

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

Samuel Lopes Carreira, samuelcarl088@ufu.br<sup>1</sup>  
Euclides Antônio Pereira de Lima, euclides.lima@ufu.br<sup>1</sup>  
Solidônio Rodrigues de Carvalho, solidonio@ufu.br<sup>1</sup>  
Valério Luiz Borges, valerioluizborges@ufu.br<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121 – Santa Mônica, Uberlândia – MG, 38408-100

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

**Palavras-chave:** Hidrogênio, permeabilidade, cromatografia gasosa, armazenamento de gases.

**Abstract.** Since they are very lightweight and small, hydrogen molecules can easily penetrate materials, creating challenges regarding the storage of this gas. The objective of this study is to analyze the hydrogen permeability of the commercial polyvinyl fluoride (PVF) bag, in addition to developing and testing the hydrogen permeability of a polyvinyl chloride (PVC) container. For that, it was utilized the gas chromatography, in addition to Clapeyron Equation to determine the concentration of each gas in a mixture of  $H_2 + CH_4 + CO$  over several days. It was found that the PVF commercial bag is not a good option for the storage of gases which contain high  $H_2$  concentration, since it is highly permeable, so that the sample quickly lost its initial characteristics. However, the PVC container developed at the laboratory proved a viable alternative, since it was capable of maintaining practically constant, for twenty days, the concentration of the gases of the aforementioned mixture. Such result offers a practical application, to facilitate the laboratory work in the matter of the storage of samples that contain hydrogen gas.

**Keywords:** Hydrogen, permeability, gas chromatography, gas storage.

### 1. INTRODUÇÃO

Moléculas de gás de hidrogênio são extremamente pequenas e leves. Por esse motivo, o hidrogênio pode penetrar e se difundir em materiais, causando fragilização, fraturas e danos em geral. Múltiplos estudos já foram conduzidos no tópico de fragilização de metais por hidrogênio (Louthan, *et al.*, 1972), visto que este é um problema que ameaça a segurança e a operacionalidade de instalações que trabalham com hidrogênio.

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

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica analítica comum usada para separar e analisar compostos voláteis e semivoláteis em uma mistura. No seu funcionamento, após a coleta e o preparo das amostras, os analitos de interesse são separados dentro de uma coluna capilar e, em seguida, um detector mede a quantidade dos componentes que saem da coluna. Na CG, um analito é injetado na porta de amostragem do instrumento e entra em uma estufa, onde é vaporizado.

A amostra vaporizada é transportada através da coluna cromatográfica pelo fluxo de gás inerte que forma a fase móvel. Os compostos na amostra se dividem entre a fase estacionária da coluna e o gás carreador. A força da interação entre o composto e a fase estacionária determina o tempo de retenção de um analito. Na saída da coluna, um detector gera um sinal quando os compostos passam, produzindo um cromatograma (Sigma Aldrich, 2024).

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

## 2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS, RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 2.1. Métodos experimentais

Um cromatógrafo gasoso é composto, de forma simplificada, de um injetor, uma coluna capilar, e dois canais para a medição de concentração de gases em um analito. O Canal 1 (FID) mede as concentrações de compostos orgânicos (hidrocarbonetos), enquanto o Canal 2 (TCD) mede as concentrações de compostos inorgânicos. Além disso, em análises cromatográficas, geralmente é utilizado o método 'split'. Neste método, a amostra injetada é dividida antes da coluna, de modo que apenas uma parte da amostra é analisada. Por exemplo, um split de 20, implica que a amostra injetada será dividida em vinte partes, em que uma dessas partes seguirá para a coluna, e o restante será descartado. Tal procedimento é utilizado para melhorar a resolução dos picos apresentados pelo cromatograma, que serão explicados mais à frente.

Neste trabalho, foi utilizado um método de análise cromatográfica pré-definido (Silva, 2021). Tal método utiliza gás hélio como gás carreador, e temperaturas de 200° C no injetor, 80° C na coluna e 250° C nos canais FID e TCD, além de um split de 15. O cromatógrafo gasoso utilizado neste trabalho é da marca Shimadzu e pode ser observado na Fig.1.



Figura 1. Cromatógrafo gasoso utilizado nos experimentos.

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

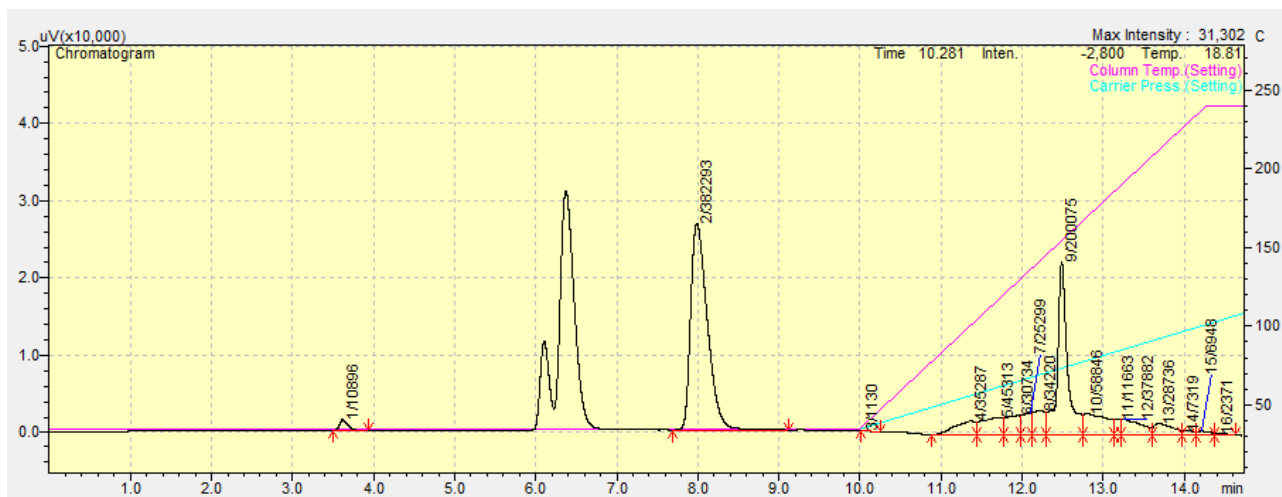


Figura 2. Exemplo de cromatograma obtido.

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

$$n = \frac{RT}{PV} \quad (2)$$

Sendo, na Eq. (1), ‘V’ o volume real de cada gás injetado, ‘Vt’ o volume total de mistura injetado, ‘f’ o fator de diluição de cada gás e ‘s’ o split do cromatógrafo. Na Eq. (2), ‘n’ é o número de mols, ‘R’ é a constante universal dos gases ideais, ‘T’ é a temperatura e ‘P’ é a pressão. Foram consideradas temperatura e pressão de 298 K e 1 atm, respectivamente.

Primeiramente, foi preenchido um bag comercial de PVF de 1 litro (Fig. 3) com uma mistura de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e monóxido de carbono (CO). Os cilindros com os gases podem ser observados na Fig. 4. Nota-se que o fator de diluição desses três gases é igual a 1. Utilizando uma seringa, foram injetados, dia após dia, sempre no mesmo horário, 1 mL dessa mistura no cromatógrafo. Para garantir a veracidade dos resultados, foram feitas duas análises por dia. As médias das análises de cada dia foram então armazenadas em uma tabela para o cálculo das concentrações de cada gás.



Figura 3. Bag comercial de PVF utilizado no experimento.



Figura 4. Cilindros de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO.

Depois, o recipiente de PVC, desenvolvido no laboratório, também de volume 1 litro, cuja representação esquemática simplificada pode ser observada na Fig. 5, foi preenchido com a mistura H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + CO. Repetiu-se, então, o mesmo processo de testes citado anteriormente, com duas injeções de 1000 µL por dia, durante vários dias.

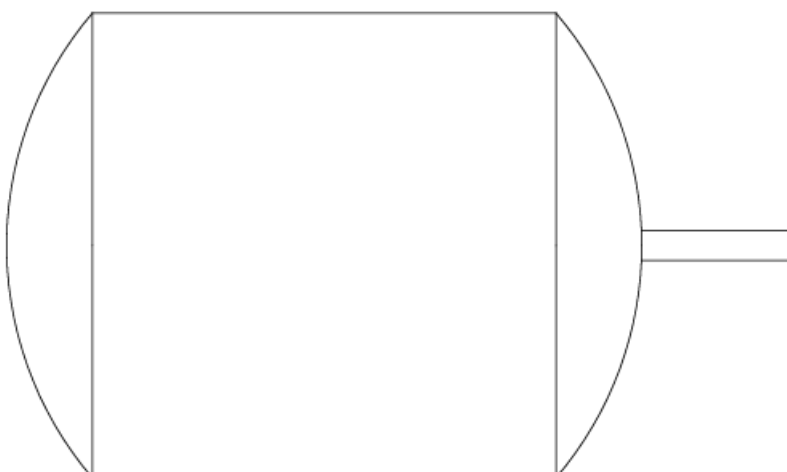


Figura 5. Representação esquemática simplificada do recipiente de PVC desenvolvido no laboratório.

## 2.2. Resultados e discussões

O bag comercial de PVF foi preenchido, inicialmente, com uma mistura de 56,37 % de H<sub>2</sub>, 21,34 % de CH<sub>4</sub> e 22,19 % de CO. Observa-se, na Fig. 6, que a concentração de gás hidrogênio diminui de maneira considerável e quase constante



ao longo do tempo. Foi constatado que, após cinco dias da análise inicial, a concentração de  $H_2$  já havia diminuído cerca de 26 %, ou seja, quase metade do  $H_2$  inicial já havia sido perdido. No décimo dia, já não havia qualquer resquício de gás hidrogênio no bag.

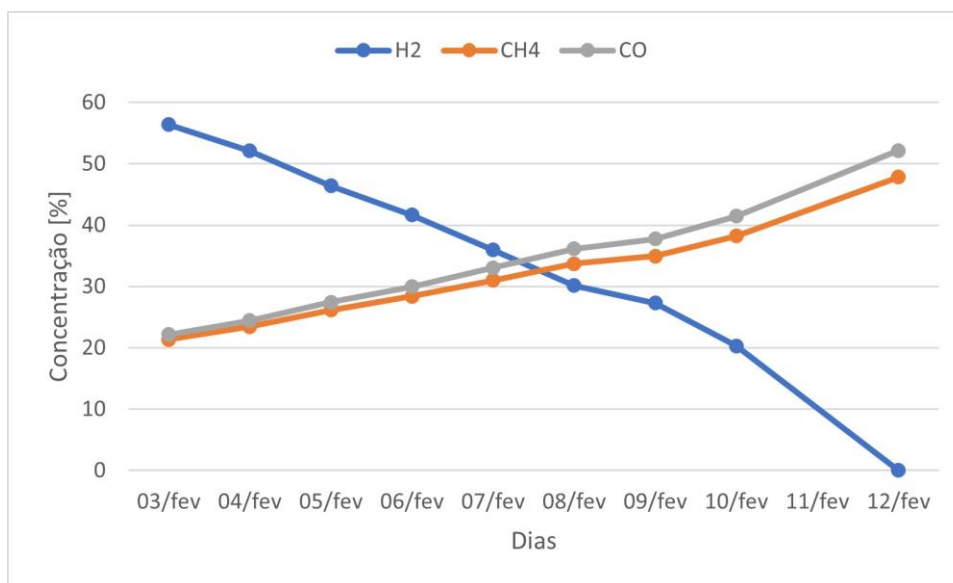


Figura 6. Concentração dos gases da mistura  $H_2 + CH_4 + CO$  ao longo de vários dias no bag comercial de PVF.

Depois disso, o recipiente de PVC desenvolvido no laboratório foi preenchido com uma mistura de 60,85 % de  $H_2$ , 10,75 % de  $CH_4$  e 28,4 % de  $CO$ . Como pode ser observado na Fig. 7, a concentração dos gases no recipiente se manteve praticamente constante durante vinte dias, com pequenas variações dentro da margem de erro intrínseca ao processo de medição e cálculo das concentrações.

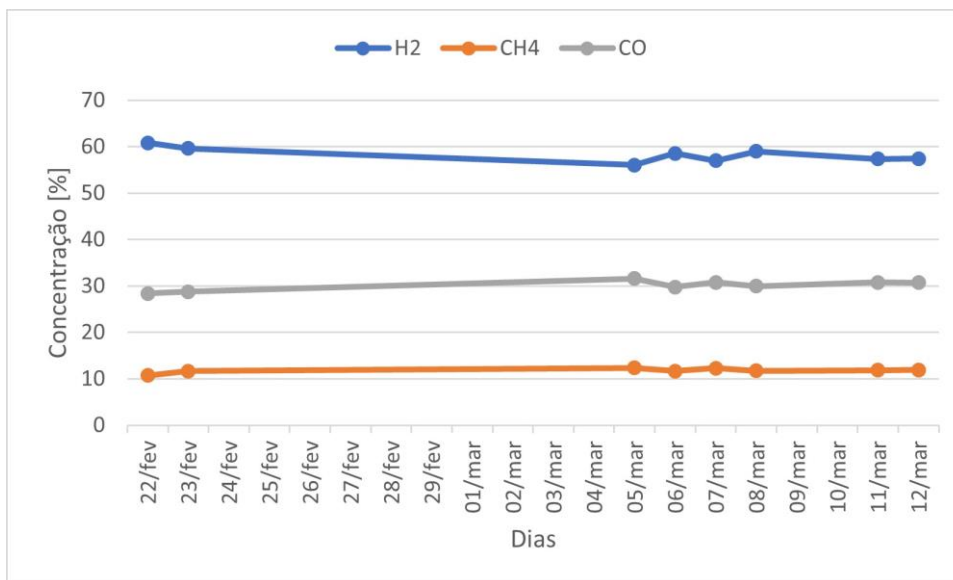


Figura 7. Concentração dos gases da mistura  $H_2 + CH_4 + CO$  ao longo de vários dias no recipiente de PVC desenvolvido no laboratório.

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

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

campo e que precisam realizar longas viagens até o laboratório para serem testadas não percam as suas características iniciais. Ademais, espera-se que os resultados deste estudo possam auxiliar nos trabalhos a serem desenvolvidos na Usina Termoquímica Experimental que será construída na UFU, no Campus Glória, com o apoio da Finep.

### 3. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Universidade Federal de Uberlândia, à FAPEMIG, ao Finep e ao Rota 2030 pela contribuição e apoio a este trabalho.

### 4. REFERÊNCIAS

- Louthan, M.R., Caskey, G.R., Donovan, J.A. e Rawl, D.E., 1972. “*Hydrogen embrittlement of metals*”. In *Materials Science and Engineering*, 1972.
- Adtech, 2020. “*Tedlar Film Gas Permeability*”.  
[https://adtech.co.uk/application/files/2716/0499/8721/Adtech\\_Tedlar\\_Film\\_Gas\\_Permeability\\_2020.pdf](https://adtech.co.uk/application/files/2716/0499/8721/Adtech_Tedlar_Film_Gas_Permeability_2020.pdf).
- Thrasher, C., 2022. <https://enthalpy.com/blog/tedlar-bags-what-are-they-good-for/>.
- Sigma Aldrich, 2024. <https://www.sigmaldrich.com/BR/pt/applications/analytical-chemistry/gas-chromatography>.
- Silva, V.M., 2021. “*Dsenvolvimento e validação de método cromatográfico para determinação de gases sintetizados a partir de combustível derivado de resíduo sólido urbano gerados durante o processo de pirólise*”. Tese de pós-graduação, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

### 5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.