

OBTENÇÃO DE REAGENTES ULTRAPUROS ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO POR SUBEBULIÇÃO EM SISTEMA DE POLITETRAFLUOROETILENO

Max Passos Ferreira* e Mauro Vieira Lima**

*CNEN / CDTN

Caixa Postal 941

30161-970, Belo Horizonte, MG, Brasil

**Departamento de Engenharia Metalúrgica - UFMG

Rua Espírito Santo, 35 - 2º andar

30160-030, Belo Horizonte, MG, Brasil

RESUMO

As técnicas analíticas usadas na determinação de traços requerem uma atenção especial para a eliminação ou redução dos efeitos dos contaminantes e impurezas, tornando-se essencial a utilização de reagentes de alta pureza na dissolução de amostras e em outros procedimentos analíticos empregados nesses processos. A destilação por subebulição é um dos métodos mais usados na obtenção de ácidos e água de alta pureza. O método consiste no aquecimento do líquido sem levá-lo à ebulição, evitando a formação de bolhas que poderiam, na sua ruptura, arrastar impurezas contaminando a substância destilada. Foi desenvolvido um sistema feito de PTFE (politetrafluoroetileno) visando a obtenção de água e ácidos inorgânicos de alta pureza. O novo sistema apresenta em relação aos equipamentos similares um melhor rendimento, menor custo, possibilitando, também, uma operação eficaz e segura.

INTRODUÇÃO

Nas análises de traço, nem sempre o limite teórico ou a sensibilidade prática do instrumento são os fatores mais importantes na determinação da exatidão analítica. De acordo com MOODY e BEARY,^[1] o valor e a variação do branco analítico são as principais limitações. A maneira específica usada para reduzir o branco analítico pode variar de elemento para elemento, mas o uso de laboratórios com controle das impurezas do ar e o emprego de reagentes purificados tornaram-se práticas comuns nos laboratórios de análise de traço. Para a obtenção de água e ácidos de alta pureza, utiliza-se a técnica de destilação por subebulição.^[1-8] Esse processo, descrito por KUEHNER et al,^[6] baseia-se na evaporação do líquido no compartimento de evaporação, sem que ocorra a ebulição. Na destilação convencional, as bolhas do vapor rompem-se na superfície do líquido, arremessando uma névoa de gotículas de dimensões coloidais acima da superfície do líquido.^[5] Dependendo do projeto do destilador e das condições operacionais, essas gotículas são levadas para o condensador, contaminando o líquido destilado.

São descritos na literatura três tipos básicos de destiladores por subebulição, conforme ilustrado na Fig. 1:

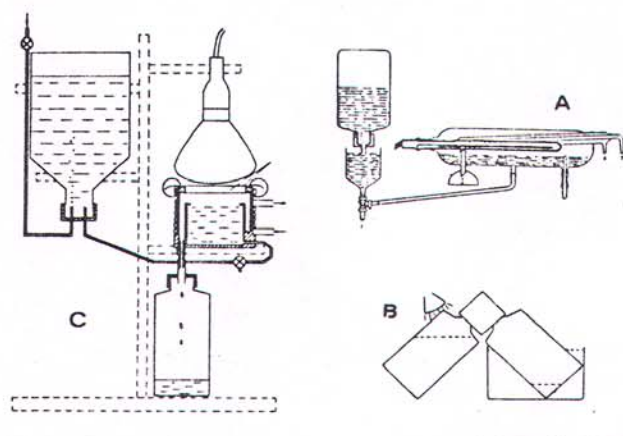


Figura 1. Tipos de destiladores por subebulição.^[3,6,7]

(A) destiladores de quartzo ou PTFE (politetrafluoroetileno) ou ainda de polipropileno, com aquecimento por infravermelho,^[1,2,4,6] onde o ácido é evaporado e condensado em um condensador refrigerado à água, dentro de um frasco que serve de reservatório; (B) sistema de destilação formado por dois frascos de PTFE^[7] interconectados - o frasco onde se adiciona a amostra é aquecido com uma lâmpada infravermelho e o outro é mergulhado em água; (C) frascos concêntricos com fundo comum, cobertos com uma película transparente de PTFE,^[3] o ácido é evaporado do frasco interior, por meio do aquecimento com uma lâmpada infravermelho e coletado na cavidade exterior.

De acordo com VAN BELLE e BOERIJK,^[3] este sistema apresenta vantagens econômicas e operacionais sobre os demais.

DESCRIÇÃO DO SISTEMA INICIAL

Tendo como base o sistema desenvolvido por VAN BELLE e BOERIJK,^[3] foi construído um sistema para a ultrapurificação de água e ácidos inorgânicos. Basicamente, as peças deste sistema foram feitas de PTFE devido a sua grande estabilidade térmica e inércia química.

De acordo com a Fig.2, as principais partes do sistema são :

- 1- Frasco alimentador.
- 2- Frasco receptor de líquido não purificado.
- 3- Recipiente de subebulição.
- 4- Frasco coletor de líquido purificado.
- 5- Lâmpada infravermelho, com potência máx. de 250 W.
- 6- Tubos de PTFE.

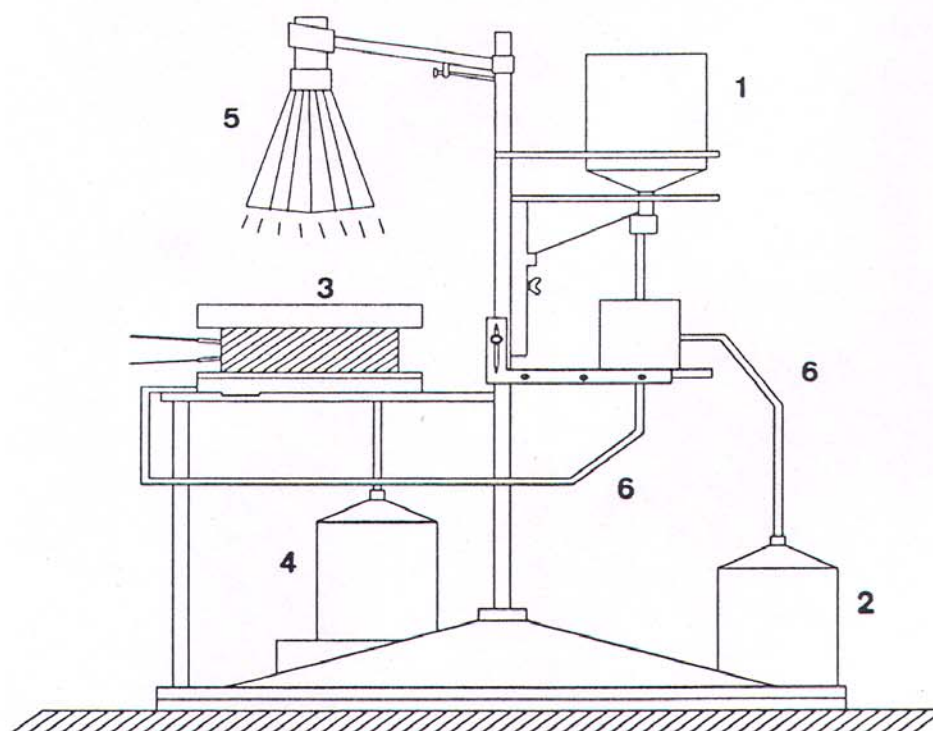


Figura 2. Sistema preliminar utilizado na ultrapurificação de reagentes inorgânicos.

O recipiente de subebulição é constituído de duas partes: um recipiente interno, de forma cilíndrica, onde fica o líquido exposto à radiação infravermelho e uma região externa ao primeiro, por onde escoam, para o frasco coletor, o líquido purificado. Na parte superior do recipiente, uma película de PTFE, fixada por um anel, permite a irradiação do líquido a ser purificado.

Um termômetro de mercúrio, com agulha interna de máxima, é fixado entre a lâmpada e a parte superior do recipiente de subebulição para registrar a temperatura máxima atingida pelo sistema, uma vez que ela deve ser inferior ao ponto de ebulição do líquido a ser purificado. Para que isto não aconteça, há, também, um dispositivo que permite regular, parcialmente, a potência da lâmpada.

PARÂMETROS OPERACIONAIS

Para elevar o rendimento e a qualidade do produto obtido, vários parâmetros devem ser controlados. A Fig. 3 identifica tais parâmetros na utilização do sistema para obtenção de água e ácido clorídrico.

A película de PTFE, cuja espessura pode variar entre 0,01 e 0,025 mm, deve estar bem fixada ao recipiente de subebulição. Porém, para evitar o aparecimento de altas pressões internas no sistema, o frasco coletor deve permitir o escape do excesso de vapor formado.

Para evitar a contaminação do produto obtido no frasco coletor é fundamental o controle do nível do líquido a ser purificado, o qual não deve ultrapassar o limite máximo do recipiente de subebulição.

A altura da lâmpada em relação ao recipiente de subebulição é outro parâmetro que deve ser controlado.

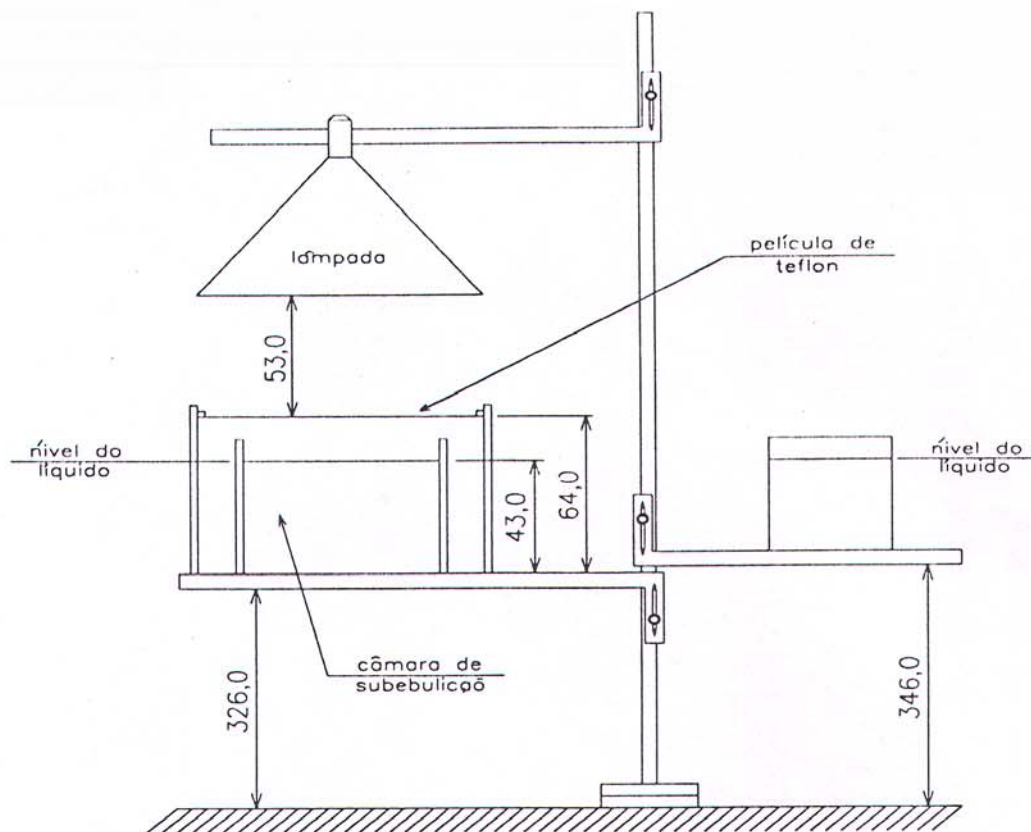


Figura 3. Alguns parâmetros operacionais para a utilização do sistema na ultrapurificação de água deionizada e soluções de ácido clorídrico (dimensões em mm).

Caso ela esteja muito próxima do recipiente, a temperatura interna no sistema pode elevar-se demasiadamente, provocando a formação de bolhas no líquido a ser destilado. Por outro lado, se a lâmpada situar-se distante da câmara de subebulição, o rendimento do sistema fica comprometido.

No interior do recipiente de subebulição, observa-se o aparecimento de um acentuado gradiente de temperatura. Verifica-se que na superfície do líquido a temperatura é bem superior a do fundo do recipiente. Assim, faz-se necessário o controle direto da temperatura do líquido, principalmente na superfície deste, a qual deve ser sempre inferior à sua temperatura de ebulição. Deve-se observar que tal gradiente também é função da quantidade de líquido submetida à purificação.

A montagem deve ser mantida em um local limpo, embora a destilação se efetue em um sistema fechado.

RESULTADOS

Os resultados foram obtidos por espectrofotometria de absorção atômica, considerando-se a média de três análises.

É importante ressaltar que tais resultados referem-se às primeiras análises executadas, com o sistema ainda em fase de limpeza, de acordo com o procedimento sugerido por MOODY e LINDSTROM.^[9]

TABELA 1 : Teores de ferro e zinco (mg/l) em amostras de HCl pa e HCl pa purificado por subebulição.

Elementos	Amostra 1	Amostra 2 (purificado)
Fe	0,220	0,140
Zn	0,093	0,067

TABELA 2 : Teores de ferro e zinco (mg/l) em amostras de soluções 20 % v/v de HCl antes e após purificação por subebulição.

Elementos	Amostra 1	Amostra 2 (purificado)
Fe	0,070	0,020
Zn	0,360	0,060

Apesar da análise do material obtido ter comprovado a eficiência do método de subebulição para a ultrapurificação de ácidos inorgânicos, o sistema deve ser operado em laboratórios limpos - "clean laboratories" - , dentro de capelas de fluxo laminar, a fim de se evitar a contaminação dos ácidos ou da água que foram purificados.

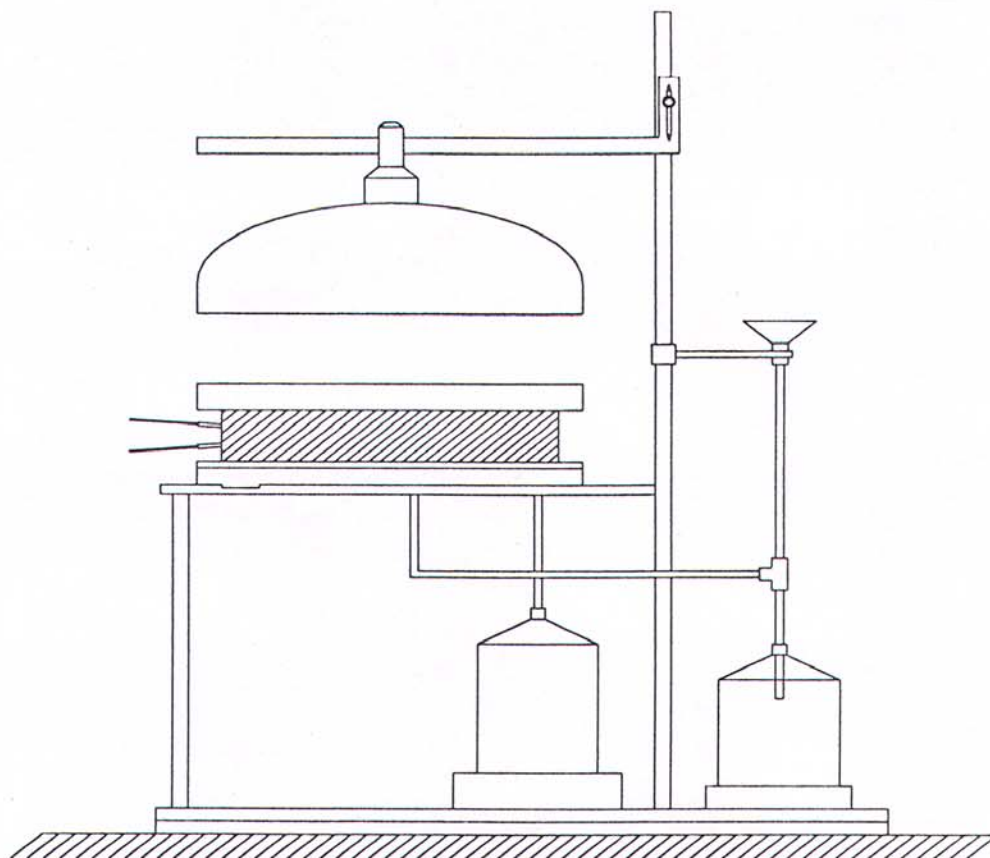


Figura 4. Projeto do novo sistema para ultrapurificação de água e reagentes inorgânicos.

A montagem utilizada apresentou algumas falhas no sistema de abastecimento do recipiente de subebulição:

- aproximadamente 80% da água ou do ácido contido no frasco de alimentação escoava para o frasco coletor de líquido não purificado;
- interrupção do fluxo pela formação de bolhas;
- vazamento nas conexões;
- dificuldades na recarga do frasco alimentador.

PROPOSTA DE UM NOVO SISTEMA PARA ULTRAPURIFICAÇÃO DE REAGENTES INORGÂNICOS

Foi projetado um novo sistema, visando não só as correções no fluxo de abastecimento, mas também com os seguintes objetivos:

- maior rendimento;
- redução da contaminação;
- maior segurança na operação.

Pode-se observar na Fig. 4 que a nova montagem é bem mais simples que a inicial (Fig. 2). Neste novo sistema, a alimentação é feita diretamente em um funil conectado à parte inferior do recipiente de subebulição, que possui capacidade interna de aproximadamente 1 litro, bem superior, portanto, ao do sistema inicial.

Uma vez que o diâmetro do recipiente de subebulição neste sistema é maior, tem-se, como consequência, que a região exposta à radiação

infravermelho também é maior. Assim, espera-se que o rendimento do produto final, utilizando-se esta nova montagem, seja superior em relação ao da versão inicial.

Esse sistema encontra-se em fase final de limpeza e realização dos primeiros testes.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG pela bolsa de iniciação científica de Mauro Vieira Lima.

REFERÊNCIAS

- [1] MOODY, J.R., BEARY, E.S. **Purified reagents for trace metal analysis**, *Talanta*, v.29, p.1003-1010, 1982.
- [2] MOODY, J.R., WISSINK, C.E., BEARY, E.S. **Design principles for a large high-efficiency sub-boiling still**, *Analytical Chemistry*, v. 61, n.8, p.823-830, 1989.
- [3] VAN BELLE, J.C. and BOELRIJK, N.A.I.M., **Compact Teflon still for sub-boiling distillation of acids**, *Analyst*, v. 113, p.1145-1147, 1988.
- [4] DABEKA, R.W., MYKYTIUK, A., BERMAN, S.S. and RUSSELL, D.S. **Polypropylene for the sub-boiling distillation and storage of high-purity acids and water**, *Analytical Chemistry*, v.48, n.8, p.1203-1207, 1976.

[5] HUGHES, R.C., MÜRÄL, P.C. and GUNDERSEN, G., **Ultrapure water**, Analytical Chemistry, v. 43, n.6, p.691-696, 1971.

[6] KUEHNER, E.C., ALVAREZ, R., PAULSEN, Paul J., MURPHY, T.J., **Production and analysis of special high-purity acids by sub-boiling distillation**, Analytical Chemistry, v.44, n.12, p.2050-2056, 1972.

[7] MATTINSON, J.M., **Preparation of hydrofluoric, hydrochloric and nitric acids at ultralow lead levels**, Analytical Chemistry, v. 44, n.9, p. 1715-1716, 1972.

[8] BABINSKI, M., CANTAGALO, M.I.C. e IYER, S.S. **Obtenção de reagentes ultrapuros através da destilação por subebulição**, Química Nova, v. 12, n. 4, p. 374-375, 1989.

[9] MOODY, J.R. and LINDSTRON, R.M., **Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples**, Analytical Chemistry, v. 49, n. 14, p.2264-2267, 1977.

ABSTRACT

High-purity acids are of fundamental importance in analytical laboratories for achieving low blanks in trace metals analysis. Sub-boiling distillations have become a very useful tool for the reduction of the analytical blank.

This paper describes a PTFE still, basically double concentric vessels covered by a transparent PTFE sheet; the acid is distilled from the inner vessel under an infrared lamp. This still is easier to operate and more efficient than VAN BELLE and BOERIJK's design.