

## **Análise dos Fumos de uma Combustão (aparelho de Orsat)**

### **objetivo**

- Destina-se a análise quantitativa de misturas gasosas, proveniente da absorção seletiva dos gases componentes dos fumos de uma combustão por soluções absorvedoras adequadas.

### **princípio**

- Deve ser conhecida previamente a composição do combustível, para poder prever quais componentes gasosos que se formam pela oxidação deste, e assim selecionar soluções que absorvam, cada uma, um determinado componente gasoso.
- A mistura de gases da amostra é posta sucessivamente em contato com soluções absorventes adequadas. A diferença de volume após cada absorção, sob pressão constante, fornece o volume do componente absorvido.
- Sendo a amostra de 100 mL de fumos aos volumes absorvidos já indicam a porcentagem volumétrica (ou molar) dos componentes.

### **soluções absorventes**

### **gás absorvido**

1) hidróxido de potássio ( a 30%)	CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>
2) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> fumegante ou água de bromo	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> (hidrocarbonetos insaturados)
3) pirogalato de potássio	O <sub>2</sub>
4) cloreto cuproso amoniacal	CO

## descrição do aparelho

1 – Uma bureta eudiométrica, onde são lidos os volumes gasosos. Esta comunica-se por meio de um tubo de borracha com um frasco nivelador, no qual coloca-se solução saturada de cloreto de sódio ( que impede a solubilização dos gases na água), gotas de ácido sulfúrico ( que absorve o gás amônia desprendido da solução de cloreto cuproso amoniacal), e um indicador, como o metil-orange, cuja coloração torna mais nítida a separação líquido-gás, e que indica o esgotamento de ácido sulfúrico no frasco ( pela reação com amônia).

A bureta eudiométrica é graduada em décimos de mL, de zero a 100 mL. É resfriada por meio de camisa de água.

2 – Pipetas ou frascos de Orsat, geralmente cheias de tubos de vidro que apresentam uma grande superfície para passagem da amostra de gases.

Cada pipeta é unida por um tubo em U a outra pipeta na qual é impelida a solução absorvente quando a amostra de gases é empurrada na pipeta com tubos de vidro pela solução contida no frasco nivelador e na bureta.

As pipetas de recebimento da solução absorventes são vedadas por meio de balões de borracha, a fim de manter a pressão interna constante dentro do aparelho.

3 – Tubulações de vidro e torneiras convenientemente dispostas que comunicam o eudiômetro com os frascos de absorção e com o exterior. A torneira para o exterior apresenta duas posições de abertura, possibilitando comunicar o aparelho com o tubo de borracha para a tomada de amostra ou com a atmosfera depois de fechar a entrada da amostra.

Apresenta ainda uma posição de fechamento completo do aparelho.



## **funcionamento**

### **a – preparo das pipetas de absorção**

- Deve-se elevar as soluções absorventes até uma marca de referência no capilar.
- Para isso opera-se do seguinte modo:
- eleva-se o frasco nivelador até que a solução saturada do cloreto de sódio atinja a marca de 100 mL da bureta eudiométrica, deixando-se aberta a torneira que a comunica com o exterior.
- A seguir fecha-se essa torneira e abre-se a que a põe em contato com uma das pipetas de absorção.
- Abaixando-se cuidadosamente o frasco nivelador e controlando o movimento dos níveis líquidos por pressão com os dedos sobre o tubo de borracha que liga o frasco nivelador com a bureta eudiométrica, faz-se com que a solução se eleve até o traço de referência. Fecha-se em seguida a torneira.
- Faz-se o mesmo com as demais pipetas.

### **b – tomada de amostra de fumos:**

- Eleva-se o frasco nivelador até a solução de cloreto de sódio atingir a parte superior do eudiômetro, colocando a torneira de três posições na posição de comunicação com o exterior. Fecha-se então esta torneira.
- A seguir liga-se a canalização ou o recipiente que contém o gás a ser examinado com a torneira de três posições e colocando esta na posição de abertura para tomada de amostra e fechamento para o exterior, abaixa-se o frasco nivelador até que a solução de cloreto de sódio atinja a marcação zero do eudiômetro.
- Repete-se 3 a 4 vezes essa operação, afim de eliminar todo o ar do aparelho, deixando-o cheio apenas com os fumos a analisar. Na última tomada deve-se nivelar o frasco nivelador com o nível da solução dentro do eudiômetro no ponto zero do eudiômetro, a fim de se ter a pressão atmosférica também internamente no aparelho.
- Após o nivelamento na marca zero do eudiômetro, fecha-se a torneira de três posições, mantendo a amostra de fumos dentro do aparelho.

### c – absorção de gases

- Abre-se a torneira que comunica o eudiometro com a pipeta de absorção. A ordem de passagem da amostra de fumos deve ser: 1° na solução de hidróxido de potássio (KOH), 2° na solução de pirogalato de potássio e 3° na solução de cloreto cuproso amoniacal.
- As soluções devem ser usadas nessa ordem rigorosa, pois, o pirogalato de potássio sendo fortemente alcalino pode absorver também o CO<sub>2</sub> assim como o O<sub>2</sub>, e o cloreto cuproso amoniacal, pode absorver o O<sub>2</sub> assim como o CO.
- Elevando-se o frasco nivelador faz-se com que a mistura entre em contato com a solução absorvente. Abaixa-se o frasco nivelador e a mistura gasosa retorna ao eudiômetro.
- Repete-se a operação até obter leitura de volume constante.
- Em geral a passagem na solução de KOH deve se repetir por 3 a 4 vezes, a passagem no pirogalato de potássio de 10 a 12 vezes.
- A leitura do volume absorvido do componente da mistura (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ou CO) é efetuada igualando os níveis de solução no frasco nivelador e na bureta eudiométrica ( a fim de igualar as pressões interna e externa ao aparelho) e lendo diretamente na escala do eudiômetro o volume absorvido em mL ( que corresponde à % volumétrica).
- Deve-se notar que o volume lido após passagem pela solução de KOH é volume de CO<sub>2</sub>, o volume lido após passagem pelo pirogalato de potássio é o ( volume de CO<sub>2</sub> + volume de O<sub>2</sub>) e o volume lido após passagem pelo cloreto cuproso amoniacal é o ( volume de CO<sub>2</sub> + volume de O<sub>2</sub> + volume de CO).
- Por diferenças sucessivas obtém-se os volumes de CO<sub>2</sub>, de O<sub>2</sub> e de CO. O volume de N<sub>2</sub> é considerado como sendo:

$$V_{N_2} = 100 - ( V_{CO_2} + V_{O_2} + V_{CO} )$$

## observações

**1** – as soluções absorventes nunca deverão ultrapassar o traço de referência das pipetas, o que implicaria em desmontagem do aparelho para limpeza. Daí, a necessidade de cuidadoso manejo do frasco nivelador.

**2** – a análise de Orsat, dá resultados em “base seca”, isto é, fumos isentos de vapor de água.

A explicação desse fato é a seguinte: uma vez que a análise é realizada em temperatura constante, a pressão de vapor d'água tem um valor fixo durante toda a análise, e conseqüentemente a fração molar do vapor de água na mistura permanecerá constante durante o ensaio.

Se, pela absorção de um ou mais constituintes, o volume da mistura for reduzida de um certo valor, o vapor de água presente será condensado até que, na mistura resultante, sua pressão parcial seja igual a pressão de vapor a temperatura considerada.

A quantidade que se condensa é exatamente igual a pressão de vapor a temperatura considerada. A quantidade que se condensa é exatamente igual a que estava associada com o constituinte absorvido.

Em outras palavras, a pressão total da mistura seca permanece constante durante toda a análise, e igual a pressão atmosférica menos a pressão de vapor de água a temperatura considerada.

Em conseqüência tudo se passa como se em análise, houvesse uma mistura gasosa seca, a uma pressão menor do que a pressão atmosférica.

**3** – no caso de necessitar conhecer o conteúdo de umidade nos fumos, intercala-se na entrada um tubo em U contendo sílica-gel ou cloreto de cálcio, para absorver a umidade. No caso de fumos tirados diretamente de chaminé, coloca-se um tubo em U com lã de vidro para reter poeiras.

## cálculo da porcentagem de ar em excesso

1 – Considerando o volume de 100 mL de fumos analisados, obtém-se a análise de Orsat, ou seja, %CO<sub>2</sub>, %O<sub>2</sub>, %CO e %N<sub>2</sub>. Considerando ser mistura gasosa a % pode ser tomada como % molar.

Portanto, tomando como base de cálculo 100 moles de fumos, tem-se as quantidades molares dos componentes iguais aos valores numéricos das porcentagens.

Tem-se, portanto, os números de moles de CO<sub>2</sub>, de O<sub>2</sub>, de CO e de N<sub>2</sub>, ou seja,

$$n_{\text{CO}_2}, n_{\text{O}_2}, n_{\text{CO}} \text{ e } n_{\text{N}_2}.$$

A quantidade de nitrogênio dos fumos permite calcular a quantidade de oxigênio que foi alimentada na combustão, utilizando a relação de 21 moles de O<sub>2</sub> para 79 moles de N<sub>2</sub>, existente no ar. Portanto:

$$n_{\text{O}_2 \text{ real (alimentado)}} = n_{\text{N}_2} \frac{21}{79}$$

2 – A quantidade de oxigênio que pode ser determinada constitui a quantidade que formou o CO<sub>2</sub>, a quantidade que formou o CO e a quantidade que saiu nos fumos (determinada pela absorção com pirogalato de potássio). Considerando as reações de combustão:



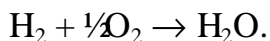
Portanto:

$$n_{\text{O}_2 \text{ encontrado}} = n_{\text{O}_2 @ \text{CO}_2} + n_{\text{O}_2 @ \text{CO}} + n_{\text{O}_2 \text{ fumos}}$$

3 – A quantidade de O<sub>2</sub> que reage com o H<sub>2</sub> para formar H<sub>2</sub>O (vapor) a qual não é determinada pelo aparelho de Orsat pode ser obtida pela diferença:

$$n_{\text{O}_2 @ \text{H}_2\text{O}} = n_{\text{O}_2 \text{ real}} - n_{\text{O}_2 \text{ encontrado}}$$

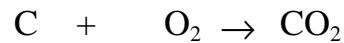
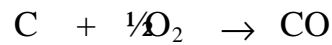
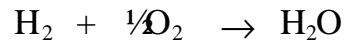
4 – Se for necessário determinar a quantidade de água formada, basta usar a estequiometria da reação:



$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times n_{\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}}$$

5 – A quantidade de  $O_2$  teoricamente necessário é calculada considerando a combustão completa de todo o carbono e de todo hidrogênio.

A estequiometria das reações de combustão:



Permite estabelecer a relação:  $n_{C \text{ total}} = n_{CO} + n_{CO_2}$

Portanto:

$$n_{O_2 \text{ teórico}} = n_{O_2 @ H_2} + n_{O_2 @ C}$$

6 – A quantidade de  $O_2$  em excesso será a diferença entre o  $O_2$  real (alimentado) e o  $O_2$  teórico:

$$n_{O_2 \text{ excesso}} = n_{O_2 \text{ real}} - n_{O_2 \text{ teórico}}$$

Deve-se notar que o  $O_2$  em excesso não coincide com o  $O_2$  nos fumos (determinado pelo aparelho de Orsat), pois o  $O_2$  em excesso é considerado como um “excesso em relação ao oxigênio teórico”. A diferença entre o  $O_2$  nos fumos e o  $O_2$  teórico é exatamente igual a quantidade de  $O_2$  para queimar o CO existente nos fumos. Assim:

$$n_{O_2 \text{ fumos}} - n_{O_2 \text{ excesso}} = n_{O_2 @ CO \text{ nos fumos}}$$

O oxigênio nos fumos será igual ao oxigênio em excesso quando não houver o CO nos fumos.

7 – A porcentagem em excesso de oxigênio será determinada em relação a quantidade teórica de oxigênio (necessária para combustão completa). Assim:

- se para a quantidade teórica de oxigênio ( $n_{O_2 \text{ teórico}}$ ) existe um excesso de ( $n_{O_2 \text{ real}} - n_{O_2 \text{ teórico}}$ ) em 100 haverá a % de excesso de  $O_2$ .

## EXEMPLO DE CÁLCULO

**3d.** Os fumos provenientes da queima de um hidrocarboneto gasoso, analisados no Aparelho de Orsat, seguindo os mesmos procedimentos usados no laboratório, deram os dados abaixo, em volume de fumos secos lidos no eudiômetro, após absorção total de cada um dos componentes gasosos dos fumos:

volume lido no eudiômetro após a absorção total pela solução de hidróxido de potássio.....	90 mL
volume lido no eudiômetro após a absorção total pela solução de pirogalato de potássio.....	85 mL
volume lido no eudiômetro após a absorção total pela solução de cloreto cuproso amoniacal .....	80 mL

- a) determinar a porcentagem de ar em excesso utilizada na combustão;  
b) determinar a porcentagem em massa de carbono e de hidrogênio no combustível.

Inicialmente, deve-se obter os resultados da análise, a partir das leituras fornecidas. Para tanto, deve-se levar em conta que foram coletados 100 mL de fumos.

Desta forma, se após absorção total pela solução de hidróxido de potássio restaram 90 mL de mistura, pode-se concluir que havia 10 mL de CO<sub>2</sub> na mistura inicial.

Sabe-se que a solução de hidróxido de potássio também absorve o SO<sub>2</sub> além do CO<sub>2</sub>, porém a informação do enunciado, que o combustível era um hidrocarboneto, permite concluir que não havia SO<sub>2</sub> na mistura inicial.

Assim, obtém-se o primeiro resultado da análise:

**Porcentagem em volume de CO<sub>2</sub> = 10 %**

A leitura realizada após absorção total pela solução de pirogalato de potássio permite conhecer a quantidade de O<sub>2</sub> na mistura analisada.

**Porcentagem em volume de O<sub>2</sub> = 90 - 85 = 5 %**

A leitura realizada após absorção total pela solução de cloreto cuproso amoniacal permite conhecer a quantidade de CO na mistura coletada.

**Porcentagem em volume de CO = 85 - 80 = 5 %**

Subtraindo-se de 100 a quantidade dos componentes determinados, obtém-se a quantidade de N<sub>2</sub> na mistura.

**Porcentagem em volume de N<sub>2</sub> = 100 - (10 + 5 + 5) = 80 %**

Os cálculos podem ser feitos com auxílio de uma tabela auxiliar, na qual, na primeira linha são colocados os componentes dos fumos, na ordem em que foram absorvidos, acrescentando-se uma coluna para o carbono.

Na primeira coluna são colocados os componentes dos fumos, na mesma ordem, acrescentando-se uma linha para os totais.

	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	C
CO <sub>2</sub>					
O <sub>2</sub>					
CO					
N <sub>2</sub>					
Σ					

Os cálculos são feitos adotando-se uma base de cálculos de 100 mol de fumos, já que os resultados foram obtidos em porcentagens volumétricas, as quais são numericamente iguais às porcentagens molares, para misturas gasosas mantidas a pressão e temperatura constantes, como no caso.

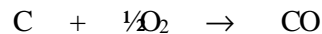
Inicialmente coloca-se na diagonal principal da tabela, os resultados da análise.

	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	C
CO <sub>2</sub>	10				
O <sub>2</sub>		5			
CO			5		
N <sub>2</sub>				80	
Σ					

A seguir completa-se a tabela com informações obtidas nas reações de formação dos componentes dos fumos.



De acordo com a reação, se foram formados 12 mol de CO<sub>2</sub> é porque reagiram 12 mol de carbono e 12 mol de O<sub>2</sub>.



Der acordo com a reação, se formaram-se 3 mol de CO nos fumos, é porque reagiram 3 mol de carbono e 1,5 mol de O<sub>2</sub>.

Tais informações são colocadas na tabela, na linha e coluna correspondentes, procedendo-se a soma de cada coluna.

	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	C
CO <sub>2</sub>	10	10			10
O <sub>2</sub>		5			
CO		2,5	5		5
N <sub>2</sub>				80	
Σ	10	17,5	5	80	15

O cálculo do número de mols de O<sub>2</sub> alimentado é feito com base na proporção de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> existente no ar e ainda com base na quantidade de N<sub>2</sub> encontrada nos fumos.

$$21 \text{ mol de O}_2 \rightarrow 79 \text{ mol de N}_2$$

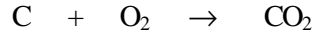
$$n_{\text{O}_2 \text{ real}} \rightarrow 80 \text{ mol de N}_2$$

$$1) \text{ n}_{\text{O}_2 \text{ real}} = \frac{21}{79} \times 80 = \mathbf{21,3 \text{ mol}}$$

O cálculo do número de mols de oxigênio teórico é feito levando-se em conta que o combustível é um hidrocarboneto.

Assim, deve-se somar a quantidade de oxigênio necessária para queimar totalmente todo o carbono que aparece na tabela, mais a quantidade necessária para queimar totalmente todo o hidrogênio.

A quantidade necessária para o carbono é calculada com base na reação a seguir.



Na tabela pode-se notar a existência de 15 mol de carbono, e pela reação são necessários 15 mol de oxigênio.

A quantidade de oxigênio para a queima do hidrogênio é a que “desaparece” na análise. É a diferença entre o número de mols de oxigênio alimentado no processo ( $n_{\text{O}_2}$  real) e o número de mols que aparece na tabela. Assim:

$$n_{\text{O}_2 \text{ p/H}_2} = 21,3 - 17,5 = 3,8 \text{ mol}$$

$$2) n_{\text{O}_2 \text{ teórico}} = 15 + 3,8 = 18,8 \text{ mol}$$

A seguir, determina-se o número de mols de oxigênio em excesso. subtraindo-se o número de mols de oxigênio teórico do número de mols de oxigênio real alimentado.

$$3) n_{\text{O}_2 \text{ excesso}} = n_{\text{O}_2 \text{ real}} - n_{\text{O}_2 \text{ teórico}} = 21,3 - 18,8 = 2,5 \text{ mol}$$

A porcentagem de ar em excesso é numericamente igual à porcentagem de oxigênio em excesso, devido a proporção fixa de oxigênio e nitrogênio admitida para a composição do ar no estudo da combustão.

A seguir, calcula-se a porcentagem de ar em excesso.

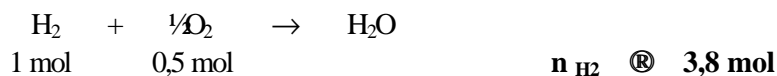
$$4) \% \text{O}_2 \text{ excesso} = \frac{2,5}{16,5} \times 100 = 15,15\% = \% \text{Ar excesso}$$

Para determinar a composição porcentual em massa do combustível, deve-se calcular as massas de carbono e hidrogênio existentes em 100 mol de fumos.

$$m_{\text{carbono}} = \text{número de mols de carbono} \times \text{massa molar do carbono}$$

$$m_{\text{carbono}} = 15 \times 12 = 180 \text{ g}$$

Para o cálculo da massa de hidrogênio considera-se o número de mols de oxigênio consumido na reação abaixo, que foi determinado no cálculo do número de mol de oxigênio teórico.



$$n_{\text{H}_2} = \frac{3,8}{0,5} = 7,6 \text{ mol}$$

$$m_{\text{hidrogênio}} = \text{número de mols de hidrogênio} \times \text{massa molar do hidrogênio}$$

$$m_{\text{hidrogênio}} = 7,6 \times 2 = 15,2 \text{ g}$$

$$m_{\text{combustível}} = 180 + 15,2 + 195,2 \text{ g}$$

$$\% \text{P}_C = \frac{180}{195,2} \times 100 = 92,2\%$$

$$\% \text{P}_H = \frac{15,2}{195,2} \times 100 = 7,8 \%$$