

2298980

.I.

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Mecânica
Trabalho de Formatura

UM MÉTODO PARA ANÁLISE DE GASES DE GASEIFICADORES

Autor: Remolo Ciola Filho
Orientador: Dr. Clemente Greco

-1981-

INTRODUÇÃO

O objetivo principal é o controle dos gases do gaseificador através das mudanças das condições de operação do mesmo. Para isso, faz-se mister sabermos o que estamos controlando e portanto analisá-lo quantitativo e qualitativamente.

Devemo-nos lembrar do fato de certos produtos serem importantíssimos como matéria prima e eles têm suas origens de diferentes formas. Por exemplo podemos citar o metanol, que pode se originar do gás de gaseificadores, cana de açúcar, petróleo, hulha, etc., nos fazendo lembrar que isso ocorre para uma gama grande de orgânicos e portanto grande parte da nossa petroquímica poderia se manter sem petróleo, usando matéria prima de origem vegetal.

Daí a importância da gaseificação na indústria e também como fonte energética. Lembremos que no início do século eram razoavelmente difundidas as plantas de produção de metanol e amônia a partir de gaseificadores.

Da importância do processo surge a importância de seu controle e portanto da análise de seus produtos.

Um método para tal, é o que nos propomos a apresentar neste trabalho. Vários métodos analíticos são descritos e discutidos: métodos por reações químicas seletivas, por espectrometria infra vermelho e cromatografia. Para cada um deles procuramos mostrar as vantagens e desvantagens relativas, precisão e alguns problemas que podem ocorrer.

Como estamos tratando de gases de gaseificadores, basicamente temos: oxigênio, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, água, metano e outros hidrocarbonetos.

Í N D I C E

I N D I C E

	Pg.
Introdução	I
I - Escopo	
- Hidrogenação	4
- Carbonização	5
- Gaseificação	6
II - Métodos Analíticos	
I - Métodos Químicos por Reações específicas e Aparelho de Orsat	
Ia -- Algumas Reações específicas	10
Ib -- Aparelho de Orsat	14
III - Espectrometria Infravermelho	22
IV - Análise dos Gases por Cromatografia	26
I - O cromatógrafo e seus métodos de amostragem	27
II - Detector de Condutividade Térmica	31
III - Da Análise do Gás por Cromatografia	
III.1-Análise dos Gases de Gaseificador	34
III.2-Análise do Hidrogênio	39
V - Conclusões	43
VI - Bibliografia	47

I - Escopo

Nosso objetivo é analisar gases de gaseificadores. Para tanto é preciso que analisemos as diversas aplicações do carvão, a fim de melhor compreendermos a utilidade deste trabalho.

O carvão, fonte de energia e de matéria prima, pode ter origem mineral ou vegetal: o primeiro é originado da decomposição anaeróbica da matéria vegetal a alta pressão e temperatura caracterizando-se por ter uma maior quantidade de enxofre, uma consistência mais rígida e por deixar mais cinzas após a queima; o segundo caracteriza-se principalmente por ser uma fonte renovável.

Para utilizar o carvão como combustível ou matéria prima, podemos processá-lo de três formas distintas:

- Hidrogenação
- Carbonização
- Gaseificação

Hidrogenação

São processos nos quais por hidrogenação do carbono, transformamos o carvão em hidrocarbonetos que constituirão um óleo.

Tal processo foi feito pela primeira vez por Berthelot em 1869 com hidrogênio nascente e em 1913, Bergius repetiu o processo com hidrogênio molecular numa transformação catalítica.

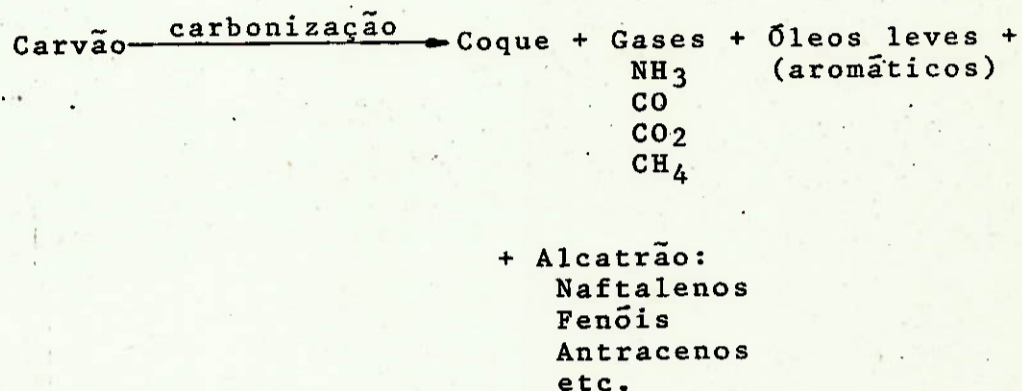
Vários processos foram desenvolvidos, em particular pela B.A.S.F., antes e durante a II Grande Guerra, onde carvão pulverizado com óleo era hidrogenado cataliticamente na presença de ferro e sulfato de molibdênio, a 480-500°C e 25MPa. Tais experimentos mostraram-se de grande importância pois enquanto a carbonização dava de 8 a 10% de alcatrão, a hidrogenação

nação chegava a dar até 75% de óleo cru, o que para certos fins (fabricação de gasolina, por exemplo) poderia ser mais interessante.

Carbonização

Consiste no método no qual o carvão mineral é aquecido na ausência de ar resultando em coque e voláteis. Dependendo do tipo de carvão, a carbonização poderá ser a alta temperatura ($>800^{\circ}\text{C}$) ou a baixa temperatura ($<600^{\circ}\text{C}$).

Podemos esquematizar os produtos da carbonização do carvão mineral, da seguinte maneira:



Nos processos a altas temperaturas chegamos a obter de 9 a 14 galões de alcatrão por tonelada de carvão (aproximadamente 5% em peso do carvão carbonizado). A baixas temperaturas obtemos de 15 a 22 galões de alcatrão por tonelada de carvão.

Da destilação do alcatrão podemos obter óleos leves, de ponto de ebulição menor que 200°C (Benzeno, Tolueno, Xileno, Piridina, Fenóis, Cresóis), óleos médios, de ponto de ebulição entre 200°C e 250°C (Naftalenos, Fenóis, Cresóis, Piridina), óleos pesados, de ponto de ebulição entre 250°C e 300°C (Naftalenos, Cresóis, Xilenos, Quinolinás), óleos antracênicos e óleos fenantrênicos de ponto de ebulição en

entre 300°C e 350°C e ainda resíduos.

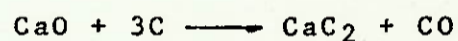
Para a metalurgia, o coque é conseguido com a carbonização de altas temperaturas onde os destilados do carvão vem como subprodutos.

A carbonização da matéria vegetal consiste no seu aquecimento a uns 300°C, dando início a um processo exotérmico anaeróbico que se auto mantém produzindo o carvão vegetal mais gases e líquidos.

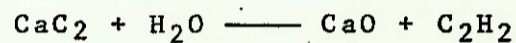
Podemos esquematizar este processo da seguinte maneira:

Lenha	carbonização	Carvão +	Água
			Metanol
			Etanol
			Ác. acético
			Fenóis de baixo peso molecular
			" " alto " "
			Hidrocarbonetos
			Éteres fenólicos
			Alcatrão

Cumpra notar também que o coque pode ser facilmente convertido em carbureto de cálcio em fornos de arco voltaico a alta temperatura.



tratando com água, obtemos:

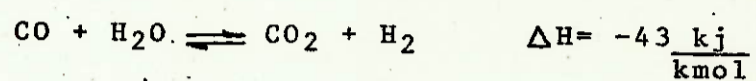
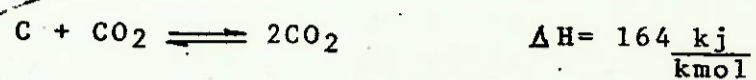
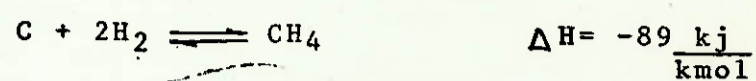
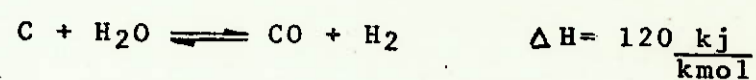
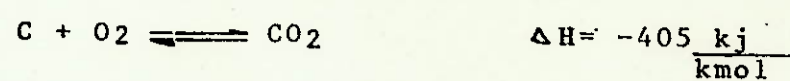


O acetileno resultante é matéria prima de muitos produtos orgânicos.

Gaseificação

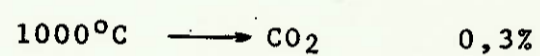
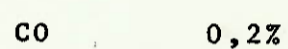
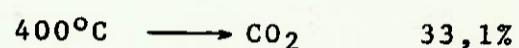
Na gaseificação pretende-se que o carvão vegetal ou o coque, sejam ao máximo convertido em gasosos e portanto a gaseificação é constituída de reações aeróbicas com excesso de ar ou oxigênio. Desta forma obtemos:



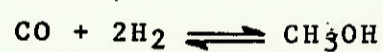


Reações parecidas ocorrem em hidrocarbonetos mais altos embora em concentração menor.

As reações acima têm seus produtos definidos em função das condições do gaseificador, por exemplo: foi observado que temperaturas mais altas favorecem, no equilíbrio do gas seco, a formação do monóxido de carbono, exemplo:



Como aplicação dos gaseificadores, podemos imaginar o uso de seus gases como combustível, na fabricação do metanol,



Ainda, dependendo das condições do gaseificador podemos fabricar álcoois superiores, gas de síntese, amônia. Amônia esta que serve como matéria prima para ácido nítrico, nitratos, uréia, hidróxido de amônia, amidos, nitrilas, fertilizantes de modo geral, etc..

Assim, de acordo com o tipo de aplicação que queremos dar aos gases, devemos orientar as reações em um sentido ou em outro e daí a necessidade de sabermos exatamente a composição desse gas. Temos ainda que considerar que gaseificadores (principalmente para carvão mineral), foram métodos difundidos de fonte de energia e matéria prima, até serem substituídos em sua maior parte pela petroquímica, mas nos dias de hoje e num país de vasta área plantável como o nosso, gaseificadores para carvão vegetal recomeçam a ter sua importância mais relevante.

II-Métodos Analíticos

I - MÉTODOS QUÍMICOS POR REAÇÕES ESPECÍFICAS E APARELHO DE ORSAT ,

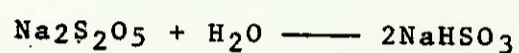
Ia - Algumas reações específicas.

A determinação da composição de uma mistura gasosa implica em duas operações distintas: a coleta da amostra e sua análise. Na coleta da amostra de uma chaminé, tubulação ou forno, é preciso inserir um tubo ou a própria garrafa de amostragem para o transporte da amostra ao aparelho de análise. O meio de transporte da amostra deve ser inerte com relação à mesma.

Falemos um pouco sobre algumas reações específicas de absorção para os componentes da nossa mistura.

Reações para OXIGÊNIO.

-Sulfeto de sódio em solução aquosa.



e é uma reação pouco influenciada pela temperatura.

-Fósforo

Nesse caso meçamos o aumento de peso quando o oxigênio passa pelo fósforo. Mas essa reação é perigosa e estranha, pois ela não se processa com oxigênio puro e é explosivo se tivermos de 50% a 75% de oxigênio e portanto perigoso, especialmente se tivermos hidrogênio na mistura.

Outro problema que surge é que para absorvermos o oxigênio de 100 cc de ar a 10°C precisamos de cerca de meia hora, a 14°C de quinze minutos, e portanto difícil sabermos quando o equilíbrio é alcançado.

-Pirogalol em meio alcalino.

A absorção do oxigênio de uma mistura pelo pirogalol foi descoberto por Doebereiner em 1820 e o primeiro a usá-lo como método analítico foi Liebig em 1850.

O pirogalol é posto em uma solução alcalina de hidróxi-
do de potássio (embora com isso alguns anéis aromáticos se
quebrem permitindo a formação de um pouco de monóxido de car-
bono), ou hidróxido de bário. a reação é a seguinte:



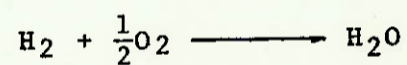
Reações para HIDROGÊNIO:

-Cloreto de paládio.



precipitando paládio.

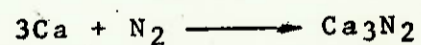
-Por explosão.



Iniciada por uma resistência de platina ou por catali-
zadores.

Reações para NITROGÊNIO.

-Cálcio metálico.



O cálcio metálico absorve o oxigênio também.

Reações para DIÓXIDO DE CARBONO.

-Hidróxido de potássio.



Onde o hidróxido de potássio está diluído (em torno de 40%) e 1ml desta solução absorve 40 ml de dióxido de carbono. Podemos também usar hidróxido de sódio (NaOH) que dá o mesmo efeito.

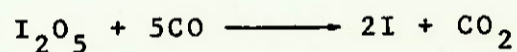
Reações para MONÓXIDO DE CARBONO.

-Sangue

Uma solução de sangue diluída em um redutor como sulfeto de amônio (NH_4SH) absorve o monóxido de carbono. Esta absorção é detetada observando as linhas espectrais de Fraunhofer, pois elas se alteram quando da absorção.

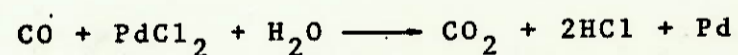
Com um espectôgrafo de visão direta consegue-se uma precisão de 0,03% e se na amostra não houver oxigênio, tem-se uma sensibilidade de uma parte em 40.000 de gás.

-Pentóxido de iodo.



Percebe-se pela cor do iodo, a presença do monóxido de carbono, iodo este que é descorado e titulado com tiosulfato de sódio.

-Cloreto de paládio em solução aquosa.

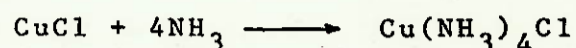
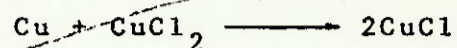


VI- BIBLIOGRAFIA

1. Berl-Lunge-D'Ans.- MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICO INDUSTRIAL.
- Ed.: Labor S.A. - 1946
2. Dennis, L. M. - Nichols, M.L. - GAS ANALYSIS.
- Ed.: The MacMillan Company
3. dos Santos, A.M.- Hatsumura, D.-Mol Siqueira, R.- Derenzo, S. Laureto, S.-Pacini, V. - AMÔNIA A PARTIR DA MADEIRA.
- I.M.T. : Trabalho de Química Industrial - 1979
4. Tedder, J. M. - Jubb, A.H. - Nechval, A. - BASIC ORGANIC CHEMISTRY - part 5: INDUSTRIAL PRODUCTS.
- Ed.: John Wiley & Sons
5. Texaco Development Corporation - TEXACO COAL GASIFICATION PROCESS.-
- New York, N.Y.
6. Brown, F.C. - REVIEW OF COAL GASIFICATION PROCESS WITH PARTICULAR REFERENCE TO AMMONIA AND METHANOL PRODUCTION
- Conferência, Shangai - 1978
7. Weissermel, K. - Arpe, H.J. - INDUSTRIAL ORGANIC CHEMISTRY.
- Ed.: Verlag Chemie-Weinheim, N.Y. - 1978
8. Ciola, R. - INTRODUÇÃO À CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA
- Ed.: Edgar Blucher Ltda. - 1973
9. Purcell, J. E. - Ettre, L. S. - HIDROGEN ANALYSIS IN T.C.D.
- Ed.: Journal of Gas Chromatography- 1965
10. Kirk-Othmer - ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY.
- Ed.: Wiley Interscience - 1974
11. Instrumentos Científicos C.G. Ltda. - CATÁLOGOS - 1980.
12. Colthup, N.B.- Daly, Lawrence H.- Wiberley, S.E. - INTRODUCTION TO INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY.
- Ed.: Academic Press, N.Y. - 1964
13. Burke, O. W. - Starr, C.E. - Tuemmler, F. D. - LIGHT HYDRO-CARBON ANALYSIS.
- Ed.: Reinhold Publishing Corporation, N.Y. - 1951

Assim, a cor da solução vai se alterando de amarelo para cinza com o aumento da quantidade absorvida de monóxido de carbono e filtrando o paládio metálico podemos comparar a cor da solução com um padrão devidamente calibrado.

-Solução de amônia de cloreto de cobre I



Esta solução é oxidada pela atmosfera.

Reações para METANO.

-Lâmpadas especiais.

Em minas de carvão, no início do século, eram usadas lâmpadas de álcool com:

1% de dicloroetileno

0,2% de cloreto de cobre

0,2% de cloreto de magnésio

E o que acontecia era que a chama dessa lâmpada tornava-se azul quando a concentração do metano no ar fosse superior a 1%.

-Ozona

Também era um método usado em minas.

Na queima do metano com ozona formam-se formaldeídos de cheiro característico.

-Ácido sulfúrico saturado de anidrido sulfúrico.

A reação é geral para hidrocarbonetos não saturados (C_nH_m) e nela os hidrocarbonetos ficam retidos pela formação de derivados sulfurados solúveis.

14. G. Castello, E. Biagini e S. Munari. - ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE - Università di Genova
- Ed.: J. Chromatog. n° 20 (1965) pg.447-451.

15. Kebede Tadesse, Alexander Smith, W. Gordon Brydon e Martin Eastwood. - GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE FOR COMBINED MEASUREMENT OF HYDROGEN AND METHANE USING THERMAL CONDUCTIVITY DETECTOR.
- Ed.: Journal of Chromatography n° 171 (1979) pg.416.

-Queima

Fazemos uma queima completa do metano e analisamos seus derivados.

Ib - Aparelho de Orsat.

DESCRIÇÃO

Da necessidade da análise do carbonato de sódio, surgiu a necessidade da rápida análise do dióxido de carbono, o que foi feito em 1868 por Schloesing e Rolland e patenteado em 1874 por Orsat, num método semelhante que se difundiu rapidamente por causa do fácil manejo do aparelho por ele idealizado.

Seu uso foi generalizado para outros gases, surgindo então, aquilo que hoje nós conhecemos como o aparelho de Orsat. Em geral, este tipo de aparelho consta de:

a) Uma bureta eudiométrica em comunicação com um frasco nivelador onde são lidos os volumes dos gases (antes e depois da absorção seletiva). Neste frasco coloca-se uma solução saturada de cloreto de sódio ou sulfato de sódio, para diminuir a solubilidade dos gases. Colocamos também cerca de 5% de ácido sulfúrico para a absorção da amônia que se liberta do cloreto cuproso amoniacal e metil orange para indicar quando o ácido sulfúrico foi neutralizado e acidular novamente a solução (para evitar também que ela absorva dióxido de carbono).

b) Diversas pipetas especiais para a absorção, que são os frascos ou pipetas de Orsat. Cada uma delas contém um reagente apropriado à absorção de um dos componentes da amostra em exame. Em geral usam-se os seguintes reagentes:

hidróxido de potássio para análise do dióxido de carbono,

pirogalol em meio alcalino para a análise do oxigênio e

cloreto cúprico amoniacal para a análise do monóxido de carbono,

de acordo com as equações já descritas anteriormente.

c) Uma pipeta para combustão dos gases, com eletrodos ou filamento de platina, em comunicação com outro frasco nivelador.

Neste frasco coloca-se também uma solução semelhante à do outro frasco nivelador.

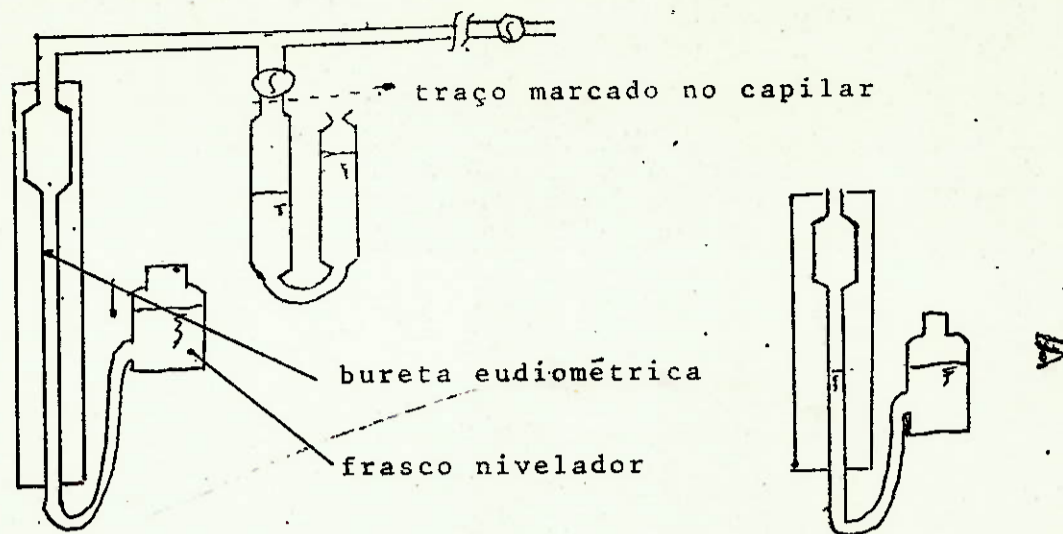
d) Tubulações de vidro com torneiras dispostas de modo a permitir a comunicação da bureta eudiométrica com o exterior para a tomada da amostra e com as diversas pipetas de absorção.

MODO OPERATÓRIO

Inicialmente deve-se levar as soluções de cada uma das pipetas até o traço que deve estar marcado debaixo da torneira, do seguinte modo: abrimos a torneira que liga a bureta eudiométrica com a atmosfera, elevamos o frasco nivelador até que a solução saturada atinja o começo do tubo capilar na extremidade superior da bureta.

Em seguida fechamos a torneira que liga a bureta com a atmosfera, abrimos a torneira que põe em comunicação a bureta eudiométrica com a pipeta de absorção que se deseja e, a-baixemos o frasco nivelador cuidadosamente, fazendo com que a solução da pipeta suba até o traço marcado no capilar.

A velocidade do movimento da solução na pipeta e no capilar pode ser controlada variando-se a altura do frasco nivelador.



Então enchemos a bureta eudiométrica com a solução, até o traço zero(ou cem), elevando o frasco nivelador e mantendo aberta a torneira de comunicação com a atmosfera. Nesta hora é indispensável o máximo cuidado para que a solução da bureta não penetre no capilar acima da torneira, pois se isto ocorrer, precisaremos desmontar o aparelho para limpeza.

Para recolher a amostra, devemos ligar a canalização ou o recipiente que contém o gás, com a bureta e abaixando o frasco nivelador, admitir o gás até que o líquido atinja o traço inferior da bureta. Expelimos este gás para a atmosfera e repetimos esta operação mais duas vezes realizando assim a lavagem do aparelho.

Para lermos os volumes gasosos, nivelamos o líquido da bureta com o frasco nivelador, observando a graduação na aquele nível Assim, abrimos as torneiras que ligam o eudiômetro com a pipeta de absorção desejada e elevamos cuidadosamente o frasco nivelador, a fim de que a mistura gasosa passe para a pipeta, pondo-se em contato com a solução. Fazemos voltar a mistura para a bureta eudiométrica, abaixando o frasco nivelador até que a solução de absorção atinja o traço

na pipeta. Repitamos esta operação até o gás residual ter volume constante.

Apos ter determinado por absorção os gases da mistura e sabendo que a mistura residual contém no máximo três gases combustíveis além do nitrogênio, pomos a bureta em comunicação com a atmosfera ou com um reservatório de oxigênio e fazemo-lo entrar, tomando cuidado para não sair o gás, até encher a bureta. Lemos o volume, aí abrimos a torneira que estabelece a comunicação com a ampola de combustão e subindo lentamente o frasco nivelador da bureta e descendo o da ampola, fazendo o gás passar lentamente para esta.

Em seguida voltamos o gás para a bureta. Repetimos esta operação duas ou três vezes para garantir uma perfeita mistura comburentes-combustível. Repitamos depois a mesma operação fazendo saltar faíscas entre os eletrodos, até chegar a volume constante. Agora nós restabelecemos o nível primitivo na ampola de absorção e lemos o novo volume gasoso na bureta eudiométrica. Determinamos por absorção o volume de dióxido de carbono formado.

Com estes dados calculamos os volumes gasosos na amostra submetida à combustão e em seguida na mistura gasosa que havia sobrado após a análise por absorção.

Resumindo, para a nossa mistura teríamos o seguinte procedimento:

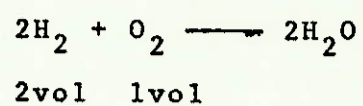
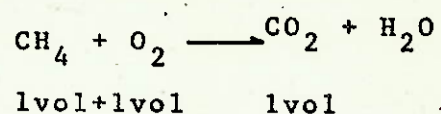
1º-Análise do CO_2 pela absorção em KOH

2º- " " O_2 " " " pirogalol

3º- " " CO " " " $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$

4º-Da mistura restante (CH_4 , H_2 , N_2 , C_nH_m) adiciono

oxigênio e queimo. Da queima completa temos:



Do queimado eu absorvo o CO_2 em KOH, e sabendo a porcentagem do CO_2 proveniente da queima e como a maior parte dela provém do metano, a porcentagem do metano será a mesma que a desta CO_2 . Então, passamos o gás no pirogalol e retiramos o excesso de oxigênio.

A diferença do volume residual (cuja composição contém praticamente nitrogênio) mais o volume do metano e do gás antes de ser queimado, nos dá o volume de hidrogênio na amostra, que corresponde ao volume de contração da queima. O volume do nitrogênio é o volume do metano e do hidrogênio subtraído do volume antes da queima.

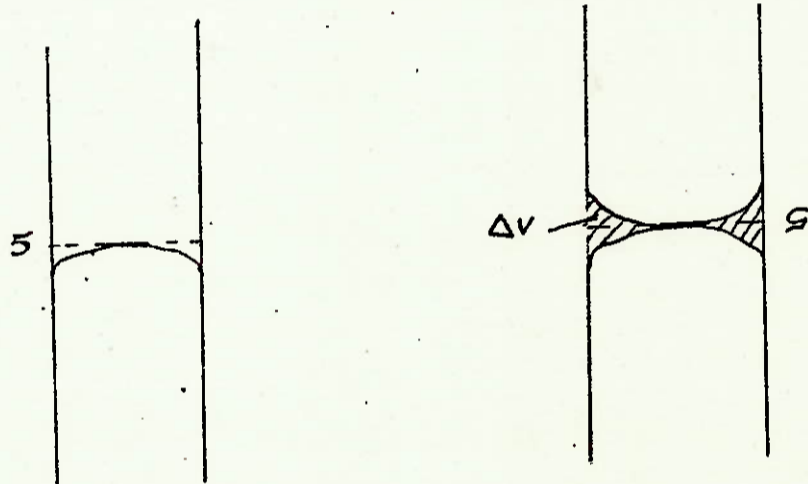
FONTES DE ERROS

- 1) Erros de leitura, de manipulação do frasco nivelador
- 2) Solução velha e já gasta, perdendo seu poder de absorção, levando o operador a concluir que a solução já entrou em equilíbrio causando erro no conto da substância em questão.
- 3) Absorbância específica do reagente ou de quantas vezes deve se passar o gás no reagente para obter a absorção total no mesmo.
- 4) Variações de temperatura e pressão: por exemplo, para a mesma pressão, a 20°C , uma variação de três implica em um erro de 1% na variação de volume.

5) Solubilidade dos gases em líquido confinado; em água todos os gases são solúveis, em particular o CO_2 .

Para diminuir esta solubilidade a idéia é saturar o líquido com o próprio gas, passando p líquido pelo gas; e, no caso da água, saturá-la com um sal (NaCl por exemplo), ajudando, desta forma, a evitar a solubilidade dos gases na mesma.

6) Graduação das buretas: erros na graduação ou de menisco, quando usada de cabeça para baixo, na sua calibração, resultando desta forma um volume real maior se utilizamos mercúrio e menor se utilizamos água, visto que água molha o vidro. Observamos, no entanto, que no caso de tubo capilar este erro é desprezível.



Damos abaixo uma tabela de correção:

Diâmetro do tubo	Correção(cc)	
	Mercúrio	Água
1	0.0026	0.0021
2	0.0052	0.0043
3	0.0090	0.0093
4	0.0128	0.0144
5	0.0200	0.0260
6	0.0270	0.0390
7	0.0350	0.0620
8	0.0430	0.0840
9	0.0560	0.1180
10	0.0680	0.1440
11	0.0800	0.1900
12	0.0910	0.2360
13	0.1040	0.2630
14	0.1180	0.2910
15	0.1400	0.3430
16	0.1620	0.3950
17	0.1740	0.4430
18	0.1850	0.4920
19	0.1810	0.5200
20	0.1770	0.5480

7) Erro de volume morto devido ao gás remanescente nos capilares e nas torneiras.

8) Queda do líquido de confinamento (escorrimento) :
a água chega a acusar uma diferença no seu volume de, no máximo, 0.02 a 0.03cc quando medimos ao estabilizar o frasco nivelador e três minutos após.

Dada a imprecisão do método como um todo, em geral espera-se um minuto antes de fazer a leitura do volume.

III- Espectrometria Infravermelho

Princípios e Aplicações

O espectro molecular pode ser de três categorias distintas: rotacional, vibracional e eletrônico.

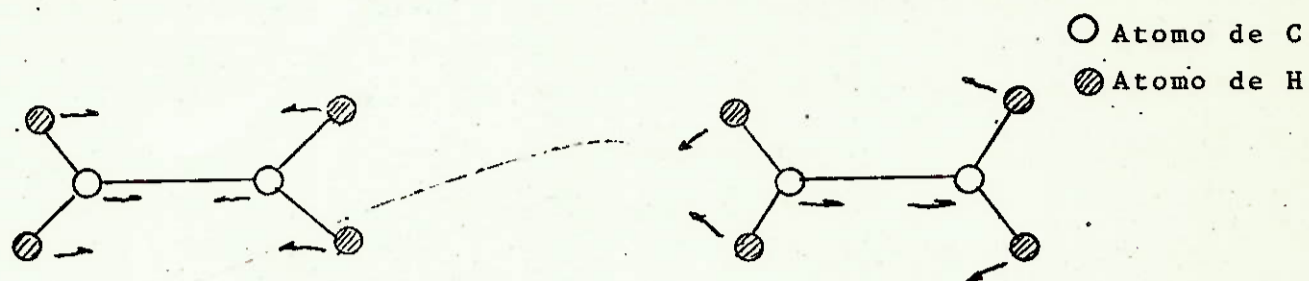
Por questões quânticas, só fótons de certas frequências associadas são absorvidos, ou seja, só certas energias discretas da luz são absorvidas, e esta absorção corresponde à transição entre dois estados energéticos. Deste modo, no espectro rotacional, a absorção de um fóton pela molécula significa que esta começa a girar com uma determinada energia rotacional ou que altera sua energia de rotação. Analogamente, no espectro vibracional, a absorção de um fóton significa que a molécula começa a vibrar ou que muda a intensidade, ou modo, de sua vibração.

Se paramos para pensar nos níveis de energia que são necessários para girar e para vibrar uma molécula, veremos ser intuitivo que rodar uma molécula é "mais fácil" que fazer com que ela vibre. E, de fato, constatamos que os primeiros níveis vibracionais tem energia cerca de cem vezes maior que os primeiros níveis rotacionais. Quando tratamos da espectrometria infravermelha, são os níveis rotacionais que nos interessam.

A faixa de comprimento de onda que é utilizada vai de 2 a 25 .

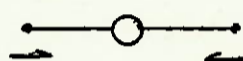
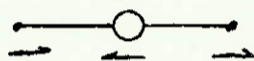
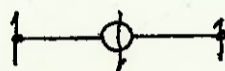
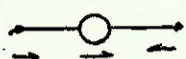
As bandas espectrais de absorção formam um sistema complexo e característico, assim uma molécula espacial de "n" átomos pode vibrar de $3n-6$ maneiras, que são os modos normais de vibração. No caso de uma molécula linear teremos $3n-5$ modos de vibração. Porém, as vibrações que não causam mudança de dipolo são ditas proibidas no infravermelho e são as vibrações simétricas pois estas estão em outra faixa de energia.

O esquema abaixo nos fornece um exemplo:



Simétrica
(não há mudança de dipolo)

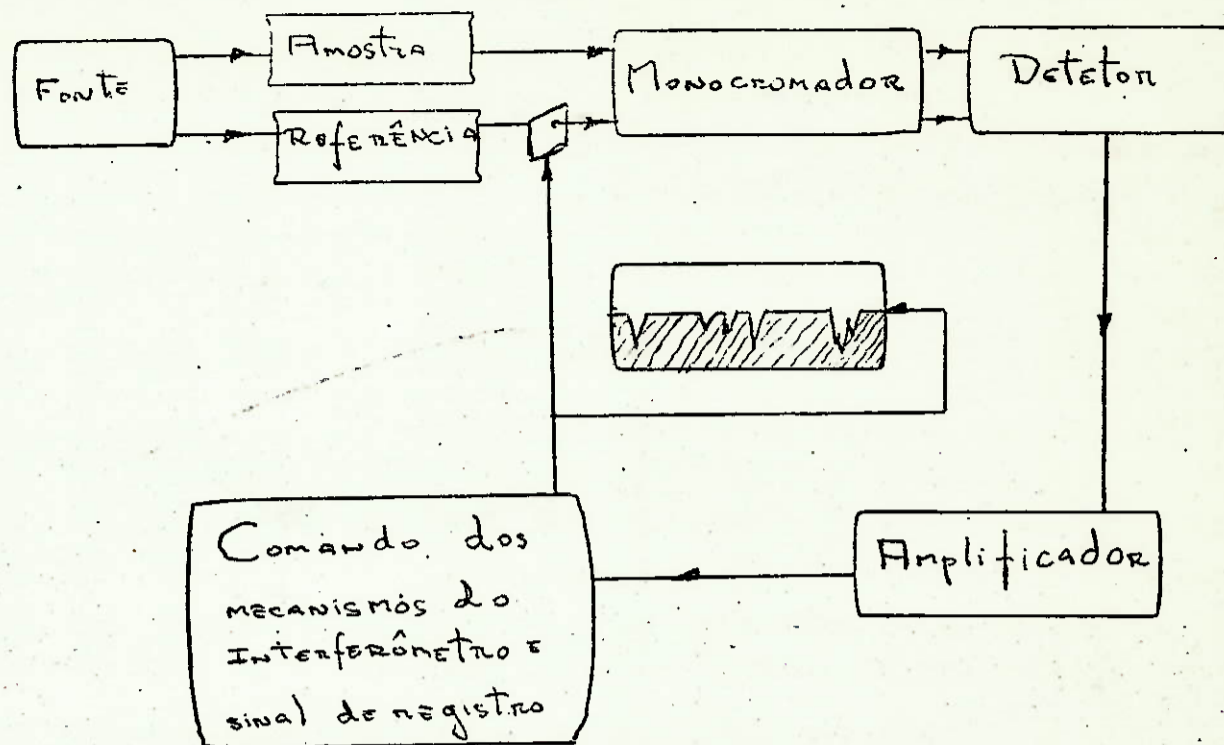
Antissimétrica



inativo no infra
vermelho

Por isto a espectrometria infravermelha apresenta uma séria limitação, já que em moléculas homogêneas e gases nobres (hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, argônio e etc) todos os modos normais de vibração são simétricos e portanto não detetáveis na absorção do infravermelho.

Os aparelhos de espectrometria infravermelho podem ser de duas maneiras: de varredura e de comprimento de onda fixo. No primeiro fazemos a amostra ser incidida por um feixe infravermelho, e por meio de um filtro, lemos na faixa a intensidade do comprimento de onda (geralmente de 2 a 25). Temos nesta faixa todo o espectro infravermelho da amostra. Este procedimento está ilustrado no esquema que segue:



Nos aparelhos de espectrometria infravermelho de comprimento de onda fixo, o sistema de detecção é regulado para um único comprimento de onda característico de uma substância em questão, sendo portanto seletivo em relação a esta substância. Sua concentração na mistura é medida pela intensidade de absorção nesse comprimento de onda.

Como o espectrômetro de varredura é muito caro e de difícil interpretação, geralmente o que se faz é colocar uma bateria de espectrômetros de comprimento fixo de onda sendo que cada um deles é sensível a uma substância da mistura a ser analisada. Através deste procedimento podemos detectar e dosar monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, água, porém não podemos detectar hidrogênio ou oxigênio, que são também componentes de gas de gaseificação. Os espectrômetros de comprimento de onda fixo são muito sensíveis e de fácil leitura, porém são também muito caros e específicos não sendo sensíveis a certas substâncias como o hidrogênio que no caso nos interessa.

IV- Análise dos gases por cromatografia

I- O cromatógrafo e seus métodos de amostragem

A cromatografia é definida como um processo físico-químico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre uma fase fixa e de grande área (sólida ou líquida) e outra fluida (gás ou líquido) que percola através da primeira fase móvel (1).

Como fase móvel emprega-se gases (hidrogênio, nitrogênio, hélio, argônio) na cromatografia de gás, ou líquidos (pentano, água, álcoois, etc) na cromatografia de líquido. Como fase fixa, emprega-se líquidos pouco voláteis ou insolúveis na fase móvel, suportados sobre sólidos especiais (suportes) que são empacotados firmemente dentro de um tubo de vidro ou metal, de dimensões convenientes (coluna). A amostra é introduzida na corrente da fase móvel, que a leva sobre a fase fixa contida na coluna.

Cada constituinte da amostra distribui-se de uma maneira característica de acordo com suas propriedades físicas, coeficiente de absorção ou coeficiente de partição, entre a fase móvel e a fixa, movendo-se, a porção que está na fase móvel, com a corrente fluida. Em casos favoráveis, os componentes da amostra são separados e saem da coluna no fluido eluente em tempos diversos, conforme a coluna e as condições experimentais fixadas. À saída da coluna, existe um detector conveniente acoplado a um registrador potenciométrico, que traça sobre um papel a distribuição dos produtos durante a eluição. Obtem-se um gráfico, cromatograma (figura I), do qual pode-se determinar as constantes experimentais que permitem identificar os constituintes da amostra e, determinadas as áreas dos picos, calcular a sua composição quantitativa.

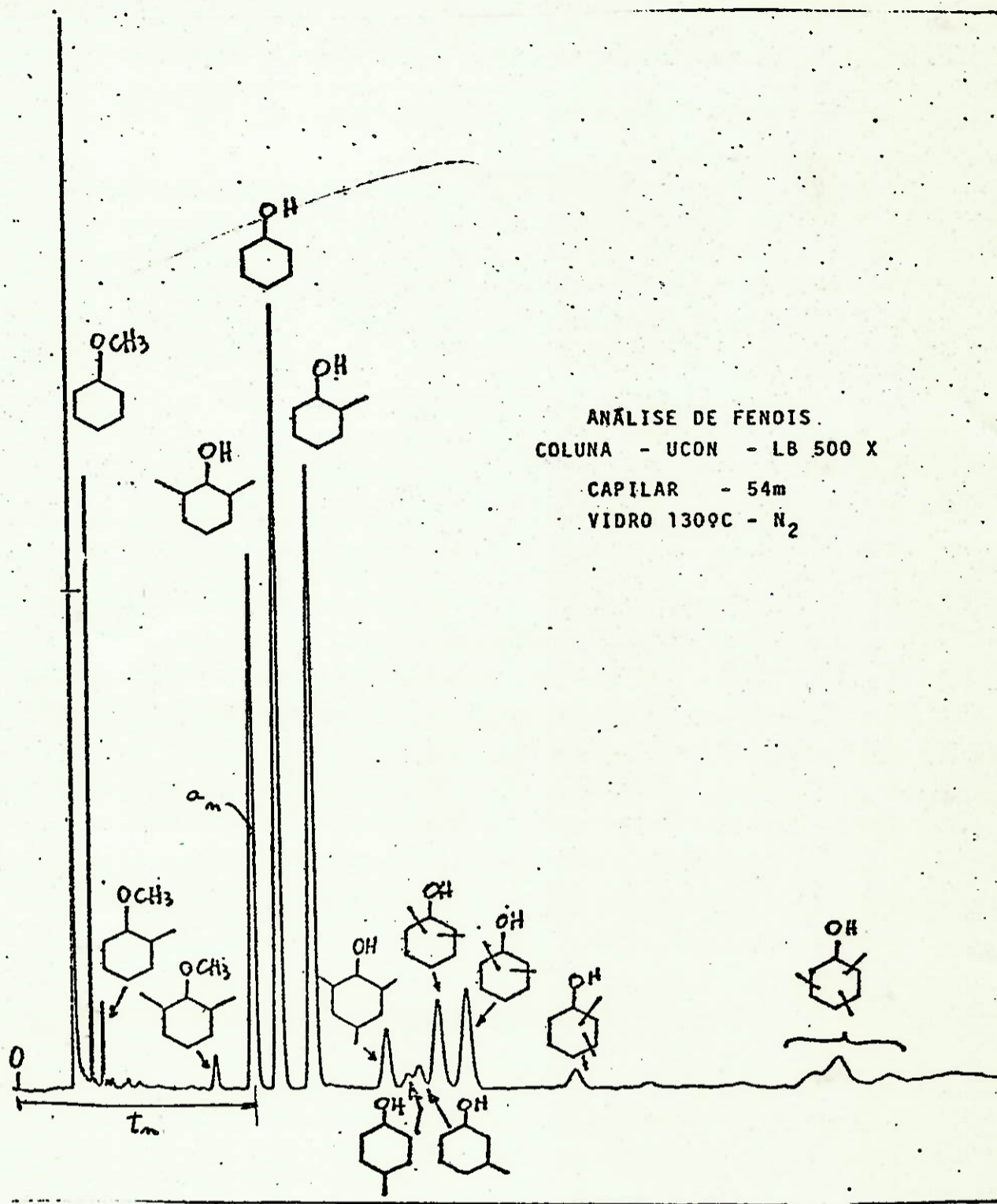


fig I

Os instrumentos que se baseiam nesta técnica são chamados cromatógrafos ; em anexo (na figura II) segue diagrama de um cromatógrafo de gás.

A cromatografia de gás é empregada para a análise de compostos voláteis, sem decomposição, com peso molecular entre 2 e cerca de 800.

A cromatografia de líquido é usada na análise de compostos voláteis ou não, com peso molecular entre 30 e 2000 e, empregando-se técnicas de permeação de gel, para compostos com peso molecular até 3 milhões.

Os valores de tr_1 a tr_6 (tempos de retenção) e a separação, bem como a resolução, são funções das condições experimentais (coluna, temperatura, vazão de fase móvel, natureza de fase móvel e da estacionária).

O valor das áreas a_1 a a_6 é uma função da massa analisada e do sistema de detecção empregado. Alguns detectores são universais, isto é, detectam todas as substâncias acima do limite de detecção: é o caso do detector de condutividade térmica.

Outros são seletivos. Detectam somente uma classe de substâncias. Como exemplo temos: detector de ionização de chama, específico para compostos orgânicos que contêm hidrogênio; detector de captura de elétrons, específicos para substâncias que contêm átomos ou grupo de átomos, que captam elétrons, como por exemplo inseticidas clorados, organo metálicos e etc; detector de ionização de chama alcalino, específico para compostos nitrogenados e fosforados; detector fotométrico de chama, específico

para substâncias sulfuradas e fosforadas.

Os detectores específicos são empregados principalmente na ultra-microanálise de compostos poluentes, inseticidas e pesticidas residuais encontrados no solo, águas, vegetais e em todos os tecidos animais.

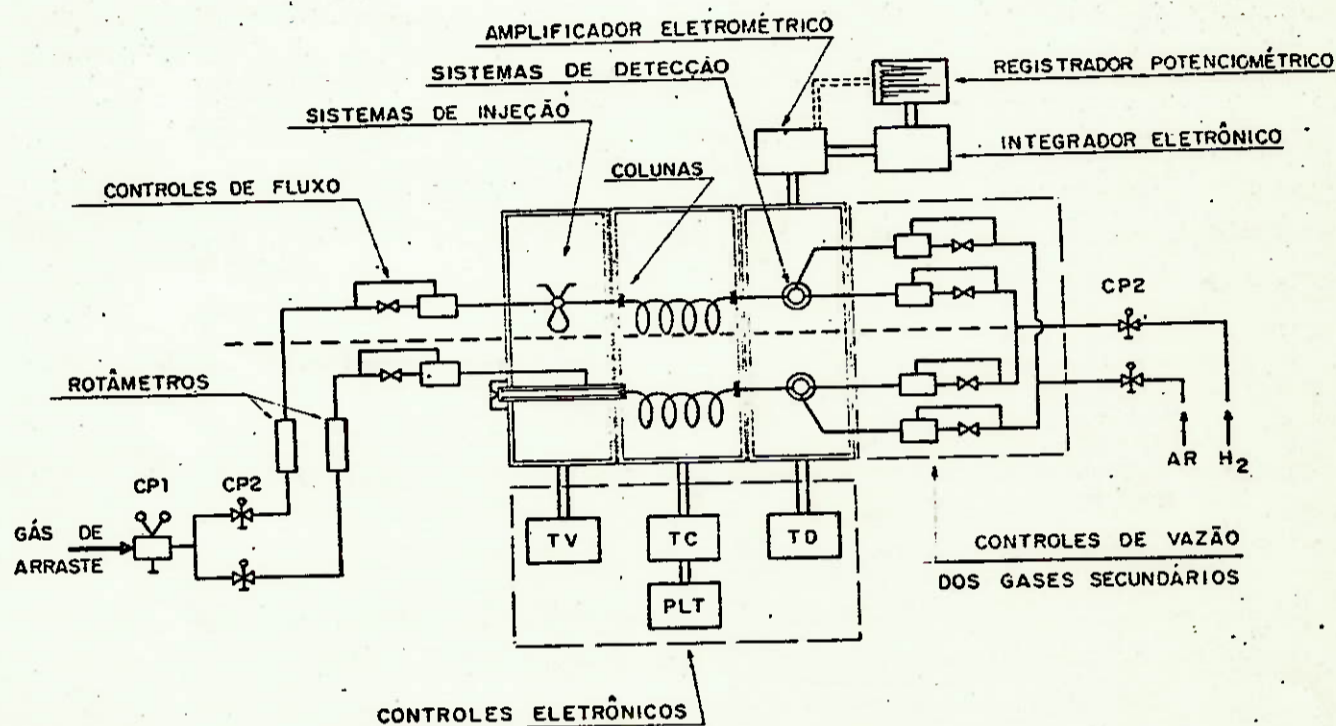


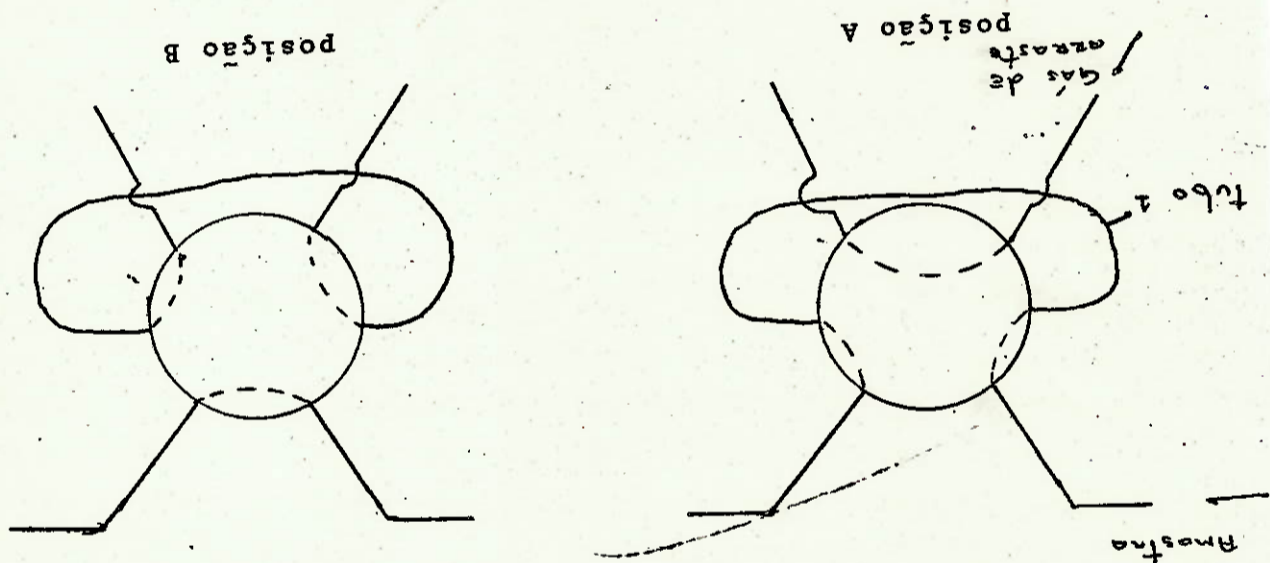
fig. II

O sistema de injeção de amostra no aparelho pode ser por seringa ou por válvula de amostragem. No caso de seringa a amostra é posta na seringa, com a qual a injetamos no aparelho; tal sistema é mais utilizado para amostras líquidas. A válvula de amostragem é basicamente uma válvula de

Após a separação dos diversos componentes da amostra pela coluna, os gases passam por um detector que acusa a existência de algum outro componente que não o gás de arraste. No caso o que medimos é a diferença da troca de calor entre o gás de arraste e a mistura gás de arraste componente. Quanto maior a diferença do coeficiente de troca de calor maior a sensibilidade de detecção. O coeficiente de troca

II- Detector de condutividade térmica (D.C.T.)

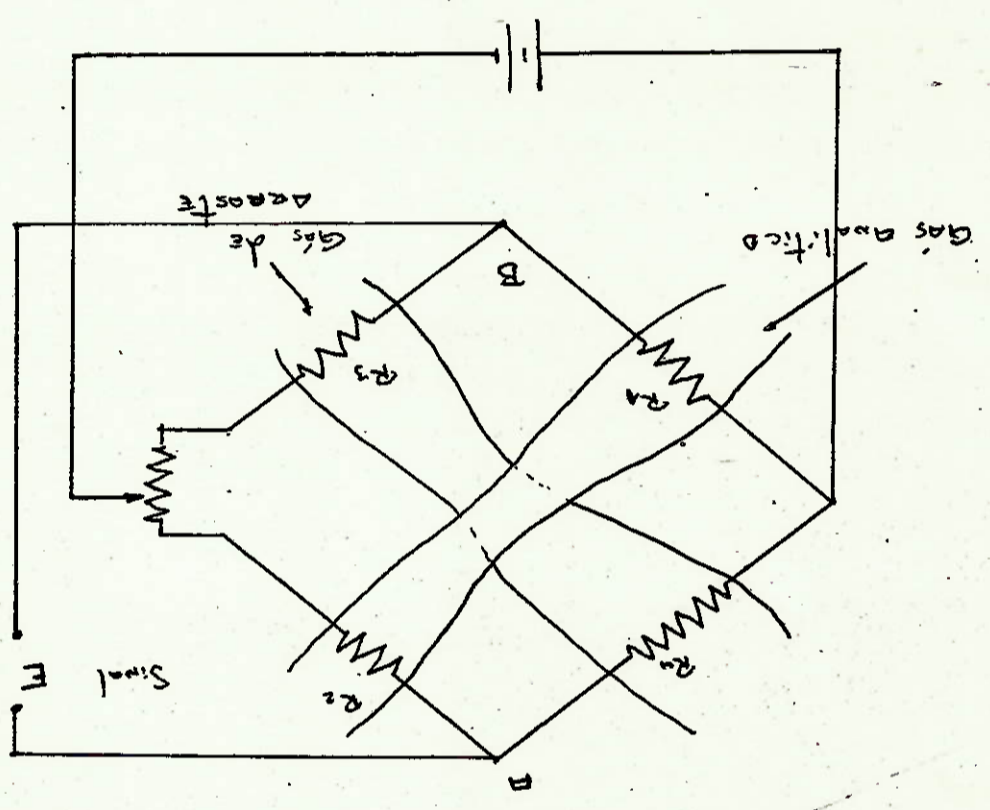
No caso A o gás de arraste entra e sai da válvula indo direto para o aparelho. A amostra ao entrar no tubo indutivo enche o espaço do tubo 1, o que garante uma amostragem de volume constante. Esta é a posição de carga. No caso B o gás de arraste passa pelo tubo 1 e carrega a amostra para a coluna de separação e posteriormente para o detector. Desta forma a carga pode ser feita por uma ampola, por gás engarrafado ou por uma tubulação direta ao local da coleta.



VÁLVULA DE AMOSTRAGEM

seis vias e de duas posições conforme ilustra a figura abaixo

ca de calor e, em geral, obtido pela média ponderada dos coeficientes de troca considerando suas concentrações relativas. O detector de condutividade térmica segue o seguinte esquema:



Quando a condutibilidade do gás analítico for diferente da do gás de arraste a ponte de Wheatstone, inicialmente em equilíbrio, desequilibrar-se-á visto que a temperatura das resistências "1" e "2" diminuirão se a troca de calor aumentar e aumentarão se a troca diminuir, alterando assim seus valores resistivos. Este desequilíbrio da ponte resultará uma diferença de potencial entre os bornes A e B (positiva ou negativa) que será registrada ou medida. Os fatores que afetam a sensibilidade de um detector de condutibilidade térmica podem ser dados pela equação:

$$S = K \cdot I^2 \cdot R \cdot (T_f - T_p) \cdot \frac{\lambda_g}{(\lambda_g - \lambda_f)}$$

onde,

S - sensibilidade

K - constante que leva em conta a geometria do aparelho

I - corrente de filamento

R - resistência de filamento

g - condutividade térmica do gás de arraste

s - condutividade térmica da substância analisada

T_f - temperatura do filamento

T_p - temperatura do bloco detector

Vejam as algumas condutividades a 0°C:

gás	$\frac{\text{cal}}{\text{cm.s.C}} \cdot 10^5$
H ₂	39.60
He	33.60
N ₂	5.68
O ₂	5.70
CO ₂	3.39
CO	5.43
Ar	3.88
Ne	10.40

Como para a escolha do gás de arraste devemos maximizar

o fator

$$\frac{\lambda_g - \lambda_s}{\lambda_g}$$

Visto que para a maioria dos gases a condutividade térmica esta

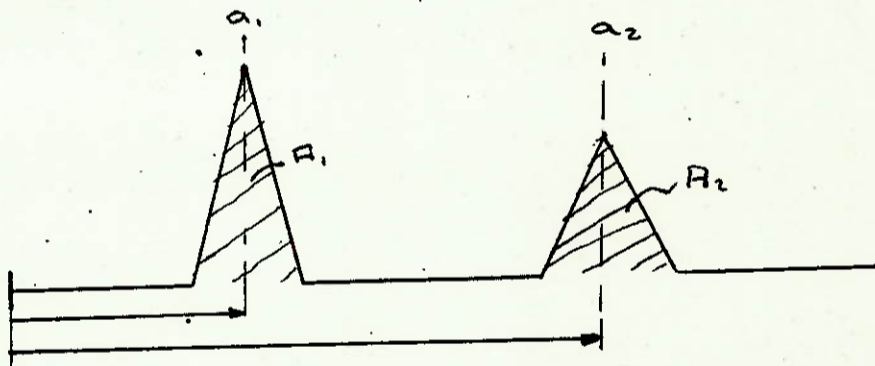
em faixas próximas, os mais convenientes para serem usados como gás de arraste são o hélio e o hidrogênio embora o neônio, apesar de caro, também pudesse ser usado. Mais adiante teceremos considerações sobre a análise do hidrogênio.

Para esse detector nós falamos em resistores mas é claro que termistores também podem ser usados e o são especialmente quando usamos hélio, e não hidrogênio, como gás de arraste.

III- Da análise do gás por cromatografia.

III.1-Análise dos gases de gaseificador

Supondo que tenhamos um cromatograma feito em um determinado aparelho com uma coluna em condições fixas, neste caso a análise qualitativa, para uma amostra conhecida, é feita rapidamente pela determinação dos tempos de retenção, e a quantitativa é feita por meio da determinação da área do cromatograma. A figura abaixo ilustra estes procedimentos:



sejam:

Pa_1 - percentagem de a_1 na amostra

Pa_2 - " " a_2 " "

$RTRa_1$ - resposta térmica relativa de a_1

$RTRa_2$ - " " " " a_2

A_1 - área do pico relativo a a_1

A_2 - " " " " " a_2

As respostas térmicas relativas são fatores inversos da ponderação para cálculo de concentração em função da área para detectores de condutividade térmica. Assim:

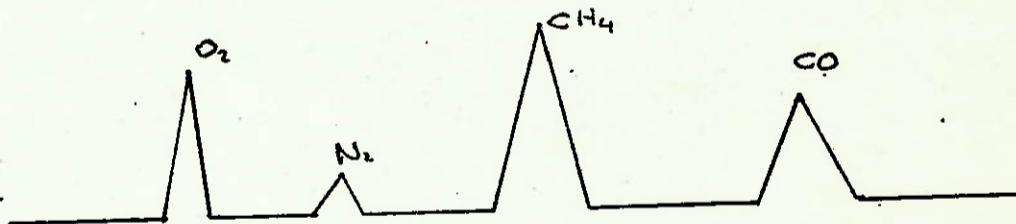
$$Pa_i = \frac{\frac{A_i}{(RTRa_i)}}{\sum \frac{A_j}{(RTRa_j)}}$$

Para a análise de hidrocarbonetos, a coluna que nos fornece os melhores resultados é a de Cromossorb que separa metano, dióxido de carbono, água, etano, etino, outros hidrocarbonetos, nitrogênio, oxigênio e monóxido de carbono os quais saem num único pico.

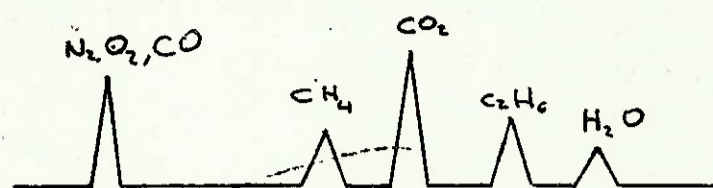
Desta forma precisamos de uma outra coluna que separe o monóxido de carbono do oxigênio o que conseguimos com uma coluna de peneiras moleculares. Esta coluna não separa hidrocarbonetos e absorve a água.

Usando o procedimento acima descrito são necessárias duas análises e a determinação qualitativa seria da seguinte forma:

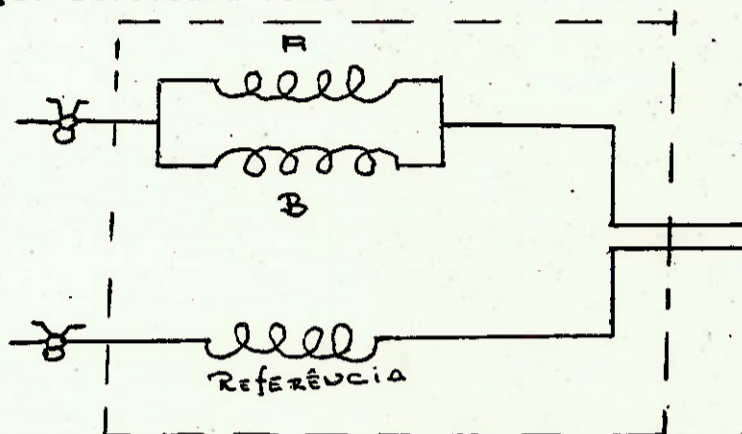
com a coluna de Cromossorb (A)



com a coluna de Peneiras Moleculares (B)



Estas duas análises, quando feitas em um único aparelho, é demorada por causa dos cuidados que devemos tomar para a troca de colunas. Portanto a solução seria dois aparelhos um com cada coluna, ou duas colunas em um único aparelho, de acordo com a disposição ilustrada abaixo:

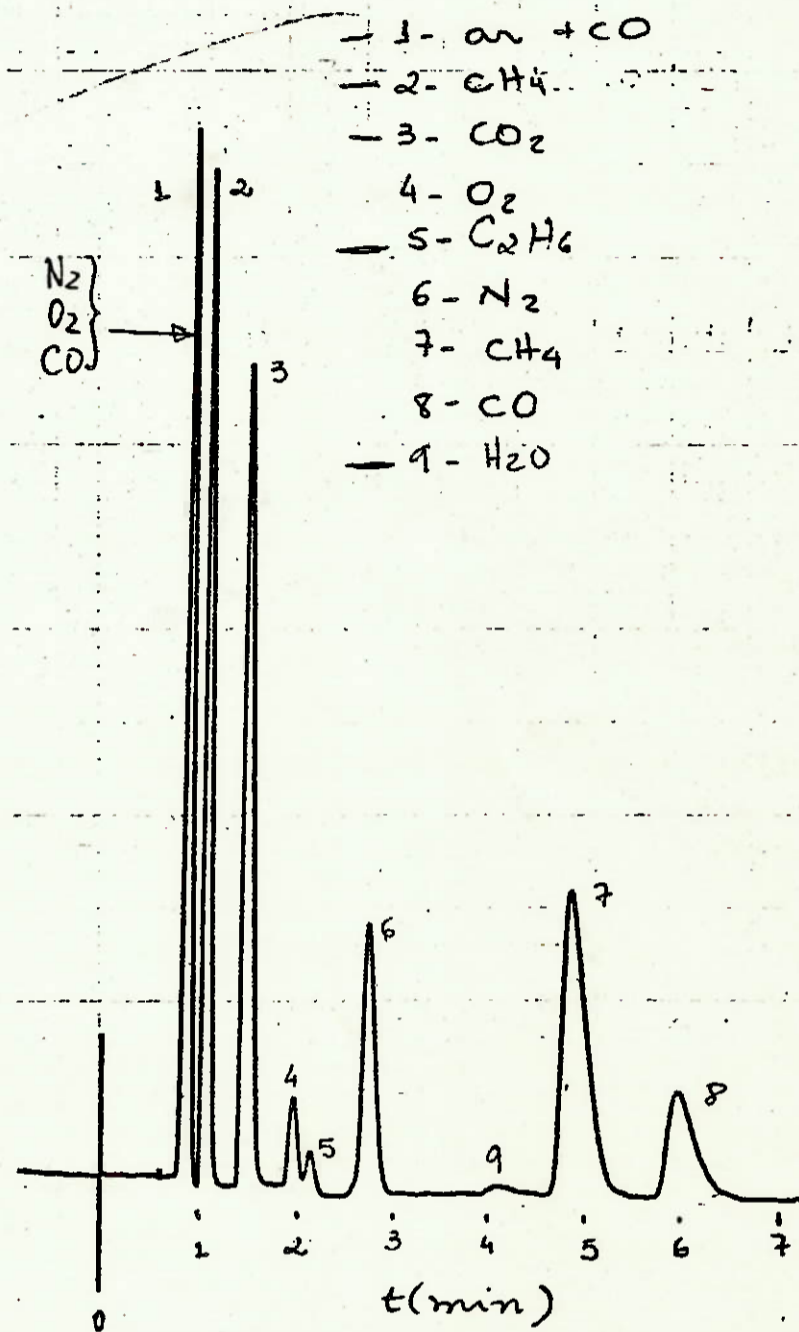


Nesta concepção de aparelho, o fluxo é dividido e enquanto que uma coluna separa alguns elementos a outra coluna separa outros. As colunas devem ser calculadas de forma a termos diferentes tempos de retenção, de todas as substâncias, em uma e outra coluna para que não ocorra superposição de picos.

O cromatograma desta análise está ilustrado na página que segue. Os picos 1, 2, 3, 5 e 9 são provenientes da coluna "B", enquanto que os picos 4, 6, 7 e 8 são provenientes da coluna "A".

Para sabermos a composição quantitativa, procedemos da seguinte forma:

1 - determinamos a área dos picos 1, 2, 3, 4, 5, 6, e 8



2 - calculamos a distrib
(nitrogênio, oxigênio, monóxido

os componentes do pico 1
arbono).

$$a_4 + a_6 + a_8 = a'_{O_2} + a'_{N_2} + a'$$

$$a_t \quad a'_{O_2}$$

$$a_1 \quad a_{O_2}$$

$$a_{O_2} = \frac{a_1}{a_t} a'_{O_2}$$

4

A área " a_{O_2} " representa
nio no pico 1.

correspondente ao oxigê-

Analogamente:

$$a_t \quad a'_{N_2}$$

$$a_1 \quad a_{N_2}$$

$$a_{N_2} = \frac{a_1}{a_t} a'_{N_2}$$

6

$$a_t \quad a'_{CO}$$

$$a_1 \quad a_{CO}$$

$$a_{CO} = \frac{a_1}{a_t} a'_{CO}$$

3

E notemos que:

$$a_{O_2} + a_{N_2} + a_{CO}$$

Desta forma, tudo se co
gênio e monóxido de carbono e
na "B", então seja:

omo se o oxigênio, nitro-
cos distintos para a colu

$a_{O_2}, a_{N_2}, a_{CO}, a_{CH_4}, a_{CO_2}, a_{C_2H_6}, a_{H_2O}$

onde

a_{O_2}, a_{N_2}, a_{CO} são os calculados

$$a_{CH_4} = a_2$$

$$a_{CO_2} = a_3$$

$$a_{C_2H_6} = a_5$$

$$a_{H_2O} = a_9$$

e,

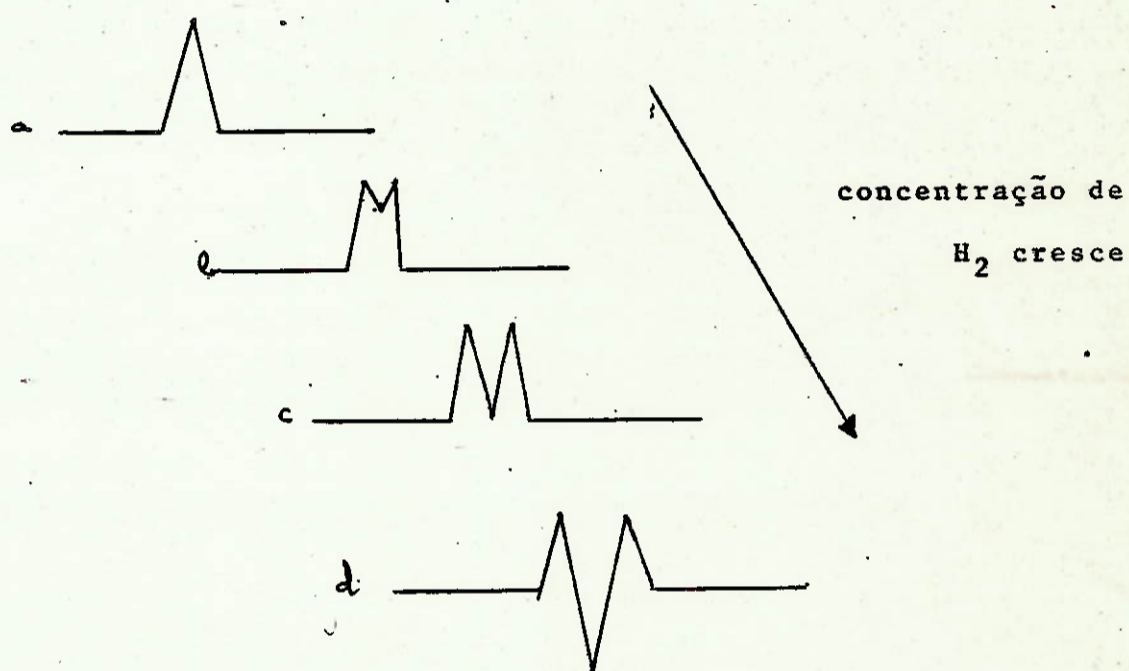
$$P_i = \frac{\frac{a_i}{RTR_i}}{\sum \frac{a_j}{RTR_j}}$$

Assim analisamos CO, CO_2, N_2O_2, CH_4 e outros hidrocarbonetos e ainda a água. Falta-nos o hidrogênio e cumpre observar que não sabemos ao certo se o vapor d'água da amostra é igual ao "em loco" devido a condensação.

III.2 - A análise do hidrogênio

A análise do hidrogênio em si é muito simples, para tanto bastaria que usássemos outro gás de arraste que não o hidrogênio, quando pensamos em detectores de condutividade térmica. Por exemplo nitrogênio, o pico do hidrogênio o primeiro a sair, e se a amostra for de volume constante isto é suficiente para dosar sua percentagem na amostra.

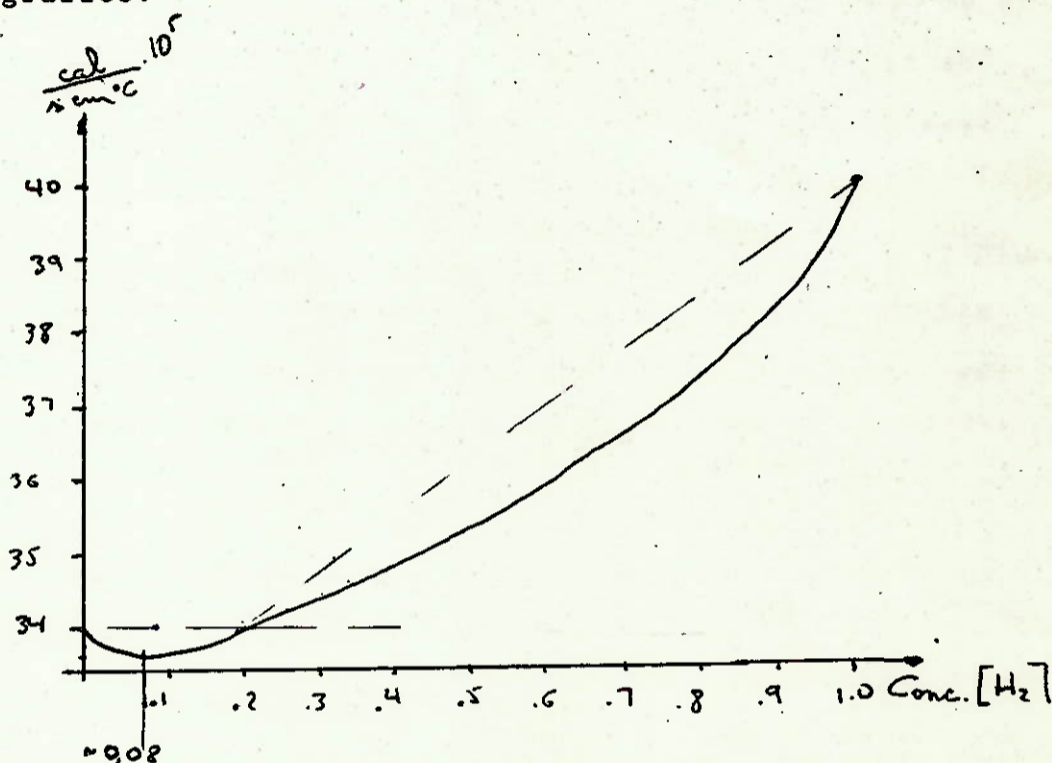
Porém tal procedimento implica em uma análise a mais, ou seja, um outro aparelho ou um tempo grande de mudança de gás de arraste, limpeza da coluna e etc. Isto ocorre pois o uso de qualquer gás de arraste que não o hidrogênio ou o hélio, implica na perda de sensibilidade para os outros compostos (vide detectores de condutividade térmica). Isto nos leva a pensar no uso do hélio como gás de arraste. Vejamos, neste caso, o que ocorre: se fizermos várias análises de hidrogênio de concentrações crescentes, com hélio como gás de arraste, o cromatograma nos mostra o seguinte fenômeno:



Este curioso fenômeno nos leva a crer (sabendo que a condutividade do hélio é menor que a do hidrogênio) que, em relação ao hélio, a condutividade diminui na mistura e tende a aumentar conforme a concentração do hidrogênio aumenta. Tal constatação

nos faz ver que, ao contrário do que ocorre com outros gases, a mistura hidrogênio hélio não tem como condutividade térmica uma função linear das suas concentrações relativas, não chegando mesmo a ser uma função biunívoca, o que está bem caracterizado nos esquemas acima onde a área de "a" poderia até ser igual a área de "b", fato este que poderia causar muita confusão na cabeça do analista.

Constatamos, assim, a necessidade de determinar a condutividade da mistura em suas diversas concentrações e foi obtido o seguinte gráfico:



Este estudo foi feito por Minter em 1968 e o ponto mínimo desta curva está na mistura com 8.5% de hidrogênio o que nos leva a pensar em usar a mistura de menor condutividade térmica, ou seja, em torno deste ponto de mínimo, como gás de arraste.

Assim, para este gás de arraste, quando qualquer traço de hidrogênio se mistura ao mesmo, a condutividade só poderá aumentar e portanto teremos picos bem comportados que nos permitirão tirar conclusões sobre a dosagem do hidrogênio. Convém lembrar que, tendo hidrogênio na amostra, quando esta passar pelo detector de condutibilidade térmica, a condutibilidade aumenta, enquanto que para qualquer outro gás (CO , CO_2 , CH_4) a condutividade da mistura com o gás de arraste diminui, ou seja, troca menos calor que a referência desequilibrando, como já vimos a ponte de Wheatstone. Deste modo, se usarmos um registrador como aquisição de dados, o pico sairá "de cabeça para baixo" então deslocamos a linha básica ou, se der, invertemos a polaridade do detector após o pico do hidrogênio que será o primeiro.

Obs - como a condutividade da mistura gás de arraste-hidrogênio (da amostra) não varia linearmente, é preciso calcular o pico do hidrogênio com a concentração, fazendo uma padronização externa com uma amostra de concentração próxima a usada.

V-CONCLUSÕES

A cromatografia é um método que para análises repetitivas é de extrema facilidade de manipulação e interpretação além de ser relativamente rápido: uma análise dos nossos gases, que é semelhante àquela mostrada no cromatograma, demora aproximadamente sete minutos e as contas para chegarmos às percentagens são aquelas apresentadas. A precisão para detector de condutividade térmica em uso normal é em torno de 0,1%. Observamos também que este método é reprodutível, podendo ser arquivado para posterior conferência. Ressaltamos que ao contrário do que podemos pensar, o cromatógrafo não exige para seu funcionamento condições ambientais especiais.

A análise pelo aparelho de Orsat incorre em erros, devidos ao fator humano, já que um deslize no manuseio do frasco nivelador pode inundar o tubo de conexão inutilizando os reagentes dos outros frascos. Além disto o aparelho de Orsat não permite uma reprodução da análise, visto que fatores humanos e outros como variação de temperatura, podem influir nos resultados. Porém este aparelho é relativamente barato e seu manejo é simples, apesar de exigir maior concentração. Já a precisão que obtemos no aparelho de Orsat, é bem menor que aquela que poderíamos obter num cromatógrafo, visto que é da ordem de 2 a 5%. Além disto, o processo neste aparelho é bem mais demorado, sendo que uma análise como nossa, leva em torno de uma hora.

O espectrômetro infra-vermelho é um aparelho resistente de fácil manuseio. Porém, pelo fato de ser seletivo, faz

com que necessitemos de uma bateria de aparelhos para procedermos a nossa análise, o que encarece por demais o processo visto que por unidade já é o mais caro dos três aparelhos. Além deste inconveniente ressaltamos, mais uma vez, a inutilidade do espectrômetro no que concerne a moléculas homogêneas que por ele não são detectáveis. Porém o espectrômetro infravermelho, apresenta uma vantagem sobre os outros dois métodos de análise descritos acima: o fato de permitir uma análise contínua. A precisão do espectrômetro infravermelho é da ordem de 0,1%.

Algumas conclusões que podemos tirar são aquelas obtidas através da comparação dos três métodos, tendo em vista a determinada análise que queremos.

Comparando o tempo de análise de cada um dos aparelhos e seus respectivos preços, concluímos que o aparelho de Orsat é o mais indicado quando nossas análises são pouco frequentes e não exigem grande precisão. Porém se nossas análises são mais frequentes e é necessária uma maior precisão, devemos escolher entre o cromatógrafo e o espectrômetro infravermelho, sempre levando em conta que este último tem maior custo e não é útil se nos interessa analisar hidrogênio, oxigênio ou outras moléculas homogêneas. Temos também que considerar que se queremos uma análise precisa mas não frequente, podemos até nos utilizar de serviços externos para tal fim.

Tendo em conta as considerações acima, para nossa análise em particular, descartamos o uso do espectrômetro infra

vermelho, visto que este não detecta oxigênio e hidrogênio moléculas que, entre outras, nos propusemos a analisar. Des ta forma, limitamos nossa escolha entre ocromatôgrafo ou o aparelho de Orsat, deixando esta decisão apenas em função da precisão desejada, da frequência de análise e do tempo que dispomos.