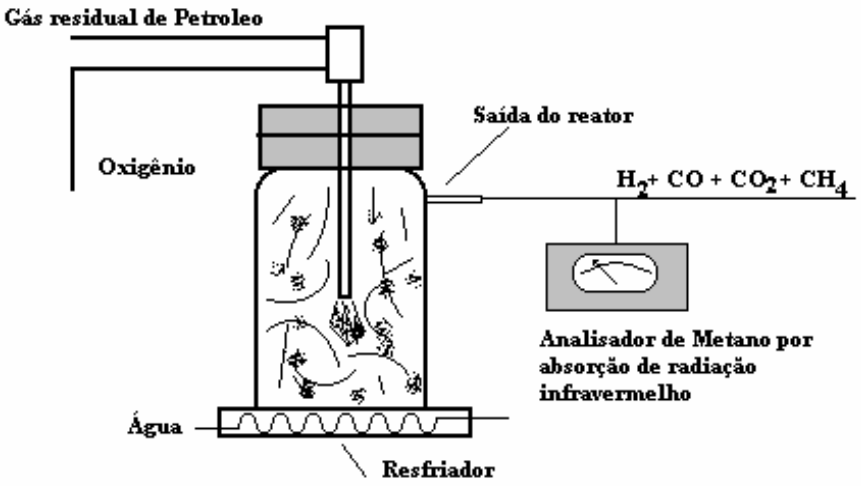


Figura 17 – Processo de Geração de Hidrogênio

A combustão do gás residual (que é rico em metano) com o oxigênio, a uma temperatura de aproximadamente 1400°C, gera um gás rico em hidrogênio, além de outros componentes em menor proporção, a saber: CO, CO2 e CH4.

A relação ideal entre a queima do gás residual com o oxigênio possibilita o máximo de rendimento do processo, Para tanto, mantém-se um excesso de 0,3 a0,4K de metano no gás de saída do reator, certificando-se de que todo o oxigênio foi queimado. 0 monitoramento do metano no gás de saída do reator é feito por um analisador por absorção de radiação infravermelha.

O sistema de amostragem do analisador do metano, mostrado na figura 18, é responsável pelas seguintes funções:

- Captar continuamente a amostra na saída do reator.
- Transportar a amostra até o analisador.
- Proporcionar a admissão de gás-padrão para calibração.
- Condicionar a amostra (por meio de um condensador, é retirada toda a umidade que a amostra possa conter; através de um filtro, são retidas as partículas sólidas que possam estar na amostra).

Descrição do analisador por absorção de radiação infravermelha - modelo: URAS- 2T - Hartmann & Braun.

3.6 Generalidades

O analisador URAS 2T, mostrado na figura 19, é dividido em dois compartimentos, sendo um compartimento de cartões e um compartimento do bloco de análise. O instrumento pode, ainda, ser fornecido com duas faixas de medição, que deverão ser especificadas, assim como o tipo do gás a ser analisado. A comutação das faixas de medição pode ser feita remotamente ou pelo painel frontal. Nesse painel frontal estão localizados também o indicador, o botão do potenciômetro para ajuste de zero, o botão do potenciômetro para ajuste fino de sensibilidade, o seletor para ajuste grosso de sensibilidade e o botão para controle de funcionamento.

Dados técnicos do analisador

- Denominação: URAS 2T
- Conexão de gases (entrada e saída): 1/4" BSP (rosca paralela)
- Tensão de alimentação: 110 volts CÁ ± 10%
- Temperatura ambiente: 10 a 45°C

- Influência da temperatura: < 0,1% por ℃ .
- Fusível térmico (localizado dentro do analisador): 75℃

Dados técnicos de medição

- Faixa de medição: 0 a 30% CO2
- Vazão da amostra: 30 a 60L/h
- Pressão da amostra: mínima - 0,3 psi /máxima - 15 psi
- Sinal de saída: 4 a 20 mA
- Carga: 0 a 750Ω

3.7 Calibração

Os ajustes de zero e final de faixa só poderão ser feitos após duas horas de operação, tempo necessário para que o analisador atinja a temperatura de trabalho, que é de 60℃. Com o gás de zero circulando através do analisador, posiciona-se o ajuste de zero até que a indicação corresponda à concentração do gás analisado. Com o gás de fim de faixa circulando pelo analisador, posiciona-se o ajuste de fim de faixa e a chave seletora de ajuste grosso até que a indicação corresponda à concentração do gás analisado.
Após efetuar os ajustes de zero e fim de faixa do analisador, verifica-se o teste de controle de funcionamento. Ele permite observar a correta posição da fase de radiação recebida pelo detector quando o botão de controle de funcionamento é acionado. Nessa situação, o analisador deverá fornecer entre 40 e 50% do seu sinal de indicação.
Caso não se consiga o ajuste de zero, ou quando pressionado o botão de controle de funcionamento o ponteiro do galvanômetro se deslocar para abaixo do zero, faz-se o ajuste do diafragma do detetor e o ajuste de fase. O ajuste do diafragma do detetor consiste no deslocamento de um anteparo que intercepta parte do feixe de radiação incidente nas duas janelas do detetor. Isso deve ser feito como ajuste de zero na sua posição intermediária. O ajuste de fase tem por objetivo sincronizar os dois feixes de radiação de forma que sejam emitidos, pela fonte, em fase. Esse ajuste é obtido pelo deslocamento da posição do interruptor rotativo, localizado em frente à fonte de radiação infravermelha.

4. Analisador de Oxigênio por Óxido de Zircônia

4.1 Introdução

Embora este analisador seja classificado como de tipo galvânico, sua construção é bastante peculiar, diferindo de forma visível dos outros modelos eletroquímicos.
A figura 1 mostra esquematicamente seu princípio operacional.

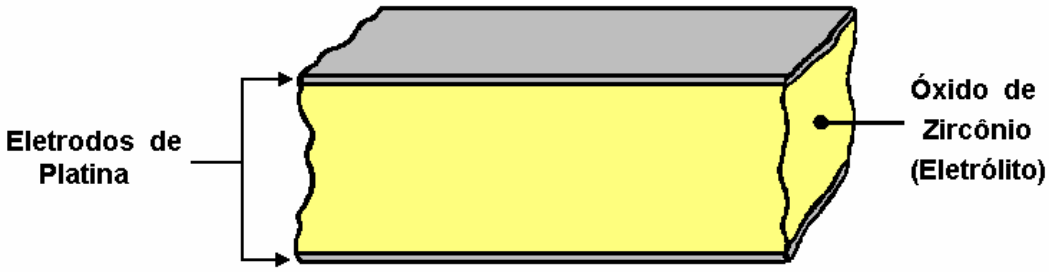


Figura 1 – Célula de Óxido de Zircônio

A célula de análise é constituída de um eletrólito sólido de óxido de zircônio ou zircônia ($Zr\ O_2$) estabilizada por meio de adições de pequenas quantidades de outros óxidos. As superfícies opostas deste eletrólito são revestidas de platina porosa e constituem, assim, os dois eletrodos da célula. Mantida numa temperatura suficientemente elevada (por exemplo 700 ^oC) a cerâmica se torna um condutor eletrolítico devido à mobilidade dos íons de oxigênio constituintes do óxido.

4.2 Princípio de funcionamento

Supondo que um dos lados da célula esteja em contato com um gás com uma concentração de oxigênio fixa e conhecida como, por exemplo, o ar atmosférico, e outro lado com um gás cuja concentração de oxigênio se quer determinar, a célula reagirá da forma descrita a seguir (ver figura 2).

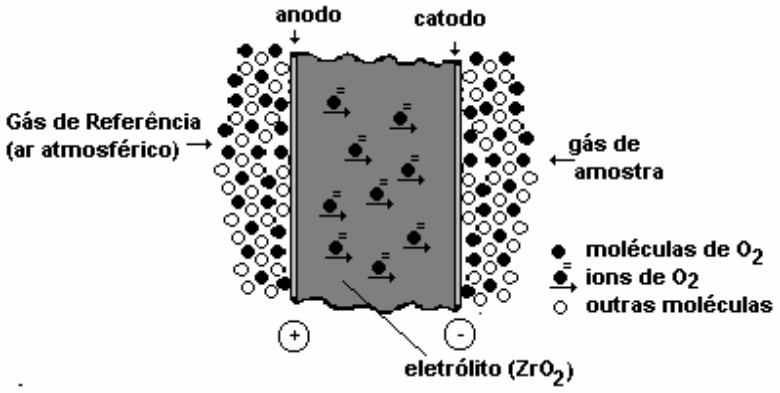


Figura 2

Considerando o teor de oxigênio na amostra inferior ao do gás de referência e que a temperatura da célula é suficientemente alta para liberar íons de oxigênio da estrutura cristalina do óxido, tornando-os portadores de carga, ocorrerão os seguintes fenômenos:

- As moléculas de oxigênio em contato com a superfície aquecida do eletrólito (revestimento da platina é poroso permitindo este contato) se ionizam.

- Embora a zircônia seja impermeável às moléculas de oxigênio, ou melhor, aos gases envolvidos, permite a passagem dos íons de oxigênio formados na superfície dos eletrodos devido à mobilidade iônica promovida pela temperatura alta.

- Como a concentração de oxigênio e, conseqüentemente, de íons, é maior no lado de referência, haverá um fluxo de íons deste lado para o da amostra.

- Supondo os dois eletrodos em circuito aberto, aparecerá entre os mesmos uma diferença de potencial devido às seguintes reações:

  - Captura de elétrons pelas moléculas de O_2 do lado do ânodo na formação de íons na superfície do óxido.

$$O_2 + 4 \text{ elétrons} \Rightarrow 2 (O^{--}) \qquad \text{(Ânodo)}$$

  - Liberação de moléculas de oxigênio no cátodo e, conseqüentemente, liberação de elétrons neste eletrodo.

$$2 (O^{--}) \Rightarrow O_2 + 4 \text{ elétrons} \qquad \text{(Cátodo)}$$

Assim, o lado de maior concentração de oxigênio se torna positivo em relação ao de menor concentração. Fica evidenciado que o conceito de ânodo e cátodo nesta célula é relativo.
A diferença de potencial gerada dependerá dos seguintes fatores:

- Relação entre as concentrações de oxigênio nos dois lados da célula, sendo tanto maior quanto for a relação.

- Temperatura da célula (eletrólito).

O valor da voltagem desenvolvida na célula em circuito aberto (corrente zero) é dado pela equação de NERNST que rege o funcionamento de toda célula eletroquímica:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{PO2\ (Ref)}{PO2\ (Med)}$$

Onde:
E = Voltagem em circuito aberto (Volts)
R = Constante universal dos gases (8,314 J/ Mol.k)
T = Temperatura absoluta da célula (k)
n = Número de elétrons na reação do eletrodo (4)
F = Constante de Faraday (N.e = 9,6487 x 10^4 C/Mol)
PO_2 (Ref) = Pressão parcial de O_2 (referência)
PO_2 (Med) = Pressão parcial de O_2 (amostra)

Nota: Normalmente representa-se a pressão parcial de oxigênio pela sua concentração em volume (fração molar).

Considerando-se PO_2 (Ref) = 20,9 (ar atmosférico) e substituindo-se os valores constantes, a equação fica:

$$E = 2{,}154 \times 10^{-5} \times T \times \ln \frac{20{,}9}{\%\ O_2} \text{ Volts}$$

Onde: O_2 é a concentração em volume de oxigênio na amostra.

O gráfico da figura 3 mostra curvas de porcentagem x concentração de oxigênio para várias temperaturas de célula.

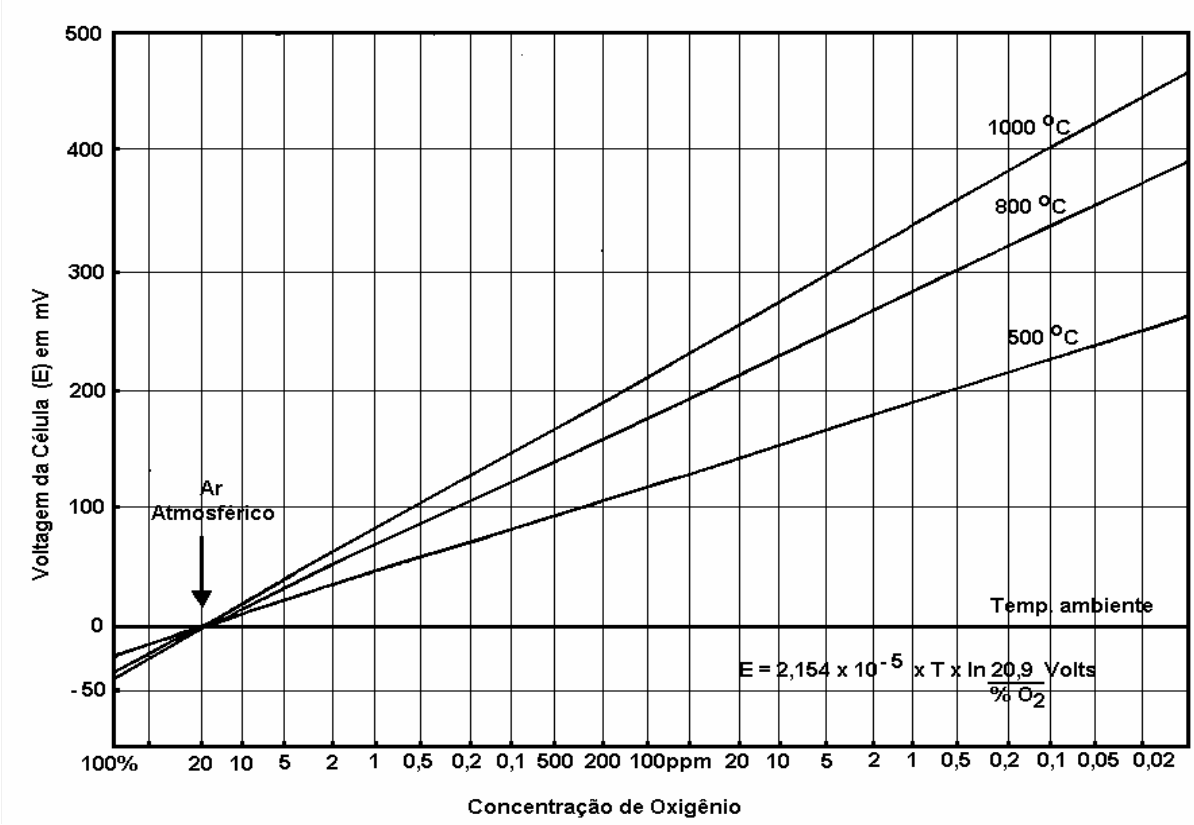


Figura 3

Observando-se as curvas da figura 3 pode-se concluir alguns fatos :

- Quando a amostra apresenta a mesma concentração da referência (20,9 %), o sinal gerado se anula, independentemente da temperatura;
- A voltagem da célula se inverte para concentrações de O2 na amostra acima da do gás de referência ;
- O ganho em voltagem da célula aumenta linearmente com o aumento da temperatura absoluta
- A sensibilidade da célula aumenta para concentrações decrescentes de O2 na amostra.

A temperatura de trabalho da célula deve ser mantida constante e seu valor depende de cada fabricante. Valores de 695 °C a 815 °C são típicos.

Nota: Para temperaturas muito baixas a célula, além de desenvolver voltagens pequenas, apresenta também o inconveniente do aumento excessivo de impedância. Para temperaturas muito altas, a voltagem tende a reduzir devido ao aparecimento de condução eletrônica na rede cristalina do óxido.

A figura 4 mostra de forma esquemática um analisador de zircônia.

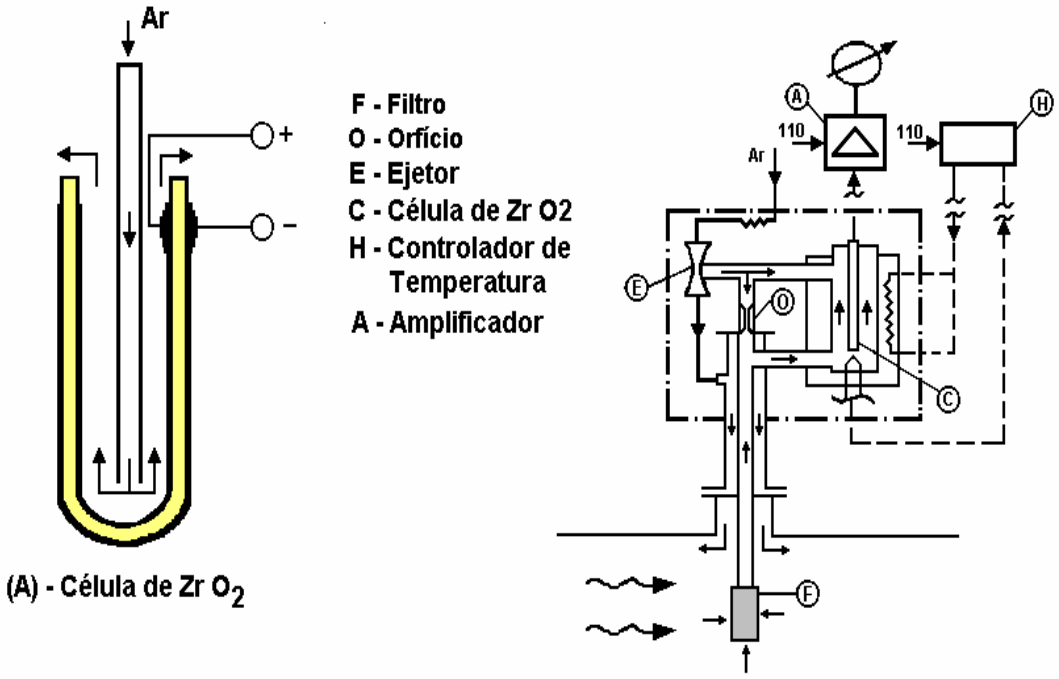


Figura 4 – Analisador de ZrO_2 típico

A célula de zircônia tem, freqüentemente, a forma de um tubo de ensaio e a atmosfera de referência fica, geralmente, na parte interna podendo, inclusive, em alguns modelos ser do tipo natural, isto é, o ar atmosférico não circula no interior da mesma.

A amostra é captada por meio de uma sonda que eventualmente possui um filtro de partículas na extremidade da sonda dentro do processo. A amostra é sugada através de um ejetor operado a ar comprimido e retorna ao processo, geralmente no mesmo local da captação. Uma parte pequena da amostra é desviada deste circuito e circula pela parte externa da célula de zircônia, onde ocorrerá a análise.

Todo bloco onde se situa a célula é mantido, por meio de um forno elétrico, em uma temperatura constante. O controle dessa temperatura é geralmente efetuado por controladores eletrônicos de ótima estabilidade, utilizando-se termopares ou termoresistências junto à célula.

A voltagem desenvolvida pela célula é amplificada por um circuito eletrônico de alta impedância de entrada, que a converte em um sinal padronizado (por exemplo 4 é 20 mA). Esse circuito geralmente incorpora uma seção linearizadora que garante uma escala linear em termos de concentração de oxigênio na amostra.

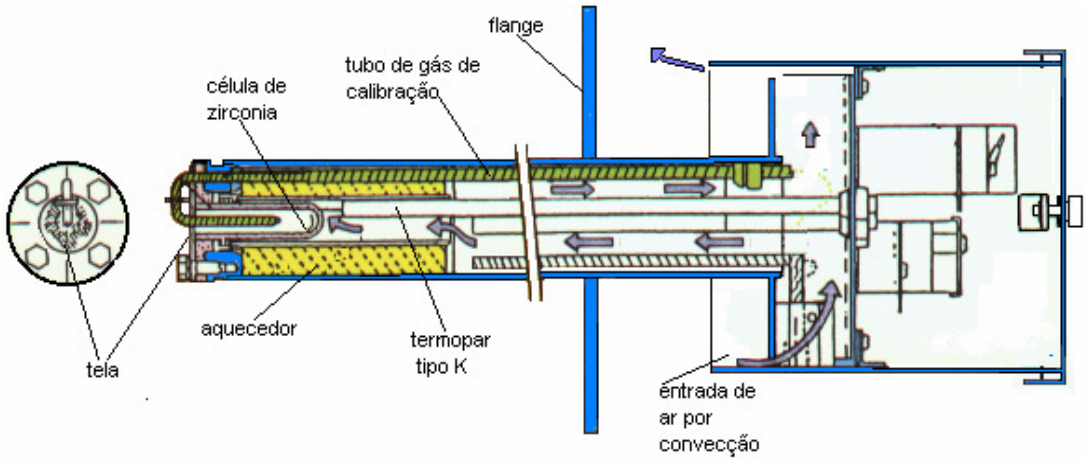


Figura 5 – Montagem direto na chaminé

4.3 Características Operacionais

Os analisadores de zircônia apresentam uma série de características de operação que os tornam únicos quando comparados com outros analisadores de oxigênio (por exemplo com os paramagnéticos). As características de maior destaque são:

- A amostra circula sempre em temperaturas altas, pois a análise se faz em temperaturas também altas, geralmente maiores que a existente no ponto de captação no processo. Esta característica é altamente positiva quando a aplicação é a análise de gases de combustão. Esses gases, além de apresentar um alto ponto de orvalho, contêm substâncias como SO_2, e NO_x que, na presença de água, transformam-se em ácidos de alto poder corrosivo. Outro componente que na presença de água no estado líquido provoca problemas é o pó, que entope as passagens da amostra e pode danificar a célula.

Operando em alta temperatura, a amostra mantém baixo o ponto de orvalho, evitando a condensação e, conseqüentemente, a corrosão e entupimentos. Nos analisadores do tipo magnético, por exemplo, a temperatura da amostra tem que ser reduzida, pelo menos, 50 ^oC, o que força a implantação de um sistema de condicionamento da amostra que diminui a confiabilidade do sistema de análise, além de aumentar o tempo de resposta.

- Tempo de resposta extremamente curto. É uma das principais vantagens do analisador de zircônia. Esta característica se deve a dois itens:

- Célula de análise com tempo de resposta inerentemente rápido (décimos de segundo).

- Circuito percorrido pela amostra extremamente curto, devido à proximidade do analisador do processo.

Este último item é decorrente, também, das altas temperaturas de trabalho do analisador, que permite montá-lo junto ao ponto de captação mesmo quando o local está com temperatura elevada.

- O tempo de resposta final, típico do analisador de zircônia, é da ordem de 2 segundos, o que o torna apropriado para o controle de malha fechada.

• Observando-se o gráfico da figura 3 verifica-se que, devido à relação logarítmica entre a saída da célula e a concentração de oxigênio, a sensibilidade do analisador aumenta para baixas concentrações de oxigênio. Por exemplo, uma variação de 10% a 1% de 0_2 provoca uma variação de sinal igual a uma mudança de concentração de 1% a 0,1% de 0_2. Esta característica permite utilizar também o analisador de zircônia na medição de traços de oxigênio (ppm).

• A simplicidade do analisador é uma de suas características mais destacadas. A unidade de análise junto ao ponto de captação possui somente componentes simples e robustos: a célula de análise (o tubo de Zr O_2), as resistências de aquecimento e o sensor de temperatura. A parte eletrônica (conversor de mV / I e controlador de temperatura) ficam, geralmente, em local afastado e em condições ambientais favoráveis.
O circuito percorrido pela amostra não apresenta componentes complexos e de manutenção difícil.

• Uma diferença importante entre este analisador e os que requere condicionamento da amostra é que a umidade da amostra é mantida no seu valor inicial durante a análise. Esse fato faz com que os resultados obtidos através deste analisador sejam geralmente inferiores aos obtidos nos processos de análise onde a água é retirada antes.

• Uma particularidade única do analisador de zircônia é a de reagir com qualquer combustível existente na amostra com o oxigênio, na presença da superfície aquecida da célula reduzindo, assim, o teor de oxigênio disponível para análise, indicando um valor

abaixo da realidade. Essa situação ocorre normalmente quando o teor de oxigênio nos gases queimados é baixo, pois nessa condição é inevitável a presença de combustível.

A faixa de medição dos analisadores de zircônia se estende de 0,1 ppm até 100 %. Adotando-se uma escala direta, logarítmica, essa faixa pode ser coberta integralmente em uma única escala. No caso de escalas linearizadas, é comum a utilização de escalas múltiplas, selecionáveis através de uma chave de comutação. Essas escalas geralmente se iniciam no 0% e se estendem até, praticamente, qualquer valor, dependendo do fabricante. As faixas a seguir mostram algumas possibilidades: 0 a 0,5%; 0 a 1%; 0 a 5%; 0 a 10%; 0 a 50%; 0 a 100%.

A manutenção desse tipo de analisador é bastante simples. A parte eletrônica é convencional, do tipo encontrável em qualquer instrumento de análise. Eventualmente a linearização pode ser feita através de técnica digital, mas de complexidade moderada. A parte analítica, propriamente dita, que fica no campo, requer uma atenção maior, com periodicidade que depende da aplicação. Inspeções na faixa de uma semana até um mês, no máximo, são típicas.

Os cuidados usuais são referentes à circulação da amostra no analisador, verificação da vazão de gás de referência e controle de temperatura da célula.

O coração do instrumento é a célula de Zr O_2 que requer, eventualmente, uma limpeza, no caso dos depósitos de pó atingirem um limite elevado.

A limpeza é feita normalmente com água, evitando-se qualquer processo mecânico na eliminação do pó.

A durabilidade da célula depende da aplicação, podendo variar de um até vários anos.

Como qualquer analisador, toda verificação do estado operacional do instrumento deve ser feita através da aferição do mesmo com um padrão apropriado. Nos analisadores utilizados para controle de combustão normalmente é utilizado o próprio ar atmosférico (comprimido) para verificação do fim de faixa. O zero é verificado por uma mistura de nitrogênio com oxigênio em concentração próxima do zero (por exemplo, 1% de 0_2 em N_2).

Nunca se deve usar gás de calibração que contenha algum tipo de combustível (H_2, CO).

Uma característica singular do analisador de zircônia é sua habilidade para analisar combustíveis e ponto de orvalho (umidade). Esta análise se torna possível devido à dissociação molecular tanto dos combustíveis quanto da água na presença da célula em alta temperatura .

Na temperatura de trabalho da célula ocorre uma fraca dissociação molecular, conforme as reações de equilíbrio seguintes:

$$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2} O_2$$
$$\leftarrow$$

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$$

No caso da queima incompleta de combustível, teremos a presença, junto à célula, do hidrogênio, do monóxido de carbono, dióxido de carbono e água. A reação de dissociação desses gases junto à célula tende para uma situação de equilíbrio, onde o oxigênio é produzido de forma proporcional à concentração dos mesmo. O instrumento indicará o excesso de combustível dos gases queimados.
A análise da água se faz de forma similar.

5. Analisador de Oxigênio por Paramagnetismo

5.1 Introdução

Os analisadores por paramagnetismo são instrumentos analíticos que permitem determinar a concentração de oxigênio em uma mistura gasosa.

O método de medição específico para análise de oxigênio consiste no aproveitamento de uma propriedade desse gás, que é a sua excepcional sensibilidade em relação a um campo magnético. Outros gases como o Óxido Nítrico e o Dióxido de Nitrogênio apresentam, também, essa característica, porém em menor proporção, além de serem pouco comuns na maioria dos processos.

Essa técnica, experimentada a partir das pesquisas de MICHAEL FARADAY no século passado, recebeu constantes aperfeiçoamentos até que por volta de 1940 LEHER – na Alemanha e DYER – nos Estados Unidos desenvolveram os primeiros analisadores para medição contínua em processos.

5.2 Teoria de Funcionamento

5.2.1 Conceitos Fundamentais

Campo magnético - origem e interação com a matéria

Campo magnético é a região definida do espaço onde atuam forças de natureza magnética. Da mesma maneira que um corpo está submetido às ações do campo gravitacional terrestre, o que o sujeita a uma força peso, uma massa magnética puntiforme (*) colocada sob a ação de um campo magnético fica sujeita à ação dessa força magnética. Matematicamente, o fenômeno pode ser expresso pela relação:

$$H = \frac{F}{m}$$

Onde:

H = intensidade do campo magnético, em N / Weber (MKS)
F = força magnética, em N (MKS)
m = massa magnética puntiforme, em Weber (MKS)

(*) Massa magnética puntiforme é aquela contida em uma região polar cujas dimensões possam ser desprezadas (a região polar tem forma ou aparência de um ponto).

O campo magnético pode ser gerado por :

- Uma carga elétrica que se desloca no espaço ou em um condutor. Veja a figura 1a.

- Um ímã, natural ou artificial. Veja a figura 1b.

(a) Campo magnético gerado por uma carga elétrica em movimento

(b) Campo magnético gerado por um ímã

Figura 1 – Campo Magnético

Como o campo magnético não é uma substância física, sua propagação no espaço é representada por linhas imaginárias denominadas de "linhas de força", as quais são comprovadas por meio de ensaios com limalhas de ferro e com outros métodos mais avançados.

O campo magnético apresenta um comportamento próprio no vácuo, sendo esse significantemente alterado quando as linhas de força se propagam num meio material, seja ele sólido, líquido ou gasoso.

As linhas de força do campo magnético que se propagam em uma substância podem ter sua densidade aumentada ou diminuída em relação ao vácuo. Essas alterações ocorrem devido a interações entre o campo magnético exterior com o campo magnético gerado pelas partículas subatômicas.

Imantação - intensidade de imantação

Imantação é o processo pelo qual um corpo não magnetizado adquire propriedades magnéticas. Um dos processos pelo qual uma substância pode ser imantada é a indução magnética. Esse processo consiste em aproximar um corpo magnético de um corpo não imantado.

A intensidade de imantação é uma grandeza que define o grau de imantação a que a substância imantada foi submetida sob efeito da indução magnética.

Suscetibilidade magnética - permeabilidade magnética:

Suscetibilidade magnética é a capacidade de magnetização que uma substância apresenta sob efeito de um campo magnético indutor. Matematicamente é expressa pela relação:

$$X = \frac{I}{H_o}$$

Onde:

X = suscetibilidade magnética em N / A^2, (MKS)

I = intensidade de magnetização em $Weber/m^2$ (MKS)

H_o =intensidade do campo magnético indutor no vácuo em A/m (MKS)

Nota: A / m = N / Weber no sistema MKS.

Permeabilidade magnética é a capacidade de uma substância de conduzir linhas de força magnética. Pode ser relacionada com a suscetibilidade magnética pela expressão:

$$\mu = 1 + X$$

Onde:

μ = permeabilidade magnética

x = suscetibilidade magnética

Classificação das substâncias magnéticas

Dependendo da afinidade magnética das substâncias para com um campo magnético, podemos classificá-las em:

- Substâncias paramagnéticas: têm suscetibilidade magnética positiva e constante. Um corpo paramagnético exposto a um campo magnético não uniforme, conforme figura 2, apresentará as seguintes propriedades:

  - Concentrará sobre ele as linhas de força do campo magnético;
  - Sofrerá uma força no sentido de maior densidade das linhas de força do campo magnético, pois o campo magnético indutor provoca uma imantação no mesmo sentido.

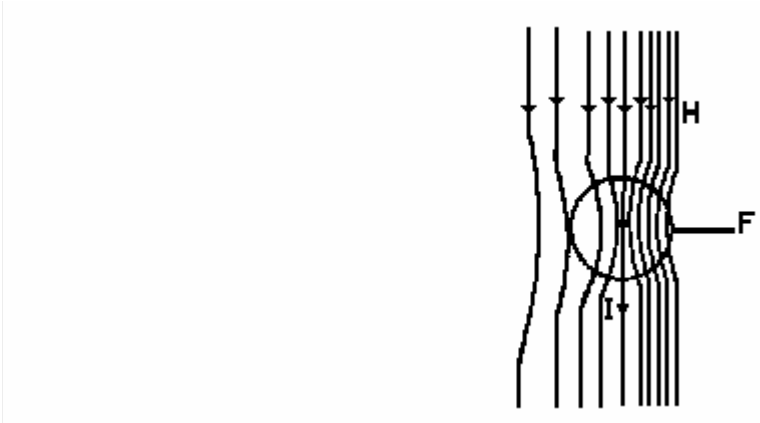


Figura 2 – Comportamento de um corpo paramagnético

- **Substâncias diamagnéticas: têm suscetibilidade magnética negativa e constante. Um corpo diamagnético exposto a um campo magnético não uniforme, conforme figura 3, apresentará as seguintes propriedades:**

  - Dispersará as linhas de força do campo magnético;
  - Sofrerá uma força no sentido de menor densidade das linhas de força do campo magnético, pois o campo magnético indutor provoca uma imantação de sentido contrário.

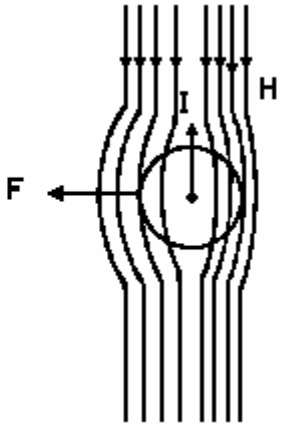


Figura 3 – Comportamento de um corpo diamagnético

- Substâncias ferromagnéticas: têm suscetibilidade magnética positiva mas não constante: sua suscetibilidade é função do campo indutor. O comportamento de um corpo ferromagnético, mostrado na figura 4, é semelhante ao de um corpo paramagnético, porém numa proporção milhares de vezes maior.

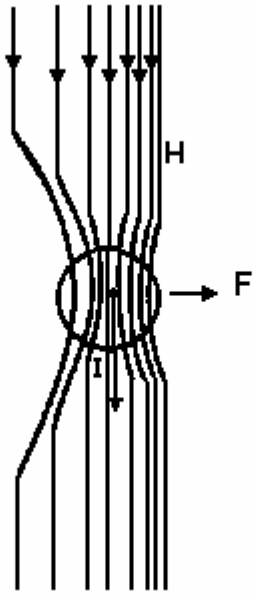


Figura 4 – Comportamento de um corpo ferromagnético

Suscetibilidade magnética dos gases

A tabela 1 mostra a suscetibilidade magnética de alguns gases em termos relativos, em uma escala onde as referências são o Nitrogênio e o Oxigênio.

GÁS	FÓRMULA	PORCENTAGEM
Acetileno	C_2H_2	- 0,24
Água (vapor)	H_2O	- 0,02
Amônia	NH_3	- 0,26
Argônio	Ar	- 0,22
Cloro	Cl_2	- 0,77
Dióxido de Carbono	CO_2	- 0,27
Dióxido de Nitrogênio	NO_2	+ 28,00
Etano	C_2H_6	- 0,46
Hélio	He	+ 0,30
Hidrogênio	H_2	+ 0,24
Metano	CH_4	- 0,20
Monóxido de Carbono	CO	+ 0,01
Nitrogênio	N_2	0,00
Óxido Nítrico	NO	+ 43,00
Óxido Nitroso	N_2O	- 0,20
Oxigênio	O_2	100,00
Propano	C_3H_8	- 0,86

Xenônio	Xe	- 0,95

Tabela 1 - Suscetibilidade magnética de alguns gases a 20 ºC.

Lei de FARADAY - Efeito Quincke

As substâncias paramagnéticas se comportam como metais magnéticos, isto é, são atraídas pelo campo magnético, enquanto que as substâncias diamagnéticas são repelidas pelo campo.

Segundo a lei de FARADAY, um pedaço de matéria colocado num campo magnético não homogêneo sofre a ação de uma força dada pela relação:

$$F = (x1 - x2) \cdot v. H. (grad \cdot H)$$

Onde:

F = força
x1 = suscetibilidade magnética da substância
x2 = suscetibilidade magnética do meio
v = volume da substância
H = intensidade do campo magnético
grad. H = gradiente magnético

Se o campo magnético for uniforme teremos a seguinte fórmula:

$$dF = (x1 - x2) \cdot S. H. dH$$

Onde:
dF = derivada de F
S = seção
dH = derivada de H

Se for um elemento alongado de seção "S" e de grande comprimento parcialmente colocado num campo magnético, sofrerá uma força:

$$F = \delta^{H} (x1 - x2).\ S.\ H.\ dH = (x1 - x2)\ .\ S\ .\ H^2/2$$

Da relação anterior, deduziu-se o efeito Quincke, que é a comprovação da ação do campo magnético sobre os líquidos e gases. O dispositivo da fig. 5a e 5b permite observar esse efeito sobre os líquidos.

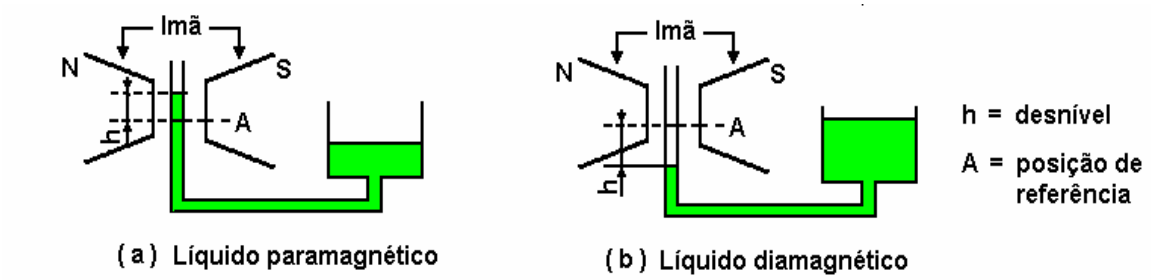


Figura 5 – Dispositivo para observação do efeito Quincke sobre os líquidos

Constata-se que se o líquido for diamagnético ele é repelido da posição de referência "A" pelo campo sendo atraído se for paramagnético.
O desnível, é dado pela relação:

$$\frac{(x1 - x2).\ S.\ H^2}{2} = (\rho - \rho') \ .\ g\ .\ h\ .\ S$$

$$h = \frac{(x1 - x2).\ S.\ H^2}{2g\ .\ (\rho - \rho')}$$

Onde:

h = desnível
ρ = peso específico do líquido
ρ´= peso específico do ar

Com essa relação podemos calcular não só o desnível como também a suscetibilidade magnética.

Variação da suscetibilidade magnética com a temperatura

A suscetibilidade magnética é influenciada pela temperatura.
Dentro de uma faixa de temperatura compreendida entre - 50 ºC e 300 ºC a relação é dada pela Lei de Curie:

$$X = \frac{K}{T}$$

Onde:

X = suscetibilidade magnética na temperatura T
K = constante de Curie
T = temperatura, em K

5.3 Tipos de Analisadores

Os analisadores por paramagnetismo são classificados em função da técnica de medição da concentração de oxigênio na amostra. Podemos classificá-los em:

- Analisadores paramagnéticos.
- Analisadores termoparamagnéticos.

5.3.1 Analisadores Paramagnéticos

Os analisadores paramagnéticos baseiam-se na medição da suscetibilidade magnética da amostra por meio da aplicação da lei de Faraday. Conforme a técnica empregada na medição, pode-se distinguir dois tipos de analisadores:

- Analisador paramagnético magneto-dinâmico.
- Analisador paramagnético de efeito Quincke.

Analisador paramagnético magneto-dinâmico

O analisador magneto-dinâmico é um instrumento cujo princípio de funcionamento

consiste em relacionar o teor de oxigênio, que é paramagnético, com a força exercida sobre um corpo diamagnético imerso num campo magnético não uniforme.
O elemento sensível do analisador é uma peça móvel disposta dentro de um campo magnético intenso e heterogêneo gerado por um ímã permanente. Essa peça é composta por duas esferas de quartzo cheias de Nitrogênio, acopladas em forma de um pequeno haltere, conforme mostrado na figura 6.

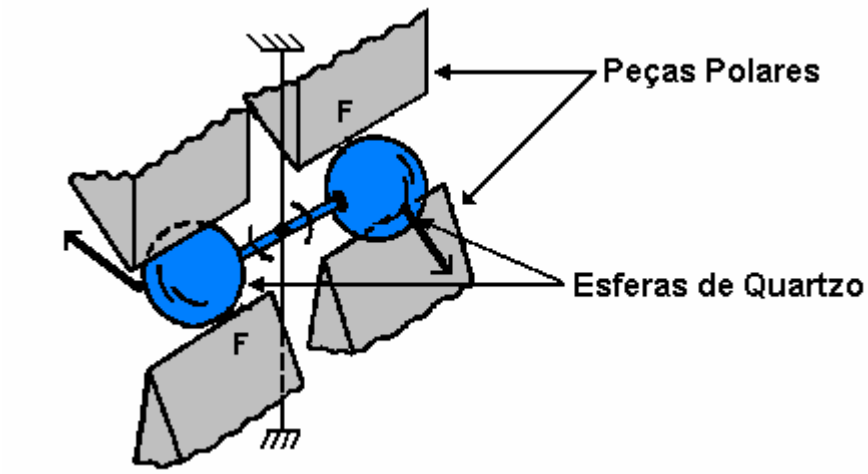
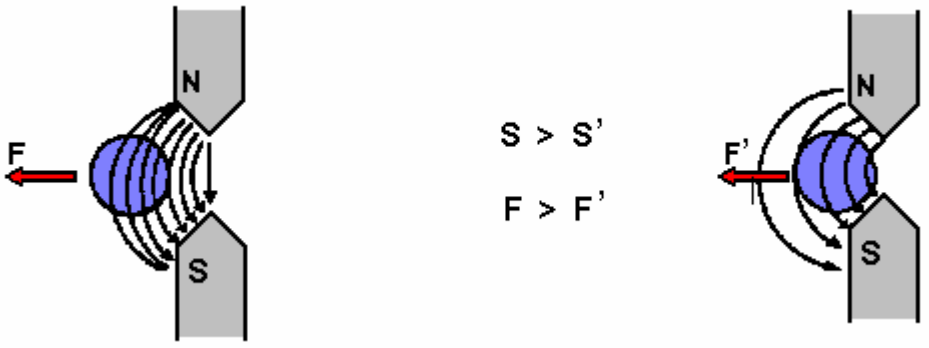


Figura 6 – Célula do analisador magneto – dinâmico

Sob a ação do campo magnético heterogêneo, as esferas diamagnéticas sofrem uma força que tende a girar o haltere. Dependendo da suscetibilidade magnética da amostra que circunda as esferas o campo magnético, na posição de repouso do haltere, terá sua densidade de fluxo aumentada ou diminuída, o que determinará um aumento ou uma diminuição da força exercida sobre cada esfera. As figuras 7a e 7b mostram o comportamento da esfera face à suscetibilidade magnética da amostra.



(a) Amostra com suscetibilidade S

(b) Amostra com suscetibilidade S'

Figura 7 – Comportamento da esfera em um campo magnético

O torque a que o haltere é submetido é diretamente proporcional à concentração do oxigênio na amostra, quando esse gás for o único componente paramagnético presente.

O movimento executado pelo haltere pode ser detectado por sistemas óticos e óticos-eletrônicos.

A célula de Pauling, mostrada na figura 8, apresenta um sistema de medição ótico. O haltere é suspenso por um fio de fibra de quartzo e possui, no centro, um espelho, que serve para refletir o feixe de luz emitido por uma lâmpada na direção de uma escala translúcida, graduada em porcentagem de oxigênio. O equilíbrio de movimento do haltere é dado pela resultante entre o torque gerado pela força magnética e a reação de torção do fio de quartzo.

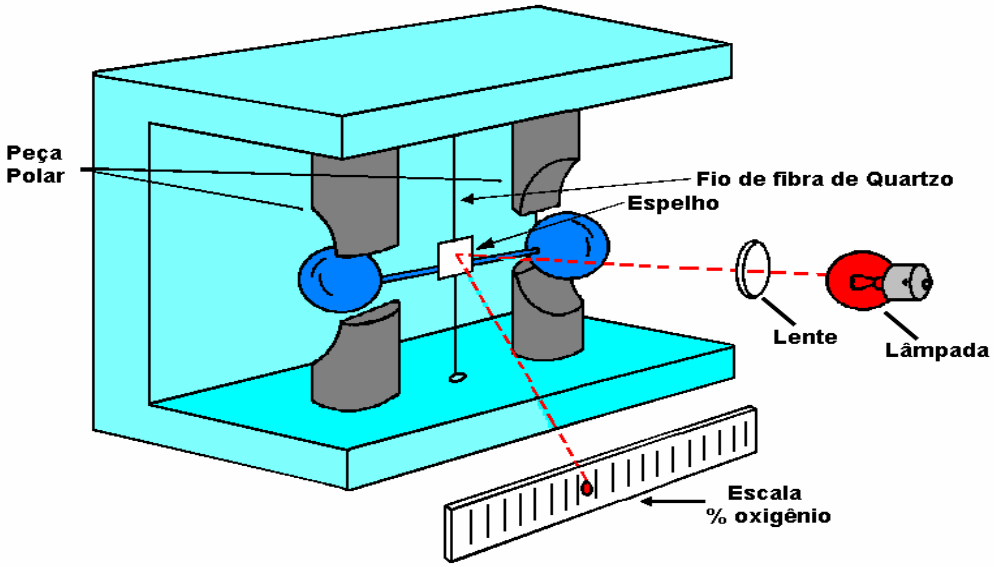


Figura 8 – Célula de Pauling

A célula de Munday, mostrada na figura 9, apresenta um sistema de medição ótico-eletrônico. Compõe-se de um haltere suspenso por um fita de platina-irídio ligada a um fio de platina sob forma de quadro situado sobre o haltere. No centro há um espelho que reflete um feixe de radiação infravermelha emitido por um diodo foto-emissor na direção de dois foto-receptores.

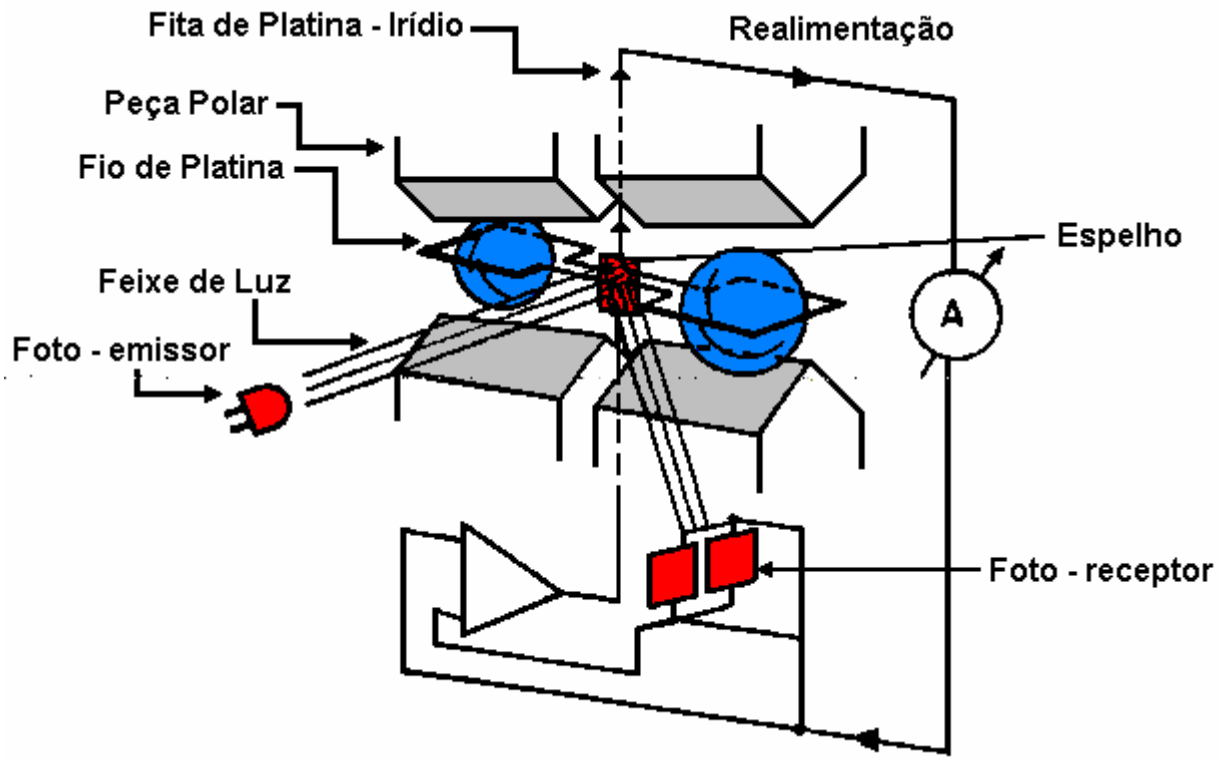


Figura 9 – Célula de Munday

O equilíbrio do haltere é obtido a partir da corrente de compensação ou realimentação que circula pelo quadro. Qualquer alteração na suscetibilidade da amostra provocará uma variação de intensidade da radiação recebida pelas foto-células. Essa variação levará a corrente de realimentação a um valor suficiente para que o haltere permaneça sempre na mesma posição.

Analisador paramagnético de efeito Quincke

O analisador de efeito Quincke utiliza um dispositivo para observar e medir esse efeito. A figura 10 mostra esse tipo de célula.

Um gás auxiliar (Nitrogênio para faixa de medição < 21 % e ar para faixa > 21%) circula em um circuito tubular, que forma uma ponte pneumática. A vazão neste circuito é detectada por um catarômetro (detetor de pequenas vazões). A amostra circula na câmara de medição, que está ligada à ponte pneumática por dois tubos de interligação.

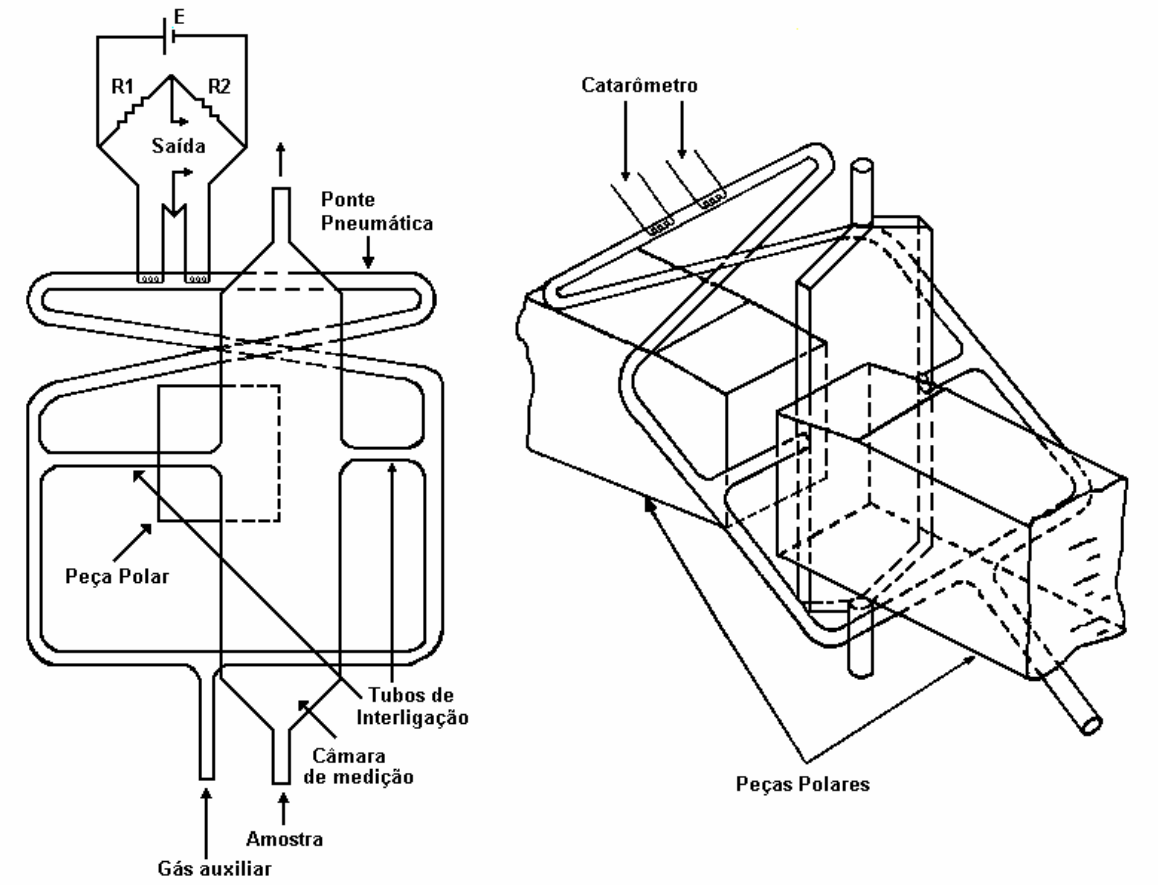


Figura 10 – Célula de Efeito Quincke

Quando não há oxigênio na amostra as contrapressões nos dois tubos de interligação são iguais. Conseqüentemente, não se estabelece fluxo de gás auxiliar pela ponte e, portanto, o sinal de saída do catarômetro permanece inalterado. À medida que a concentração de oxigênio aumenta, as moléculas desse gás são atraídas por um campo magnético concentrado na direção do lado esquerdo do tubo da interligação. Esse processo provoca contrapressões diferentes nas duas interligações estabelecendo-se, assim, um fluxo pela ponte pneumática, que será detectado pelo catarômetro.
O campo magnético é proveniente de um eletroímã alimentado com uma tensão alternada de freqüência igual a 8,33 Hz. O sinal de saída do detetor é alternado, está na mesma freqüência do campo magnético e tem amplitude proporcional à concentração de oxigênio na amostra.

5.3.2 Analisadores Termoparamagnéticos

Os analisadores termoparamagnéticos, também conhecidos como termomagnéticos, estão baseados na medição do vento magnético. Esse fenômeno pode ser obtido pela combinação apropriada de um gradiente de temperatura e de um campo magnético não uniforme, criando um fluxo gasoso proporcional à suscetibilidade do gás. Observa-se,

pela figura 11, que o oxigênio frio é atraído para a região onde a intensidade do campo magnético é maior. Devido à presença de um filamento posicionado próximo aos pólos do ímã o oxigênio se aquece reduzindo, então, sua suscetibilidade magnética. O oxigênio aquecido será deslocado pelo oxigênio frio, que apresenta maior suscetibilidade magnética. Esse processo se tornará contínuo caracterizando, assim, o vento magnético. A intensidade do vento magnético corresponde à suscetibilidade do gás ou à concentração de oxigênio da amostra.

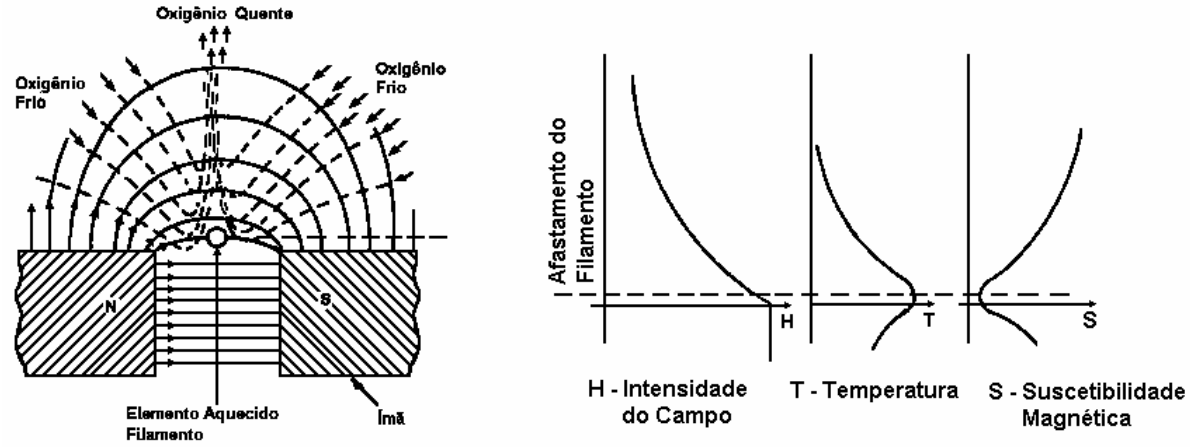


Figura 11 – Vento Magnético

Dependendo do método de medição, pode-se distinguir dois tipos de analisadores:

- Analisador termomagnético convectivo.
- Analisador termomagnético Leher.

Analisador termomagnético convectivo

No analisador termomagnético convectivo, o vento magnético é produzido por correntes de convecção térmica no gás. A fig. 12 mostra um tipo de célula genérica e o circuito elétrico de medição utilizado.

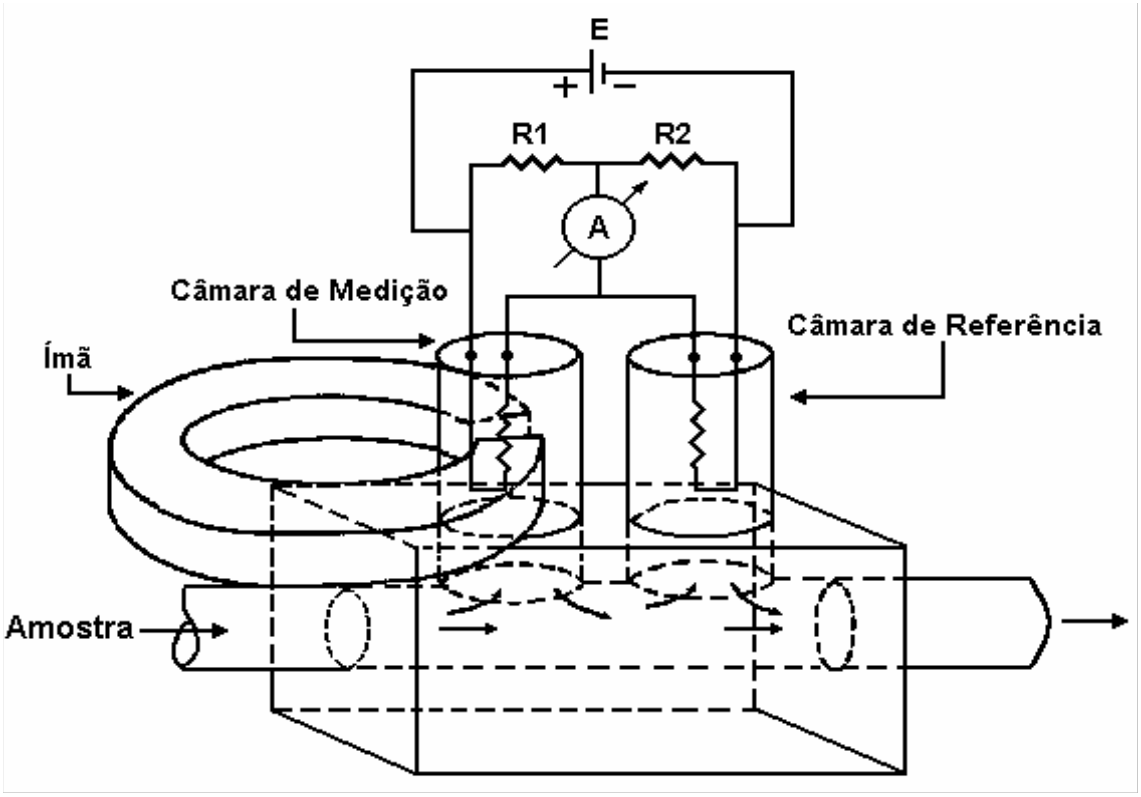


Figura 12 – Célula do analisador termomagnético

A célula é composta por duas câmaras idênticas, sendo uma de medição e outra de referência. A geometria interna da célula permite que o gás entre no interior das câmaras, por difusão. Um ímã permanente, estrategicamente posicionado, concentra as linhas do campo magnético sobre o filamento da câmara de medição. Dois filamentos idênticos são conectados a um circuito elétrico em ponte de Wheatstone, sendo esta a responsável pela detecção das variações de resistência dos filamentos.

Quando a célula está em funcionamento uma corrente proveniente da fonte de tensão circula pelos dois filamentos, dissipando calor. Esse calor é transmitido à parede das câmaras por condução, convecção e radiação. As perdas por convecção são ocasionadas por correntes gasosas ascendentes e descendentes, no interior das câmaras, provocadas pela variação da densidade do gás quando este é aquecido pelo filamento.

Caso a amostra não contenha oxigênio, a temperatura dos dois filamentos é igual, uma vez que não é observado qualquer efeito perturbador sobre as perdas de calor. A ponte permanecerá equilibrada eletricamente.

Quando a amostra contém oxigênio, este é atraído para o interior da câmara de medição devido ao campo magnético. Estabelece-se, assim, o vento magnético, que provocará um incremento sobre a corrente convectiva de origem térmica. Esse aumento de convecção na câmara de medição reduz a temperatura do filamento correspondente, diminuindo sua resistência e, conseqüentemente, desequilibrando a ponte de

Wheatstone. A temperatura do filamento da câmara de referência não é afetada pela presença de oxigênio na amostra.
As variações de temperatura da célula e propriedades físicas da amostra afetam apenas 0,5% do fim de escala. Esta particularidade é devida ao fato de tais influências alterarem simultaneamente a temperatura dos dois filamentos.
Normalmente, pela câmara de referência circula o mesmo gás da câmara de medição. Há, porém, certos tipos de células que permitem a circulação de gás de referência. Esse recurso permite eliminar a influência da pressão atmosférica principalmente com analisadores calibrados com supressão de zero. A figura 13 ilustra o circuito de gás e o circuito elétrico do analisador com gás de referência.

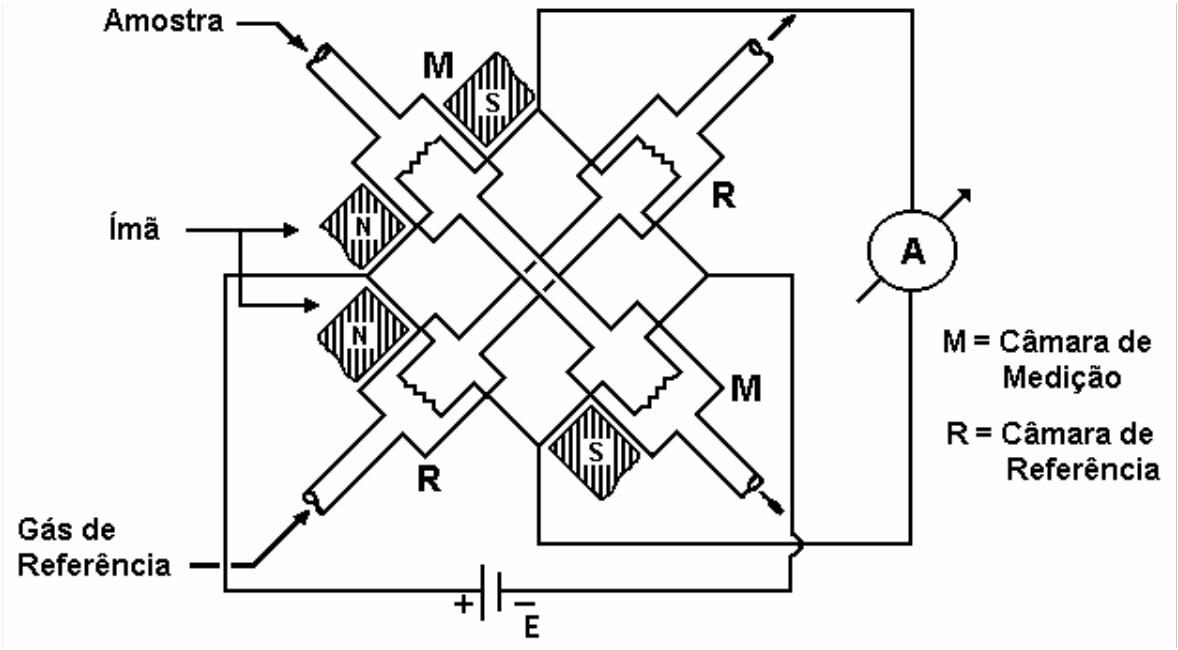


Figura 13 – Analisador termomagnético com gás de referência

O elemento aquecido pode ser um filamento de platina ou um termistor. O fio de platina pode ser revestido por uma fina camada de vidro, que o protege da corrosão e da ação catalítica sobre os componentes da amostra.

As células de análise, usadas nos analisadores termomagnéticos, variam consideravelmente na sua forma física, na disposição em relação ao fluxo de amostra e no número de elementos aquecidos. As figuras 14a e 14b mostram dois tipos de células.

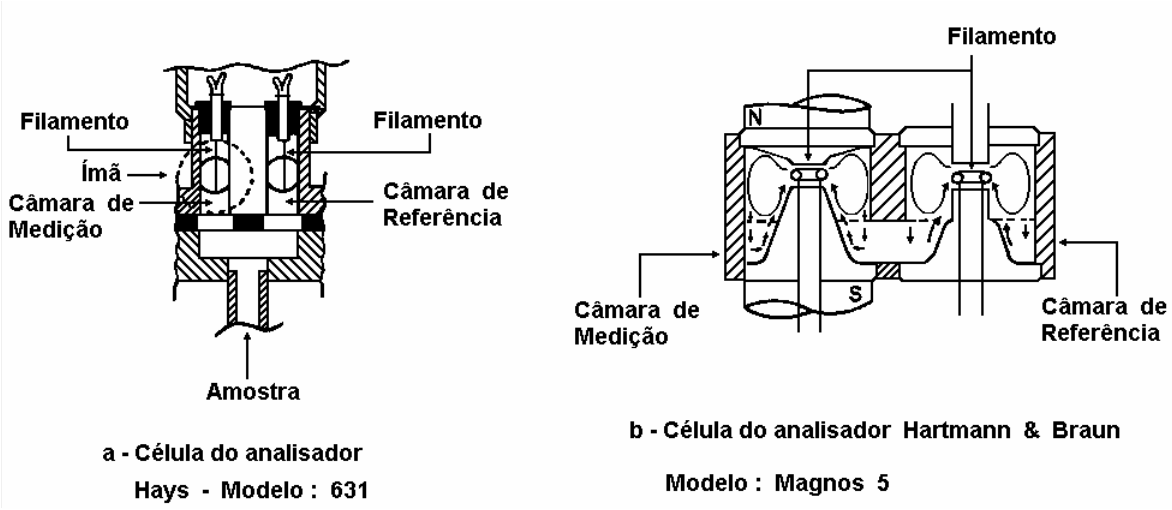


Figura 14 – Células de análise do analisador termomagnético

Analisador termomagnético Lehrer

O analisador termomagnético Lehrer utiliza uma célula de análise que gera e mede o vento magnético. A célula mostrada na figura 15 é composta por um tubo anelar, perfeitamente simétrico, com derivações para entrada e saída de gás. Na parte central, um tubo faz a comunicação entre os dois lados do anel. A fim de se evitar em efeitos gravitacionais sobre o fluxo de gás no tubo, este deve ser montado horizontalmente. Nesse mesmo tubo são montados dois enrolamentos, conectados em um circuito de ponte de Wheatstone. Sobre o enrolamento mais próximo ao anel é direcionado um campo magnético proveniente de um ímã permanente.

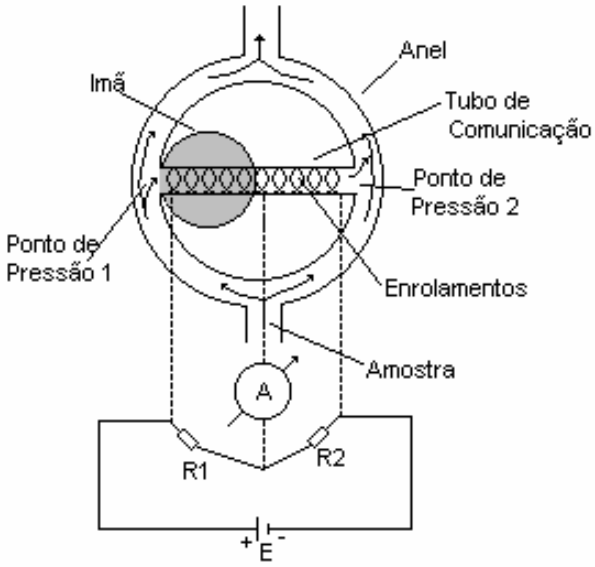


Figura 15 – Analisador termoparamagnético Lehrer

Quando circula pela célula uma amostra sem oxigênio estabelece-se um fluxo igual dos dois lados. Como as pressões dos pontos 1 e 2 são iguais, não haverá fluxo no tubo de comunicação. A temperatura dos dois enrolamentos será igual e, portanto, a ponte permanecerá em equilíbrio.

Quando for introduzida uma amostra contendo oxigênio, este será atraído pelo campo magnético e entrará no tubo horizontal. Devido à temperatura elevada na região do campo magnético inicia-se o vento magnético, cuja direção de fluxo é da esquerda para a direita. Essse fluxo permitirá a renovação de gás no tubo de comunicação. O enrolamento esquerdo, que libera o calor para aquecer o gás, ficará mas frio que o rolamento da direita, desequilibrando eletricamente a ponte Wheatstone.

5.4 Aplicação

O analisador de oxigênio por paramagnetismo é aplicado, principalmente, em equipamentos onde o oxigênio é proveniente da combustão de gases e óleos combustíveis com o ar atmosférico. Algumas indústrias utilizam esse analisador para análise de oxigênio em processos sem combustão.

O analisador de oxigênio por paramagnetismo supervisiona ou atua diretamente sobre a malha de controle, garantindo ao equipamento uma operação segura e econômica.

5.4.1 Exemplo de Aplicação

O craqueamento (quebra de moléculas) é obtido, nas refinarias, aquecendo-se o petróleo em fornos, conforme mostrado na figura 16.

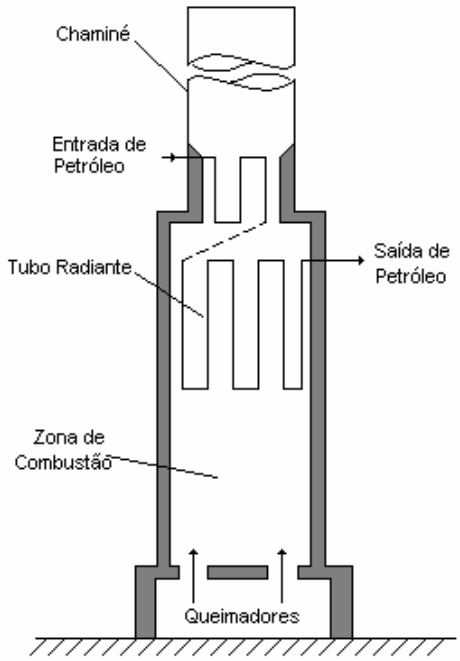


Figura 16

Nesses forno o aquecimento é produzido através da queima de misturas combustíveis e ar. A relação ar/combustível deve possibilitar o máximo rendimento da combustão, obtendo-se a temperatura de trabalho com a menor quantidade de combustível possível. Se houver insuficiência de ar para a combustão total, o combustível não queimado será perdido. Pelo contrário, se houver excesso de ar ocorrerá um resfriamento do forno, pois o ar que não participar da combustão irá retirar parte da energia liberada nessa combustão. Para garantir uma operação econômica e segura do forno de craqueamento são utilizados, aproximadamente, 4% de ar em excesso.

A figura 17 mostra o fluxograma da malha de controle de combustão do forno de craqueamento. Nessa malha, o analisador por paramagnetismo mede a concentração de oxigênio nos gases da chaminé do forno. O sinal de saída do analisador é aplicado na estação de razão determinando, assim, a relação entre ar e combustível.

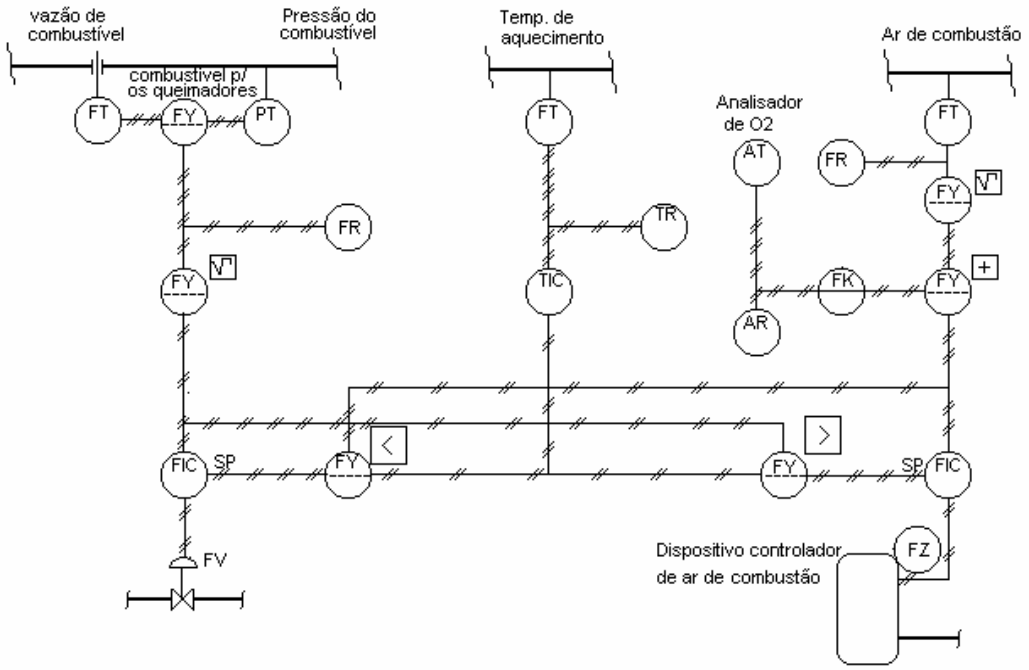


Figura 17

O sistema de amostragem do analisador de oxigênio é projetado de maneira a suprir o analisador com uma amostra dentro dos padrões estabelecidos pelo fabricante é responsável pelas seguintes funções:

- Captar continuamente a amostra do forno através de um ejetor a vapor.

- Transportar a amostra do ponto de captação até o analisador através de uma tubulação de material e diâmetro apropriados.

- Condicionar a amostra através de um lavador, que retira todas as partículas sólidas em suspensão, e de um resfriador, que retira toda a umidade que a amostra possa conter, adequando-a aos padrões de que o analisador necessita.

5.5 Descrição do Analisador por Paramagnétismo - Modelo:541 A/B SERVOMEX SYBRON TAYLOR.

5.5.1 Generalidades

O analisador por paramagnetismo da SYBRON/TAYLOR - modelo 541 A/B, mostrado na figura 18, é destinado a analisar continuamente o oxigênio contido em misturas gasosas. Possui um indicador multirange na parte frontal e sete faixas de medição (0% a 1%; 0% a 2,5%; 0% a 5%; 0% a 10%; 0% a 25%; 0% a 50% e 0% a 100%), podendo ser especificado para outros ranges. Estas faixas podem ser comandadas através de uma

chave seletora localizada na parte frontal do analisador ou à distância, através da incorporação de um cartão eletrônico.

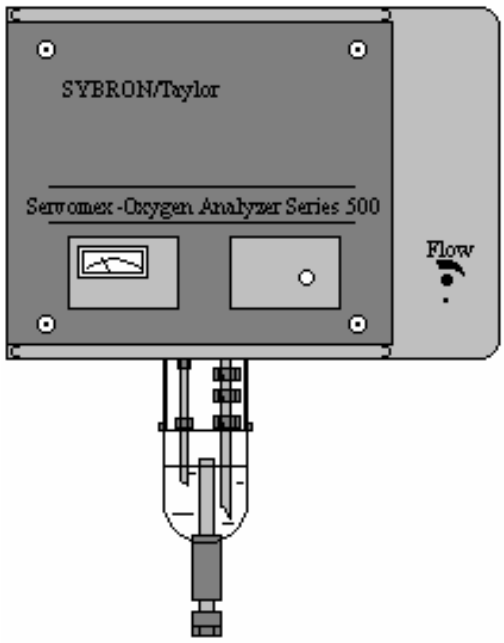


Figura 18 – Analisador SERVOMEX SYBRON/TAYLOR - modelo: 541 A/B

5.5.2 Dados Técnicos do Analisador

- Denominação: Modelo 541 A/B.

- Conexões de gases: entrada do gás - 1/8".BSPT interna.
  saída do gás - 1/4" BSPT interna.

Fusível térmico (localizado dentro do analisador): 149 ºC ± 2°C.

- Tensão de alimentação: 110v CA ± 10%.

- Temperatura ambiente: 0 a 50°C.

- Influência da temperatura: variação de 10°C causa uma variação de 0,5% no fim de escala.

- Influência da vazão: uma variação 100cm^3/min para 1500cm^3/min causa uma variação de 0,1% do fim de faixa.

5.5.3 Dados Técnicos de Medição

- Faixa de medição: 0% a 1%; 0% a 2,5%; 0% a 5%; 0% a 10%; 0% a 25%; 0% a 50% e 0% a 100% através de chave seletora.

- Vazão da amostra: pelo "by-pass" vazão normal - 100cm^3/min.
  pela célula vazão normal - 100cm^3/min.

- Pressão da amostra: mínima: 0,2PSI.
  máxima: 20PSI.

- Sinal de saída: 4 a 20mA.

- Carga máxima: 500Ω.

5.5.4 Instalação

O analisador de oxigênio 541 A, modelo B, marca TAYLOR, é fornecido para ser instalado em local livre de vibrações e com mínimas flutuações de temperatura ambiente. Sua caixa é à prova de gotejamento e resistente à corrosão .m atmosferas químicas normais.

Se o equipamento de condicionamento da amostra for necessário, este deve ser instalado em um nível mais baixo que o analisador, impedindo que o condensado chegue ao seu interior.

A alimentação deverá ser feita por um cabo de três condutores nos terminais "L", "N" e "terra", localizados dentro do analisador. A tensão de alimentação poderá ser seletada através de quatro fios, dentro do analisador, podendo ser selecionada em 100VCA, 115 VCA, 120 VCA 200 VCA, 220 VCA, 230 VCA ou 240 VCA.

O sinal de saída é de 4 a 20mA, proveniente do módulo de corrente 511, localizado dentro do analisador. Neste módulo estão os terminais de saída de corrente, que são identificados por (+) e (-).

A conexão de entrada de amostra é de 1/8” BSPT, enquanto que a saída de amostra é de 1/4"BSPT. O material das conexões pode ser o aço inoxidável, cobre, latão ou plástico. Deve-se evitar usar aço com alto teor de carbono nas tubulações e acessórios do sistema de amostragem, pois o mesmo pode contaminar a amostra com partículas que serão atraída pelas peças polares, bloqueando a rotação dos halteres.

Para manter a pressão constante na câmara do analisador é instalado em sua parte inferior um borbulhador, que deverá ser preenchido com água até um nível previamente determinado.

5.5.5 Operação

Antes de se energizar e introduzir a amostra no analisador, deve-se assegurar de que o mesmo está corretamente instalado. Verifica-se se os cabos de alimentação e o sinal de saída estão corretamente ligados em seus terminais, assim como se as conexões estão bem rosqueadas. O borbulhador tem um nível previamente definido, o qual deve ser observado e corrigido. Então ajusta-se o zero mecânico do indicador, localizado na parte frontal do analisador.

Após essas verificações, energiza-se o instrumento e aguarda-se, no mínimo, doze horas, para passar o gás a ser analisado. Um diodo emissor de luz ("Led") verde, no painel frontal, indica que o aquecedor está ligado. Durante o aquecimento, o diodo emissor de luz estará aceso continuamente. Ao atingir a temperatura de 60*C (±3°C), esse diodo deverá pulsar rapidamente, indicando que o aquecedor está operando.

A amostra deverá circular pela célula com uma vazão de 100cm^3/min. O ajuste da vazão é feito pela variação da altura "h" do tubo mais estreito, dentro do borbulhador, conforme figura 19.

Após esse ajuste, a vazão na entrada do analisador poderá ser reajustada entre 100cm^3/mim a 1300cm^3/mim.

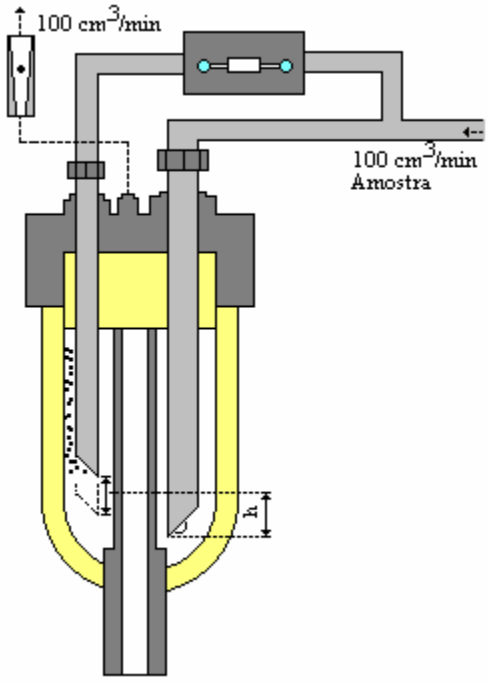


Figura 19

5.5.6 Calibração

Os ajustes de zero e fim de faixa ("Span") devem ser efetuados 12 horas após o

instrumento ter sido ligado; esse tempo é necessário para que o mesmo atinja a temperatura de 60°C.
Com o gás de zero circulando através do analisador, ajustam-se os potenciômetros de zero, de forma que a indicação e o sinal de saída, correspondam à concentração de oxigênio nesse gás. Em seguida, introduz-se o gás de fim de faixa e ajustam-se os potenciômetros de fim de faixa para que a indicação e o sinal de saída correspondam à concentração de oxigênio nesse gás.

6. Analisador por Cromatografia

A cromatografia a gás tem provado ser a técnica mais importante da química analítica instrumental.
O emprego de colunas capilares demonstrou ser, dentro da cromatografia a gás, a mais eficiente arma de separação e, atualmente, devido aos avanços na área da computação e ao desenvolvimento de novos dispositivos para a introdução da amostra e detecção das substâncias, a melhor ferramenta analítica para análise de gases e líquidos.

6.1 Introdução

O analisador por cromatografia em fase gasosa é um instrumento analítico que permite determinar a concentração de mais de um componente gasoso em uma amostra.
O método de medição consiste em separar e detectar cada componente, relacionando-os com o volume total da amostra.

A cromatografia (do grego chrôma = cor e grafia = escrita) foi utilizada com objetivos práticos em19O3, a partir de experiências efetuadas pelo botânico russo Mikhail Tswett. O experimento consistia em separar e visualizar, num tubo de ensaio, os pigmentos de extrato de plantas.
Essa técnica passou por constantes aperfeiçoamentos, até que em 1952 os pesquisadores James e Martin aplicaram pela primeira vez o processo cromatográfico que, atualmente, é utilizado em alguns analisadores.

6.2 Teoria de funcionamento

6.2.1 Conceitos fundamentais

Cromatografia é o processo físico de separação de uma mistura em seus diversos componentes.
O método consiste em transportar a amostra em fase móvel através de um suporte denominado fase estacionária ou fase fixa, o qual compõe o mecanismo de separação.
A cromatografia é classificada pela natureza da fase móvel.
Se a fase móvel é um gás, a cromatografia é chamada cromatografia em fase gasosa ou cromatografia a gás. Esta divide-se em:

- cromatografia a gás - sólido (CGS), na qual a fase fixa é um sólido.
- cromatografia a gás - líquido (CGL), na qual a fase fixa é um líquido agregado à superfície de um sólido.

Quando a fase móvel é um líquido, a cromatografia é chamada cromatografia em fase líquida ou cromatografia a líquido.

Constituição e método de análise do cromatógrafo em fase gasosa

A análise por cromatografia é feita a partir de três elementos, que desempenham funções distintas mas essenciais para um cromatógrafo. São eles:

- Introdutor

Tem a função de introduzir uma quantidade constante de amostra num fluxo contínuo de gás de transporte.

- Coluna de separação

Tem a função de separar os diversos constituintes da amostra, conforme a afinidade de

cada componente com a fase estacionária que nela está contida.

- Detetor

Tem a função de detectar os componentes separados pela coluna.
Esses três elementos são acoplados, conforme é mostrado na figura 1, e instalados no interior de um forno com temperatura controlada para garantir a estabilidade da análise. Para assegurar o funcionamento desses elementos são associados, ao cromatógrafo, os seguintes acessórios:

- fonte de gás de transporte e registrador que reproduz o resultado da análise sob forma de um cromatograma.

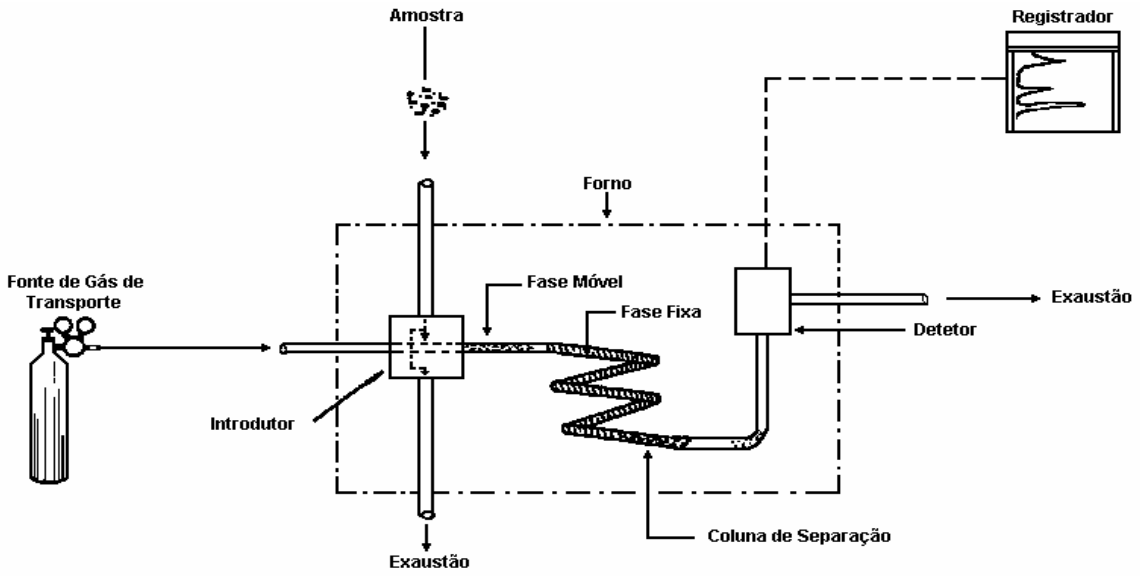


Figura 1 – Representação esquemática de um cromatógrafo em fase gasosa

Quando o cromatógrafo está em funcionamento, um determinado volume de amostra é aplicado ao fluxo de gás de transporte através do introdutor. O gás de transporte, que flui à velocidade constante pela coluna de separação e pelo detetor, empurra a amostra até a coluna de separação. Começa, então, a separação, provocada pelas diferentes velocidades com que os componentes da amostra se deslocam pela coluna. Após a coluna, os componentes, já separados, são transportados até o detetor, que fornece um sinal proporcional à concentração ou à massa (dependendo do tipo de detetor) de cada componente na amostra. O sinal de saída do detetor é registrado numa carta gráfica sob forma de picos, o que é denominado “cromatograma”.

Resultados

A figura 2 exemplifica o registro gráfico de uma análise feita por um cromatógrafo. Por meio da interpretação desse registro é possível obter os seguintes parâmetros: área do pico e tempo de retenção.

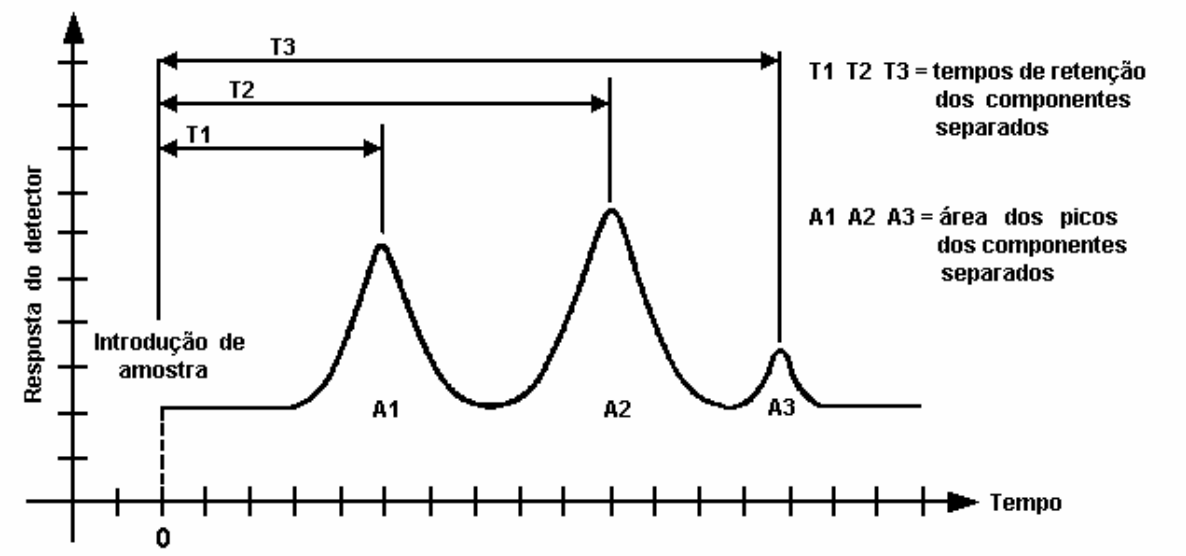


Figura 2 – Registro gráfico de uma análise cromatográfica

A área do pico permite calcular a concentração de cada componente da amostra separado na coluna.

O tempo de retenção é o tempo transcorrido desde a introdução da amostra até o valor máximo da altura do pico. Através desse parâmetro é possível identificar os componentes da amostra.

Fase móvel

A fase móvel é o fluido responsável pelo transporte da amostra e pela própria amostra.

O fluido de transporte na cromatografia em fase gasosa é um gás, o qual também é conhecido como gás de arraste, gás portador, gás eluente ou gás vetor.

Esse gás deve assegurar o funcionamento contínuo e preciso do cromatógrafo e não pôr em risco a segurança do pessoal de manutenção. Para tanto, deve apresentar as seguintes características:

- Inatividade química

O gás de arraste deve ser quimicamente inerte à amostra e a todos os elementos do circuito cromatográfico.

- Pureza

A pureza do gás de arraste é fundamental para que não haja modificações no processo de separação ou interferência sobre a sensibilidade do detetor. São considerados impurezas o oxigênio, a água e os hidrocarbonetos. O grau de pureza para o gás de arraste é determinado pelo fabricante do analisador, por exemplo: 99,999 % vol. para o cromatógrafo mod. 6710 - Beckman e 99,5 % vol. para o cromatógrafo mod. P300 - Siemens.

- Compatibilidade com o sistema de detecção

Um dos fatores que determinam a natureza do gás de arraste a ser utilizado é o princípio de funcionamento do detetor. É o caso, por exemplo, do detetor por condutividade térmica que requer, para maior sensibilidade, um gás de arraste cuja condutividade térmica seja bem diferente dos componentes a serem determinados.

- Disponibilidade por parte de fornecedores de gases engarrafados

- Não toxidez

O gás de arraste não deve ser tóxico pois vai, continuamente, para a atmosfera.
Os gases de arraste freqüentemente utilizados são:

- Nitrogênio
- Hélio
- Argônio
- Hidrogênio
- Ar

Fase estacionária

Em cromatografia a gás líquido (CGL), a fase estacionária é constituída de um líquido agregado a um suporte sólido. Em cromatografia a gás sólido (CGS), o suporte sólido constitui a própria fase.

Suporte sólido

Propriedades requeridas

- estrutura porosa (porosidade < 10 μm)

- formas e dimensões uniformes: diâmetros de 60 - 80 mesh (0,25- 0,18mm), 80 - 100 mesh (0,18 - 0,15mm), 100 - 120 mesh (0,15 - 0,13mm)
- resistência mecânica
- neutralidade química

Substâncias empregadas na CGS
- carvão ativo
- sílica gel
- alumina
- peneiras moleculares: 3A, 4A, 5A, 13X, etc.

Substâncias empregadas na CGL
- Chromosorb: A, G, P, M e T
- Durapak N
- Carbowax 2OH

Líquido

Propriedades requeridas
- seletiva frente aos componentes a separar
- não volátil nas condições operacionais
- estável termicamente
- solúvel para provocar a resolução dos picos

Substâncias empregadas como fase líquida
- parafina líquida (Nujol)
- óleos de silicone
- poliglicóis (Carbowaxes, Ucon)

Mecanismo de separação

O mecanismo de separação na coluna cromatográfica é determinado pelo tipo de fase estacionária.

A fase móvel gasosa interfere muito pouco no fenômeno de separação. O mesmo não ocorre quando a fase móvel é líquida, já que esta interfere bastante na separação.

Quando a fase estacionária é um suporte sólido (CGS), o mecanismo de separação envolve fenômenos de adsorção. Isto quer dizer que as moléculas da amostra contidas na fase móvel são atraídas para a superfície do suporte. O fenômeno é devido às forças de polarização entre os átomos da superfície do material adsorvente e as moléculas

adsorvidas. A figura 3 representa esse mecanismo de separação. Os componentes da amostra são separados devido a seus diferentes coeficientes de adsorção em relação ao suporte sólido.

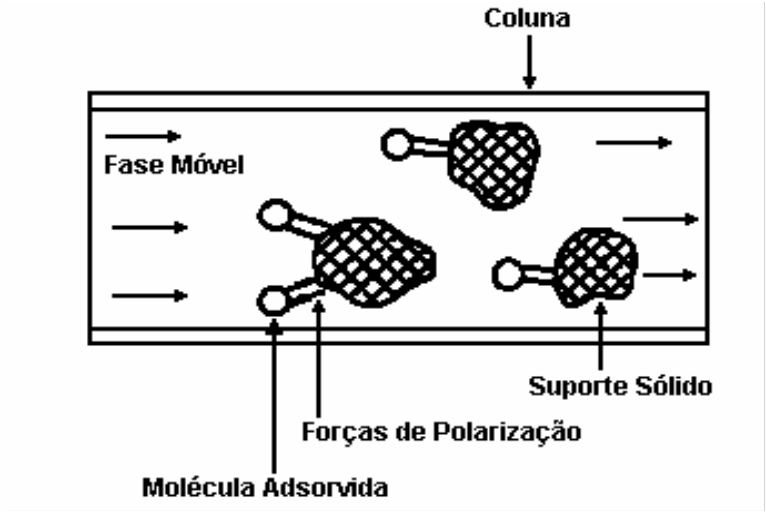


Figura 3 – Separação por adsorção

Quando a fase estacionária é um líquido agregado ao suporte sólido (CGL), o mecanismo de separação está ligado a fenômenos de partição (divisão). Neste caso, as moléculas da amostra dissolvem-se na película líquida ficando, então, dividida entre duas fases. A figura 4 representa esse mecanismo de separação. Os componentes da amostra são separados devido aos seus diferentes coeficientes de partição em relação à película líquida.

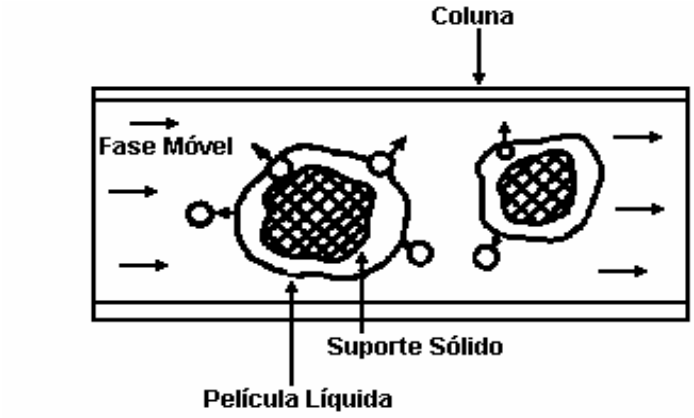


Figura 4 – Separação por partição

6.3 Elementos de um analisador por cromatografia

Nesse item serão descritos os elementos que compõem um cromatógrafo e os acessórios que a ele estão ligados.

6.3.1 Fonte de gás de transporte

A fonte de gás de transporte deve ser projetada para fornecer continuamente gás para o cromatógrafo. Para tanto, é recomendável o seguinte:

- Ligar dois cilindros de gases permutáveis, sendo um cilindro para operação do cromatógrafo e outro para reserva.
- Especificar, junto aos fornecedores de gases engarrafados, cilindros contendo 1Om^3 de gás sob pressão de 196 Kgf/cm^2.

Na saída das garrafas deve ser instalada uma válvula reguladora de pressão de dois estágios para ajustar a pressão do gás de transporte, conforme especificação do fabricante do cromatógrafo.

A figura 5 ilustra uma instalação para suprimento de gás de transporte.

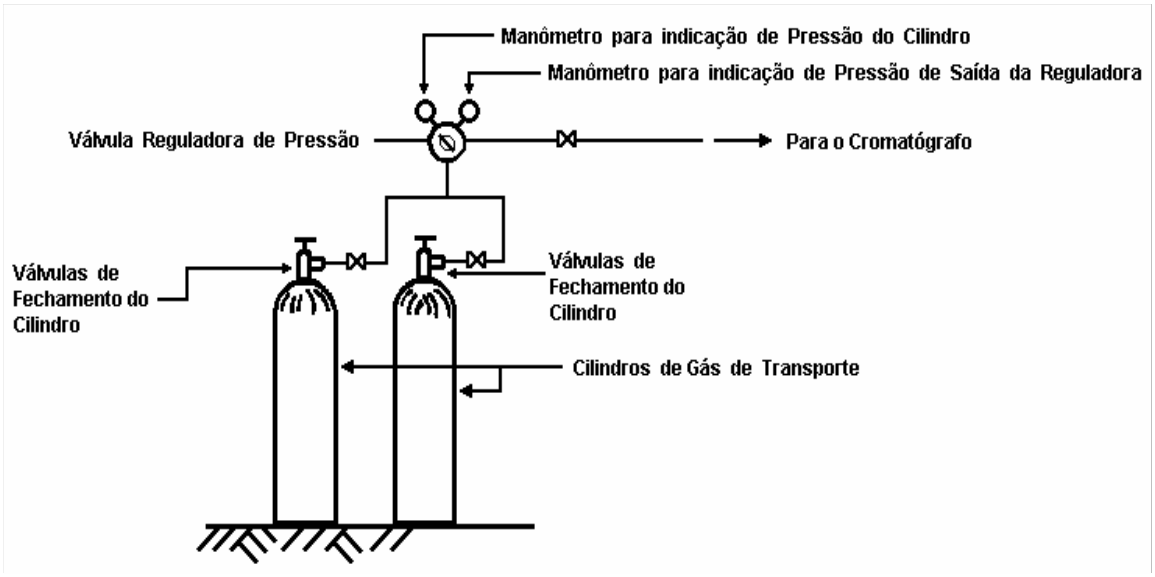


Figura 5 – Instalação de uma fonte de gás de transporte

A linha de gás de transporte deve ter o menor comprimento possível e ser montada com um número reduzido de emendas. As conexões rosqueadas devem ser evitadas porém, quando usadas, não devem ser lubrificadas ou revestidas com materiais que possam introduzir contaminantes no sistema. Toda linha de gás e demais equipamentos associados à fonte de gás de transporte devem ser limpos e secos antes do uso. Precauções especiais devem ser tomadas na limpeza das linhas quando o cromatógrafo

for equipado com detetores de alta sensibilidade.

6.3.2 Forno do analisador

Forno é o compartimento do analisador onde a temperatura é controlada. Os analisadores são construídos com um ou dois fornos.

O cromatógrafo com um forno é utilizado quando todos os elementos do circuito cromatográfico (introdutor, coluna, detetor) são mantidos na mesma temperatura. O cromatógrafo com dois fornos é utilizado quando os elementos do circuito cromatográfico são mantidos em temperaturas diferentes.

O controlador de temperatura é inserido no próprio analisador. É composto por um sensor de temperatura, um circuito eletrônico para controle e resistências elétricas, nas quais é dissipado o calor. Dependendo da precisão necessária ao controle de temperatura, o controlador pode ter ação proporcional, ação proporcional mais integral ou ação proporcional mais integral mais derivativa. A faixa de controle de temperatura varia de fabricante para fabricante. Como exemplos, no cromatógrafo modelo P-3OO da Siemens a temperatura pode ser ajustada entre 6O°C e 25O°C, enquanto que no analisador série 1OOO/S da Carlo Erba a faixa está compreendida entre 4O°C e 23O°C.

A distribuição homogênea de calor é conseguida através de convecção natural ou forçada (introdução de ar comprimido ou ventoinha). A vantagem da distribuição de calor por convecção natural sobre a distribuição de calor por convecção forçada é que a primeira é isenta de possíveis falhas que podem ocorrer no suprimento de ar ou motor da ventoinha.

Quando o forno possui controle de temperatura programada, este deve ter baixa inércia térmica, para que se consiga um rápido aquecimento e resfriamento dos elementos no seu interior.

6.3.3 Introdutores de Amostra

A introdução da amostra é feita por dispositivos que injetam, quase instantaneamente, uma quantidade conhecida e constante de amostra no fluxo de gás de transporte.

Para se obter a melhor forma do pico e a máxima resolução (separação dos picos) o volume de amostra injetado deve ser o menor possível.

Dentre as técnicas de introdução da amostra podem-se destacar dois sistemas:

- seringa
- válvula

A introdução da amostra através de seringa é exclusiva para análise descontínua. Com ela pode-se introduzir amostras gasosas, líquidas e sólidas. Estas duas últimas são dissolvidas em um solvente apropriado.
A figura 6 ilustra um tipo de seringa semelhante a uma seringa hipodérmica médica.

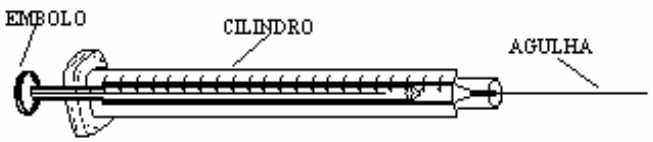


Figura 6 – Seringa

A capacidade ou volume injetado Vx é função da natureza da amostra.
Para amostra líquida: O,OO4µl=< Vx =< 2Oµl
Para amostra gasosa: O,1µl =< Vx =< 5Oµl

Para que a amostra seja injetada no fluxo de gás de transporte, a seringa é introduzida no septo (membrana divisória de material elástico) do injetor (figura 7).
A necessidade de repetição da análise com seringa é um fator que depende fundamentalmente da habilidade da pessoa que opera o analisador.

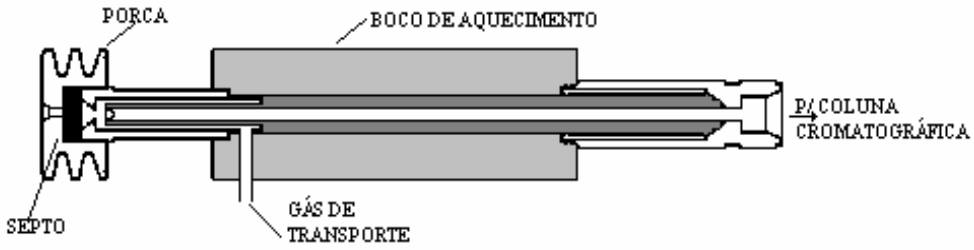


Figura 7 – Injetor para seringa

A introdução da amostra através de válvula é usada para análise descontínua e, com mais freqüência, para análise contínua (cromatógrafo de processo). Por meio da válvula é possível injetar amostras gasosas e líquidas.
A válvula de amostragem é operada manualmente ou automaticamente sendo, neste caso, acionada pneumaticamente através de comando programado.
Os tipos mais comuns de válvula são:

- válvula rotativa (mostrada na figura 8)

- válvula gaveta (mostrada na figura 9)
- válvula membrana (mostrada na figura 1O)

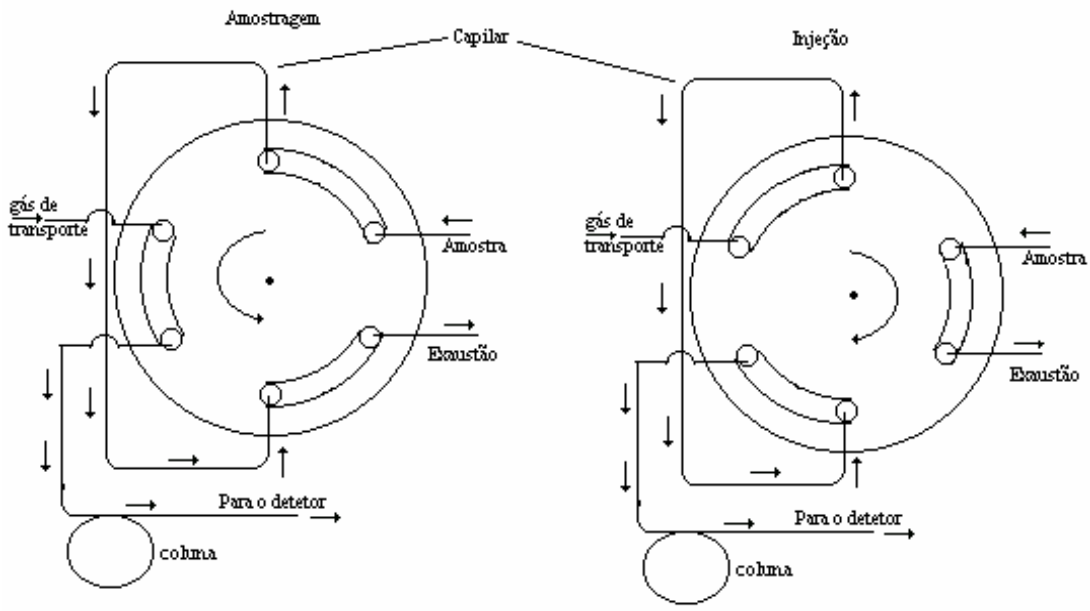


Figura 8 – Válvula Rotativa

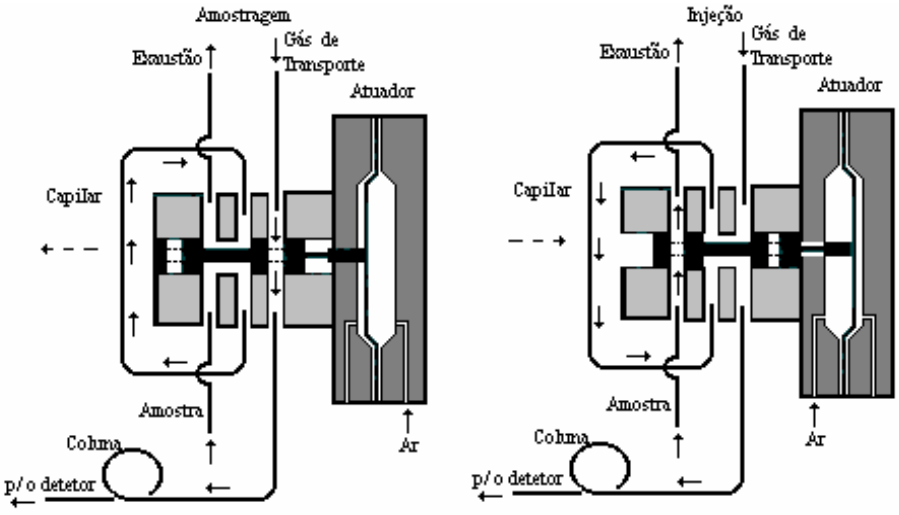


Figura 9 – Válvula gaveta

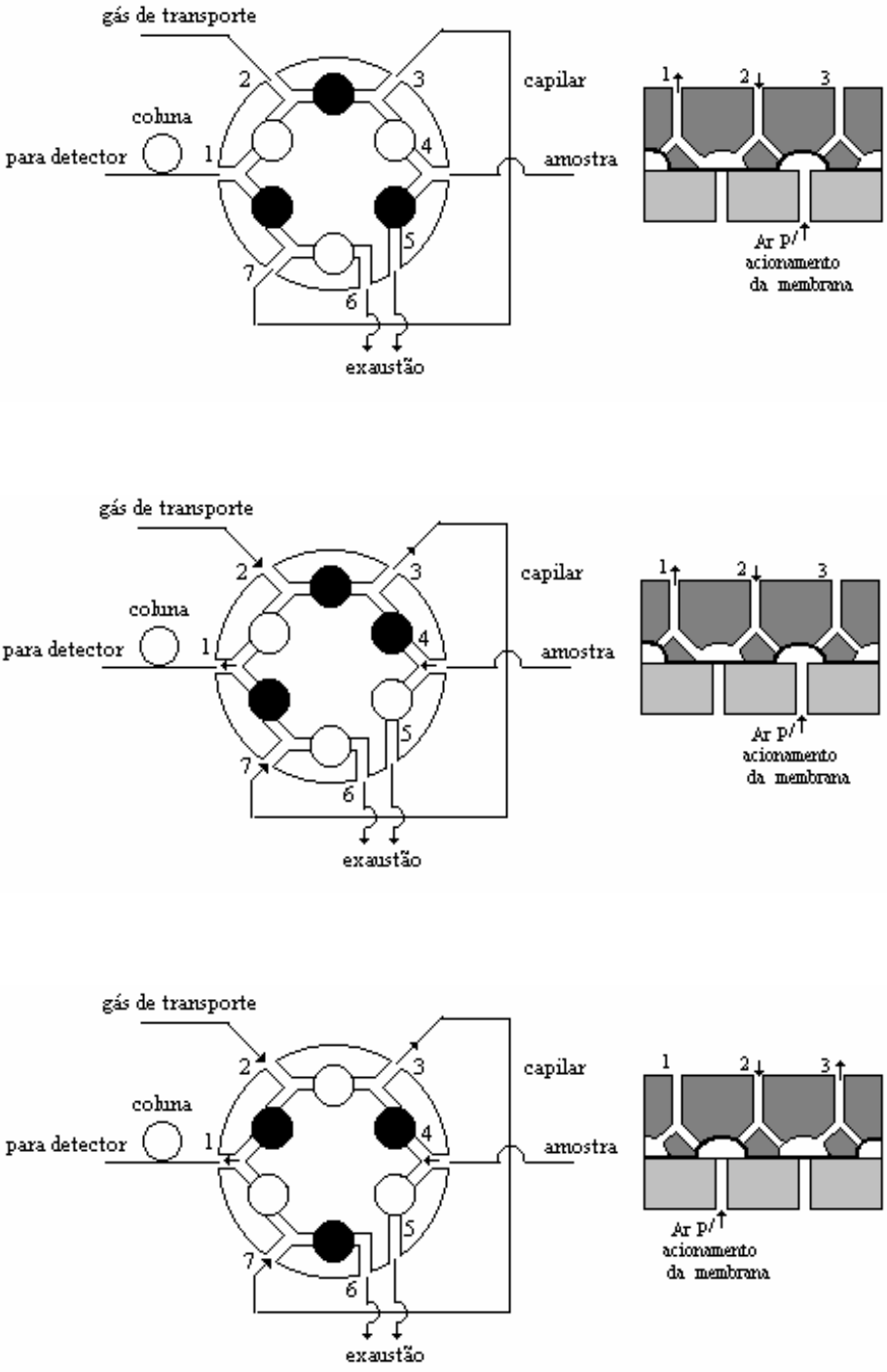


Figura 10 – Válvula membrana

As válvulas rotativa e gaveta assumem duas posições. Quando são utilizadas para injeção de amostra cada posição assume uma função específica, a saber:

- Amostragem

O gás de transporte circula no circuito cromatográfico, enquanto a amostra percorre um

circuito (por exemplo: um capilar), cujo volume é predeterminado pelo fabricante.

- Injeção

A amostra contida no capilar é introduzida no fluxo de gás de transporte sendo "empurrada" para a coluna de separação, enquanto o fluxo de amostragem é liberado na atmosfera.
A válvula membrana assume uma terceira posição, a qual é utilizada nos circuitos cromatográficos em que é necessária a equalização de pressão da amostra com a pressão atmosférica.
As válvulas são utilizadas também para modificar o circuito cromatográfico quando é necessário atender casos particulares de análise, (por exemplo, a análise de componentes em estado de traços em relação a outros componentes da amostra).

6.3.4 Coluna de separação

A coluna de separação, também conhecida como coluna cromatográfica, é constituída por um tubo em cujo interior é inserida a fase estacionária. São comercializados dois tipos de colunas para cromatografia a gás, a saber:

- coluna empacotada
- coluna capilar

Coluna empacotada

No caso de colunas empacotadas, a fase estacionária da cromatografia a gás sólido ou da cromatografia a gás líquido é inserida em seu interior através de técnicas especiais. Essas técnicas abrangem a confecção do tubo da coluna, a pesagem do material que constitui a fase estacionária e a deposição no interior da coluna, que requer cuidados especiais para uma perfeita distribuição da fase- estacionária. A coluna empacotada pode ser construída com as seguintes características físicas:

- Forma: reta, em "LI" ou enrolada
- Diâmetro externo: 1/8", 3/16" e 1/4"
- Comprimento: 7,6cm, 15,2cm, 100cm, 400cm, podendo chegar até a algumas dezenas de metros.
- Material: cobre, alumínio, aço inox, vidro, teflon

Coluna capilar

A coluna capilar é utilizada exclusivamente para a cromatografia a gás líquido. A película que constitui a fase estacionária é depositada na parede interna do tubo capilar. A coluna capilar pode-se apresentar com as seguintes características físicas:

- Forma: enrolada
- Diâmetro interno: 0,1mm a 0,5 mm
- Comprimento: 10m, 25m, 50m, 100m
- Material: vidro, níquel e sílica fundida

A temperatura da coluna é um dos fatores que afetam o tempo de retenção. As figuras 11A, 11B e 11C exemplificam o resultado de três análises efetuadas com amostras iguais a temperatura de coluna diferentes.

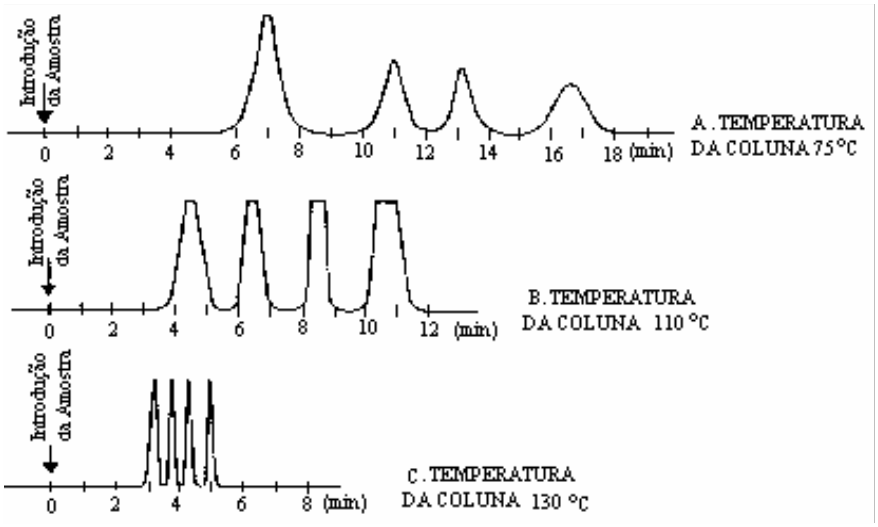


Figura 11 – Análise de amostras iguais a temperaturas de coluna diferentes.

Observa-se, pelas figuras anteriores, que, à medida que a temperatura da coluna aumenta, diminui o tempo de retenção e a resolução, comprometendo a interpretação do resultado. Conclui-se, então, que a temperatura da coluna deve ser fixada num valor que permita a separação dos componentes, fornecendo um resultado com boa resolução e no menor tempo possível.

O controle de temperatura da coluna pode ser isotérmico ou programado.

O controle de temperatura isotérmica refere-se à análise em que a coluna é mantida a temperatura constante. Esse tipo de controle é utilizado para análise de gases e líquidos cujos intervalos entre os pontos de ebulição dos componentes sejam menores que 100°C. O controle de temperatura isotérmica é utilizado nos cromatógrafos de laboratório

e processo.

O controle de temperatura programada refere-se à análise em que a coluna é submetida a temperaturas diferentes. Esse processo permite acelerar a separação e melhorar a identificação e a quantificação dos componentes da amostra. A operação com programação de temperatura é utilizada para análise de líquidos, cujos intervalos dos pontos de ebulição estejam compreendidos entre 80 e 400°C. A programação de temperatura pode ser balística, linear e multi-linear, conforme representação nas figuras 12A, 12B e 12C.

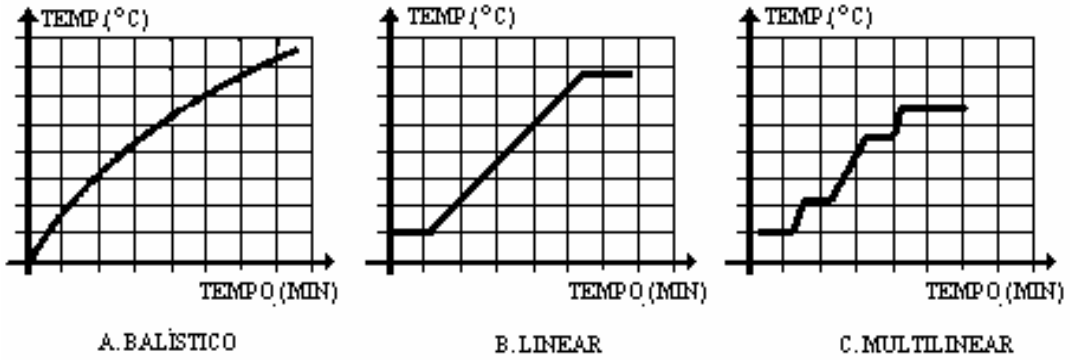


Figura 12 – Modos de controle de temperatura programado

6.3.5 Detetor

O detetor é um dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à variação da composição do gás de transporte na saída da coluna.

As principais características que devem ser observadas em um detetor são:

Ruído

Há sempre um ruído no sistema de detecção, gerado no circuito eletrônico ou ocasionado por problemas técnicos no detetor. Qualquer que seja a origem, deve ser minimizado experimentalmente. Define-se como mínima quantidade detectável (MQD) a massa de um componente separado capaz de produzir um sinal duas vezes maior que o sinal do ruído. A figura 13 ilustra essa definição.

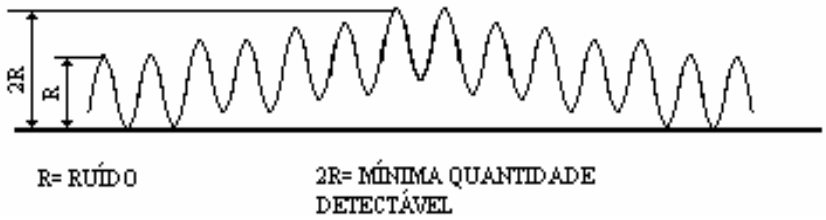


Figura 13 – Ruído e mínima quantidade detectável

Linearidade

É definida pela relação entre a maior quantidade detectável e a mínima quantidade de massa do componente separado dentro da faixa de resposta linear do detetor

A figura 14 mostra a resposta de um detetor em função da massa do componente separado.

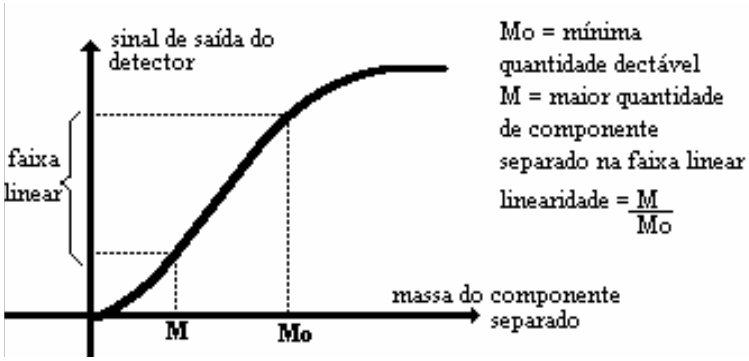


Figura 14 – Resposta de um detetor

Resposta

A resposta do detetor pode ser universal ou seletiva. Quando o detetor tem resposta universal significa que ele responde a qualquer tipo de substância, menos ao gás de transporte; é o caso do detetor por condutividade térmica. Quando o detetor tem resposta seletiva significa que ele só responde a determinados tipos de substâncias, por exemplo, a compostos orgânicos.

Existem vários tipos de detetor, que podem ser utilizados nos cromatógrafos. Essa diversidade deve-se à grande abrangência de análise por cromatografia, que requer para cada aplicação um tipo mais apropriado de detetor. Entre eles destacam-se:

- Detetor por condutividade térmica
- Detetor por ionização de chama
- Detetor por captura de elétron
- Detetor fotométrico de chama
- Detetor por fotoionização
- Detetor termoiônico
- Detetor por balanço à densidade gasosa

Entre os detetores relacionados serão estudados somente os dois primeiros tipos, pois representam 9O% das aplicações.

Detetor por condutividade térmica

O detetor por condutividade térmica mede a diferença de condutividade térmica entre o gás da saída da coluna e o gás de referência. A figura 15 exemplifica um tipo de célula. Ela é constituída por duas câmaras, sendo uma de referência e outra de medição. A câmara de referência é do tipo difusão e nela está contido o gás de referência que é o mesmo gás utilizado para o transporte da amostra. A câmara de medição é do tipo fluxo direto e está ligada à saída da coluna de separação. Esse tipo de construção garante ao detetor uma boa estabilidade de sinal de saída e pequeno tempo de resposta requerendo, porém, uma vazão precisamente constante do gás de transporte.

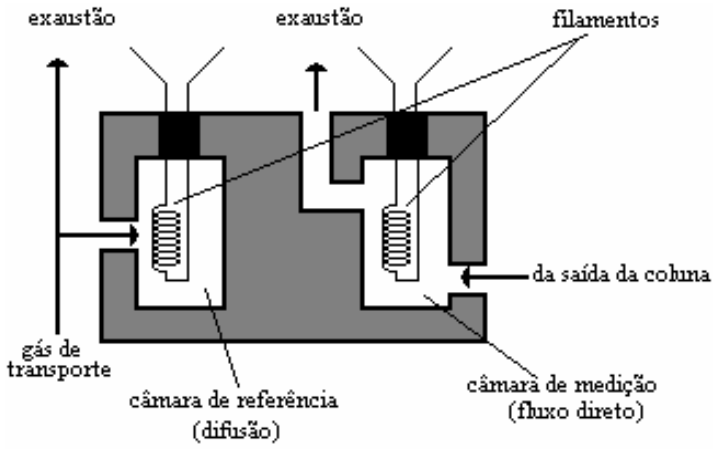


Figura 15 – Exemplo de célula pôr condutividade térmica

Os dois elementos aquecidos (filamentos ou termistores) instalados no interior de cada câmara estão ligados eletricamente a um circuito em ponte de Wheatstone (figura 16). O desequilíbrio elétrico do circuito é função da diferença de condutividade térmica do gás que circula pelas câmaras.

Segundo a fórmula aproximada:

$$Km = \frac{K_T C_T + K_X C_X}{100\%}$$

Km = condutividade térmica da mistura gasosa, composta pelo gás de transporte e componente separado

K_T = condutividade térmica do gás de transporte
C_T = concentração do gás de transporte
K_X = condutividade térmica do componente separado
C_X = concentração do componente separado

A condutividade térmica da mistura gasosa na saída da coluna é proporcional à concentração e a condutividade térmica dos gases da mistura, composta do gás de transporte com o componente separado. Se pela câmara de medição circula apenas o gás de transporte, a ponte permanece equilibrada eletricamente, pois não há diferença de condutividade térmica do gás contido nas duas câmaras. Quando o gás de transporte circula pela câmara de medição acompanhado de um componente separado estabelece-se uma diferença de condutividade térmica entre os gases contidos nas duas câmaras. Ocorre, então, um desequilíbrio elétrico na ponte, cuja amplitude é proporcional à condutividade térmica e à concentração do componente analisado.

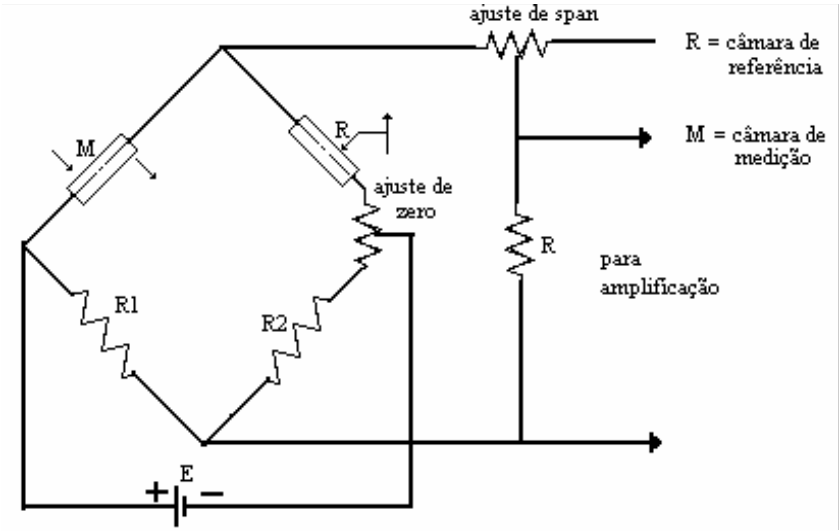


Figura 16 – Circuito de medição com detetor por condutividade térmica

A sensibilidade máxima do detetor por condutividade térmica é obtida, utilizando-se um gás de transporte cuja condutividade térmica seja bem diferente da dos componentes separados. Por esse motivo, o hidrogênio e o hélio são freqüentemente empregados. As principais características desse tipo de detetor são:

- Mínima quantidade detectável: dois a cinco microgramas
- Linearidade: 10^4 (m/m_o)
- Resposta: universal

Detetor por Ionização de Chama

O detetor por ionização de chama está baseado no princípio de que a condutividade elétrica do gás é diretamente proporcional à concentração de partículas eletricamente carregadas existentes nessa concentração.

O circuito de medição, ilustrado na figura 17, é constituído de um detetor por ionização de chama, uma fonte de tensão e um circuito de amplificação. O detetor possui, em seu interior, um queimador, o qual queima o gás de saída da coluna em uma chama de hidrogênio e ar. A ponta do queimador constitui um eletrodo (cátodo), enquanto um outro eletrodo (ânodo) é colocado na periferia da chama. Entre os dois eletrodos estabelece-se um campo elétrico cujo potencial é fornecido pela fonte. Os íons formados na combustão são atraídos pelos eletrodos, estabelecendo uma corrente diretamente proporcional à quantidade de átomos de carbono no gás de saída da coluna.

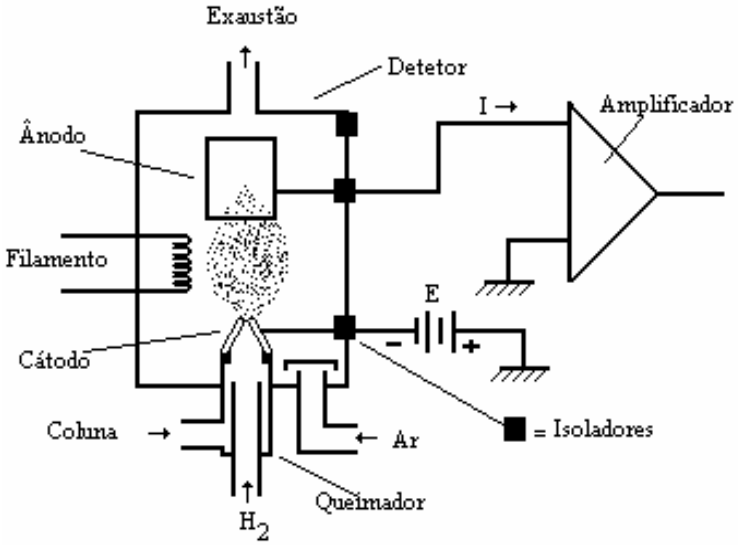


Figura 17 – Circuito de medição com detetor por ionização de chama

O detetor necessita de um suprimento permanente de ar e hidrogênio para assegurar a constância da chama. A combustão é iniciada através de um filamento aquecido por corrente elétrica.

Quando da coluna provém somente o gás de transporte, ocorre apenas a combustão entre o ar e o hidrogênio. Nesse caso, a condutividade elétrica do gás que se queima entre os eletrodos é baixa, uma vez que a quantidade de íons formados é muito pequena. Estabelece-se pelo circuito uma corrente constante, denominada corrente de fundo, que é cancelada eletronicamente pelo amplificador.

Quando o gás de transporte sai da coluna com um componente separado

(hidrocarboneto), esse último queima-se, provocando um aumento de ions na mesma proporção que a concentração do componente separado. Então, a condutividade elétrica do gás que se queima entre os eletrodos cresce, aumentando a corrente no circuito.

As principais características do detetor por ionização de chama são:

- MÍNIMA QUANTIDADE DETECTÁVEL: 100 PICOGRAMAS.
- Linearidade: 106 a 107 (m/mo)
- Resposta: seletiva (sensível apenas a hidrocarbonetos)
- Gás de transporte: nitrogênio ou hélio

6.3.6 Programador

Programador é um instrumento que desempenha as seguintes funções:

- **comanda o cromatógrafo;**
- **provê o tratamento eletrônico do sinal de saída do cromatógrafo;**
- **comanda o registrador.**

No cromatógrafo de processo onde a análise é continua, o programador comanda todo o sistema automaticamente, segundo uma programação. Contudo, o cromatógrafo pode ser operado manualmente através do programador, situação esta que é exigida no momento da partida do analisador em uma calibração ou manutenção.

Os comandos associados ao cromatógrafo são:

- **temporização do programa;**
- **comando de válvulas;**
- **seleção de amostra a analisar.**

O tratamento eletrônico do sinal de saída do cromatógrafo possui as seguintes funções:

- **correção da deriva da linha de base (zero automático)**
- **atenuação**
- **integração**
- **memorização**
- **transmissão**

Essas funções são utilizadas para adaptação do sinal de saída de instrumentos de

registro, de controle ou de aquisição de dados.

O comando associado ao registrador serve para acionar a carta gráfica.

Como qualquer instrumento, o programador teve uma evolução tecnológica que acompanhou o progresso na área eletrônica. Assim sendo, os programadores são diferenciados da seguinte forma:

- **eletromecânicos: programação através de posicionamento de cames**
- **eletrópticos: programação através de disco**
- **eletrônicos: programação através de circuitos temporizadores acionados por chaves**
- **eletrônicos com microprocessadores: programação através de teclado**

6.3.7 Registrador

Em cromatografia empregam-se registradores eletrônicos do tipo potenciométrico. O registrador utilizado no cromatógrafo de processo é instalado no painel de controle e, às vezes, ligado em paralelo com um outro registrador instalado ao lado do analisador. O sistema de acionamento da carta gráfica é comandado pelo programador. O resultado da análise é registrado sob forma de cromatograma, tendência ou barras. No registro em forma de cromatograma e tendência a carta gráfica avança continuamente; no registro em barras a carta gráfica avança somente entre o registro de um componente e outro e após cada ciclo de análise. As figuras 18A, 18B e 18C exemplificam os três tipos de registro.

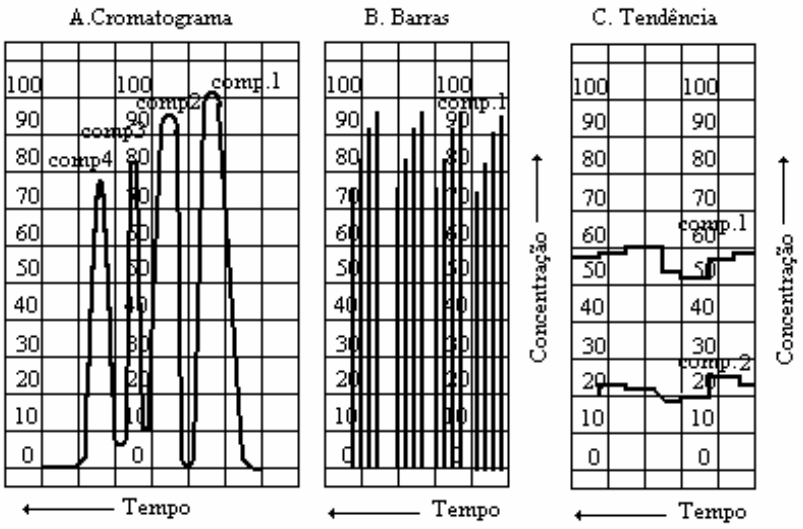


Figura 18 – Tipos de registro

O registrador utilizado com o cromatógrafo de laboratório é de construção menos robusta, sendo ligado ao lado do analisador. O sistema de acionamento da carta gráfica não é controlado pelo cromatógrafo e sim no próprio registrador permitindo, inclusive, selecionar diferentes velocidades de avanço de carta gráfica. O resultado da análise é registrado sob forma de cromatograma. Opcionalmente, o registrador pode ser incorporado a um integrador.

Através do registro do integrador é possível calcular a área do pico utilizada na análise quantitativa. A figura 19 exemplifica o registro do pico e do integrador

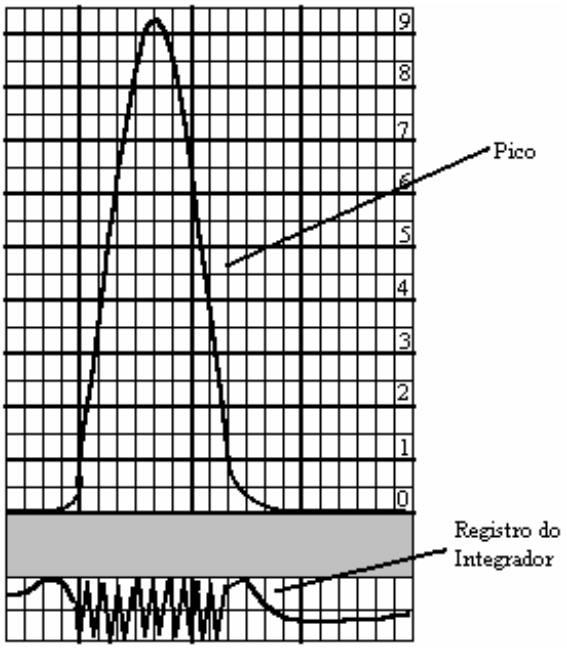


Figura 19 – Registro de pico com área integrada

6.4 Aplicação

O analisador por cromatografia em fase gasosa é utilizado em processos industriais nas seguintes situações:

- CONTROLE DE QUALIDADE DE UM PRODUTO FINAL;
- MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR;
- supervisionamento do rendimento de equipamentos.

O cromatógrafo de processo é encontrado nas indústrias de refinação, siderurgia, petroquímica e química.

Exemplo de aplicação

A Unidade de Recuperação de Enxofre – URE – produz enxofre a partir da recuperação do gás ácido efluente da unidade de tratamento de GLP (gás liqüefeito do petróleo) e gás combustível. Esse aproveitamento evita a poluição ambiental, que seria causada pela emissão do gás ácido para a tocha, onde queimaria formando SO_2 , que é um composto tóxico.

O processo de obtenção do enxofre é subdividido em duas partes: conversão térmica e conversão catalítica. A figura 20 mostra o fluxograma da unidade. A conversão térmica do H_2S em enxofre é feita em uma caldeira à temperatura de 1200°C, obtendo-se uma conversão de 70% em enxofre. O H_2S remanescente (30%) é convertido em enxofre através da conversão catalítica, atingindo a recuperação de 23% de enxofre. O gás ácido não convertido sofre oxidação a SO_2 no incinerador. Nas várias etapas de conversão é formado, entre outros compostos, o SO_2.

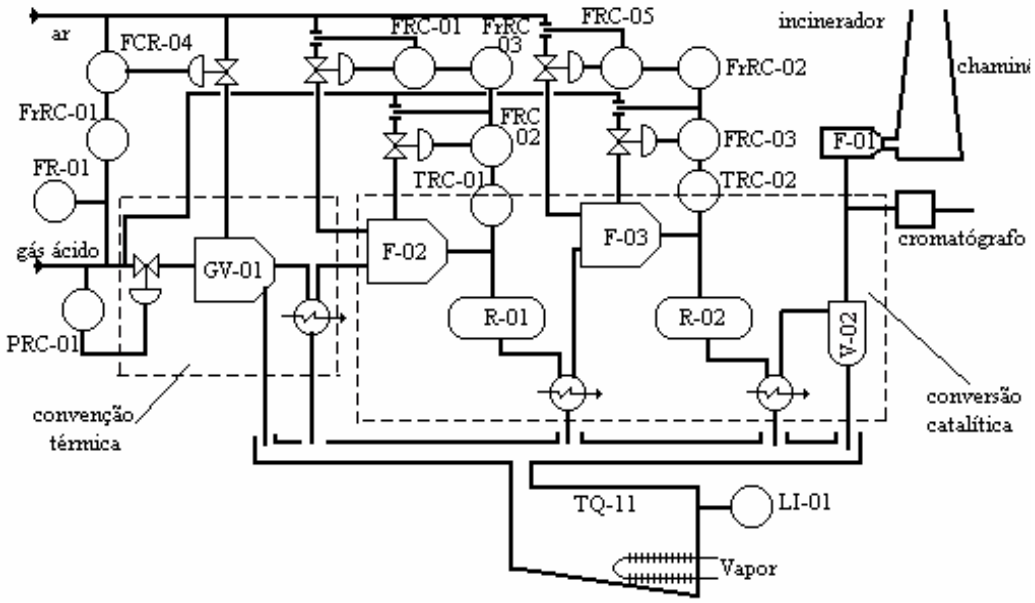


Figura 20 – Fluxograma da unidade de recuperação de enxofre

Para otimização da conversão do enxofre é preciso um rígido controle das reações que se processam, o que só é possível com analisadores em linha.
O cromatógrafo da unidade de recuperação de enxofre determina o teor de H_2S e $\underline{SO_2}$ no gás efluente da unidade, a fim de que a relação estequiométrica (*) para conversão do enxofre seja otimizada. Esta relação estequiométrica $H_2S : SO_2$ deve ser mantida em 2:1.

O sistema de amostragem do cromatógrafo é mostrado, sob forma de bloco, na figura 21. Como a amostra contém enxofre na forma de partículas, foram introduzidas no sistema de amostragem equipamentos especiais para assegurar o funcionamento contínuo do analisador. Esses equipamentos são:

- SEPARADOR DE ENXOFRE

  Retém as partículas de enxofre no gás de amostra.

- **Câmara termostática**

  Mantém o painel de condicionamento da amostra a uma temperatura acima de 135°C.

  Desta forma, o enxofre que não for retido no separador não será solidificado ao entrar em contato com os elementos de condicionamento.

- **Pré-aquecedor de ar**

  Aquece o ar usado para sopragem do filtro e para os ejetores, evitando a solidificação do enxofre, que aconteceria se o ar fosse frio.

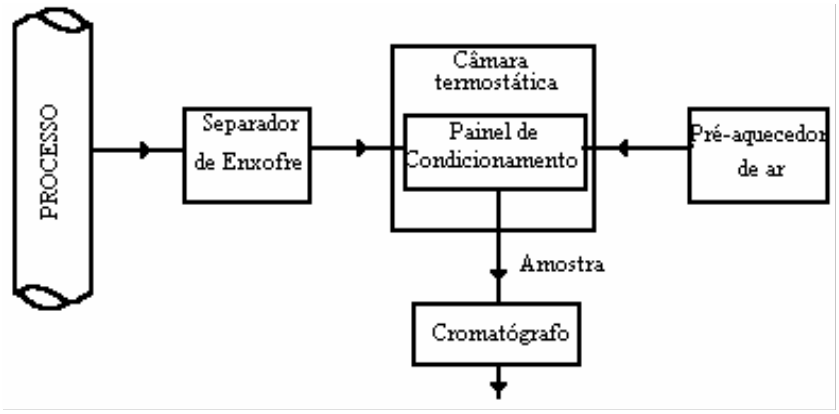


Figura 21 – Diagrama em bloco do sistema de amostragem

(*) Estequiometria é um processo matemático que permite quantizar os reagentes ou os produtos de uma reação química.

6.5 Descrição do analisador de gás por cromatografia (modelo 671O Beckman)

6.5.1 Generalidades

O analisador de gás por cromatografia modelo 6710 da Beckman é um instrumento que determina a concentração de até três gases, sendo composto por três unidades: cromatógrafo, programador e registrador. Se for especificado, pode ser incorporado ao cromatógrafo um seletor de amostra. A figura 22 ilustra o cromatógrafo e o programador.

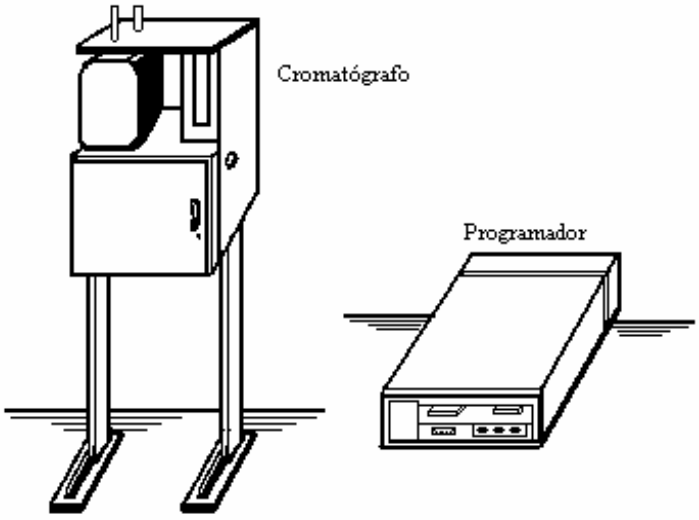


Figura 22 – Cromatógrafo e programador Beckman modelo 6710

6.5.2 Dados técnicos do cromatógrafo

Denominação: modelo 6710

- Conexão para ar de serviço (Service Air): união bulkhead 1/4" O.D.
- Conexão para gás de transporte(Carrier): união bulkhead 1/4" O.D.
- Conexões de gases: exaustão de amostra (Sample Vent): para tubo 1/8"
  entrada de amostra (Sample In): para tubo 1/8" .
  exaustão auxiliar (Aux. Vent1): para tubo 1/8"
  exaustão de ref. do detetor (Ref.Vent): para tubo 1/8
  exaustão da coluna (Column Vent): para tubo 1/8"
- Tensão de alimentação: 107 - 127 Vca 50/60Hz, 1500 W máx
- Suprimento de ar: 55 a 60 psi
- Suprimento de gás de transporte: 50 a 100cm^3/min
- TEMPERATURA DO FORNO: AJUSTÁVEL ENTRE 55 A 225°C
- Temperatura ambiente: - 29° a 50°C
- TIPO DE DETETOR: CONDUTIVIDADE TÉRMICA

6.5.3 Dados técnicos de análise

- Faixa de medição:

Componente I: Dióxido de carbono 0 a 30%
Componente II: Nitrogênio 0 a 40%
Componente III: Monóxido de carbono 0 a 30%

- Vazão da amostra: 100cm^3/min para amostras gasosas
- Pressão do gás de transporte: 18 psi
- Temperatura do forno: 82°C
- Sinal de saída: 4 a 20 mA

6.5.4 Dados técnicos do programador

- Tensão de alimentação: 107 - 127 Vca, 50/60Hz, 250 W
- Temperatura ambiente: 0 a 43°C

6.5.5 Instalação

O cromatógrafo é de construção robusta e à prova de explosão, permitindo sua instalação o mais próximo possível da captação da amostra. Para protegê-lo das intempéries é necessário instalá-lo em uma sala apropriada, que deve conter uma fonte de ar comprimido, uma fonte de gás de transporte (cilindro de hidrogênio com pureza de 99,999% ou melhor) e uma fonte de alimentação elétrica (110 Volts CA,

60Hz).

O programador deve ser instalado em um local protegido, livre de atmosferas corrosivas ou explosivas. Um cabo interconectado com o cromatógrafo permite que o programador receba os sinais vindos do detetor e envie os sinais de comando ao cromatógrafo. O sinal de saída do programador é de 1 a 10 mV e irá para um registrador. Sendo possível, o programador e o registrador devem ser instalados junto ao cromatógrafo para facilitar sua operação, manutenção e calibração.

6.5.6 Operação

Antes de energizar o analisador, deve-se verificar:

- Se todas as tubulações e ligações estão corretamente fixadas.
- Se a pressão do ar de serviço assim como a pressão do gás de transporte estão nos valores recomendados pelo fabricante, que é de 20 psi.
- Se a tensão de alimentação dos filamentos da ponte detetora é de 10 Vcc

Após energizar o analisador deve-se aguardar dez minutos, tempo necessário para que o forno do cromatógrafo atinja a temperatura de trabalho, que é de 82°C.
A seguir é discriminada a função de todos os comandos associados ao analisador por cromatografia, em fase gasosa:

Comandos localizados no painel frontal do programador, conforme figura 23:

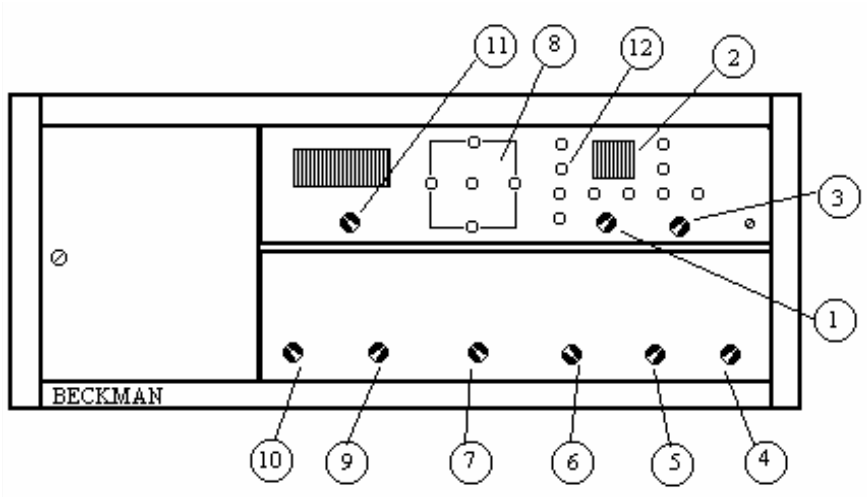


Figura 23 – Painel frontal do programador

1. Relógio (timer)

Chave on-off para o relógio digital. Na posição on o relógio está em funcionamento. Na posição off o relógio está parado.

Nota

Quando a chave de modo estiver em reset o relógio estará inoperante.

2. Indicador de tempo

Indicador digital de tempo de 000a 999 segundos.

3. Chave de modo (mode)

Chave mestra do programador. Na posição reset, todas as funções param. Na posição run, todas as funções são liberadas.

4. Tomada (jack)

Para aplicação onde não existe registrador instalado. Fornece sinal de 0 a 10 milivolts.

5. Chave de zero automático (auto-zero)

Ajuste da linha de base do cromatógrafo. Na posição auto, o ajuste é feito de acordo com o programa. Na posição on, esse ajuste é feito continuamente.

6. Avanço de carta (chart advance)

Chave de controle do movimento da carta do registrador. Na posição **auto**, a velocidade da carta depende do programa executado. Na posição **on**, a carta avança continuamente.

7. Chave de faixa de medição (range)

Chave de controle de sensibilidade do amplificador do programador. Pode ser posicionada em 1, 10 ou 100, manualmente. Na posição **auto**, a faixa de medição é selecionada conforme programação.

8. Indicador de faixa de medição (range)

Indicação luminosa no painel do programador. A cada posição da chave de faixa de medição uma indicação luminosa correspondente aparecerá no painel.

9. Chave de atenuação (attenuation)

Chave de controle de atenuação do sinal de saída do cromatógrafo que permite obter boa apresentação dos dados no cromatograma. Atenuação seletável em 1, 2, 4, 8 ou 16, conforme posicionamento manual. Na posição auto, a atenuação é feita pelo programador.

10. Chave de calibração padrão (calib. std)
Chave on-off para permitir a admissão do gás padrão no analisador. Na posição **on** permite o acionamento de sistemas de amostragem e admite o gás de calibração no analisador. Na posição **off** o analisador trabalha admitindo a amostra.

11. Chave de seleção do monitor (monitor select)
Chave associada a um voltímetro de zero central e leitura direta para verificação individual dos circuitos do programador. Na posição **amplifier out** o voltímetro indica o sinal de saída do amplificador. Na posição **auto-zero** o sinal indicado no voltímetro é o de saída do amplificador de **auto-zero**. Na posição + 5 volts o sinal indicado é a tensão de alimentação dos circuitos lógicos. Na posição + 15 volts ou -15 volts o sinal indicado é a tensão de alimentação dos circuitos analógicos.

12. Indicador de válvulas (valve)
Indica a atuação das válvulas A, B, C ou D do cromatógrafo.

Comandos associados no cartão de controle principal (master control) (figura24) localizados dentro do programador:

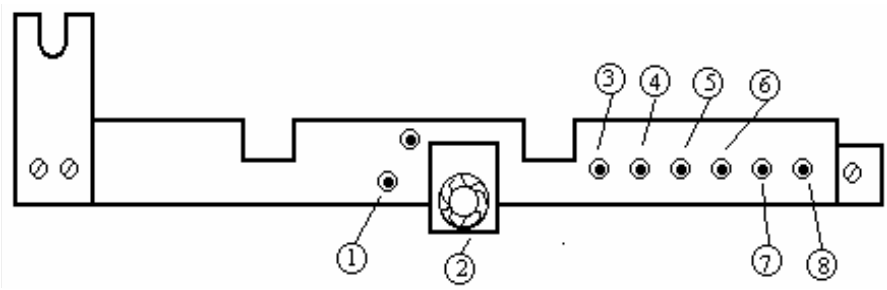


Figura 24 - Vista superior do cartão de controle

1. Chave de zero/calibração (zero/calib)
Chave on-off de controle do potenciômetro de zero calibrate adjust. Na posição **on** o potenciômetro de calibração é ativado. Na posição **off** o mesmo é desativado.

2. Ajuste de calibração (calibrate adjust)
Potenciômetro de ajuste de tensão aplicado .à entrada do amplificador. Através do sinal gerado é possível detectar defeitos nos estágios analógicos e fazer a calibração do componente.

3. Chave de ignição (igniter)

Usada para ignição do detetor quando este for de ionização de chama.

4. Chave de reversão de polaridade (polarity reverse)

Chave on-off que permite a inversão da polaridade do sinal de saída do amplificador.

5. Chave de entrada/saída para computador (CPTR service)

Chave que permite o acoplamento ao computador através de cartão eletrônico. Se esta função não for requerida a chave estará inoperante.

6. Seletor de faixa de sinal de saída para registrador (rec. output)

Permite seletar a saída para registrador em 1O mV ou 1volt nos terminais bargraph (+) e (-).

7. Desativador de componente (comp. dis.)

Chave que desativa a atenuação automática de todos os componentes.

8. Alimentação dos circuitos lógicos (logic power)

Chave on-off que na posição on envia aos circuitos lógicos uma tensão de +5Vcc.

Comandos associados ao cartão digital de tempo (digital time board) (figura 25), localizados dentro do programador:

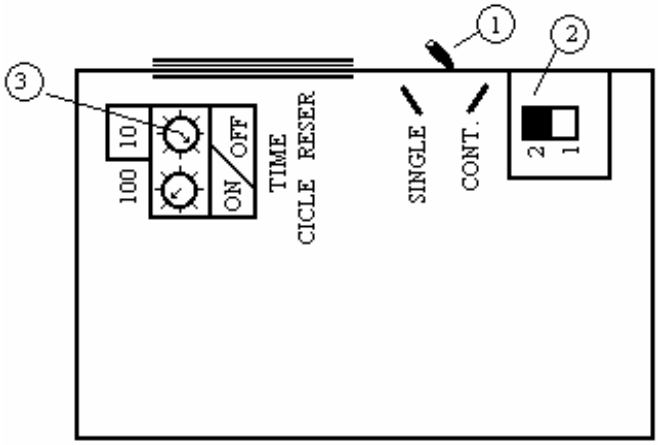


Fig. 25 - Vista lateral do cartão digital de tempo

1. Chave de programa único ou contínuo (single/cont.)

Na posição **single** o analisador executa apenas uma análise; na posição **cont** executa análise continuamente.

2. Chave de segundos (seconds)

Na posição 1 os dígitos do relógio do programador avançam um dígito a cada um segundo. Na posição 2 avançam um dígito a cada dois segundos.

3. Chave de tempo de duração de cada programa (cicle reset time)

As duas chaves estabelecem o tempo de duração de cada programa, que pode variar de 0 a 999 segundos.

*Comandos associados ao cartão seletor de duas válvulas (**dual valve**) (figura 26), localizados dentro do programador:*

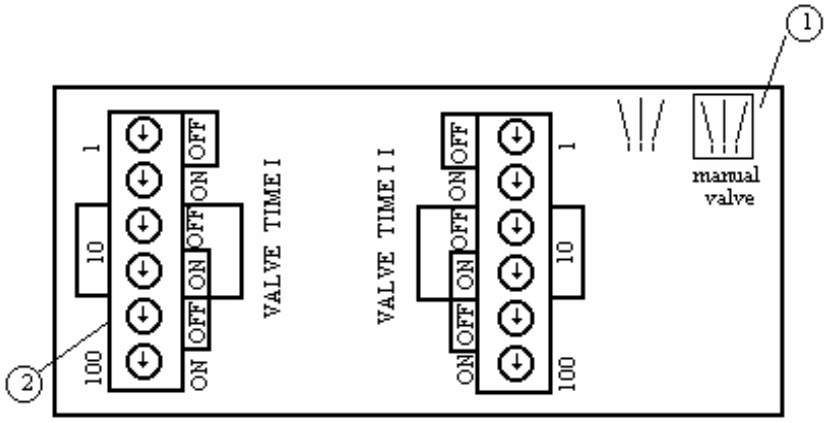


Figura 26 - Vista lateral do cartão seletor de duas válvulas

1. Chave Manual de válvulas (manual valve switch)

Chave de três posições (**man**, **off** e **auto**) para atuação das válvulas do cromatógrafo. Na posição **man** as válvulas do cromatógrafo são acionadas manualmente. Na posição **off** as válvulas do cromatógrafo permanecem desativadas. Na posição **auto** as válvulas são acionadas automaticamente.

2. Chave de controle de tempo das válvulas (valve time on/off)

Seletor com seis chaves rotativas, sendo três para o tempo de acionamento (**on**) e três para o tempo de desativamento (**off**). Os tempos podem ser de 0 a 999 segundos.

*Comandos associados ao cartão seletor de três componentes (**triple component**) (figura 27), localizados dentro do programador:*

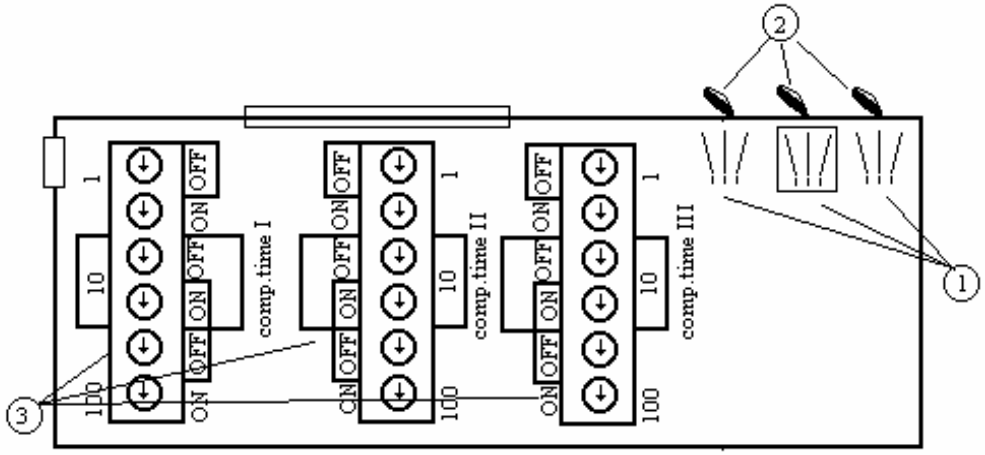


Figura 27 - Vista lateral do cartão seletor de três componentes

1. Chave manual de controle de componentes (**manual component**)

Chave de três posições (**man**, **auto** e **status**). A posição **man** permite os ajustes e verificações de várias funções que não podem ser observados em operação normal (por exemplo: calibração do componente). Na posição **auto** a atuação de cada componente depende do programa executado. A posição **status** funciona como teste momentâneo do programa de cada componente através das indicações no cartão principal (**master board**).

2. Ajuste de atenuação de componente (**component attenuator**)

Potenciômetro para atenuação automática. Atenua o sinal proveniente do cromatógrafo sempre que o canal é ativado.

3. Chave de tempo para ativação de cada componente (**component time on/off**)

As seis chaves de cada componente estabelecem o momento em que cada componente é ativado e desativado.

6.5.7 Calibração

O procedimento utilizado na calibração do analisador por cromatografia difere do processo normalmente utilizado para ajuste de zero e o fim de faixa dos demais tipos de analisadores. Isso porque o resultado da análise não é contínuo necessitando, portanto, de métodos e recursos para registrar e simular as informações, que são geradas periodicamente no momento da análise de cada componente.

A calibração do analisador é feita após a temperatura do forno do cromatógrafo atingir 82°C, sendo dividida em duas etapas.

A **primeira etapa** é efetuada no cromatógrafo, com este operando em espera (stand-by). O primeiro ajuste consiste em equilibrar a parte de medição através do ajuste de zero, uma vez que pela câmara de medição do detetor circula somente o gás de transporte. Em seguida, procede-se a calibração da corrente de saída, a fim de que esta varie entre 4 e 20 mA, conforme amplitude do sinal detectado.

A **segunda etapa** é efetuada no programador. Com o analisador operando em manual, faz-se um registro da análise do gás de calibração. Em seguida comparam-se as concentrações obtidas na análise com a concentração de cada componente no gás de calibração. Através de um gerador interno do programador simula-se o mesmo sinal registrado durante a análise de cada componente que tenha apresentado uma diferença. Durante a simulação é feito o reposicionamento do registro para o valor real usando-se o gás de calibração e fazendo-se os ajustes individuais.

6.5.8 Diagrama em bloco do analisador por cromatografia

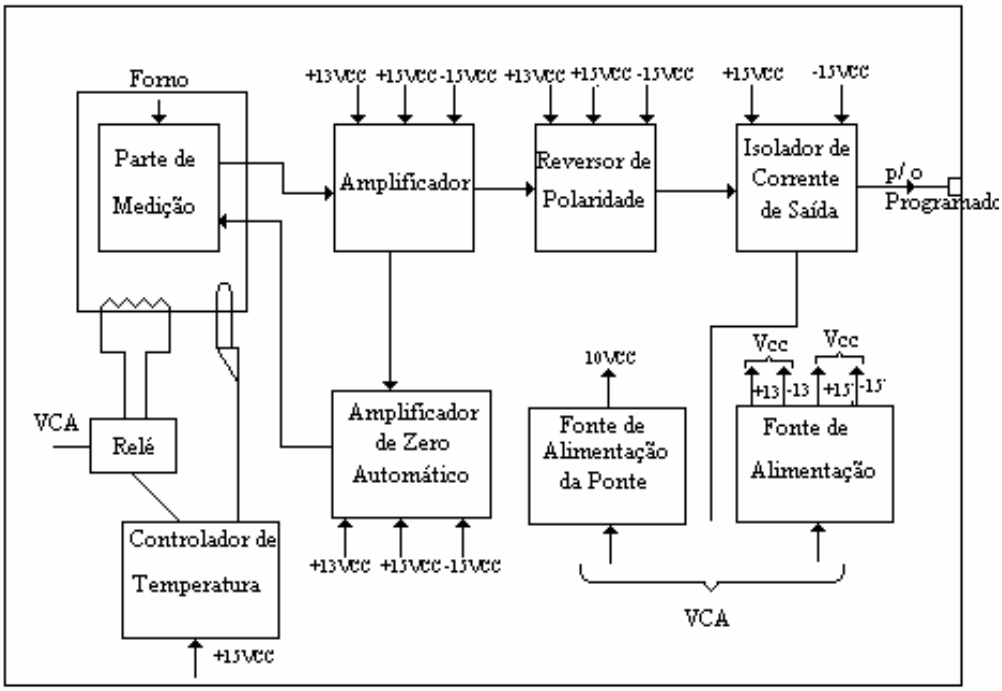


Figura 28 A - Diagrama em bloco do cromatógrafo

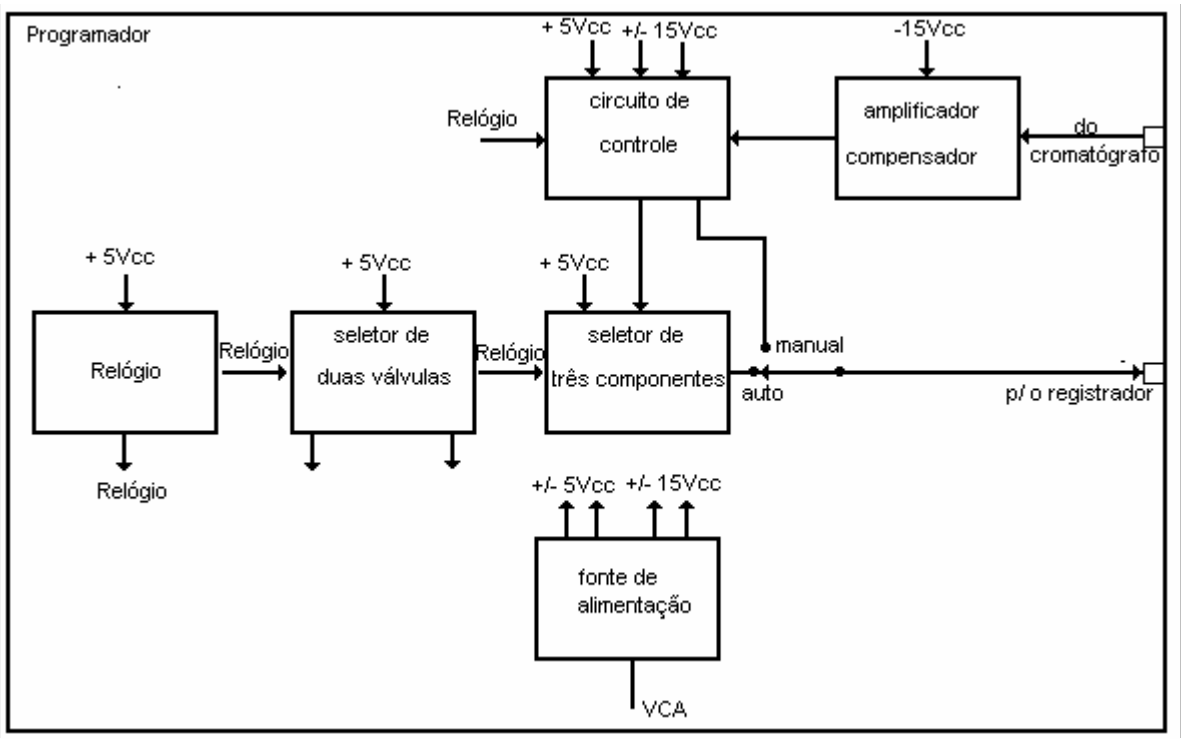


Figura 28 B - Diagrama em bloco do programador

Análise do diagrama em bloco do Cromatógrafo

Cromatógrafo

O cromatógrafo é constituído por duas partes: forno e circuito eletrônico.

O forno é o compartimento onde estão instalados os elementos que compõem o circuito cromatográfico, bem como o sensor e o aquecedor do controlador de temperatura.

O circuito cromatográfico configurado na forma de dupla coluna separadora é utilizado onde só os componentes separados rapidamente são de interesse e onde a separação desses componentes é impossível com a coluna de análise simples. Essa configuração exclui componentes separados lentamente. A figura 29 ilustra o circuito cromatográfico.

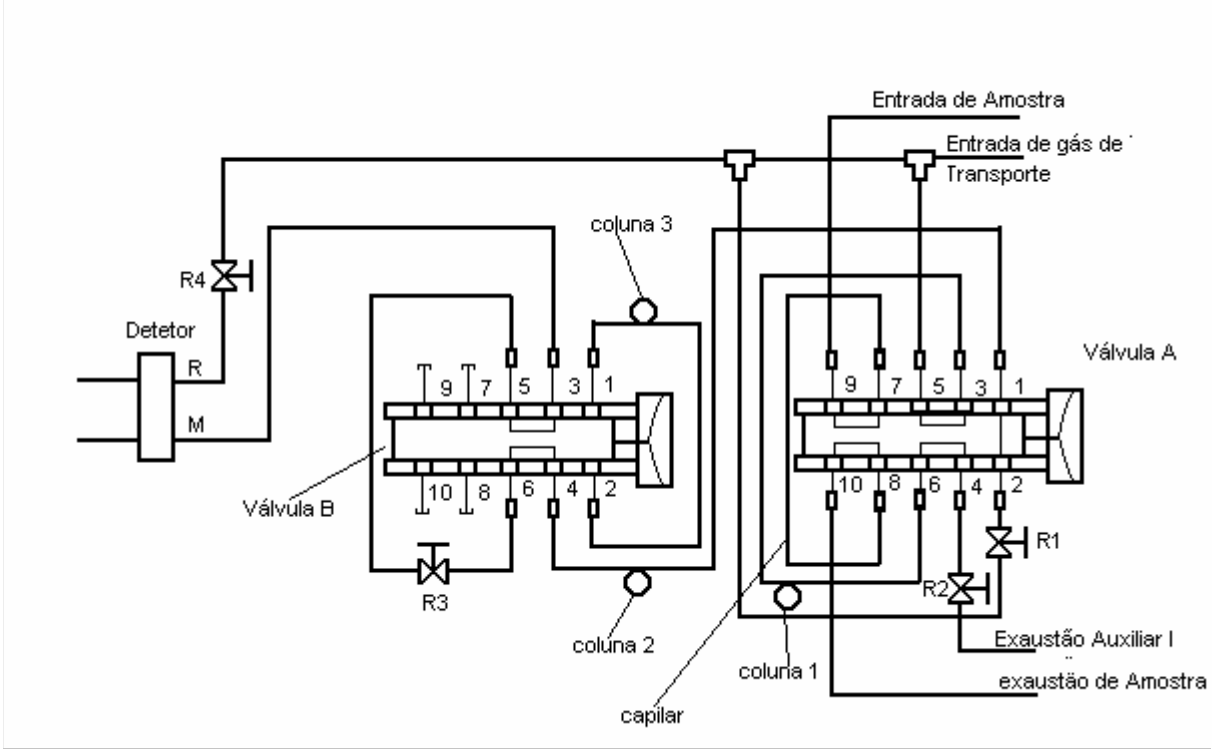


Figura 29 - Circuito cromatográfico

A válvula de amostragem **A** e a válvula de comutação **B** são do tipo gaveta. A figura 30 mostra os principais detalhes construtivos da válvula.

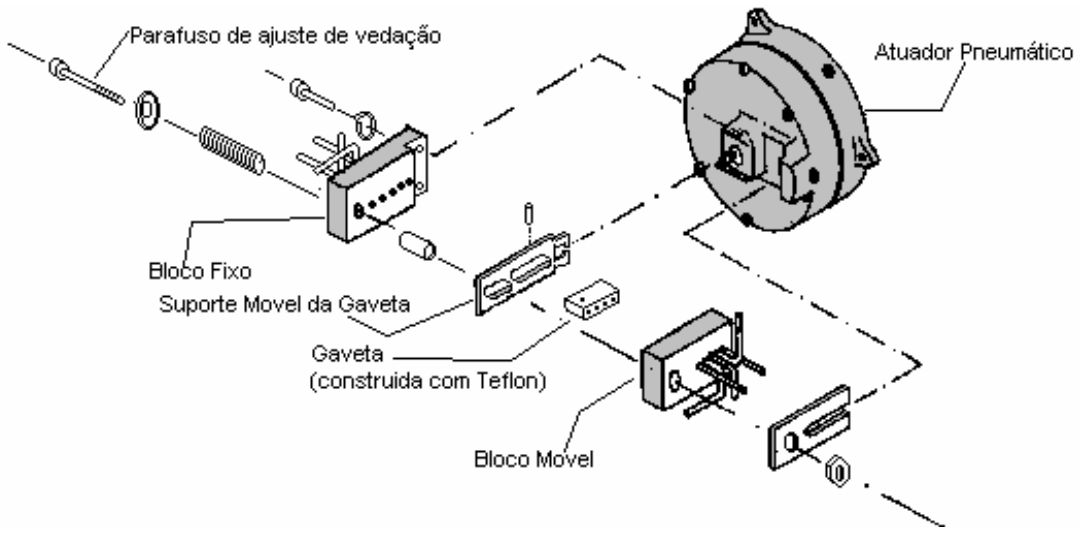


Figura 30 - Vista explodida da válvula de amostragem e comutação

Função da válvula A

A válvula A tem como função injetar a amostra.

Quando não acionada, a válvula **A** faz com que a amostra circule pelo capilar de volume calibrado, ao mesmo tempo em que permite a circulação de gás de transporte no sentido contrário (**backflux**) para a eliminação de impurezas e de componentes sem interesse na análise.

Quando acionada, a válvula **A** introduz a amostra no fluxo de gás de transporte, sendo levada para a primeira fase de separação através da coluna 1.

Função da válvula B

Quando não acionada, a válvula **B** isola a coluna 3 do circuito cromatográfico, fazendo com que os componentes de interesse permaneçam no seu interior, enquanto os demais componentes são levados diretamente para o detetor.

Quando acionada, a válvula **B** introduz a coluna 3 no circuito cromatográfico, fazendo com que os componentes retidos previamente na coluna possam se submeter a uma separação adicional.

As válvulas de amostragem e comutação são acionadas pneumaticamente através de válvulas solenóides, as quais são comandadas pelo programador. A figura 31 mostra o circuito de suprimento de ar para as válvulas e para o aquecedor do forno.

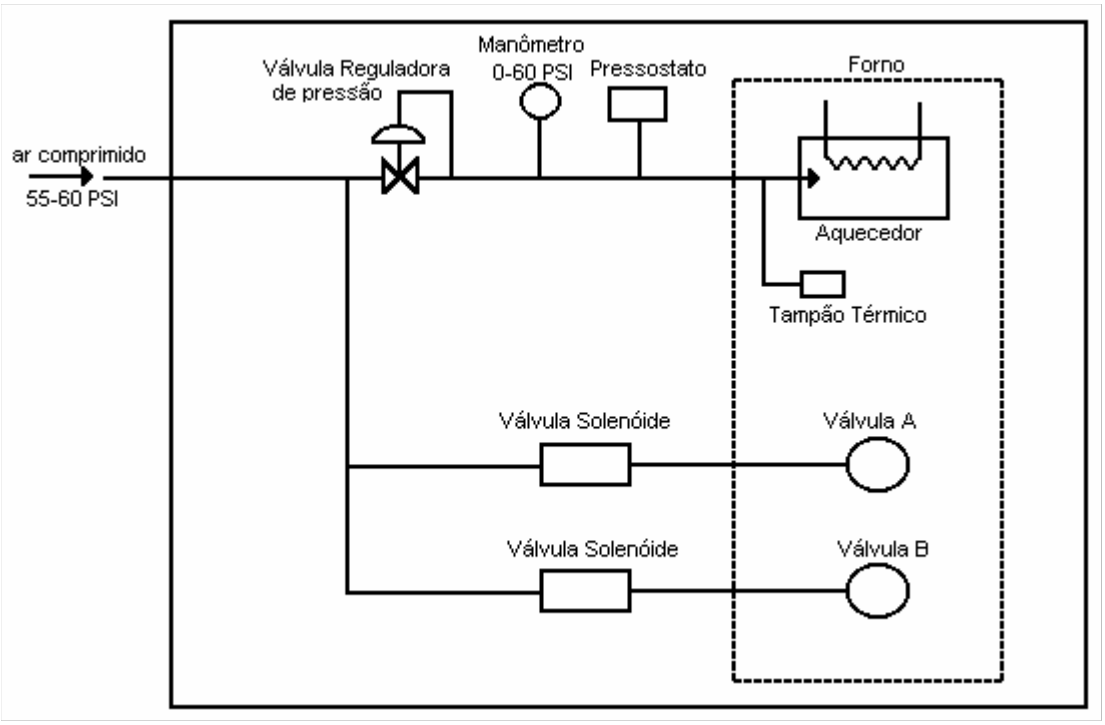


Figura 31 - Suprimento de ar para o cromatógrafo

As válvulas R-1, R-2, R-3 e R-4 são do tipo agulha. As válvulas R-1, R-2eR-3 servem para ajustar o fluxo no circuito cromatográfico de forma que este não sofra perturbação quando as válvulas **A** e **B** forem comutadas. A válvula R-4 serve para ajustar o fluxo de gás no lado de referência do detetor.
As colunas cromatográficas 1, 2 e 3 separam o CO_2, N_2 e CO da amostra, apresentando as seguintes características construtivas:

Coluna 1: comprimento: 24" (2 pés)
diâmetro: 1/8" OD
material: aço inox
empacotamento: PPN 80/100 mesh

Coluna 2: comprimento: 48" (4 pés)
diâmetro: 1/8" OD
material: aço inox
empacotamento: PPN 80/100 mesh

Coluna 3: comprimento: 72" (6 pés)
diâmetro: 1/8" OD
material: aço inox.
empacotamento: MS-5A 45/60 mesh

O detetor é do tipo por condutividade térmica. Fisicamente é construído sob forma de um bloco sextavado de aço inox, contendo em seu interior quatro câmaras. A figura 32 mostra os detalhes construtivos do detetor.

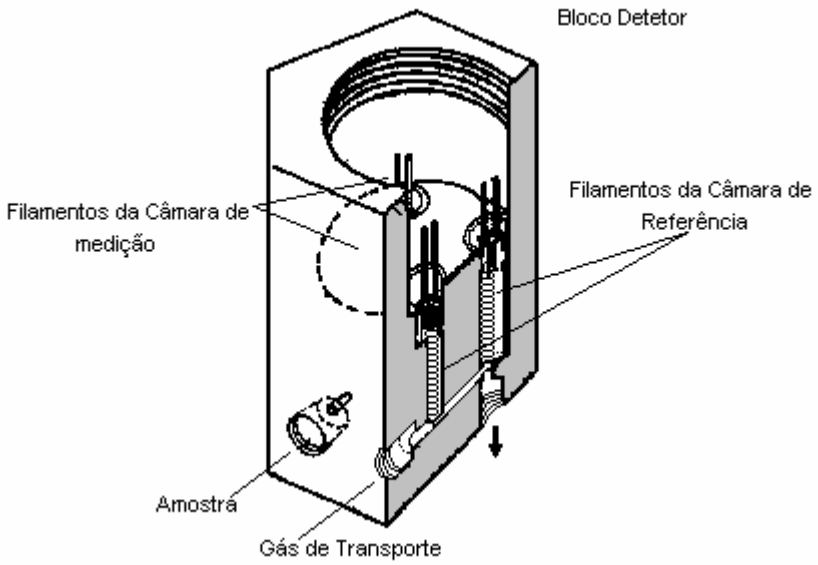


Figura 32 - Corte longitudinal do detetor por condutividade térmica

As duas câmaras de referência são do tipo difusão, enquanto as duas câmaras de medição são do tipo fluxo direto. No interior de cada câmara é instalado um filamento que, acoplado aos demais em um circuito elétrico, sob forma de ponte de **Wheatstone**, formam a ponte de medição.

O aquecimento do forno é feito através de convecção forçada. O elemento sensor de temperatura é uma termorresistência de platina. A geração e distribuição de calor são feitas através de sopro de ar comprimido, aquecido por resistência elétrica (aquecedor). A figura 33 mostra a disposição física dos elementos, associados ao controlador de temperatura, no interior do forno.

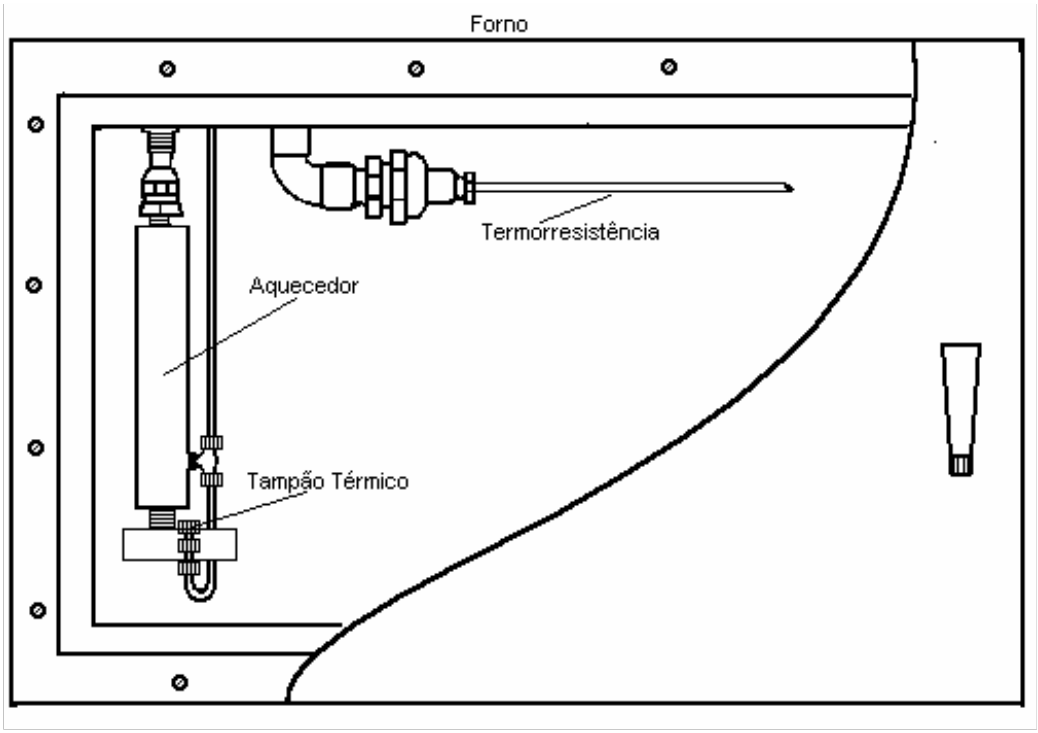


Figura 33 - Corte parcial do forno

Para proteção do forno contra elevação da temperatura acima do limite de operação é utilizado um tampão térmico na linha de suprimento de ar. Esse tampão funde-se quando a temperatura ultrapassa 96°C. Nessa situação ocorre uma perda de pressão na linha de ar, desativando o pressostato de segurança e, conseqüentemente, desligando a alimentação elétrica do aquecedor.

O circuito eletrônico do cromatógrafo é alimentado por uma fonte de tensão estabilizada que, a partir de uma alimentação de 110 Vca, fornece uma tensão de +13Vcc, -13Vcc, +15Vcc e –15Vcc. Uma fonte de tensão estabilizada e regulável fornece uma tensão de 3 a 11vcc para a ponte de medição.

O sinal de saída da ponte de medição é amplificado, com um ganho cujo valor depende do resistor de realimentação. Este define a faixa de medição do cromatógrafo.

O sinal amplificado é enviado para o amplificador de zero automático e para o reversor de polaridade.

O amplificador de zero automático elimina o sinal de deriva gerado pela ponte de medição quando nenhum componente separado passa pelo detetor. Esse circuito é acionado durante alguns segundos, antes do componente separado circular pelo detetor. Eletronicamente, o zero automático é obtido realimentando-se um sinal de amplitude igual e polaridade inversa ao sinal de deriva gerado pela ponte de medição.

O reversor de polaridade é utilizado para reverter a polaridade do sinal amplificado quando o sinal de saída do detetor é negativo. Isto ocorre para certos componentes analisados. Quando o sinal de saída do detetor é positivo esse sinal é desviado, sendo levado diretamente para o isolador de corrente de saída. Esse circuito isola galvanicamente a saída do cromatógrafo e gera um sinal de 4 a 20mA para o programador.
O controlador de temperatura é o circuito que, acoplado a um sensor e a um relê, atua sobre um aquecedor, mantendo a temperatura de forno em um valor pré-fixado. O aquecedor é acionado somente quando a pressão do ar no pressostato de segurança é maior que 18 psi.

Programador
O circuito eletrônico do programador é composto de uma fonte de alimentação que diminui e retifica a tensão de 110Vca para +5Vcc, -5Vcc, + 15Vcc e -15Vcc, tensões estas utilizadas pelos diversos cartões do programador. O circuito temporizador gera pulsos eletrônicos (relógio), enviando-os para o circuito seletor de duas válvulas, para o circuito seletor de três componentes e para o circuito de controle. O circuito seletor de duas válvulas tem a finalidade de abrir e fechar as válvulas do cromatógrafo de maneira a injetar a amostra automaticamente e selecionar as colunas que farão parte do circuito cromatográfico a cada momento. O sinal proveniente do cromatógrafo passa por um amplificador compensador, o qual compensa as pequenas diferenças existentes entre o zero do cromatógrafo e o zero do programador. A seguir, o sinal é enviado ao circuito de controle, que o amplifica e seqüencia todos os comandos do programador. O sinal amplificado é enviado para o circuito seletor de três componentes. Este seleciona um atenuador para cada componente analisado gerando, na saída do analisador, um sinal em tensão proporcional à concentração de cada gás na amostra.

7. Analisador de Umidade

7.1 Introdução

A umidade é uma variável que pode ser medida e expressa de várias maneiras

diferentes. Essa característica resulta na grande diversificação dos métodos utilizados.

7.2 Teoria de funcionamento

7.2.1 Conceitos fundamentais

Estado físico da matéria

Na natureza as substâncias podem ser encontradas nos estados sólido, líquido e gasoso. O estado físico em que se encontra a substância depende da forma como suas partículas estão agregadas.

No estado sólido as forças de atração entre as partículas da substância prevalecem sobre o movimento de agitação térmico. As partículas se movimentam ao redor de posições definidas. Assim, os sólidos possuem volume e forma própria.

No estado líquido as partículas que compõem a substância têm maior mobilidade, pois o movimento de agitação térmica é maior que as forças de atração. Os líquidos não possuem forma própria, assumem a forma do recipiente que os contém.

No estado gasoso o movimento de agitação térmica das partículas é muito grande, o que possibilita que as forças de atração sejam tão fracas que permitam uma livre movimentação das partículas pelos espaços do recipiente. Dessa forma, os vapores e gases não possuem volume ou forma própria.

Mudança de estado - Vaporização e condensação da água

Uma substância em um dos três estados físicos, ao receber ou ceder energia térmica, sofre alterações na forma de agregação de suas partículas passando, dessa maneira, de um estado físico para outro.

A figura 1 mostra o esquema de mudança de estado com suas respectivas denominações.

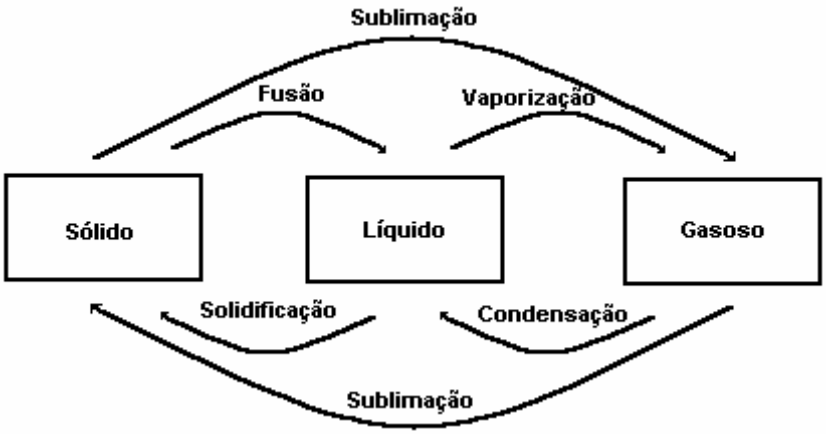


Figura 1 - Esquema de mudança de estado da matéria

A fusão, a vaporização e a sublimação (sólido-gasoso) são transformações que se processam através do recebimento de calor sendo, por isso, denominadas transformações endotérmicas.
A solidificação, a condensação e a sublimação (gasoso - sólido) são transformações que se processam através de perdas de calor sendo, por isso, denominadas transformações exotérmicas.
A vaporização e a condensação da água são as transformações que estão relacionadas com a presença do vapor d'água num meio gasoso.

- Vaporização

A vaporização é a transformação da água do estado liquido para o estado gasoso. Essa transformação pode ocorrer de duas formas: por ebulição ou por evaporação.
A ebulição é o fenômeno em que a água, no estado líquido, é convertida rapidamente em vapor. Nesse processo, toda a massa líquida participa, ocorrendo produção rápida de vapores em todos os pontos. A ebulição da água ocorre em uma temperatura denominada de temperatura de ebulição, cujo valor depende da pressão a que a água está sujeita. Durante a ebulição a temperatura permanece constante.
A evaporação é o fenômeno em que a água, no estado líquido, é convertida, lentamente, em vapor. Esse processo ocorre apenas na superfície do líquido, onde as moléculas da água, mesmo em temperatura bem abaixo do ponto de ebulição, adquirem uma energia cinética mínima capaz de escapar do meio liquido. Conforme representado na figura 2, sobre a superfície da água que evapora, dentro de um recipiente fechado e mantido à temperatura constante, existe um certo número de moléculas que escapam da superfície igual ao número de moléculas que retornam para a superfície. Nessa situação, o processo se encontra em equilíbrio dinâmico: a quantidade de vapor formada é máxima. Como as moléculas de vapor possuem energia cinética, elas se chocam com as demais

moléculas, exercendo uma pressão no interior do recipiente.
No equilíbrio dinâmico, a pressão que o vapor exerce recebe o nome de pressão saturada de vapor.

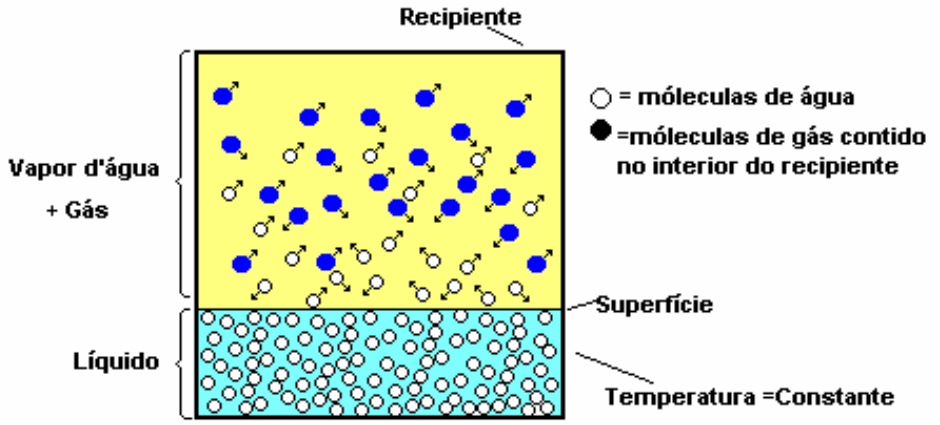


Fig. 2 - Fenômeno da evaporação

Se no interior do recipiente não houver moléculas de gás estranhas às moléculas de água o fenômeno de evaporação também ocorrerá. A diferença está apenas no tempo levado para atingir o equilíbrio dinâmico, que nesta última situação é bem menor.

- Condensação

A condensação é a mudança da água, sob forma de vapor, para o estado líquido.
Conforme foi visto anteriormente, quando a evaporação da água se encontra em equilíbrio dinâmico existe um certo número de moléculas de água que retorna para a superfície. Logo, pode-se dizer que essas moléculas de água estão se condensando.
Conclui-se, então, que no equilíbrio dinâmico os fenômenos de evaporação e condensação ocorrem simultaneamente e com a mesma intensidade.
A temperatura na qual ocorre o equilíbrio dinâmico é. chamada de ponto de orvalho. Abaixo dessa temperatura a condensação se torna predominante enquanto não for atingido um outro equilíbrio dinâmico. Nesse período transitório, o número de moléculas que retornam para o estado liquido é bem maior.

Leis dos gases aplicadas ao vapor d'água

Gás perfeito

É o gás que obedece rigorosamente às leis dos gases. A atração entre as moléculas é pequena em qualquer condição.

Gás real
É o gás que obedece às leis dos gases somente sob pressões baixas e temperaturas elevadas.

O vapor, em algumas situações, apresenta um comportamento semelhante ao dos gases. Logo, se o vapor d'água for submetido a condições que aproximem seu comportamento físico a de um gás perfeito pode-se aplicar ao vapor todas as leis dos gases perfeitos, conforme expressão a seguir:

$P. V = K_1$ <-- à temperatura constante

$\frac{V}{T} = K_2$ <-- à pressão constante

$\frac{P}{T} = K_3$ <-- ao volume constante

onde: P = pressão
V = volume
K1, K2 e K3 = constantes que dependem da massa, da temperatura e da natureza do vapor (no caso, o vapor d'água).

Lei de Dalton aplicada à mistura de vapor d'água e gás seco

Pressão parcial de um gás
Pressão parcial de um gás componente em uma mistura gasosa é a pressão que cada gás exerceria se, sozinho, ocupasse o volume total da mistura na mesma temperatura.

- Lei de Dalton

A pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais dos componentes.
Segundo a lei de Dalton, a pressão total de uma mistura de vapor d'água e um gás seco é a soma das pressões parciais do vapor com a pressão parcial do gás.

Se uma mistura gasosa contém vapor, este exerce uma certa pressão parcial .Na medida em que é produzido mais vapor na mistura, a pressão parcial de vapor aumenta, e vice-versa. Porém, se a introdução de vapor for efetuada à temperatura constante, a pressão parcial de vapor atingirá um limite em que ela não mais aumenta.
Na condição limite a mistura se encontra saturada de vapor, ou seja, a densidade de vapor é máxima. Qualquer quantidade a mais de vapor d'água que for introduzida se condensa. Conforme é mostrada na figura 3, a pressão parcial do vapor d'água a uma dada temperatura pode atingir um valor que está compreendido entre, aproximadamente, 0(zero) mmHg e a pressão saturada de vapor d'água.

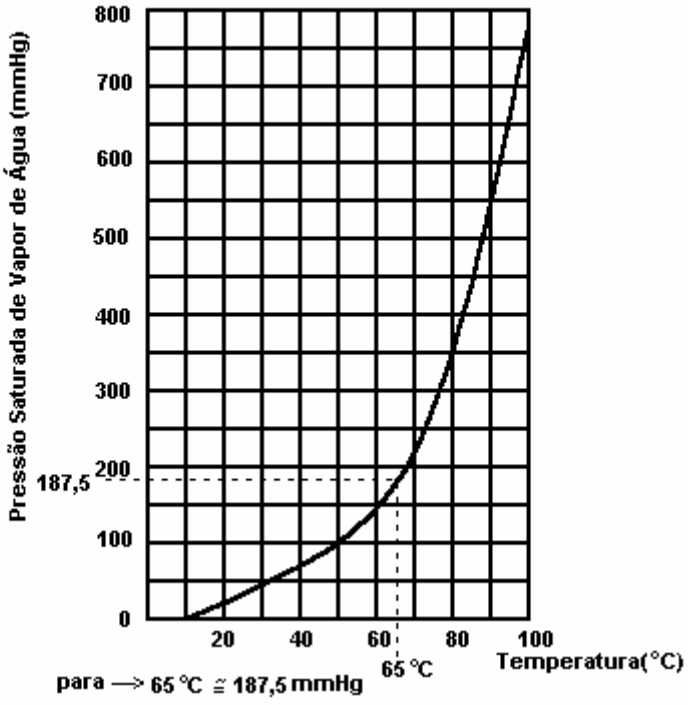


Figura 3 - Curva da pressão saturada de vapor d'água em função da temperatura

Diferentes expressões de umidade

A quantidade de vapor d'água ou umidade contida em um gás ou no ar atmosférico pode ser expressa de diferentes formas: ponto de orvalho, pressão de vapor, umidade relativa – H, umidade em volume, umidade absoluta.

Ponto de orvalho é a temperatura na qual a pressão parcial de vapor existente no gás ou ar fica igual à pressão saturada de vapor. É expressa em ℃.

O ponto de orvalho é muito conhecido pela expressão em inglês “dew point”.

Pressão de vapor é aquela exercida pelo vapor d'água, seja na forma pura ou misturada com outros gases. Neste último caso é chamada, também, de pressão parcial de vapor d'água. Quando a pressão exercida pelo vapor d'água é a máxima correspondente a sua temperatura, é chamada de “pressão saturada de vapor”.

Umidade relativa - H, também denominada de grau higrométrico, é a relação entre a pressão parcial de vapor no gás ou ar e a pressão saturada de vapor correspondente à mesma temperatura. É expressa em %.
H = pressão parcial de vapor x 100%
pressão saturada de vapor

Umidade em volume é o volume de vapor de água contido em um volume de gás ou ar úmido. A unidade adotada é a porcentagem (%) ou parte por milhão (ppm), onde o índice v mostra que a relação é em volume.

Umidade absoluta é a massa de vapor de água contida em um volume de gás ou ar úmido. A unidade adotada é g/m3.

Relação entre as expressões de umidade

Relação entre ponto de orvalho e pressão de vapor
A determinação do ponto de orvalho em função da pressão de vapor e vice-versa é feita das seguintes maneiras:

- utilizando-se uma tabela (tabela 1) que fornece várias temperaturas com as pressões de vapor máximas correspondentes segundo as curvas do diagrama de estado da água (*).

- utilizando-se as fórmulas empíricas:

$$Ps = e^{\left(A - \frac{B}{(t+c)}\right)}$$

$$T = \frac{D + C.\ln Ps}{A - \ln Ps}$$

onde:

Ps = Pressão de vapor
t = ponto de orvalho (°C + 273)
A = 18,654
B = 4 027,947
C = -37,897
D = 4 734,878

constantes aplicáveis na faixa de 0 a 100°C

(*) Diagrama de estado da água é o gráfico mostrado na figura 4, que representa as curvas de fusão, de vaporização e de sublimação, conjuntamente.

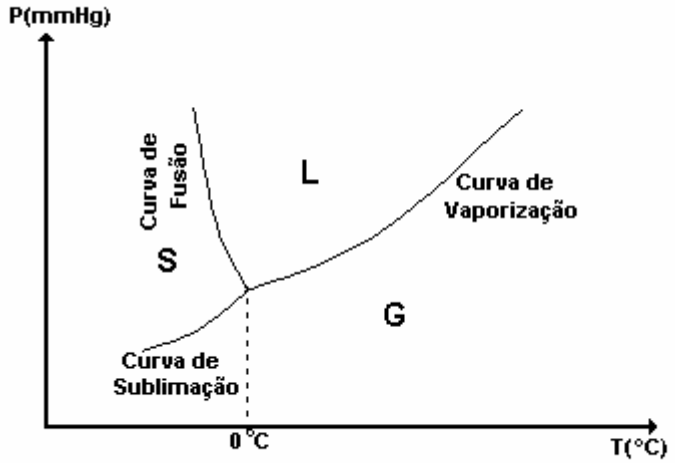


Figura 4 - Diagrama de estado da água

Exemplo

Dado: ponto de orvalho = 60°C
Obtém-se pela tabela 1:
pressão do vapor = 149,4mmHg

obtém-se pela fórmula: $Ps = e^{(18,654-\frac{4027,947}{333+(-37,897)})} = 149,1mmHg$

Temperatura ºC	Pressão de Vapor mmHg	Umidade absoluta g/m3	Temperatura ºC	Pressão de Vapor mmHg	Umidade absoluta g/m3
0.	4,58	4,84	51	97,2	
1.	4,93	5,20	52	102,2	

2.	5,29	5,57	53	107,2	
3.	5,69	5,96	54	112,5	
4.	6,10	6,37	55	118,8	104,3
5.	6,54	6,80	56	123,8	
6.	7,01	7,27	57	129,8	
7.	7,51	7,76	58	136,1	
8.	8,05	8,28	59	142,6	
9.	8,61	8,83	60	149,4	130,2
10.	9,21	9,40	61	156,4	
11.	9,84	10,03	62	163,8	
12.	10,52	10,68	63	171,4	
13.	11,23	11,37	64	179,3	
14.	11,99	12,09	65	187,5	
15.	12,79	12,82	66	196,1	
16.	13,63	13,65	67	205,0	
17.	14,53	14,50	68	214,2	
18.	15,48	15,40	69	223,7	
19.	16,48	16,33	70	233,7	198,1
20.	17,54	17,29	71	243,9	
21.	18,65	18,35	72	254,6	
22.	19,33	19,45	73	265,7	
23.	21,07	20,60	74	277,2	
24.	22,38	21,80	75	289,1	241,8
25.	23,76	23,04	76	301,4	
26.	25,21	24,40	77	314,1	
27.	26,74	25,80	78	327,3	
28.	28,35	27,24	79	341,0	
29.	30,04	28,78	80	355,1	293,3
30.	31,82	30,36	81	369,7	
31.	33,70	32,08	82	385,9	
32.	35,66	33,84	83	400,6	
33.	37,73	35,65	84	416,8	
34.	39,90	37,58	85	433,6	
35.	42,18	39,60	86	450,9	
36.	44,56	41,71	87	468,7	
37.	47,07	43,91	88	487,1	
38.	49,69	46,21	89	506,1	

39.	52,44	48,61	90	525,8	423,5
40.	55,32	51,14	91	546,1	
41.	58,34	53,73	92	567,0	
42.	61,50	56,46	93	588,6	
43.	64,80	59,36	94	610,9	
44.	68,26	62,32	95	633,9	504,5
45.	71,88	65,44	96	657,6	
46.	75,65	68,69	97	682,1	
47.	79,60	72,04	98	707,3	
48.	83,71	75,51	99	733,2	
49.	88,02	79,13	100	760,0	597,7
50.	92.51	82,98			

Tabela 1 - Pressão de vapor d'água e umidade absoluta em função da temperatura (abaixo da curva de vaporização)

Temperatura ºC	Pressão de vapor mmHg	Umidade absoluta g/m^3
-0	4,579	4,84
-1	4,258	4,52
-2	3,956	4,22
-3	3,673	3,91
-4	3,41	3,66
-5	3,163	3,41
-6	2,931	3,17
-7	2,715	2,95
-8	2,514	2,74
-9	2,326	2,54
-10	2,149	2,34
-11	1,987	2,19
-12	1,834	2,03
-13	1,691	1,88
-14	1,56	1,76
-15	1,436	1,61

Continuação Tabela 1- Pressão de vapor de água e umidade absoluta em função da temperatura (abaixo da curva de fusão).

Temperatura ºC	Pressão de vapor mmHg	Umidade absoluta g/m^3	Temperatura ºC	Pressão de vapor mmHg	Umidade absoluta g/m^3
0	4,579	4,84	-36	0,1507	0,184
-1	4,217	4,48	-38	0,1206	0,148

-2	3,880	4,13	-40	0,0966	0,120
-3	3,568	3,82	-42	0,07668	0,096
-4	3,280	3,52	-44	0,0609	0,077
-5	3,013	3,24	-46	0,0481	0,061
-6	2,765	2,99	-48	0,0378	0,049
-7	2,537	2,75	-50	0,0295	0,039
-8	2,326	2,53	-52	0,0230	0,030
-9	2,131	2,33	-54	0,0178	0,023
-10	1,951	2,14	-56	0,0138	0,018
-11	1,785	1,97	-58	0,0106	0,014
-12	1,632	1,81	-60	0,00808	0,011
-13	1,490	1,66	-62	0,00614	0,0084
-14	1,361	1,52	-64	0,00464	0,0064
-15	1,241	1,39	-66	0,00349	0,0049
-16	1,132	1,27	-68	0,00261	0,0037
-17	1,031	1,16	-70	0,00194	0,0028
-18	0,939	1,06	-72	0,00143	0,0021
-19	0,854	0,97	-74	0,00105	0,0015
-20	0,776	0,88	-76	0,00077	0,0011
-21	0,705	0,80	-78	0,00056	0,0008
-22	0,640	0,73	-80	0,00040	0,0006
-23	0,580	0,67	-82	0,00029	0,0004
-24	0,526	0,61	-84	0,00020	0,0003
-25	0,476	0,55	-86	0,00014	0,0002
-26	0,430	0,50	-88	0,00010	0,00016
-27	0,389	0,46	-90	0,00007	0,00011
-28	0,351	0,41	-92	0,000048	0,00008
-29	0,317	0,38	-94	0,000033	0,00005
-30	0,285	0,34	-96	0,000022	0,00004
-32	0,2318	0,278	-98	0,000015	0,00002
-34	0,1873	0,226			

Continuação Tabela 1- Pressão de vapor de água e umidade absoluta em função da temperatura (abaixo da curva de sublimação)

Relação entre ponto de orvalho e umidade relativa

A determinação da umidade relativa de um gás (por exemplo, o ar atmosférico), a partir do seu ponto de orvalho, é feita das seguintes maneiras:

- utilizando-se um gráfico que relaciona a umidade relativa com o ponto de orvalho para diferentes temperaturas do gás, conforme figura 5.

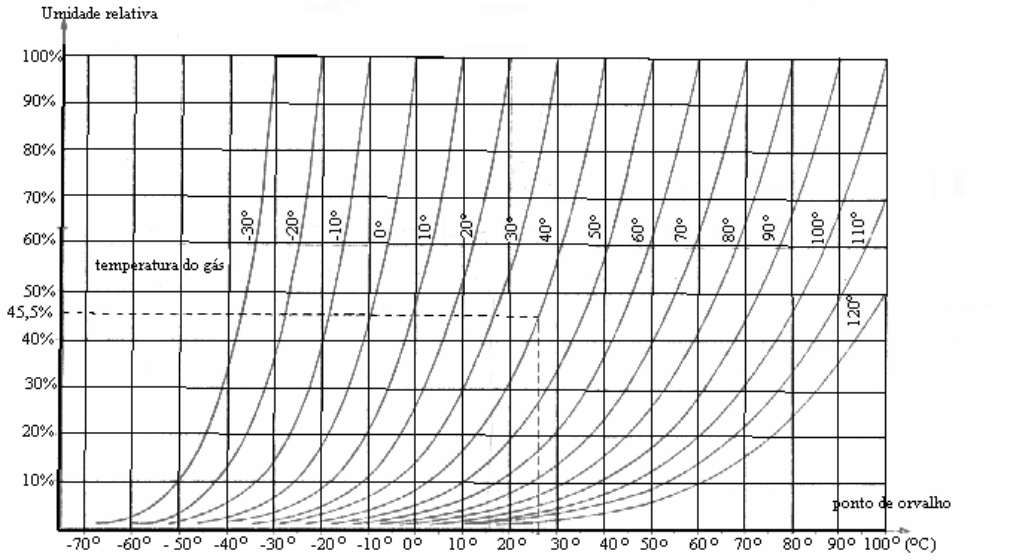


Fig. 5 - Umidade relativa do gás ou ar em função do ponto de orvalho para diferentes temperaturas.

- utilizando-se a tabela 1 para obter a pressão de vapor d'água na temperatura em questão e na temperatura correspondente ao ponto de orvalho supostamente conhecida, calcula-se, então, a umidade relativa, substituindo-se os valores tabelados da fórmula:

$$H = \frac{\text{pressão parcial de vapor no ponto de orvalho}}{\text{Pressão saturada de vapor na temperatura considerada}} \times 100\%$$

Exemplo :

Dados :
Temperatura do gás =40 ºC
Ponto de orvalho = 26°C

Obtém-se pelo gráfico:
H= 45,5%

Pela tabela 1, tem-se que:
pressão parcial de vapor no ponto de orvalho = 25,21 mmHg
Pressão saturada de vapor na temperatura considerada = 55,32 mmHg

$$H = \frac{25,21}{} \times 100\% = 45,57\%$$

55,32

Relação entre ponto de orvalho e umidade em volume
A umidade em volume de gás a partir do seu ponto de orvalho é determinada das seguintes maneiras:

- utiliza-se um gráfico que relaciona a umidade em volume com o ponto de orvalho para diferentes pressões do gás, conforme figura 6.

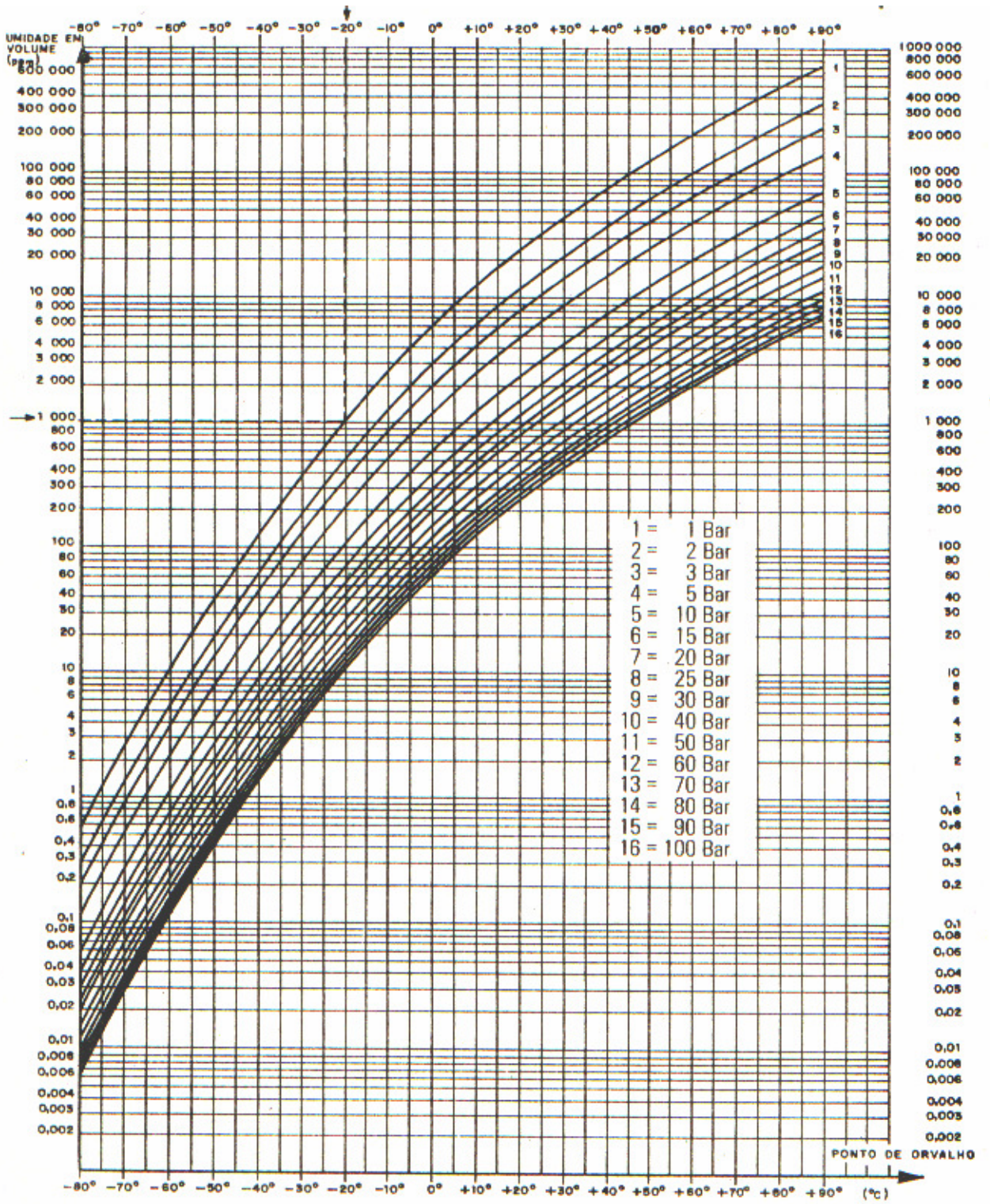


Figura 6 – Umidade em volume em função do ponto de orvalho

Calcula-se a umidade em volume em função do ponto de orvalho para diferentes valores de pressão ou ar dividindo-se a pressão parcial do vapor d'água (Pv) no gás pela pressão total do gás (PT).

Em porcentagem → $\frac{Pv}{Pt} \times 100\%$

Em parte por milhão → $\frac{Pv}{Pt} \times 10^6\ ppm_v$

A pressão de vapor (Pv) em função do ponto de orvalho é obtida na tabela 1.

Exemplo:

Dados:
Pressão total (PT) = 760mmHg = 1,013bar = 1atm normal
Ponto de orvalho = -20°C.

Obtém-se pelo gráfico:
Umidade em volume = 1,021ppm_v

Pela tabela 1, tem-se que:
Pv = 0,776mmHg

Obtém-se pela fórmula:

$$\frac{Pv}{Pt} x10^6\ ppm = \frac{0,776}{760} x10^6 = 1021 ppm_v$$

Medição de Umidade através do bulbo úmido

Procedimento :
Mede-se a temperatura com o termômetro de bulbo seco (ts). Após, mede-se o termômetro de bulbo úmido (tu). Acha-se a diferença entre as duas temperaturas (ts - tu) e procura-se o valor nas colunas da tabela até que coincida com o valor de ts.

Exemplo:

Ts = 25 ºC

Tu = 23,5 ºC

Ts - tu ➔ 25 - 23,5 = 1,5

H = 88 %

	ts - tu																							
ts	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0
35	100	96	94	90	87	84	81	78	75	72	69	66	64	61	59	56	54	51	49	46	44	42	40	38	36
34.5	100	96	94	90	87	84	81	78	75	72	69	66	64	61	58	56	53	51	49	46	44	42	39	37	35
34	100	96	94	90	87	84	81	78	75	72	69	66	63	60	58	55	53	51	48	45	43	41	39	37	35
33.5	100	96	94	90	87	84	81	78	74	71	68	65	63	60	57	54	52	50	48	45	43	40	38	36	34
33	100	96	94	90	87	84	81	77	74	71	68	65	63	60	57	54	52	49	47	45	42	40	38	35	33
32.5	100	96	93	90	86	84	80	77	74	71	68	65	62	59	57	54	51	49	47	44	42	39	37	35	33
32	100	96	93	89	86	83	80	77	74	71	68	65	62	59	57	54	51	48	46	44	42	39	37	35	32
31.5	100	96	93	89	86	83	80	77	73	70	67	64	61	58	56	53	51	48	46	43	41	38	36	34	32
31	100	96	93	89	86	83	80	76	73	70	67	64	61	58	56	53	50	48	45	42	40	37	35	33	31
30.5	100	96	93	89	86	83	79	76	73	70	67	64	61	58	55	53	50	47	45	42	40	37	35	33	31
30	100	96	93	89	86	82	79	76	73	70	67	64	61	58	55	52	50	47	44	41	39	36	34	32	30
29.5	100	96	93	89	86	82	79	75	72	69	66	63	60	57	55	52	49	46	44	41	38	36	34	31	29
29	100	96	93	89	86	82	79	75	72	69	66	63	60	57	55	52	49	46	43	41	38	35	33	30	28
28.5	100	96	93	89	85	82	78	75	72	69	66	63	60	57	54	51	48	45	43	40	37	34	32	30	28
28	100	96	93	89	85	82	78	74	72	68	65	62	59	56	53	50	48	45	42	39	37	34	32	29	27
27.5	100	96	93	89	85	82	78	74	71	68	65	62	59	55	52	49	47	44	42	39	36	33	31	28	26
27	100	96	93	89	85	81	78	74	71	68	65	62	59	55	52	49	47	44	41	38	36	33	30	27	25
26.5	100	96	92	89	85	81	78	74	71	68	64	61	58	54	51	48	46	43	40	37	35	32	30	27	25
26	100	96	92	89	85	81	78	74	71	67	64	61	58	54	51	48	45	42	40	37	34	31	29	26	24
25.5	100	96	92	89	85	81	77	73	70	67	64	60	57	53	50	47	44	41	39	36	34	31	28	25	23
25	100	96	92	88	85	81	77	73	70	67	64	60	57	53	50	47	44	41	39	36	33	30	27	24	22
24.5	100	96	92	88	84	81	77	73	70	66	63	59	56	52	49	46	43	40	38	35	32	29	26	23	21
24	100	96	92	88	84	80	77	73	70	66	63	59	56	52	49	46	43	40	37	34	31	28	26	23	20
23.5	100	96	92	88	84	80	76	72	69	65	62	58	55	52	48	45	42	39	36	33	30	27	25	22	19
23	100	96	92	88	84	80	76	72	69	65	62	58	55	52	48	45	42	39	36	33	30	27	24	21	18
22.5	100	96	91	87	83	79	76	72	68	64	61	57	54	50	47	44	41	38	35	32	29	26	23	20	17
22	100	96	91	87	83	79	76	72	68	64	61	57	53	50	47	43	40	37	34	31	28	25	22	19	16
21.5	100	96	91	87	83	79	76	71	67	63	60	56	52	49	46	42	39	36	33	30	27	24	21	18	15

21	100	96	91	87	83	79	75	71	67	63	60	56	52	49	46	42	39	35	32	29	26	23	20	16	14
20.5	100	96	91	86	82	78	75	70	66	62	59	55	51	48	45	41	38	34	31	28	25	22	19	16	13
20	100	96	91	86	82	78	75	70	66	62	59	55	51	47	44	40	37	33	30	27	24	21	18	14	11
19.5	100	95	91	86	82	78	74	70	66	62	58	54	50	46	43	39	36	32	29	26	23	20	17	13	10
19	100	95	91	86	82	78	74	70	66	62	58	54	50	46	43	39	35	31	28	25	22	18	15	12	9
18.5	100	95	91	86	82	77	73	69	65	61	57	53	49	45	42	38	34	30	27	24	21	17	14	11	8
18	100	95	91	86	82	77	73	69	65	60	56	52	49	45	41	37	33	29	26	23	20	16	13	9	6
17.5	100	95	90	86	81	76	72	68	64	60	56	52	48	44	40	36	32	28	25	21	18	15	12	8	5
17	100	95	90	85	81	76	72	68	64	59	55	51	47	43	39	35	38	28	24	20	17	13	10	6	3
16.5	100	95	90	85	81	76	71	67	63	58	54	50	46	42	38	34	31	27	23	19	16	12	9	5	2
16	100	95	90	85	81	76	71	67	63	58	54	49	45	41	37	33	30	26	22	18	15	11	7	4	1
15.5	100	95	90	85	81	76	71	66	62	57	53	48	44	40	36	32	28	24	21	17	14	10	6		
15	100	95	90	85	80	75	70	65	61	56	52	47	43	39	35	31	27	23	20	15	12	8	5		
14.5	100	95	90	85	80	75	70	65	60	55	51	46	42	38	34	30	26	22	18	14	11	7	3		
14	100	95	90	85	80	75	70	65	60	55	51	46	42	38	34	29	25	21	17	13	9	3	2		
13.5	100	95	89	84	79	74	69	64	59	54	50	45	41	36	32	28	24	20	16	12	8				
13	100	95	89	84	79	74	69	64	59	54	50	45	40	35	31	26	22	18	14	10	6				
12.5	100	95	89	84	78	73	68	63	58	53	49	44	39	34	30	25	21	17	13	9	5				
12	100	95	89	83	78	73	68	62	57	52	48	43	38	33	29	24	20	15	11	7	3				
11.5	100	94	89	83	77	72	67	61	56	51	47	42	37	32	28	23	18	14	10						
11	100	94	88	82	76	72	66	61	56	51	46	41	36	31	27	21	17	12	8						
10.5	100	94	88	82	76	71	66	60	55	50	45	40	35	30	25	20	16	11	7						
10	100	94	88	82	76	71	65	60	55	49	44	39	34	29	24	19	14	9	6						

7.3 Tipos de analisadores de umidade

Os analisadores de umidade são também denominados de higrômetros.

Existe uma grande variedade de higrômetros, cada qual baseado em um princípio de funcionamento específico e com um campo de aplicação bem delimitado.

Neste item são descritos os higrômetros para medição contínua de umidade mais freqüentemente utilizados no meio industrial: higrômetro a eletrólise, higrômetro a cloreto de lítio e higrômetro a variação de impedância.

7.3.1 Higrômetro a eletrólise: medição de umidade volumétrica

- Eletrólito

É a substância que permite a passagem de corrente elétrica por meio da movimentação dos íons livres nele contidos.

- Eletrólise

É a decomposição de uma substância (eletrólito) por meio de corrente elétrica. Trata-se de uma reação não-espontânea.

- Célula eletrolítica

É o dispositivo onde dois eletrodos acoplados à fonte de tensão são imersos em um eletrólito e produzem a eletrólise. A figura 7 exemplifica uma célula eletrolítica.

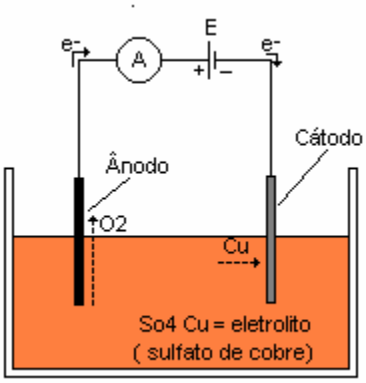


Figura 7 - Exemplo de uma célula eletrolítica

A célula eletrolítica é empregada como sensor de umidade, uma vez que utilizando-se um eletrólito apropriado é possível relacionar a intensidade de corrente que atravessa o eletrólito com a interação entre o subproduto formado na eletrólise e a umidade da amostra.

A célula eletrolítica para medição de umidade é constituída por dois fios de rádio, que é um metal inerte quimicamente. Esses fios são bobinados, separadamente, em espiral, dentro de um tubo capilar feito de material plástico, também inerte quimicamente, termicamente estável e não absorvente de umidade (teflon). Os dois fios que formam o par de eletrodos são revestidos com filme parcialmente hidratado de pentóxido de fósforo (P_20_5. nH_20). O pentóxido de fósforo hidratado forma o ácido fosfórico, que é o eletrólito.

A figura 8 mostra os detalhes construtivos de um tipo de célula eletrolítica.

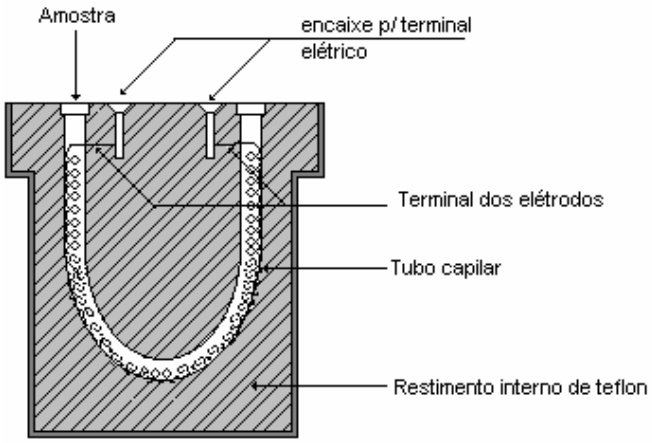


Figura 8 - Detalhe construtivo da célula eletrolítica

Quando uma tensão contínua é aplicada entre os dois eletrodos ocorre a eletrólise da água que está combinada com o pentóxido de fósforo. Durante ela ocorrerá a dissociação da água em hidrogênio e oxigênio sob forma de gás, resultando o pentóxido de fósforo como subproduto.
O subproduto formado na eletrólise apresenta as seguintes propriedades:

- Alta resistividade

À medida que o eletrólito é dissociado, a resistividade entre os elétrodos aumenta e, portanto, a corrente diminui. Essa característica diminui a ação eletrolítica;

- Afinidade química com a água

À medida que o eletrólito é dissociado, o subproduto formado reage quimicamente com a água, resultando dessa reação o próprio eletrólito. Essa característica aumenta a ação eletrolítica.

Devido a essas duas particularidades há, então, uma situação em que o processo entra em um equilíbrio eletroquímico. Esse equilíbrio se dá em função do teor de umidade na amostra, a qual está em contato com o eletrólito. Logo, a intensidade de corrente no equilíbrio eletroquímico é proporcional ao teor de umidade. A figura 9 representa as reações que se processam nessa célula.

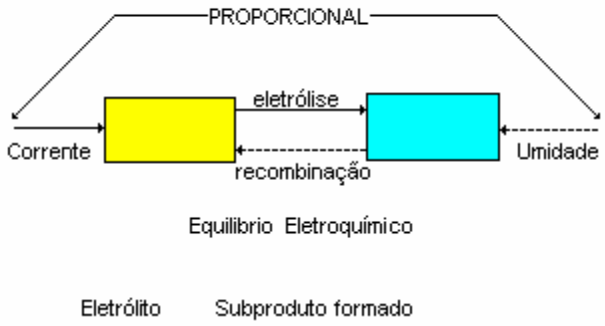


Figura 9 - Reação de uma célula eletrolítica para medição de umidade

A figura 10 mostra o circuito de medição para uma célula eletrolítica de umidade.

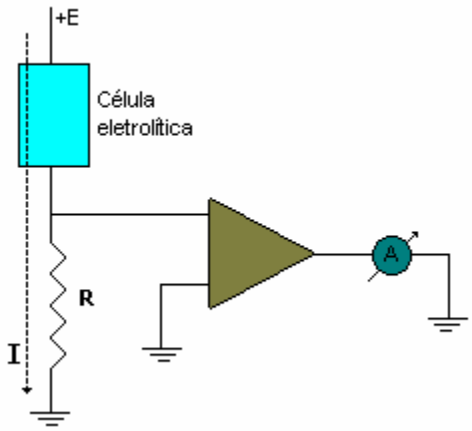


Figura 10 - Circuito de medição para célula eletrolítica de umidade

A seguir, são apresentadas quatro características funcionais de aplicação da célula eletrolítica:

- É utilizada para medição em meio gasoso.
- É incompatível com substâncias que reajam com o pentóxido de fósforo, tais como os ácidos bases, alcoóis e outras.
- É incompatível com partículas condutoras presentes na amostra.
- Perde a sensibilidade quando opera prolongadamente no máximo valor da faixa de medição.

7.3.2 Higrômetro a cloreto de lítio: medição do ponto de orvalho

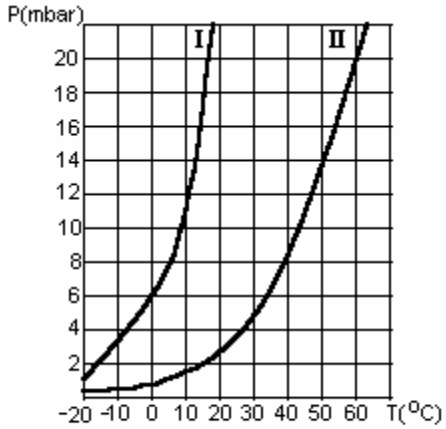
O cloreto de lítio (LiCl) é um sal higroscópico que apresenta alta resistividade elétrica. Uma solução de água saturada em cloreto de lítio apresenta as seguintes características:

- Baixa resistividade elétrica

A água provoca a dissociação iônica do sal, obtendo-se íons livres na solução.

- Curva de pressão saturada de vapor é água em cloreto de lítio abaixo da curva de pressão saturada do vapor d'água.

O sal que está contido na solução provoca a diminuição da pressão de saturação da solução para qualquer temperatura. A figura 11 mostra o deslocamento da curva de pressão saturada de vapor d'água, saturada em cloreto de lítio.



I- Curva de pressão saturada de vapor d'água .

II - Curva de pressão saturada de vapor d'água saturada em cloreto de lítio

Figura 11

Combinando-se esses dois fenômenos (figura 11), obteve-se um sensor de umidade cujo princípio de funcionamento está baseado na medição da variação de temperatura devido à variação de resistividade de uma solução de cloreto de lítio.
O elemento sensor, mostrado na figura 12, é construído sob forma de um tubo recoberto por uma malha de lã de vidro. Sobre o tubo são enrolados, helicoidalmente e separadamente, dois fios de metal resistentes à corrosão (ouro ou prata). No interior do tubo é instalado um termosensor (bulbo de expansão, termorresistência ou termopar). A superfície do tubo é impregnada uniformemente com uma solução de água e cloreto de lítio. A concentração desse sal na solução determina a faixa de medição. A amostra entra em contato com a superfície do tubo.

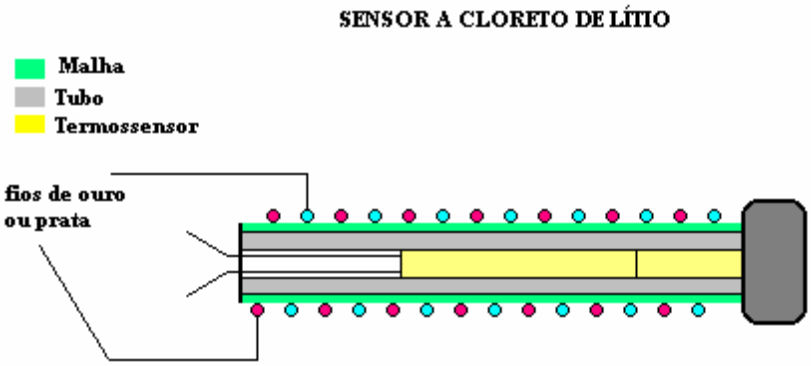


Figura 12 - Detalhes construtivos do sensor a cloreto de lítio

Quando uma tensão alternada é aplicada entre os dois fios estabelece-se uma corrente entre fios devido à baixa resistividade da solução. Por efeito Joule a solução se aquece e começa a evaporar. À medida que a água evapora, a condutividade elétrica entre os dois fios diminui; conseqüentemente, a corrente e a temperatura do elemento diminuem. Esse decréscimo continuará a acontecer até que a quantidade de vapor d'água que se desprende da solução seja igual à quantidade de vapor d'água que retorna para a solução. Isto equivale a dizer que a pressão saturada de vapor da solução é igual à pressão de vapor na amostra. A temperatura em que esse equilíbrio é atingido corresponde ao ponto de orvalho da solução, sendo ela proporcional ao ponto de orvalho de vapor d'água na amostra.

Se a umidade da amostra aumentar, o vapor d'água excedente naquele ponto de orvalho se condensa, baixando a resistividade da solução. Consequentemente a corrente e a temperatura aumentam, até que seja atingido um outro ponto de equilíbrio.

A medição da temperatura do elemento é feita pelo termosensor. Na figura 13 é exemplificado um tipo de circuito de medição.

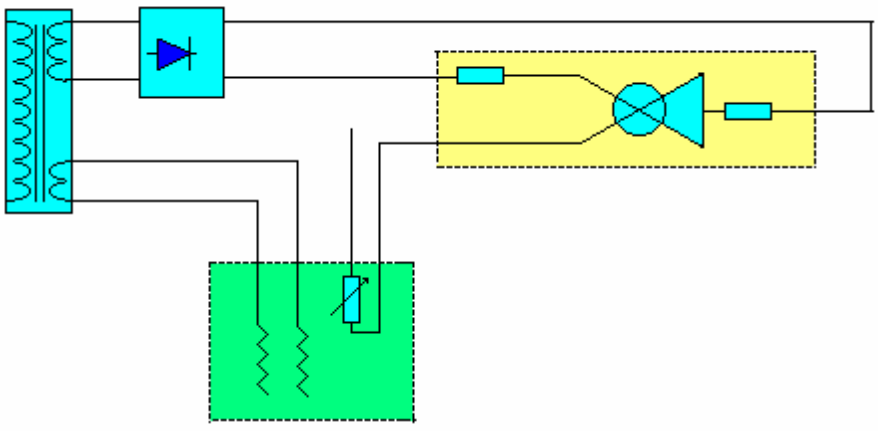


Figura 13 - Circuito de medição para o sensor a cloreto de lítio

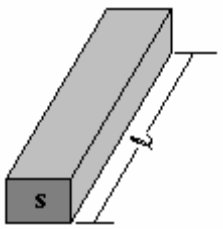
A seguir, são apresentadas quatro características funcionais de aplicação do sensor a cloreto de lítio:

- É utilizado para medição em meio gasoso;
- É incompatível com gases que reagem com ClLi: óxido sulfuroso ($S0_2$), óxido sulfúrico ($S0_3$) e amônia (NH_3);
- Deve ser regenerado periodicamente, segundo as condições de serviço;
- É incompatível com partículas condutoras presentes na amostra;
- Higrômetro a variação de impedância;
- O elemento sensível desse tipo de higrômetro é uma substância cuja propriedade elétrica, resistividade ou coeficiente dielétrico variam em função da umidade.
- Essas propriedades elétricas são definidas da seguinte forma:

Resistividade

É uma grandeza elétrica própria da natureza de cada substância, que determina a maior ou menor resistência à passagem de corrente elétrica. É expressa em Ωxm.

A resistividade de uma barra de comprimento 1, seção S, conforme figura 14, depende da natureza do material com que foi construída, isto é, de sua resistividade. A resistividade pode, então, ser calculada pela expressão:



$$R = \rho.\frac{\lambda}{S}$$

R = resistência elétrica da barra

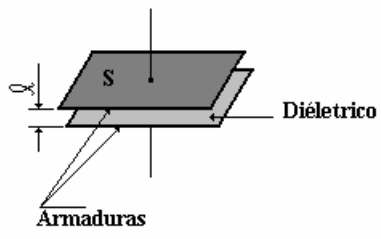
ρ = resistividade de barra

Figura 14 - Grandezas físicas consideradas no cálculo da resistência

Coeficiente dielétrico

É a grandeza elétrica própria da natureza de cada substância, que quantifica a capacidade que as substâncias possuem de acumular cargas elétricas sob ação do campo elétrico. A capacitância de um capacitor ,cujas dimensões físicas são apresentadas na figura 15,é calculada pela fórmula:

$$C = \varepsilon . \frac{S}{4.\pi.l}$$



l
C= capacitância
ε = coeficiente dielétrico

Figura 15 - Grandezas físicas consideradas no cálculo da capacitância

As substâncias selecionadas por suas características higroscópicas devem apresentar as seguintes qualidades metrológicas:

- estabilidade
- reversibilidade

Em função da característica elétrica das substâncias empregadas, distinguem-se:

A - higrômetro a variação de resistência, ou resistivo
B - higrômetro a variação de capacitância, ou capacitivo

A - Higrômetro a variação de resistência medição de umidade

O elemento sensível é composto por uma substância higroscópica (liga de óxido metálico, cloreto de lítio) depositada sob forma de uma fina camada sobre dois eletrodos separados e suportados por uma pastilha isolante. Essa substância tem a propriedade de alterar sua resistividade devido a sua capacidade de adquirir o mesmo estado higroscópio do meio a que está exposta. Assim sendo, a resistência do sensor varia em função da umidade, uma vez que as outras grandezas físicas (área e distância dos eletrodos) são fixas.. A figura 16 mostra um sensor resistivo acoplado a um circuito de medição.

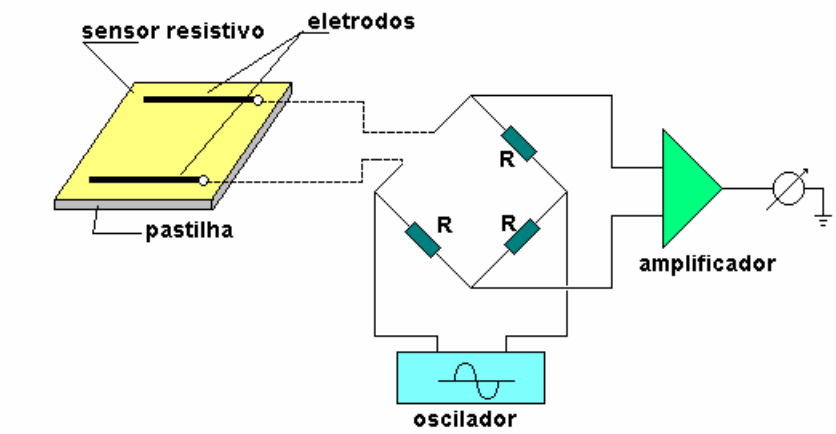


Figura 16 - Sensor resistivo acoplado a um circuito de medição

Esse tipo de circuito de medição apresenta as seguintes características:

→ Sendo alimentado com tensão alternada evita a eletrólise da solução formada entre os eletrodos.

→ Permite circular, pela célula, uma corrente de baixa intensidade, evitando a destruição da película sensível.

A medição é afetada pelas variações de temperatura de duas maneiras, a saber:

→ Quando a temperatura varia rapidamente, a superfície do sensor fica numa temperatura diferente da do gás devido à inércia térmica do sensor. Esse fenômeno provoca um desequilíbrio na pressão do vapor, o que resulta na alteração do estado higroscópico da substância sensível.

→ Quando a temperatura varia a resistividade varia, devido a sua dependência com a temperatura.

Uma das formas de se compensar essas influências é atuar eletronicamente no circuito de medição como, por exemplo, colocando-se um termistor num dos braços da ponte de weatstone.
A seguir, são apresentadas duas características funcionais de aplicação do sensor resistivo:

→ Pode ser utilizado para medição em meio gasoso e em meio sólido.

→ É incompatível com substâncias solúveis na água.

B - Higrômetro a variação de Capacitância

O elemento sensor é constituído por um capacitor cujo dielétrico tem a propriedade de absorver a água. Essa absorção modifica a capacitância numa proporção direta à quantidade de água na amostra, pois a constante dielétrica da água (80) é bem superior à constante dielétrica da substância que compõe o dielétrico do sensor.
O material empregado como dielétrico determina a resposta do sensor. Assim sendo há os seguintes tipos de sensor:

→ sensor a óxido de alumínio (A1203): medição do ponto de orvalho;
→ sensor à base de polímero: medição de umidade relativa.

Como os comportamentos físicos e elétricos dos sensores são semelhantes, é descrito a seguir apenas o primeiro tipo.
O capacitor do sensor a óxido de alumínio, ilustrado na figura 17, é constituído por uma lâmina de alumínio que forma uma das armaduras do capacitor. Sobre essa lâmina é depositado, por anodização, uma camada porosa de óxido de alumínio. Essa última camada é recoberta, por evaporação sob vácuo, de uma película de ouro porosa, constituindo esta a segunda armadura. A camada de ouro é permeável somente para as moléculas do vapor de água.

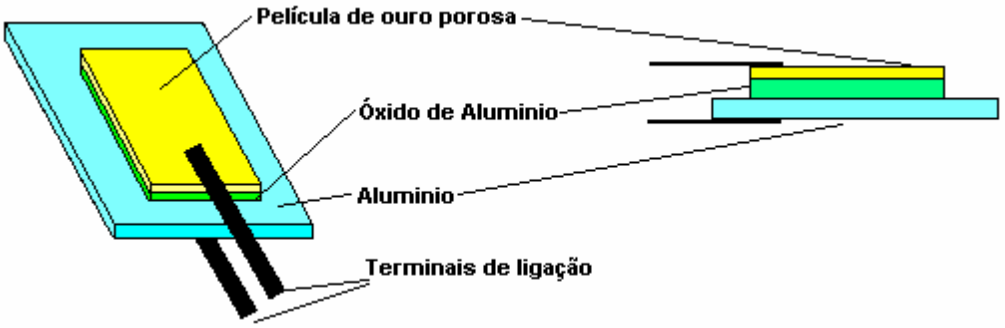


Figura 17 - Sensor a óxido de alumínio

O vapor de água se difunde rapidamente através da camada de ouro, condensando-se sobre as paredes dos poros do óxido de alumínio. Com isso, estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre a pressão parcial do vapor de água externa ao sensor com a água condensada nos poros. 0 número de moléculas de água presentes na estrutura do óxido

de alumínio determina a impedância do sensor. Logo, essa impedância é função da pressão parcial do vapor de água na amostra e independente das variações de temperatura. A figura 18 exemplifica um circuito de medição para sensor a óxido de alumínio.

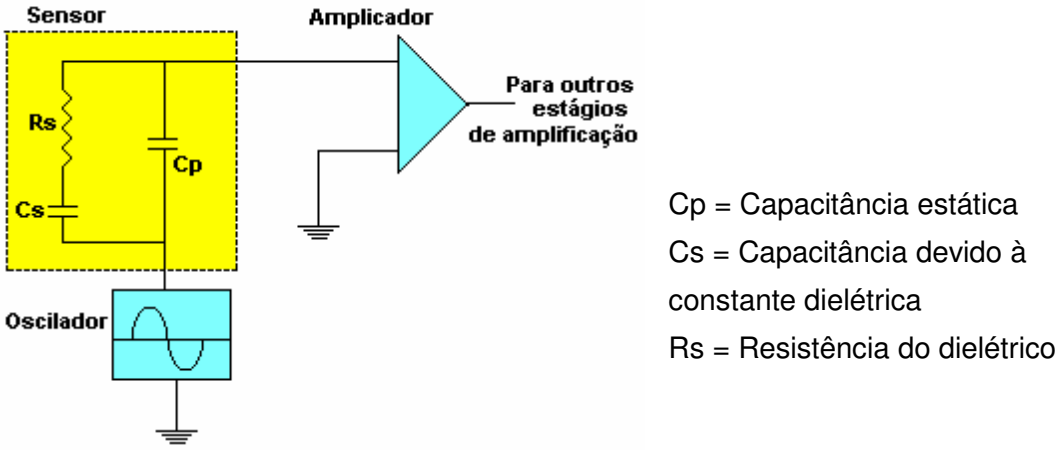


Figura 18 - Circuito de medição para o sensor a óxido de alumínio

A seguir são apresentadas três características funcionais de aplicação do sensor a óxido de alumínio:

→ Pode ser utilizado para medição em meio gasoso e líquido;

→ É incompatível com um meio ácido ou básico;

→ É incompatível com partículas condutoras presentes na amostra.

7.4 Aplicação

A umidade é uma variável utilizada para o monitoramento ou controle em processos industriais e em ambientes onde a climatização é necessária para o conforto do homem ou para a qualidade de um produto fabricado.

7.4.1 Exemplo de aplicação

A estocagem do gás liquefeito de petróleo (GLP) é feita em duas etapas.
Inicialmente, o gás liquefeito é armazenado em esferas, com pressões superiores a 5kgf/cm2 e na temperatura ambiente.
Em seguida é transportado para tanques, onde é armazenado a uma temperatura de -45°C e a uma pressão de 0,08Kgf/cm2.
Essa segunda etapa permite uma maior capacidade de estocagem do GLP.

Para que o gás liquefeito possa ser resfriado a fim de ser armazenado nos tanques, ele passa por uma unidade de desidratação e por uma unidade de resfriamento, conforme a figura 19.
A finalidade da unidade de desidratação é minimizar a umidade do produto (GLP) a ser refrigerado através de um vaso separador de água livre e de dois vasos secadores de GLP, operados um por vez. Caso essa umidade não fosse retirada ao passar pela unidade de refrigeração, essas partículas acabariam por congelar-se provocando, assim, um possível bloqueio das linhas do equipamento e a necessidade de paradas forçadas.
Para monitorar o teor de umidade na saída da unidade de desidratação tem-se um analisador de umidade (figura 19). Ele proporciona à operação informações de maneira a manter o gás na saída da unidade com valores menores que 1ppmv.
Caso a umidade da saída da unidade supere 1ppmv a operação substitui o vaso secador de GLP que estava em operação.

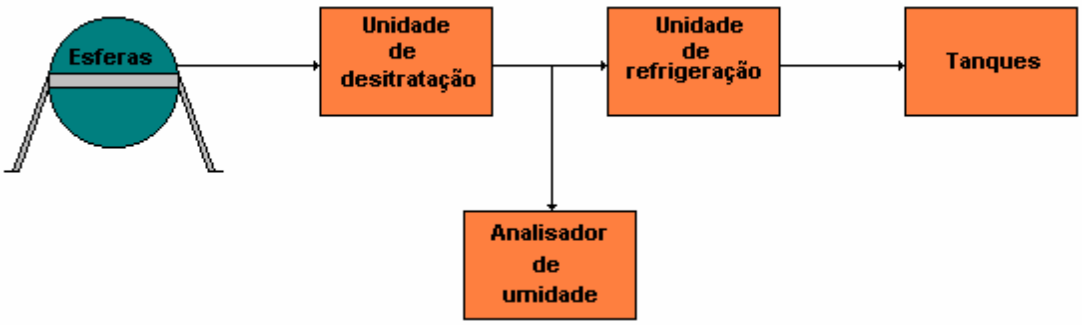


Figura 19 - Diagrama em bloco do processo de estocagem do GLP

Sistema de amostragem

Para que o analisador de umidade funcione corretamente é necessário que a amostra analisada esteja sob forma de vapor. Como a amostra captada está sob forma líquida é feita a vaporização do produto. Isto é obtido por meio de uma válvula de expansão aquecida com vapor. A figura 20 mostra o fluxograma do sistema de amostragem.

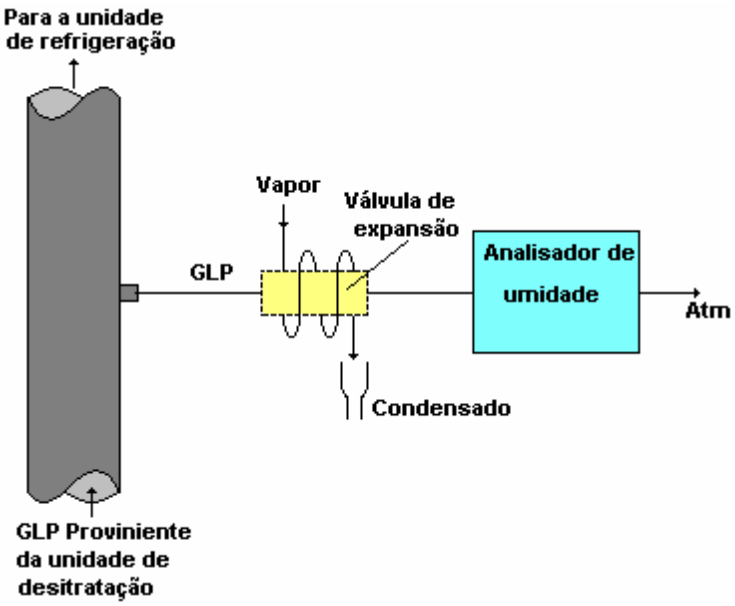


Figura 20 - Sistema de amostragem do analisador de umidade

7.5 Descrição do analisador de umidade por Célula Capacitiva

(modelo 700 - Panametrics)

7.5.1 Generalidades

O analisador de umidade modelo 700 da Panametrics, mostrado na figura 21, é um instrumento destinado a medir continuamente baixos teores de umidade em amostras líquidas ou gasosas. Na parte frontal do analisador há um indicador da temperatura do ponto de orvalho, uma chave liga/desliga (**on**/**off**) e uma chave calibração/operação (**cal**/**oper**).

O sinal de saída é opcional e pode ser seletado através de fios localizados na parte interna do analisador, podendo ser em corrente ou em tensão. Se for em corrente teremos uma das seguintes faixas: 4 a 20mA, 0 a 20mA ou 10 a 50mA. Se for em tensão teremos 0 a 1volt, 0 a 100mV, 0 a 5Volts ou 0 a 2Volts.

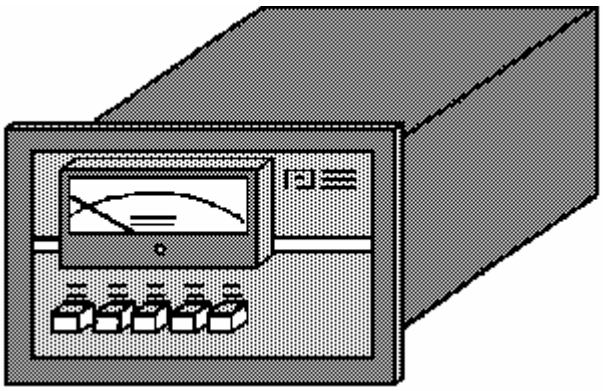


Figura 21 - Analisador de umidade Panametrics - modelo 700

7.5.2 Dados técnicos do analisador

- denominação: modelo 700
- tensão de alimentação: l00Volts CA 60Hz
- temperatura ambiente: 0 a 70℃
- temperatura de operação do sensor: -l10℃ a 70℃

7.5.3 Dados técnicos de medição

- Faixa de medição:

Leitura - direta para -100℃ até +60℃

- Sinal de saída

4 a 20mA
0 a 20mA
10 a 50mA

0 a 1volt

0 a 100mV
0 a 5Volts
0 a 2Volts

7.5.4 Instalação

O analisador de umidade modelo 700 da Panametrics pode ser instalado em parede ou painel, em local livre de vibrações e protegido das intempéries.
A tensão de alimentação é de ll0Volts CA.
O sinal de saída é de 4 a 20 mA nos terminais (-) e (+) (moist output) localizados na parte traseira do analisador.
O instrumento possui um sensor do tipo capacitivo, que deverá ser ligado ao analisador nos terminais (Green), (Red) e (Shld).

7.5.5 Operação

Antes de se energizar o analisador, deve-se assegurar de que o mesmo esteja corretamente instalado. Verifica-se se o zero mecânico do indicador localizado na parte

frontal do instrumento necessita ser ajustado e se os cabos de alimentação de sinal de saída e do sensor estão corretamente ligados a seus terminais.
É importante observar se nem o ar nem a amostra utilizados no instrumento contêm produtos que venham a danificar o sensor capacitivo. Após essas verificações, energiza-se o analisador.

7.5.6 Calibração

O analisador de umidade é sempre calibrado na fábrica, antes de ser enviado ao usuário. Para se verificar a calibração basta pressionar o botão calibração/operação. O galvanômetro indicará o fator de calibração eletrônico próprio de cada sensor e que é fornecido na folha de dados do fabricante.
Os ajustes de corrente de saída poderão ser feitos no próprio cartão de corrente de saída localizado na parte interna do instrumento pelos potenciômetros R15 e R16 (off set e span, respectivamente).

7.5.7 Diagrama em bloco do analisador de umidade por célula capacitiva

Figura 22 - Diagrama em bloco do analisador de umidade por célula capacitiva

7.5.8 Análise do diagrama em bloco do analisador de umidade por célula capacitiva

O circuito eletrônico do analisador de umidade por célula capacitiva é composto por um transformador e uma ponte retificadora, que diminui e retifica a tensão de 110VCA para +l5Vcc e -l5Vcc. Essa tensão serve de alimentação para o cartão processador e para o cartão de corrente de saída.
No cartão processador, um circuito regulador de tensão diminui e estabiliza a tensão de +l5Vcc e -l5Vcc para +6Vcc e -6Vcc, que serve de alimentação para todas as funções do cartão processador. Um oscilador gera uma tensão, cuja forma de onda é quadrada, na freqüência de 77Hz e com 1Vpp. Essa tensão é aplicada no amplificador, no demodulador e, quando a chave OPER/CAL está na posição OPER, também no sensor. Quando a chave OPER/CAR está na posição CAL, o sensor é retirado do circuito de medição e a tensão do oscilador é aplicada à chave de atenuação. Esta simula uma determinada impedância que possibilita a verificação do funcionamento do instrumento através da visualização no indicador do fator eletrônico de calibração do sensor.
No sensor, a impedância varia em função do ponto de orvalho da amostra a que é exposto. Dependendo da impedância do sensor, uma tensão alternada é aplicada na entrada do amplificador. Este a amplifica e a envia para o demodulador, o qual a converte em uma tensão contínua. Como a tensão contínua não varia linearmente com a umidade, é linearizada em um amplificador logarítmico. Após passar por esse

amplificador, o sinal é somado com uma tensão gerada pelo circuio de supressão de zero, sendo o sinal resultante aplicado ao circuito de expansão de faixa de medição.
O sinal resultante no circuito de expansão é enviado ao cartão de corrente e ao indicador do analisador. No cartão de corrente, o sinal vindo do circuito de expansão de faixa de medição é transformado em um sinal padronizado de 4 a 20mA. No indicador do analisador lê-se diretamente o ponto de orvalho da amostra.

7.6 Descrição do analisador de umidade por célula eletrolítica de ácido fosfórico (modelo: 340 Beckman)

7.6.1 Generalidades

O analisador de umidade modelo 340 da Deckman, mostrado na figura 23, é destinado a analisar, continuamente, baixos teores de umidade da amostra. Na parte frontal do analisador, há um indicador de teor de umidade, graduado de 0 a 100i, uma chave seletora de faixa de medição, que possui as posições 0ff; Stdby; 1000; 500; 100; 50 e 10ppm, e um ajuste de fluxo de amostra vinda da célula através de um medidor de fluxo, que pode ser observado por um visor de vidro juntamente com o medidor de fluxo de desvio (by-pass).
O sinal de saída do analisador pode ser seletado através de fios localizados na parte interna do instrumento, permitindo que este seja em corrente ou tensão. Se o sinal de saída for em corrente, pode ser nas seguintes faixas: 0a5mA, 1a5mA, 4 a 20mA e 10 a 50mA. Se for em tensão, temos: 0 a 10mV, 0 a 100mV, 0 a 1volt e 0 a 5Volts.
Os circuitos eletrônicos utilizados são do tipo plug-in (encaixe) com componentes em estado sólido. Esse aspecto facilita a manutenção e permite a inclusão ou exclusão de opcionais.

Figura 23 - Analisador de umidade Beckman - Modelo 340

7.6.2 Dados técnicos do analisador

- denominação: modelo 340
- conexões de gases (entrada e saída): 1/8" 0D
- tensão de alimentação: 110Volts CA - 60Hz
- temperatura ambiente: 0 a 45°C

7.6.3 Dados técnicos de medição

- Faixa de medição:

0 a10ppm
0 a 50ppm
0 a 100ppm
0 a 500ppm
0 a 1000ppm

- Vazão da amostra:

100cc/minuto (ar)

- Pressão da amostra;

10 a 100psig

- Faixas de sinal de saída

0 a 10mV
0 a 100mV
0 a 1volt
0 a 5Volts
0 a 5mA - carga máxima - 800Ω
1 a 5mA - carga máxima - 8000Ω
4 a 20mA - carga máxima - 2000Ω
10 a 50mA - carga máxima - 700Ω

7.6.4 Instalação

O analisador de umidade modelo 340 marca Beckman é fornecido para ser instalado em local livre de vibrações, sem grandes variações de temperatura e, de preferência, próximo à captação da amostra a fim de minimizar o tempo de resposta.
A tensão de alimentação é de 110VCA e deverá ser conectada através de um cabo com três condutores nos terminais 1, 2 e GND da barra de ligação TBI, localizada dentro do instrumento.
O sinal de saída poderá ser em tensão ou em corrente. Essa seleção, assim como a da faixa do sinal de saída, deverá ser feita na parte internado instrumento através de fios. Se for em tensão, os terminais de saída serão os identificados como Potentiometric Recorder (+) e (-). Se for em corrente, os terminais de saída serão os identificados como Current Recorder (+) e (-).
As conexões de entrada e de saída da amostra são de 1/8". O material das tubulações de amostragem mais recomendado é o aço inox. Outros metais e plásticos aumentam o tempo de resposta e diminuem a precisão. Alguns plásticos são inteiramente insatisfatórios devido a sua permeabilidade ao vapor de água.

7.6.5 Operação

Antes de energizar e introduzir a amostra no analisador, deve-se assegurar de que ele esteja corretamente instalado. Verifica-se se o zero mecânico do indicador, localizado na parte frontal do instrumento, necessita ser ajustado e se os cabos de alimentação e sinal de saída estão corretamente ligados em seus terminais, assim como se as conexões estão bem rosqueadas.

Após essas verificações, posiciona-se a chave seletora de faixa de medição para a posição desligado (off) e energiza-se o analisador. Reposiciona-se a chave seletora para espera (stdby).

Para que o analisador funcione perfeitamente é necessário que a vazão da amostra e a pressão atmosférica estejam dentro de parâmetros conhecidos. Esses parâmetros são: vazão de ar a 100cc/minuto, temperatura de 21,1°C, pressão atmosférica de 14,7psi. Se qualquer um desses parâmetros variar, deverá se proceder à correção, como segue:

a - Caso a amostra analisada não seja o ar, deve-se corrigir a vazão para um novo valor através da fórmula:

$$Q_{amostra} = Q_{ar} \cdot \frac{\text{Viscosidade amostra}}{\text{Viscosidade ar}}$$

b - Caso ocorra variações na pressão atmosférica, deve-se corrigir a vazão da amostra para um novo valor através da fórmula:

$$Q_{operação} = Q_{amostra} \cdot \frac{\text{Pressão atmosférica ao nível do mar}}{\text{Pressão atmosférica de operação}}$$

Observação:

Os dados acima ,como viscosidade da amostra e viscosidade do ar, deverão ser colhidos em tabelas.

É importante evitar que o ar e a amostra utilizados no instrumento contenham produtos que venham a danificar a célula.

7.6.6 Aferição

O instrumento não possui ajustes de calibração de zero e fim de faixa de medição. Pode-se, no entanto, fazer uma aferição do analisador introduzindo-se um gás, utilizado como padrão, no instrumento, nas condições de vazão requeridas por ele. Compara-se então, o resultado obtido com o volume (ppmv) de vapor de água no gás utilizado como padrão.

Caso a diferença entre esses valores seja maior que 5% a célula deverá ser recondicionada ou substituída.

Figura 24 - Diagrama em bloco do analisador de umidade da célula eletrolítica.

7.6.7 Análise do diagrama de bloco do analisador de umidade por célula eletrolítica

O circuito eletrônico do analisador de umidade Beckman é composto por um transformador que, a partir de uma alimentação de 110VCA, fornece 90VCA e 450VCA para diversas partes do circuito. A saída de 90VCA é retificada e regulada em +l5VCC e -l5VCC, suprindo o amplificador de tensão e a célula eletrolítica. A saída de 45VCA alimenta o cartão de saída. A saída da célula eletrolítica está ligada à chave seletora da faixa de medição. Quando essa chave está na posição de espera (Standby), o sinal na entrada do amplificador de tensão é de 0Volt. Nas outras posições são seletados os resistores de acordo com a faixa de medição desejada. O sinal de saída da chave seletora corresponde à queda de tensão sobre o resistor escolhido. Este sinal é aplicado no amplificador de tensão, que é constituído por um amplificador operacional de alto ganho.

A saída do analisador pode ser em corrente ou em tensão.

Se for em tensão, o sinal de saída do amplificador é aplicado ao seletor de tensão de saída. Este proporciona a escolha da faixa de tensão desejada, que pode ser: 0 a 10mV, 0 a 100mV, 0 a 1v e 0 a 5V.

Se for em corrente, o sinal de saída do amplificador é aplicado ao cartão regulador de corrente. Este, a partir de uma alimentação de 45VCA, retificado no próprio cartão, fornece, através da relação entre dois seletores, as seguintes faixas de corrente de saída: 0 a 5mA, 1 a 20mA e 10 a 50mA.

O galvanômetro de indicação do analisador está ligado à malha de realimentação do amplificador de tensão.

7.7 Descrição do analisador de umidade por célula a cloreto de lítio (modelo 2781 - Foxboro)

7.7.1 Generalidades

O analisador de umidade da Foxboro, cuja fonte de alimentação e o sensor é mostrada na figura 25, é um instrumento destinado a medir, continuamente, o ponto de orvalho em amostra gasosa. Para seu funcionamento são necessários uma fonte de alimentação, um sensor de umidade e um conversor, os quais podem ser fornecidos em conjunto ou separadamente. Sua faixa de medição é de 0,4℃ a 27,3℃ (5g/Nm3 a 0q/Nm3), podendo ser especificado para outras faixas.

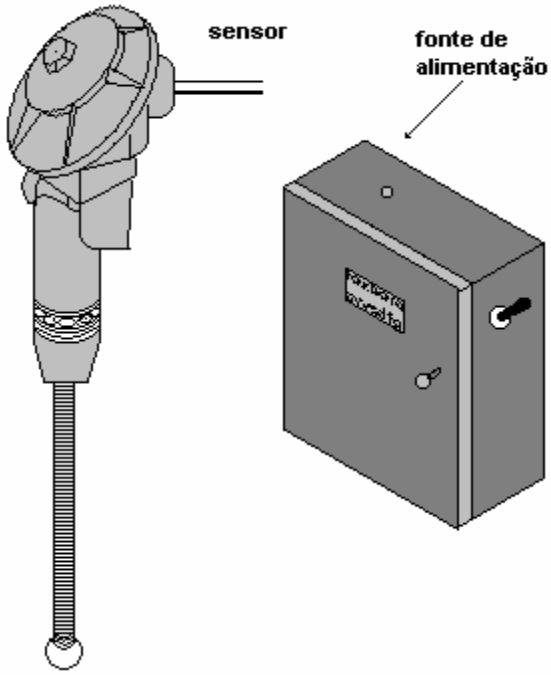


Fig. 25 - Analisador de umidade Foxboro - Modelo 2781

7.7.2 Dados técnicos do analisador

- denominação: sensor modelo 2781 fonte modelo 2740
- tensão de alimentação: 118VCA
- temperatura da amostra:-45°C a +105°C
- umidade relativa: 12% a 100%

7.7.3 Dados técnicos de medição

- Faixa de medição

0,4°C a 27,3°C (5g/Nm^3 a 30g/Nm^3)

- Pressão da amostra:

vácuo total a 125psi

- Velocidade máxima da amostra:

0,3m/s

7.7.4 Instalação

Na instalação do sensor de umidade deve ser observado se a velocidade e a temperatura da amostra estão dentro dos limites estabelecidos pelo fabricante.
A fonte de alimentação é fornecida para ser instalada em parede ou painel e em local protegido das intempéries.
O fornecimento de tensão é feito por um cabo de três condutores, sendo ligados dois fios aos terminais L1 e L2, sendo o terceiro aterrado. A tensão de alimentação é de l18VcA, podendo ainda ser seletada, de acordo com as necessidades do usuário para l00VcA, 220VcA ou 238VcA. A fonte de alimentação é ligada ao sensor por meio de um cabo de interconexão que fornece tensão para o aquecedor do sensor e conecta a termorresistência do elemento à barra de ligação de saída, localizada dentro da fonte. Dessa barra sai um cabo que está ligado ao conversor acoplando, assim, a termorresistência ao conversor.

7.7.5 Operação

Antes de energizar o analisador deve-se assegurar de que ele esteja corretamente instalado. Verifica-se se os cabos de alimentação, interconexão e sinal de saída estão corretamente ligados a seus terminais.
Após essas verificações, satura-se o elemento com uma solução de água com 5% de cloreto de lítio. Coloca-se o sensor no local da medição de umidade e energiza-se a fonte de alimentação através da chave localizada na lateral da fonte. Inicialmente, é observada uma alta luminosidade da lâmpada de amortecimento térmico, localizada dentro da fonte de alimentação. O analisador estará pronto para operação quando a lâmpada estiver sem luminosidade.

7.7.6 Aferição

A aferição do sensor de umidade é feita comparando-se o valor indicado pelo analisador com o valor indicado por um higrômetro portátil, utilizado como padrão. Se houver diferença superior a 2℃ entre os valores obtidos, o sensor deverá ser lavado e saturado.

7.7.7 Diagrama em bloco do analisador de umidade por célula a cloreto de lítio

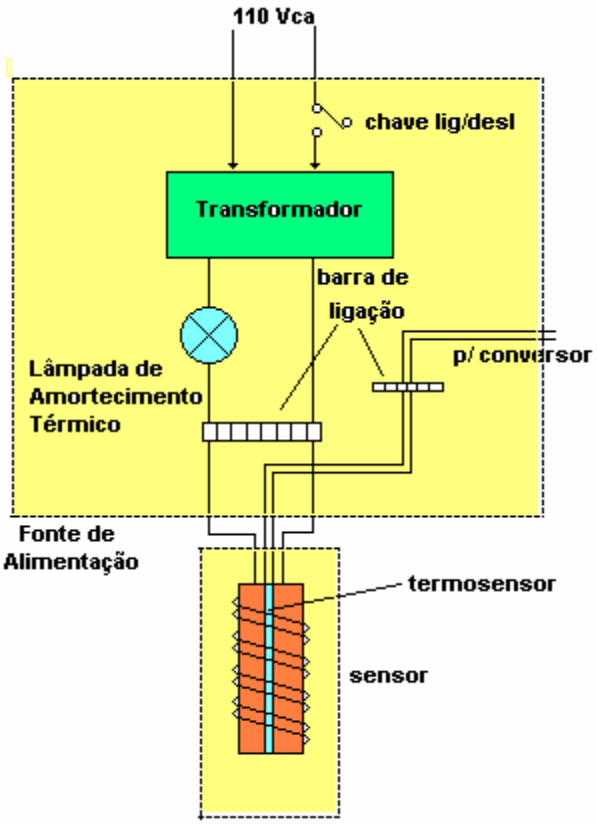


Figura 26 - Diagrama em bloco do analisador de umidade por célula a cloreto de lítio

7.7.8 Análise do diagrama em bloco do analisador de umidade por célula a cloreto de lítio

O circuito elétrico da fonte de alimentação do analisador de umidade por célula de cloreto de lítio é, inicialmente, formado por um transformador, que reduz a tensão de 110VCA para 25VCA. Essa tensão alimenta o aquecedor do sensor. Uma lâmpada de amortecimento térmico está ligada em série com o aquecedor visando eliminar o superaquecimento inicial do sensor provocado pela baixa resistência da solução de cloreto de lítio, fazendo com que a lâmpada se acenda. À medida que o sensor se aquece, a resistência da solução de cloreto de lítio aumenta e a corrente elétrica diminui. Uma termorresistência, na parte interna do sensor, determina a temperatura desse.

8. Analisador de pH

8.1 Introdução

Os analisadores de pH, também conhecidos como peagâmetros, são instrumentos analíticos que medem a concentração de ions hidrônios em uma solução aquosa. Através dessa grandeza é possível determinar o grau de acidez ou alcalinidade dessa mesma solução.

O método mais preciso na determinação de pH está baseado nos efeitos eletroquímicos que certas substâncias apresentam quando em presença de ions hidrônios. Esses efeitos são gerados por meio de dispositivos especiais, que fornecem um potencial elétrico proporcional ao pH da solução em medição.

8.2 Teoria de funcionamento

8.2.1 Dissociação da água

As moléculas de água sofrem dissociação espontânea, originando ions hidrônios e hidroxila, segundo a expressão:

(*)

$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

As concentrações são equimolares.

Representando-se por [ ] a concentração em ions grama por litro, tem-se:
$[H_3O^+] = [OH^+] = 1.10^{-7}$ à 25°C.

(*) Considera-se o íon hidrônio H_3O^+ de conformidade com a teoria atual. Pode-se, sem prejuízo conceitual, prático, supor tratar-se do íon H^+, segundo a teoria clássica. Esta admite a dissociação:
$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$

A dissolução de um ácido ou um álcali em água resulta em uma maior concentração de

ions H_3O^+ ou OH^-, respectivamente. Assim, uma solução aquosa de um ácido de fórmula genérica HX pode ser representada por: $HX + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + X^- + HX$.
Teremos, também, o produto normal da dissociação da água, onde a proporção de moléculas dissociadas será tanto maior quanto mais forte for o ácido.

8.2.2 Definição de pH

Da mesma forma que o metro é uma unidade de comprimento e o grau Celsius uma unidade de temperatura, o pH é a unidade de medição da acidez ou alcalinidade de uma solução.
O pH mede o número de ions hidrônios H_3O^+ presentes em uma solução, isto é, a concentração de ions H_3O^+.
A expressão matemática que define o pH é:

$$PH = - \log [\alpha H_3O^+]$$

onde o símbolo α indica que somente ions hidrônios ativos são influentes.
A atividade iônica sofre influência de diversos fatores, dentre eles a concentração, a temperatura e a presença de outros ions.
Para soluções altamente diluídas, o $\alpha \cong 1$.

8.2.3 Escala de pH

A escala de pH, representada na figura 1, cobre uma faixa que está compreendida entre O e 14. Essa faixa corresponde a concentrações de ions hidrônios que variam de 1 a 10^{-14} ions grama por litro, respectivamente. A existência de valores além desses limites é teoricamente possível, porém desprovida de interesse prático.

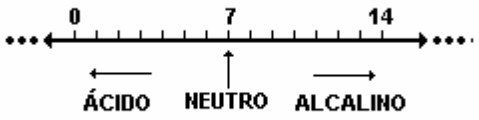


Figura 1 - Escala de pH

É interessante notar que, como a concentração de ions hidrônios na água pura é função da temperatura, ocorre uma variação real de seu pH em função desta. Assim sendo, a água pura adquire as seguintes valores de pH:

0°C → $[H_3O^+] \cong 0{,}34 \times 10^{-7}$ → pH = 7,47

25°C → $[H_3O^+] \cong 1 \times 10^{-7}$ → pH = 7,00

60°C → $[H_3O^+] \cong 3,1 \times 10^{-7}$ → pH = 6,51

É importante observar a relação logarítmica entre o valor do pH e a $[\alpha H_3O^+]$. A variação de uma unidade de pH corresponde a uma variação de dez vezes a $[\alpha H_3O^+]$.

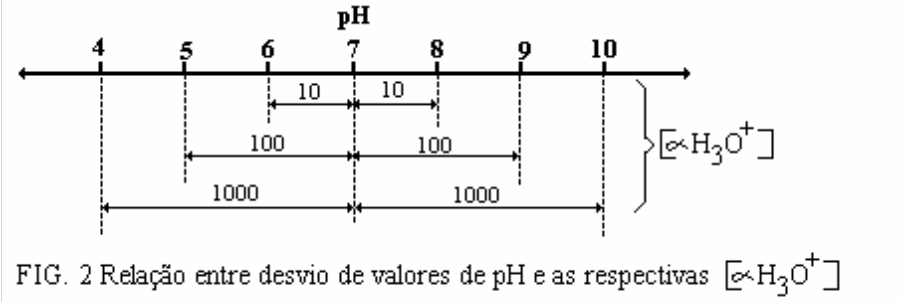


FIG. 2 Relação entre desvio de valores de pH e as respectivas $[\alpha H_3O^+]$

8.3 Métodos de medição

O pH de uma solução é medido por dois métodos:

- método colorimétrico
- método eletrométrico

8.3.1 Método colorimétrico

O método colorimétrico emprega reativos indicadores que, em contato com a solução a medir, apresentam uma mudança de coloração.

A medição consiste em comparar a cor adquirida pelo reativo com uma escala colorida e graduada em valores de pH, após o contato do reativo com a solução a medir Os reativos indicadores mais comuns são preparados sob forma de:

- soluções, que são gotejadas na solução a medir;
- tiras de papel, que são mergulhadas na solução a medir.

Como o método colorimétrico utiliza reativos descartáveis e a medição é manipulada pelo homem, não é utilizada na análise contínua de pH. Além disso, os resultados são imprecisos, pois dependem da qualidade dos reagentes e da prática da pessoa que efetua a medição.

8.3.2 Método eletrométrico

O método eletrométrico está baseado, a princípio, no mesmo fenômeno responsável pelo aparecimento de um potencial elétrico em uma pilha galvânica.

A medição de pH pelo método eletrométrico emprega elementos que geram um potencial elétrico em função da concentração de ions hidrônios na solução a medir.

Esses elementos são denominados de eletrodo de medição e eletrodo de referência.

Eletrodo de medição

O eletrodo de medição, também denominado de eletrodo de membrana de vidro, mostrado na figura 3, consiste em um recipiente tubular hermeticamente fechado, contendo no seu interior um eletrodo de ligação imerso em uma solução tampão ($[H_3O^+]$ = constante). Na extremidade do tubo que está em contato com a solução a medir existe uma membrana de vidro especial, sensível aos ions H_3O^+.

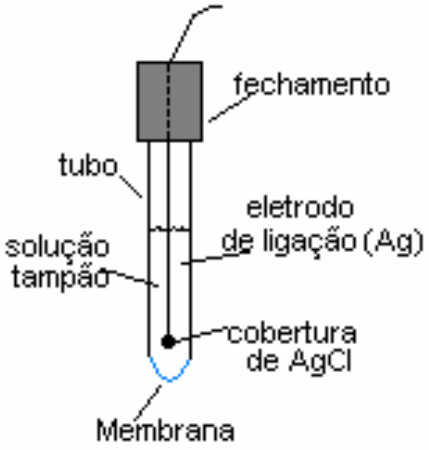


Figura 3 - Eletrodo de membrana de vidro

Entre as duas faces da membrana surge uma diferença de potencial proporcional à diferença de concentração de ions hidrônios entre elas. O surgimento da diferença de potencial entre as duas faces da membrana depende da sua hidratação e de um fenômeno de troca de cations monovalentes do vidro por ions hidrônios da solução, para os quais a camada superficial da membrana hidratada apresenta mobilidade. No eletrodo ideal a membrana apresenta mobilidade somente para os ions H_3O^+, sendo considerado como um eletrodo ion-seletivo para H_3O^+. Deve-se frisar que no eletrodo de vidro não ocorre troca de ions ou moléculas entre a solução tampão e a solução a medir.

A diferença de potencial, na membrana, é determinada matematicamente segundo a expressão:

$$E = Un (pHref - pHx)$$

onde:
E = diferença de potenciação entre as faces da membrana
Un = tensão de Nernst (0,0591 V a 25°C)
pHref = pH da solução tampão (pH = 7)
pHx = pH da solução a medir

Pela relação anterior, tem-se que o potencial gerado é função linear do pH da solução a medir e da tensão de Nernst, sendo que esta varia diretamente proporcional com a temperatura.
A tabela 1 mostra alguns valores de tensão gerada na membrana em função do pH da solução a medir e da temperatura.

	Temperatura			
	0°C	25°C	50°C	100°C
pH	mV	mV	mV	MV
0	379,33	414,12	448,84	518,21
1	325,14	354,96	384,72	444,18
2	270,95	295,8	320,6	370,15
3	216,76	236,64	256,48	296,12
4	162,57	177,48	192,36	222,09
5	108,38	118,32	128,24	148,06
6	54,19	59,16	64,12	74,03
7	0	0	0	0
8	-54,19	-59,16	-64,12	-74,03
9	-108,38	-118,32	-128,24	-148,06
10	-162,57	-177,48	-192,36	-222,09
11	-216,76	-236,64	-256,48	-296,12
12	-270,95	-295,8	-320,6	-370,15
13	-325,14	-354,96	-384,72	-444,18
14	-379,33	-414,12	-448,84	-518,21

Tabela 1

O potencial na parte interna da membrana é captado através do eletrodo de ligação. Este constitui-se de um metal inerte (prata), recoberto parcialmente por um sal do

mesmo material (cloreto de prata).

Eletrodo de referência

O potencial na superfície externa da membrana do eletrodo de medição é captado por meio do eletrodo de referência através da solução a medir. A figura 4 mostra como é feita a medição do potencial elétrico gerado na membrana do eletrodo de medição.

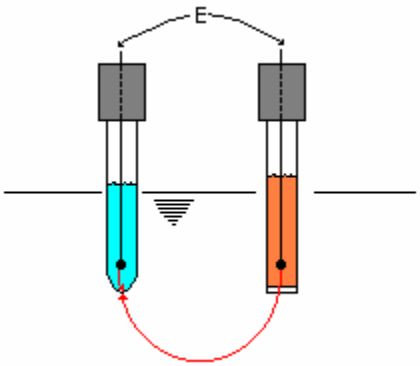


Figura 4 - Medição da diferença de potencial na membrana do eletrodo de medição.

O eletrodo de referência, mostrado na figura 5, é constituído por um tubo de vidro contendo no seu interior um eletrodo de ligação imerso em um eletrólito. Esses dois elementos constituem o sistema de referência. Na extremidade do tubo que está em contato com a solução a medir existe um elemento poroso. Esse elemento tem por finalidade estabelecer um percurso condutivo entre a solução interna e a solução do processo.

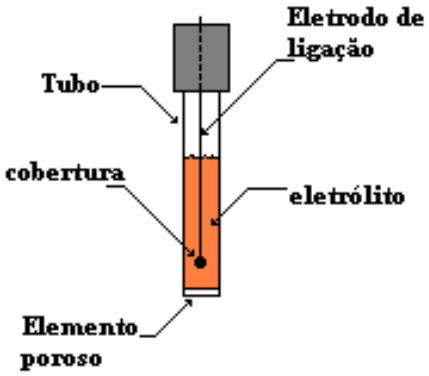


Figura 5

Dentre as inúmeros sistemas de referência, os mais utilizados são:

- Ag/Agcl imerso em solução de KCl (saturado para aplicação em temperaturas próximas a 100^{o}C);

- Hg/Hgcl imerso em solução de KCl (geralmente saturado) – conhecido como calomelano;

- Sistema de referência XEROLYT (polímero sólido).

Destes, o mais empregado na determinação do pH em processes industriais é o Ag/Agcl. Existem dois tipos de eletrodos de referência, a saber:

- escoamento (flow, em inglês)
- difusão (no-flow, em inglês)

No eletrodo de referência por escoamento, o eletrólito escoa lentamente em direção à solução do processo. Nesse eletrodo, é sempre necessária a existência de uma pressão positiva para forçar a saída do eletrólito e evitar a contaminação interna do eletrodo pela solução do processo.
Uma conexão (conhecida também coma oliva) ou simplesmente um orifício na parte superior do tubo, mostrados na figura 6, permitem a pressurização do eletrodo, quando a pressão do processo impedir o funcionamento normal da junção. Esses recursos permitem também a reposição do eletrólito.

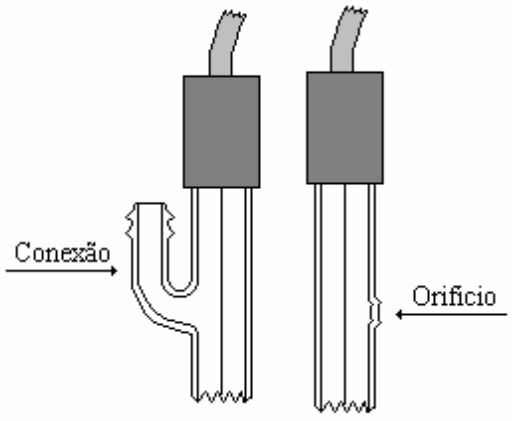


Fig. 6 Eletrólitos de referência com conexão e orificio

No caso de pequenas pressões, emprega-se uma coluna líquida de eletrólito, que se forma em uma mangueira flexível acoplada a um reservatório.

Para pressões de processo mais elevadas o eletrodo de referência é instalado dentro de uma câmara pressurizada a ar.
A necessidade de pressurização dos eletrodos de referência por escoamento e a conseqüente manutenção levaram ao emprego crescente dos eletrodos por difusão.
No eletrodo por difusão ocorre apenas a passagem dos ions do eletrólito para a solução do processo, ou seja, não existe o deslocamento de moléculas. O eletrodo por difusão se apresenta como um sistema selado, operando a pressões de processo da ordem de vários Kgf/cm^2 sem pressurização interna. A máxima pressão e temperatura de operação desse tipo de eletrodo são interdependentes, devendo ser consultado o fabricante.
Para aplicações especiais existem eletrodos de referência com características específicas, entre eles:

- referência com ponte salina ou junção remota;
- referência de corpo duplo ou junção dupla;
- referência com junção de luva esmerilhada;
- referência com junção porosa substituível.

Eletrodo combinado

Os eletrodos de medição e referência podem ser fabricados reunidos num só eletrodo, recebendo a denominação de eletrodo combinado. A figura 7 mostra os detalhes construtivos de um eletrodo combinado, que usa um eletrodo de referência do tipo escoamento.

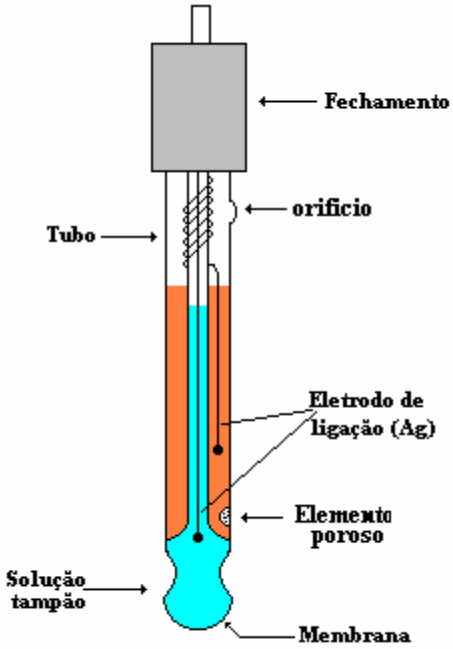


Figura 7 - Eletrodo Combinado

Os eletrodos combinados apresentam uma opção interessante em termos de redução de custo de aquisição, facilidade de reposição e redução do número de itens de estoque. Uma outra vantagem em termos de aplicação é a possibilidade de se efetuar medição de pH em soluções de baixa condutividade elétrica devido à proximidade da junção com a membrana (condutividade de 1µs a 3µS). Existem, porém, casos onde é tecnicamente mais recomendado o emprego de eletrodos separados.

8.4 Potencial de assimetria

Potencial de assimetria é a tensão que aparece entre as superfícies da membrana mesmo quando ambos os lados estão em contato com uma solução de igual pH. Qualquer influência que possa alterar a composição e as propriedades de troca de ions H_3O^+ do vidro causa a assimetria.

A magnitude do potencial de assimetria varia com o pH da solução em contato com o vidro, com a temperatura, com o formato da membrana e com o tempo de uso. Nos instrumentos para medição de pH o potencial de assimetria é cancelado eletronicamente na calibração.

8.5 Elementos de um analisador

Um analisador de pH industrial é composto pelos seguintes elementos:

- Eletrodos e dispositivos de montagem
- Sistemas de limpeza

- Transmissor

8.5.1 Eletrodos e dispositivos de montagem

Os dispositivos de montagem dos eletrodos têm por finalidade:

- Permitir a montagem dos eletrodos no ponto desejado do processo;
- Proporcionar proteção mecânica aos eletrodos;
- Permitir a pressurização do eletrodo de referência, quando necessários.

Existem três tipos de dispositivos de montagem, a saber:

- Câmara de imersão
- Câmara para operação em linha
- Câmara de inserção (dispositivos especiais de inserção)

A câmara de imersão, exemplificada na figura 8, é utilizada em tanques abertos ou em calhas. Nela pode ser adaptada reservatório para eletrólito quando o eletrodo de referência for do tipo escoamento.

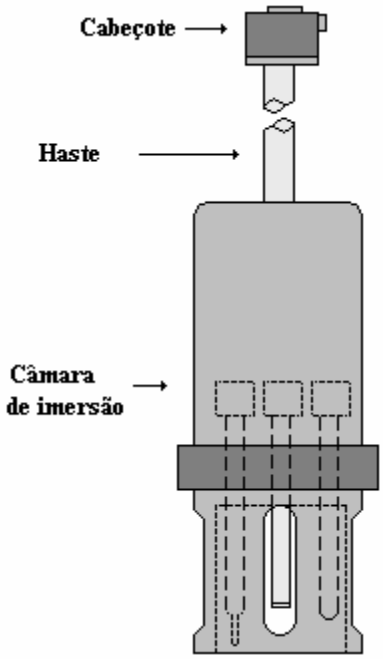


Figura 8 - Câmara de Imersão

A câmara para operação em linha, exemplificada na figura 9, é instalada de forma que a montagem possibilite a remoção da câmara sem haver interrupção do processo. Isso é feito instalando-se a câmara com linha de desvio (by-pass), ou em uma linha secundária do processo.

A câmara para operação em linha possibilita a medição em processos cujos limites de pressão e/ou temperatura ultrapassem os limites dos eletrodos atualmente disponíveis mediante um prévio condicionamento da amostra.

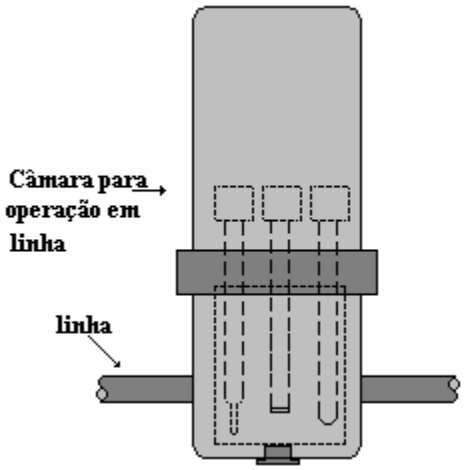


Figura 9 - Câmara de operação em linha

A câmara de inserção, exemplificada na figura 10, permite a introdução lateral dos eletrodos em reatores, tanques ou tubulações de processo. Sua montagem é feita por meio de flanges que podem ser acoplados a válvulas que permitem a remoção sem interrupção do processo.

Figura 10 - Câmara de inserção

8.5.2 Sistemas de limpeza

A manutenção da precisão e da rapidez de resposta de um sistema de medição de pH depende essencialmente da limpeza dos eletrodos. Deve ser evitada a deposição de sujeira sobre a membrana do eletrodo de medição e a obstrução da superfície de

escoamento ou difusão do eletrodo de referência.
A limpeza contínua dos eletrodos pode ser feita por meio de diversos sistemas. Entre eles, o que possibilita melhor eficiência é o ultra-sônico.
Através de um transdutor ultra-sônico posicionado próximo dos eletrodos e excitado por um gerador de ultra-som, as partículas encontradas no fluido são agitadas, retardando ou evitando sua deposição nos eletrodos.
O sistema de limpeza por ultra-som não é eficiente em todos os casos como, por exemplo, na medição em soluções que contenham óleos.

8.5.3 Transmissor

As principais funções de um transmissor no sistema de medição de pH com eletrodos são:

- Transmitir um sinal padronizado de corrente ou tensão, proporcional ao pH da solução em medição;

- Prover os controles necessários para se efetuar a calibração, posicionar os níveis de alarme e compensar a temperatura;

- Indicar, no local, o valor de pH.

O sistema de medição com eletrodos se apresenta como um gerador de tensão com elevada impediência interna. Essa característica obriga o transmissor a empregar amplificador com alta impediência de entrada. A medição do potencial com instrumentos inadequados conduz a erros grosseiros.
O amplificador engloba os circuitos de amplificação e condicionamento de sinal bem como os controles necessários à calibração e à compensação de temperatura.
Alguns fabricantes empregam um pré-amplificador montado junto aos eletrodos, que envia ao amplificador um sinal de baixa impediência através do cabo de conexão.
Com a tecnologia atual é possível a instalação dos eletrodos a distâncias da ordem de até 20m do amplificador sem qualquer degradação do sinal e sem necessitar da utilização de pré-amplificador na sonda ou câmara. De qualquer modo, o transmissor deverá ser instalado o mais próximo possível dos eletrodos.
A correção do erro de medição introduzido pela variação de temperatura é efetuada pela termocompensação automática ou manual.
No caso da compensação automática, além dos eletrodos de medição e referência tem-se um sensor de temperatura em contato com a solução do processo. Este comanda o

ganho do amplificador. Os termossensores utilizados mais freqüentemente são a termorresistência de platina ou níquel e os termistores.
Embora um bom amplificador seja eletricamente compatível com quaisquer tipos de eletrodos o mesmo não ocorre em relação ao sensor do termocompensador automático. Diferentes equipamentos operam com diferentes tipos de sensores.
Muitos equipamentos apresentam, além da transmissão de sinal, contatos locais de alto e baixo, ajustáveis de 0 a 100% da faixa; esses contatos podem ser empregados para sinalização e/ou alarme ou para controle tudo-ou-nada.

8.6 Aplicação

As principais aplicações da medição e controle de pH são:

- Processos onde o rendimento e/ou controle de qualidade do produto é função do pH;
- Inibição de corrosão;
- Tratamento e neutralização de efluentes.

No primeiro caso enquadram-se processos químicos e bioquímicos. Pode-se citar, como exemplo em processos bioquímicos, a produção de antibióticos e a fermentação.
A inibição de corrosão por controle de pH é aplicada, principalmente, no controle de água de alimentação de caldeiras.
No tratamento de efluentes é efetuado o controle da neutralização final e, eventualmente, a manutenção de níveis de pH apropriados ao desenvolvimento de reações de oxirredução e/ou precipitação.

8.6.1 Exemplo de aplicação

As empresas químicas que produzem ácido e soda enfrentam os mais variados problemas, que ocasionam a contaminação da água industrial de descarte. Esses problemas são, por exemplo a água utilizada na lavagem dos tanques e na drenagem de equipamentos, águas pluviais que entram em contato com produtos estocados em pátios ou águas provenientes de vazamentos.
Para evitar que a água industrial seja descartada em rios ou canais com pH fora dos limites estabelecidos, as empresas possuem unidades de tratamento onde o pH é medido e controlado.
A unidade de tratamento mostrada na figura 11 é composta por três tanques subterrâneos. O primeiro é utilizado para a precipitação de sólidos e o segundo e o terceiro para controle de pH. No segundo tanque o pH desejado é 6 mas devido à instabilidade inerente ao processo varia numa faixa de 4 a 10. No segundo tanque o pH desejado é 7, variando entre 6,5 e 7,5.
A medição é feita através de peagâmetros, que transmitem um sinal proporcional ao pH da água para um controlador. O sinal de saída do controlador é enviado

simultaneamente para uma válvula de controle de soda e para uma válvula de controle de ácido.

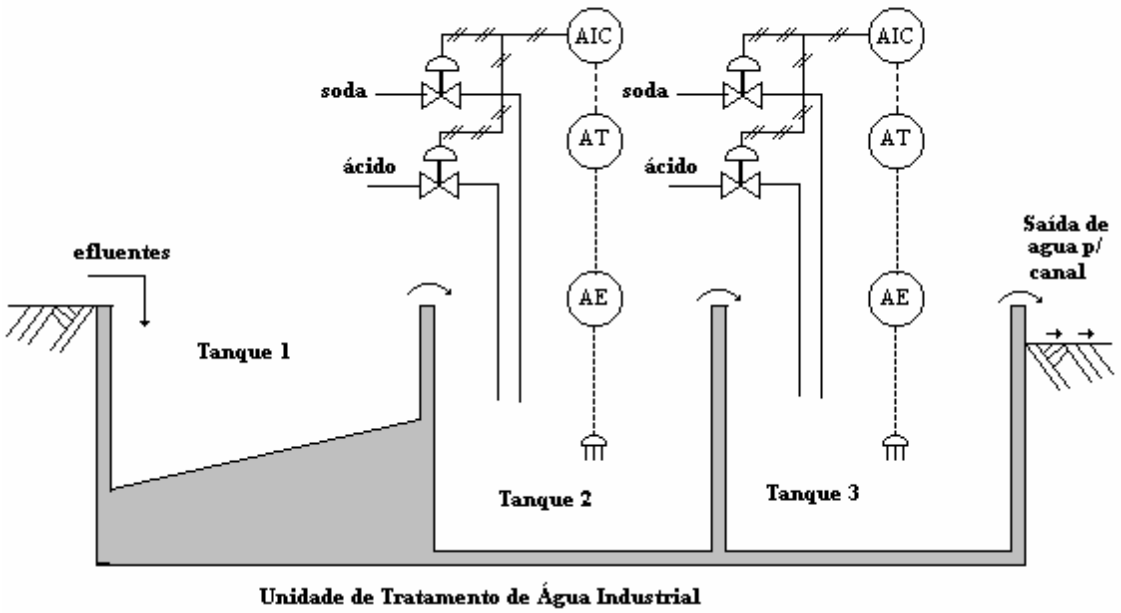


Figura 11 - Unidade de tratamento de água industrial

Esses peagâmetros não possuem sistemas de amostragem pois os eletrodos de medição, referência e compensação de temperatura são instalados em câmaras de imersão. Essas câmaras permitem o contato direto dos eletrodos com a água industrial.

8.7 Descrição do transmissor de pH (modelo: DL-11BN Actron)

8.7.1 Generalidades

O transmissor monitor de pH Actron - modelo DL-11BN, mostrado na figura 12, indica e transmite continuamente um sinal em corrente (isolado galvanicamente) proporcional ao pH da solução em medição. O transmissor está acoplado, através de cabo, aos eletrodos de medição, referência e termocompensação, os quais estão instalados em uma câmara para medição em linha. Sendo de construção totalmente modular, ele permite uma maior versatilidade e facilidade de manutenção.

8.7.2 Dados técnicos do transmissor

Denominação: Modelo DL-11BN

Tensão de alimentação: 110V CA
Impedância de entrada: 10^{13}Ohms

Precisão: 0,5% da faixa .

Temperatura ambiente máxima: 55℃

Compensação de temperatura: -5℃ a 130℃
Desvio com variação de temperatura ambiente: 0,04%/℃
Nível de alarme: ajustável de 0 a 100%da faixa (2 módulos)
Modo de alarme: alto ou baixo (selecionáveis no campo)

8.7.3 Dados técnicos da câmara de fluxo

Denominação: TAPH-02
Temperatura máxima: 80^{o}C (limite estabelecido pelo material de construção)
Pressão máxima a 80^{o}C: 3,5kgf/cm2 (limite estabelecido pelo material de construção)

Vazão: 0 a 30l/min

Volume da câmara: 250ml

8.7.4 Dados técnicos de medição

Faixa de medição: 0 a 14 (unidades de pH)
Sinal de saída: 4 a 20mA

Carga máxima: 750Ω

8.7.5 Instalação

Na instalação da câmara de fluxo deve ser previsto que a amostra circule pela mesma dentro das condições operacionais da câmara e dos eletrodos.
O transmissor deve ser instalado em local livre de vibrações excessivas, bem como em

temperaturas ambientes inferiores a 55°C. A montagem pode ser em parede, tubo de 2" ou painel.
A alimentação do transmissor e a ligação dos contatos de alto e baixo empregam fios comuns; a conexão do sinal de transmissão é feita por meio de cabos blindados, devendo-se separá-los dos cabos de corrente alternada. Todas as conexões elétricas do instrumento são feitas através de uma barra de terminais situada na parte inferior da placa do circuito impresso, exceto a conexão de alta impedância do eletrodo de medição, efetuada com conector **BNC**.

8.7.6 Operação

Antes de colocar o transmissor em operação, deve-se certificar de que todas as ligações elétricas estão corretas e de que a chave seletora de alimentação está posicionada para 110V CA. Se necessário, ajusta-se o zero mecânico do galvanômetro.
Posiciona-se a chave seletora de compensação de temperatura para automático ou manual, conforme o sistema de correção de temperatura utilizado. Se a correção for manual, deve ser ajustado o controle manual de temperatura para uma posição coincidente com a temperatura da amostra ou média do processo.
Os ajustes de níveis de alarme alto e baixo devem ser fixados de acordo com os limites impostos pelo processo.
Com a chave REP/OP (Repouso/Operação), posicionada para REP, energize o transmissor. Nesta posição, a indicação e o sinal de saída devem permanecer estáveis em aproximadamente 50%. Através desse recurso é possível efetuar a manutenção dos eletrodos sem ocasionar flutuações da indicação e transmissão. Em operação normal a chave deve ser posicionada para OP.

8.7.7 Calibração

Para se obter a máxima precisão do sistema de medição de pH deve-se freqüentemente aferir o conjunto eletrodos/transmissor, alinhando-se o potencial de assimetria dos eletrodos através do controle **cal** e ajustando-se a relação mV/pH através do controle **ganho** do instrumento. Esse procedimento é necessário pois os eletrodos **envelhecem** com o uso, alterando o potencial de assimetria e a relação mV/pH.
Observação
Além do envelhecimento, a calibração corrige, também, desvios normais, mesmo no caso de eletrodos novos. '

8.7.8 Análise do diagrama em bloco do analisador de pH

O transmissor de pH da Actron é constituído por um cartão principal, um cartão transmissor de corrente e dois cartões de alarme.

No cartão principal está localizada a fonte de alimentação, que fornece tensão para os vários circuitos do transmissor. O pré-amplificador, localizado nesse mesmo cartão, apresenta uma alta impedância de entrada e tem por finalidade amplificar a força eletromotriz gerada pelos eletrodos e enviá-la ao amplificador quando a chave OP/REP (operação/repouso) estiver em OP (operação). A compensação de temperatura, na medição de pH, é feita através do ajuste de ganho desse amplificador. Quando a compensação estiver em manual, o ganho é fixado por um potenciômetro, o qual é posicionado conforme a temperatura da amostra. Quando a chave OP/REP está na posição REP (repouso) é aplicada na entrada do amplificador uma tensão proveniente do gerador de sinal de referência. Esse recurso mantém a saída do transmissor constante. É utilizado durante a calibração ou manutenção dos eletrodos.
A tensão de saída do amplificador é aplicada ao indicador, às entradas do cartão transmissor de corrente e ao cartão de alarme.
No cartão transmissor de corrente a tensão de entrada é amplificada sendo, em seguida, isolada galvanicamente através de um circuito conversor CC/CA, um transformador, um conversor CA/CC e um oscilador que sincroniza os circuitos de conversão.
A tensão de saída do conversor CA/CC é amplificada e aplicada no transistor regulador de corrente de saída. O circuito seletor de transmissão de corrente determina a faixa de variação da corrente de saída, conforme posição do seletor localizado no próprio cartão.
No cartão de alarme o nível lógico da saída do comparador é estabelecido pela comparação entre a tensão proveniente do amplificador principal e a tensão de referência gerada pelo circuito de ajuste de nível de alarme. O nível lógico na saída do comparador é **1**, quando a tensão de entrada for maior que a tensão de referência. Nessa situação, se o seletor de alarme estiver posicionado para **alto**, o diodo emissor de luz (led) localizado no cartão acenderá e o circuito de comando do relê será desenergizado. Nessa mesma situação, se o seletor de alarme estiver posicionado em **baixo**, o diodo emissor de luz (led) se apagará e o circuito de comando do relê será energizado.

Observação
Os relês dos módulos de alarme operam normalmente energizados, o que caracteriza a função de alarme pelo método de falha segura, isto é: os relês são mantidos energizados enquanto a variável sob controle estiver dentro dos limites prefixados para o valor desejado, sendo desenergizados quando a variável ultrapassa os limites permitidos.

9. Analisador por Condutividade Elétrica

9.1 Introdução

O analisador por Condutividade elétrica, também denominado de condutivímetro, é utilizado para determinar a concentração de uma solução de composição conhecida ou para detectar o grau de contaminação de uma solução sem, porém, indicar qual o contaminante. Em determinados casos, esse analisador é empregado na detecção de contaminação de soluções orgânicas que apresentam moléculas polares sem, contudo, indicar sua concentração, devido à baixa sensibilidade.

O método de medição está baseado na maior ou menor capacidade de uma solução em conduzir corrente elétrica.

Como a condutividade elétrica de uma solução depende de todos os ions nela existentes, o condutivímetro é um analisador não especifico.

9.2 Teoria de funcionamento

9.2.1 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica de uma solução depende de sua concentração iônica (totalidade de ions) e de sua mobilidade.

O estudo da condutividade envolve aspectos teóricos de velocidades iônicas e de atração entre os ions que, por sua vez, são influenciados por outros fatores.

Por esse motivo, o estudo da condutividade, no momento, ficará restrito aos aspectos práticos que permitem caracterizar o sistema de medição.

Medir a condutividade elétrica é determinar a condutância específica de uma solução.

Pode-se definir condutividade como a condutância medida entre as faces opostas de um cubo de 1cm de lado.

A unidade de condutividade é o S/cm (S = Siemens), antigamente designado mho/cm.

As soluções de interesse prático apresentam condutividades que variam desde décimos de µS/cm até a ordem de S/cm, sendo mais usuais as medições de baixos valores. A título de exemplo é apresentada, na tabela 1, a condutividade elétrica de algumas soluções.

Soluções	Condutividade Elétrica
Água de elevada pureza	0,05µS/cm

Água destilada	1µS/cm
Água da rede pública	100µS/cm
Solução de NaOH à 0,05%	1000µS/cm
Solução de H_2SO_4 à 1%	50.000µS/cm

Em soluções de baixa concentração existe uma dependência praticamente linear entre a concentração e a condutividade elétrica, a qual varia também em função da temperatura. As curvas da figura 1 apresentam a condutividade elétrica de algumas soluções diluídas a 18°C.

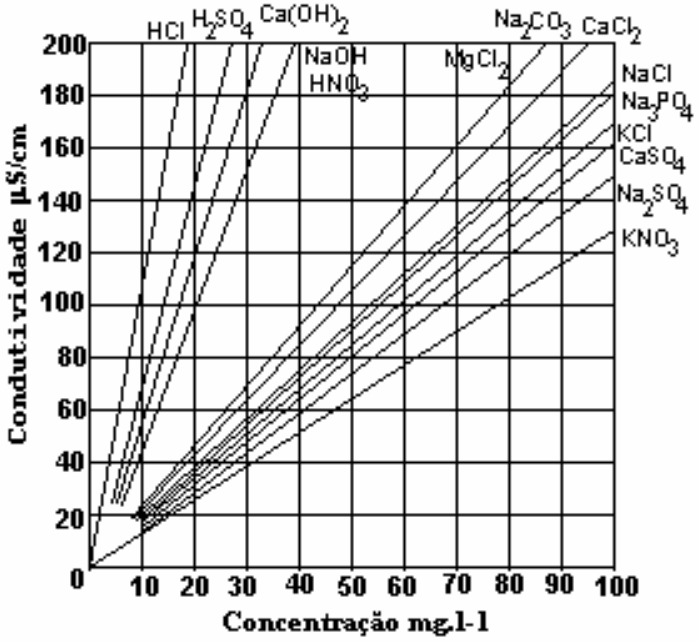


Figura 1 – Curvas de condutividade elétrica (18°C)

Em altas concentrações, a função concentração/condutividade torna-se não linear , podendo até decrescer para concentrações elevadas devido à redução da mobilidade iônica. A figura 2 mostra a curva de variação da condutividade para algumas soluções concentradas a 18°C.

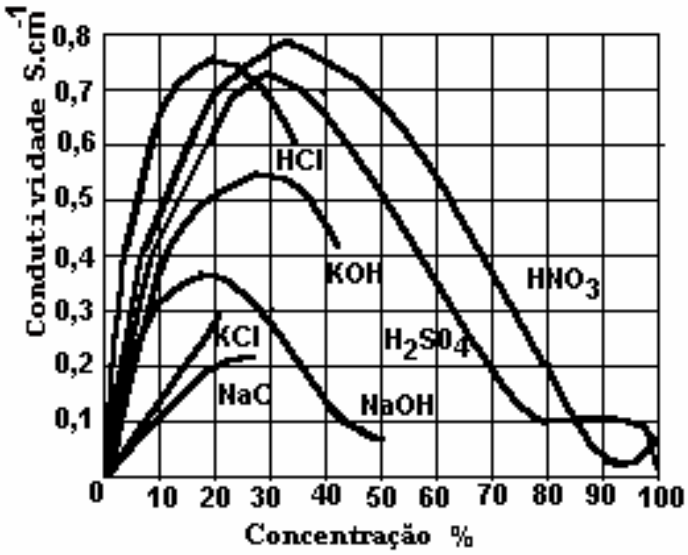


Figura 2 – Curvas de condutividade elétrica/alta concentração (18°C)

9.2.2 Variação da condutividade elétrica em função da temperatura

A condutividade elétrica de uma solução de concentração constante varia diretamente em função da temperatura segundo uma função que é especifica para cada solução. Para as mais variadas soluções, o fator que relaciona a condutividade elétrica com a temperatura está compreendido entre 1 a 3 %/°C. O fator é aproximadamente constante para soluções a temperaturas compreendidas entre 0 a 100°C.

Soluções	Fator
Água	2%/°C
Sais	2,1 à 3%/°C
Ácidos	1 à 1,5%/°C
Bases	1,8 à 2,2%/°C

A condutividade elétrica de soluções com baixa concentração na temperatura T é calculada segundo a expressão:

$$C_t = C_{25} [1 + F (T - 25)]$$

onde:

Ct = condutividade elétrica na temperatura T (°C)

C_{25} = condutividade elétrica a 25°C

F = fator

T = temperatura da solução em medição (°C)

9.3 Sistemas de medição

A condutividade elétrica é medida através dos seguintes tipos de sistemas de medição: sistema de medição com eletrodos, sistema de medição "eletrodeless" e sistema de quatro anéis.

9.3.1 Sistema de medição com eletrodos

Nesse sistema, o elemento sensor é denominado célula de condutividade com eletrodo. A célula de condutividade elétrica com eletrodo é montada em contato direto com a solução a medir.

É construída com eletrodos de geometria bem determinada, contidos em uma câmara isolada que delimita a porção de fluido a ser medido. Isso torna o resultado da medição independente do volume total da amostra e das superfícies adjacentes.

Podemos definir como fator de célula a relação entre a condutividade específica da solução e a condutividade medida pela célula. A resistência detectada pelo circuito de medição será função da condutividade da solução e do fator de célula. Esse fator depende da geometria dos eletrodos. Uma célula, conforme a geometria citada anteriormente, cujos eletrodos apresentam-se como faces opostas de um cubo com 1cm de aresta, conforme mostrado na figura 3, terá fator 1.

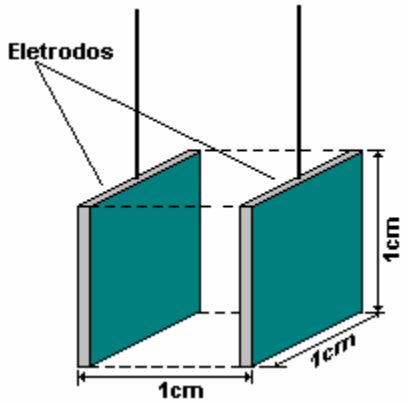


Figura 3

São usuais células com fatores entre 0,01 e 100.

Eventualmente, um elemento sensor de temperatura é montado próximo à célula de condutividade, permitindo uma compensação automática em função das variações de temperatura da solução medida.
Existem os mais variados circuitos de medição utilizados em células de condutividade com eletrodos.
A figura 4 mostra um circuito de medição para célula de condutividade com dois eletrodos. Trata-se de uma ponte de Wheatstone. Em um dos ramos dessa ponte é acoplada a célula. Uma fonte de tensão alternada alimenta o circuito. A tensão alternada permite minimizar o efeito de polarização dos eletrodos. A freqüência dessa tensão é determinada em função da natureza da solução em medição. Para soluções com baixa condutividade (água destilada), utiliza-se baixa freqüência (60Hz), enquanto que para soluções com alta condutividade (H_2SO_4 a 1%) emprega-se alta freqüência (1000Hz). Essa técnica permite minimizar os efeitos reativos na célula devido à alimentação de tensão alternada.

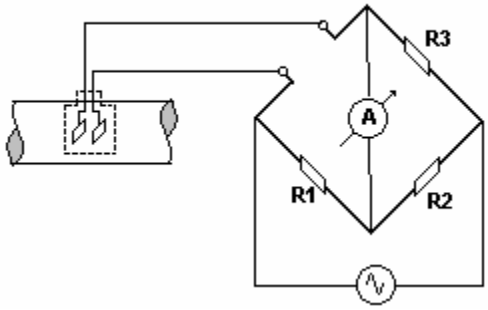


Figura 4 - Circuito de medição para célula de condutividade com dois eletrodos

Os resistores R1, R2 e R3, convenientemente dimensionados, determinarão a faixa de medição do analisador.
O desequilíbrio elétrico da ponte é dado pela condutividade elétrica da solução, que é medida pelo galvanômetro "A", cuja escala é graduada em unidade de condutividade elétrica.

9.3.2 Sistema de medição "eletrodeless"

O sistema de medição "eletrodeless" (sem eletrodo) emprega um tipo de sensor denominado de célula de condutividade "eletrodeless". Esse sistema utiliza o princípio da indução eletromagnética em um circuito eletrolítico, que constitui um elo fechado. O princípio de funcionamento está esquematizado na figura 5. No interior do elo está contida a solução em medição. Através do enrolamento primário, alimentado por tensão alternada, uma corrente cuja intensidade é proporcional à condutividade elétrica da solução em medição é introduzida no elo. Através do elo fechado um tensão, cuja amplitude é proporcional à condutividade da solução em medição, é induzida no

enrolamento secundário.

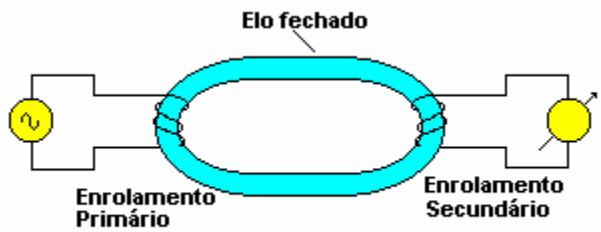


Figura 5 – Sistema de medição "eletrodeless"

A realização prática desse tipo de medição permite que a solução seja permanentemente renovada dentro da célula de condutividade "eletrodeless", conforme é mostrado na figura 6.
A principal vantagem dessa célula é não possuir eletrodos e, portanto, não apresentar os problemas associados à célula com eletrodos, tais como polarização e manutenção de superfícies.

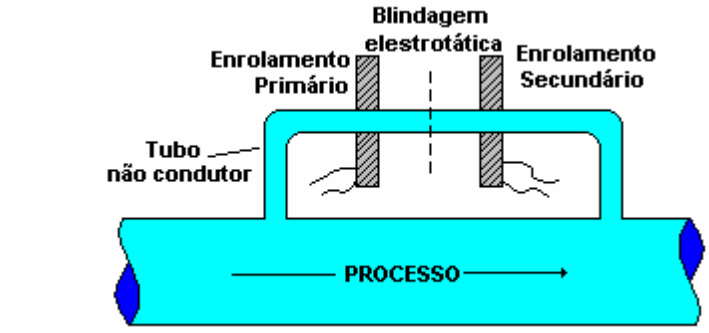


Figura 6 – Realização prática de um sistema de medição "eletrodeless"

A célula de condutividade "eletrodeless" é especialmente aplicada em medição de soluções abrasivas, pastosas ou que contenham fibras.

9.3.3 Medidor de quatro anéis

Foram desenvolvidos sensores alternativos para superar os problemas associados aos tradicionais. Eles operam em um princípio de quatro anéis, organizados concentricamente um sobre o outro, na sonda.

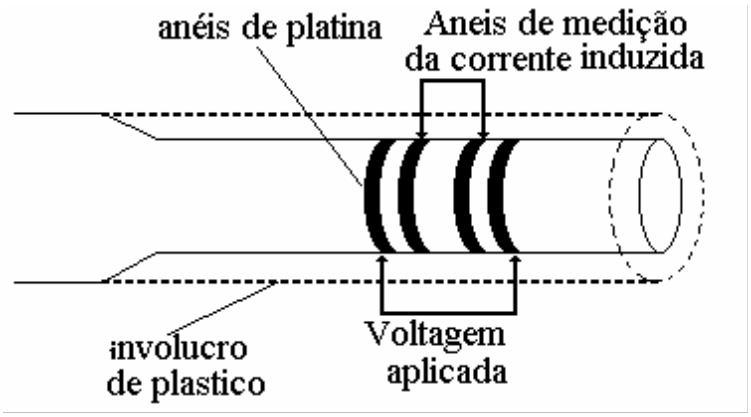


Figura 7

Uma tensão alternada é aplicada nos anéis exteriores. Na solução de amostra, a tensão induz uma corrente cuja magnitude é dependente do número de íons na solução. Então, a corrente é medida pelos anéis internos e dá um valor proporcional à condutividade da solução.
A corrente AC medida é convertida em um valor de DC pelo circuito eletrônico do sensor. É o valor de DC que é convertido para o resultado da amostra pelo medidor. Estas medidas são dependentes de volume. O invólucro da sonda assegura que o volume de solução da amostra permaneça constante para todas as análises.

9.4 **Elementos do analisador com células tipo eletrodo**

Os analisadores de condutividade elétrica são compostos, normalmente, por uma célula e um transmissor.
As células são construídas para operar até determinados valores de pressão e temperatura. Normalmente esses valores são 15kg/cm^2 e 150°C.
Essas células são, usualmente, montadas em poços de proteção para inserção direta no processo, dispensando dispositivos especiais de montagem. A figura 7 nos mostra uma célula com poço de inox.

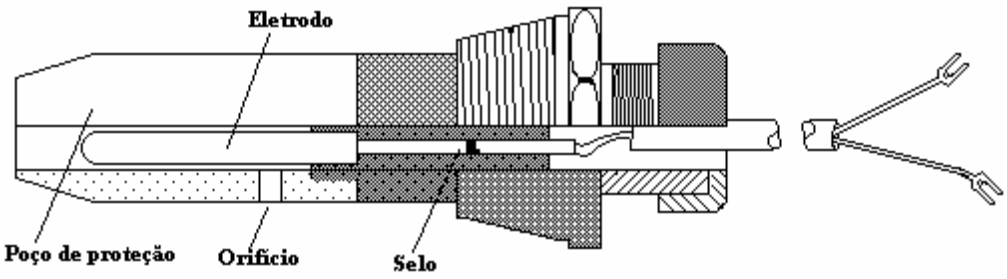
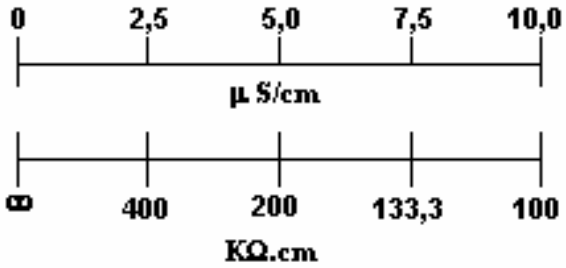


Figura 8 – Célula em poço de inox com rosca direta ao processo

Em determinados casos, as células poderão ser inseridas em câmaras de imersão ou de fluxo.
O transmissor de condutividade é essencialmente um condutivímetro ou um resistivímetro provido de um indicador local, um transmissor de sinal e contatos de alarme.
A célula de condutividade é alimentada com tensão alternada de baixo nível. A medição é efetuada por meio de um circuito em ponte ou de um circuito constituído por amplificadores operacionais.
O indicador pode possuir escalas lineares, graduadas em condutividade (µS) ou, em instrumentos antigos, graduados em resistividade (Ω.c).
Apresentamos, a seguir, duas escalas equivalentes, com a conversão:



1/ 10. 10^{-6} = 10^{5} = 100KΩ , ou seja, 10µS/cm → 100KΩ . cm

Assim, afirmar para fins de controle de pureza que a resistividade está acima de 400kΩ.cm equivale a afirmar que sua condutividade está abaixo de 2,5µS/cm.

9.5 Aplicação

Os analisadores de condutividade elétrica destinam-se, em muitos casos, à determinação da concentração de uma solução de composição conhecida ou à detecção do grau de contaminação de uma solução sem, porém, indicar qual o contaminante.
Seu campo de aplicação vem se expandindo , sendo empregado na medição e no controle de pureza de água, de dureza de água de alimentação de caldeiras, de condutividade de água em caldeiras elétricas, de concentração de ácidos ou álcalis, etc.

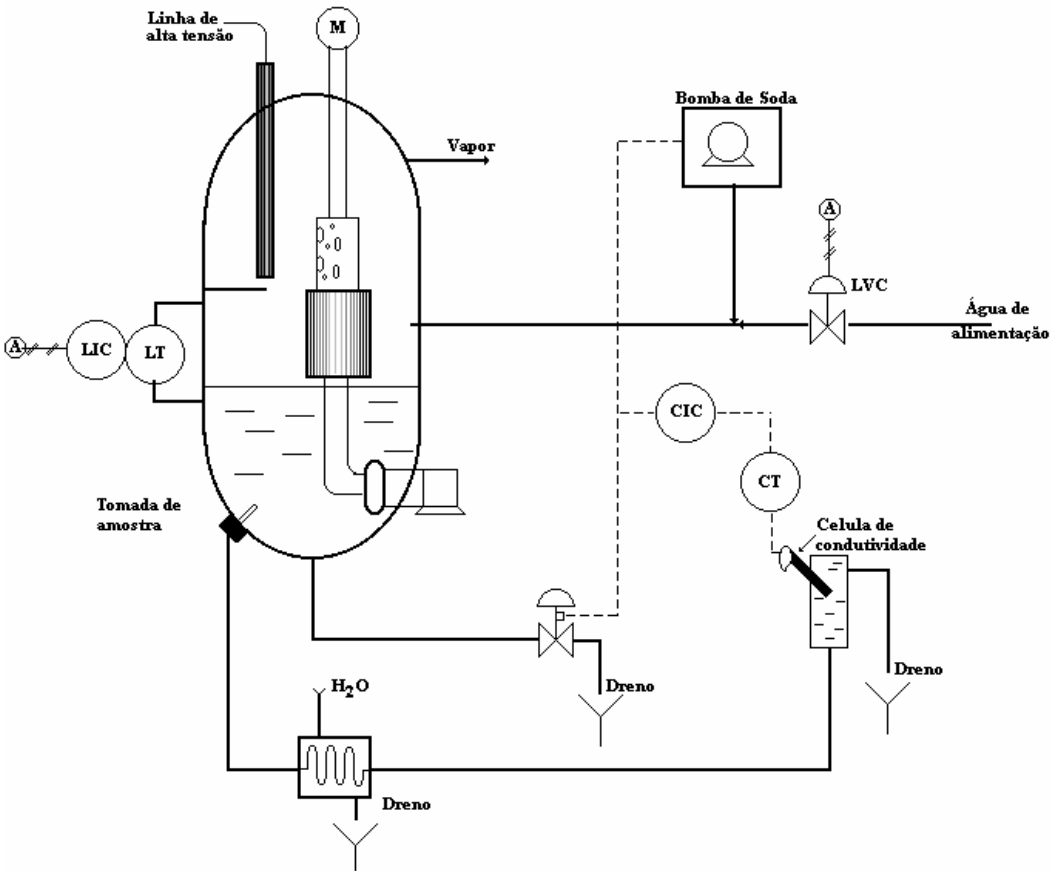


Figura 9 – Aplicação de analisador de condutividade em caldeiras elétricas

9.5.1 Exemplo de aplicação

A pressão de vapor gerada na caldeira elétrica, mostrada na figura 8, é controlada por uma malha, cujo elemento final é um motor que posiciona a camisa do spray (jato) de água.

Esse controle depende da condutividade da água utilizada.

A condutividade dessa água deve ser mantida entre, aproximadamente, 2700µS e 3900µS, para que o posicionamento da camisa seja efetuado numa região central do tubo spray (jato), a fim de se ter uma melhor estabilidade e rangeabilidade no controle de pressão.

O controle da condutividade elétrica da água é feito da seguinte forma: através de um condutivímetro é enviado um sinal para um controlador tudo ou nada com zona diferencial; esse controlador possui duas saídas distintas - uma que atua sobre uma válvula de dreno da água do tanque e outra que atua sobre essa mesma válvula de dreno e uma bomba de injeção de soda.

Quando a condutividade atinge valores maiores que 3900µS a válvula de dreno do

tanque é aberta durante um certo tempo, fazendo com que parte da água do tanque seja drenada. Uma malha de controle de nível do tanque recupera o nível através da água de alimentação, reduzindo a condutividade até os limites considerados, uma vez que a água de alimentação possui uma condutividade menor que 3900µS.
Quando a condutividade dentro da caldeira elétrica atinge valores menores que 2700µS, a válvula de dreno é aberta, durante um certo tempo, fazendo com que parte da água do tanque seja drenada. Ao mesmo tempo, uma bomba de injeção de soda é energizada, colocando-se na água de alimentação uma certa quantidade de soda. Quando a malha de controle de nível repõe a água do tanque, através da água de alimentação, esta ultima possui, por causa da soda, uma condutividade elétrica maior que 2700µS. Isto faz com que a condutividade da água do tanque se eleve até os limites estabelecidos.

9.6 Descrição do analisador de condutividade (modelo EC-28-Actron)

9.6.1 Generalidades

O transmissor monitor de condutividade da Actron-modelo EC-28, mostrado na figura 9, indica e transmite continuamente um sinal em corrente (isolado galvanicamente), proporcional à condutividade da solução. O transmissor está acoplado ,através de cabo, aos eletrodos de medição e compensação de temperatura, os quais estão instalados em uma câmara para medição em linha. Sendo sua construção modular, permite uma maior versatilidade e facilidade na manutenção.

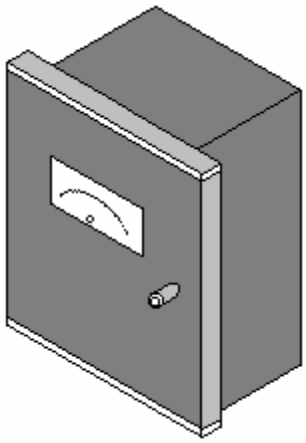


Figura 10

9.6.2 Dados técnicos do transmissor

Denominação: modelo EC-28
Tensão de alimentação: ll0Vca
Precisão: 0,2% do fim de escala
Temperatura ambiente máxima: 55℃
Desvio com variação da temperatura: < 1%
Nível de alarme: ajustável de 0% a 100%da escala
Modo de alarme: alto ou baixo (selecionáveis)

9.6.3 Instalação

Na instalação da câmara de fluxo deve ser previsto que a amostra circule pela mesma dentro das condições operacionais da câmara e dos eletrodos.
O transmissor deve ser instalado em locais livres de vibrações excessivas, e com temperaturas inferiores a 55℃. Sua montagem pode ser feita em parede, em tubo de 2" ou em painel.
Todas as conexões elétricas do instrumento são feitas através de uma barra de terminais situada na parte inferior da placa de circuito impresso. Recomenda-se que os cabos da célula e do compensador de temperatura utilizem eletrodutos aterrados e livres de quaisquer outros cabos.

9.6.4 Operação

Antes de colocar o instrumento em operação, deve-se se certificar de que todas as ligações elétricas estão corretas e de que a chave seletora de alimentação está posicionada para 100Vca. Se necessário, ajusta-se o zero mecânico do galvanômetro.
Os ajustes dos níveis de alarme alto e baixo devem ser fixados de acordo com os limites impostos pelo processo.
Posiciona-se a chave de multiplicação em x100 e a chave de calibração na posição 0%. Energiza-se o instrumento. Com a chave de calibração nessa posição, a indicação e o sinal de saída devem permanecer estáveis em 0%. Em operação normal, essa chave deve estar na posição 0P (operação).

9.6.5 Calibração

Os analisadores de condutividade dispensam as calibrações freqüentes, típicas de outros instrumentos, pois as células de condutividade não apresentam efeitos de deterioração a curto ou médio prazo. A calibração do instrumento só será necessária quando houver dúvidas quanto à indicação ou em paradas preventivas.
Pode-se fazer uma verificação rápida da calibração eletrônica em 0%, 50% e 100% através de uma chave de calibração localizada na parte frontal do painel interno.
A calibração do sistema célula/transmissor é feita por meio de uma solução de

condutividade conhecida ou, por comparação, através de valores adquiridos por um condutivímetro padrão.