

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
SISTEMAS E PROCESSOS INDUSTRIAIS - MESTRADO**

Eduardo Dullius

**DESENVOLVIMENTO DE UM VAPORIZADOR ELETROTÉRMICO  
PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DE CLORO EM  
COQUE DE PETRÓLEO POR ICP-MS**

Santa Cruz do Sul, agosto de 2011.

Eduardo Dullius

**DESENVOLVIMENTO DE UM VAPORIZADOR ELETROTÉRMICO  
PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DE CLORO EM  
COQUE DE PETRÓLEO POR ICP-MS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais – Mestrado, Área de Concentração em Controle e Otimização de Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Sistemas e Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Rolf Fredi Molz

Co-orientador: Prof. Dr. Adilson Ben da Costa

Santa Cruz do Sul, agosto de 2011.

Eduardo Dullius

**DESENVOLVIMENTO DE UM VAPORIZADOR ELETROTÉRMICO PARA  
DETERMINAÇÃO DIRETA DE CLORO EM  
COQUE DE PETRÓLEO POR ICP-MS**

Esta Dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais – Mestrado, Área de Concentração em Controle e Otimização de Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Sistemas e Processos Industriais.

*Dr. Rolf Fredi Molz (UNISC/RS)*

Professor Orientador

*Dr. Adilson Ben da Costa (UNISC/RS)*

Professor Co-orientador

*Dr. Leonel Pablo Tedesco (UNISC/RS)*

*Dr. Valderi Luiz Dressler (UFSM/RS)*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Waldemar e Mercedes, pelo incentivo, dedicação e apoio incondicionais e a meu irmão Rodrigo, por sua consideração.

Agradeço aos meus orientadores Adilson Ben da Costa e Rolf Fredi Molz, por oportunizarem a realização deste trabalho, por sua disponibilidade, profissionalismo e paciência.

Agradeço aos professores Érico Marlon de Moraes Flores, José Neri Gottfried Paniz e Valderi Luiz Dressler e à aluna Fabiane G. Antes da UFSM pelo apoio e parceria na elaboração do presente trabalho.

Agradeço também aos amigos Gustavo Künzel e Henrique Tiggemann por auxiliarem nas atividades desenvolvidas neste período.

Agradeço a todos os professores, colegas e colaboradores do Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais UNISC, que de alguma forma me apoiaram e auxiliaram ao longo do curso.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão de bolsa de estudo, possibilitando a realização dos estudos.

*“O rápido progresso hoje obtido pela verdadeira ciência às vezes me faz lamentar ter nascido cedo demais. É impossível imaginar a que altura poderá ser levado, dentro de mil anos, o poder do homem sobre a matéria. (...) Quisera eu que a ciência moral se encontrasse num rumo igualmente satisfatório de aprimoramento, que os homens deixassem de ser lobos uns dos outros, e que os seres humanos enfim aprendessem a ter o que hoje chamam impropriamente de humanidade!”*

Carta de Benjamin Franklin a Joseph Priestley

(08 de fevereiro de 1780)

## RESUMO

No presente trabalho foi desenvolvido um sistema de vaporização de amostras de coque de petróleo para determinação de cloro através de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Para tanto, foi desenvolvida uma câmara para a vaporização eletrotérmica, uma placa de circuito impresso para controle de temperatura e um software com interface gráfica de usuário para operação do sistema. A vaporização das amostras ocorre através do aquecimento de uma lâmpada incandescente, cujo formato do bulbo permite a deposição das amostras diretamente sobre o mesmo. Através do software desenvolvido em ambiente LabVIEW<sup>®</sup>, o usuário determina a temperatura da lâmpada e o tempo desejado, podendo dividir a operação em diversas etapas com rampas de aquecimento distintas. O software também permite o acionamento de válvulas solenóides para determinar o controle do fluxo de gás argônio e vapores gerados durante o processo. Para o acionamento da lâmpada e das válvulas foi desenvolvida uma placa de circuito impresso responsável pelo controle da potência, que se comunica com o computador pela porta USB através de uma placa comercial de interface. Durante a calibração do sistema, foram realizados diversos ensaios com amostras de coque de petróleo para ajuste das temperaturas de pirólise e vaporização para cloro, definidas em 350 °C e 900 °C respectivamente, ajuste da vazão de gás carreador, definida em 1,20 L min<sup>-1</sup> e otimização da massa de amostra, limitada em até 5 mg por ensaio. Também foi utilizada uma amostra de referência certificada de carvão, cuja concentração de cloro é 32 µg g<sup>-1</sup> (SARM 19). O limite de detecção para cloro calculado com a utilização do sistema foi de 3,5 µg g<sup>-1</sup>. Desta forma, o sistema foi considerado adequado para as determinações propostas, além de reduzir drasticamente o tempo de análise para aproximadamente 2 min por ensaio, minimizando riscos de contaminação, perdas de analito e geração de resíduos.

Palavras-chave: Coque de petróleo, cloro, ICP-MS, vaporização eletrotérmica.

## ABSTRACT

In this work it was developed a vaporization system for petroleum coke samples for determination of chlorine by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). For that, it was developed an electrothermal vaporization chamber, a printed circuit board for temperature control and a software with graphical user interface for system operation. The vaporization of samples occurs by heating an incandescent lamp whose format allows the deposition of the samples directly on it. Using the software developed in LabVIEW<sup>®</sup> environment, the user determines the temperature of the lamp and the desired time, and can split the operation into several stages with different heating ramps. The software also allows to drive the solenoid valves for controlling the flow of argon gas and gases generated during the process. To drive the lamp and valves was developed a printed circuit board responsible for controlling power, which communicates with the computer through the USB port in a commercial interface board. During system calibration, several tests on samples of petroleum coke were performed to adjust the temperatures of pyrolysis and vaporization for chlorine, set at 350 °C and 900 °C respectively, adjusting the flow rate of carrier gas, set at 1.20 L min<sup>-1</sup> and optimization of the mass of the sample, limited to 5 mg per sample. Also a certified reference sample of coal was used, whose concentration of chlorine is 32 mg g<sup>-1</sup> (SARM 19). The detection limit calculated for chlorine using the system was 3.5 mg g<sup>-1</sup>. Thus, the system was considered adequate for the proposed determinations, and dramatically reduces the analysis time to approximately 2 min per test, minimizing risks of contamination, analyte losses and waste generation.

Keywords: Petroleum coke, chlorine, ICP-MS, electrothermal vaporization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Principais componentes de um equipamento de ICP-MS.....	28
Figura 2 -	Tocha de quartzo e formação do plasma.....	29
Figura 3 -	Interface formada por dois cones.....	31
Figura 4 -	Feixe de íons percorrendo o quadrupolo.....	32
Figura 5 -	Excitação e resposta de uma planta.....	33
Figura 6 -	Controle em malha fechada.....	35
Figura 7 -	Controle em malha aberta.....	35
Figura 8 -	Lâmpada com cavidade usada para deposição de amostras.....	54
Figura 9 -	Câmara para vaporização de amostras.....	55
Figura 10 -	Fluxo de argônio I - Liberado para o ambiente.....	57
Figura 11 -	Fluxo de argônio II - Arrasta os vapores para o ambiente.....	57
Figura 12 -	Fluxo de argônio III - Arrasta os vapores para o ICP-MS.....	58
Figura 13 -	Câmara de vaporização construída em quartzo.....	58
Figura 14 -	Placa NI USB-6008 da National Instruments.....	59
Figura 15 -	Forma de onda da tensão de entrada ( $V_{in}$ ) e pontos de passagem por zero em 8,33 ms e 16,67 ms.....	61
Figura 16 -	Forma de onda da tensão de entrada ( $V_{in}$ ) e disparos do TRIAC ( $V_G$ ) no gráfico (a) e forma de onda da tensão no TRIAC ( $V_{rl}$ ) no gráfico (b).....	62
Figura 17 -	Diagrama elétrico da placa desenvolvida.....	63
Figura 18 -	Circuito elétrico roteado para confecção da placa.....	64
Figura 19 -	Sistema de controle com a placa de circuito impresso e a interface USB.....	64
Figura 20 -	Representação da implementação do sistema.....	65
Figura 21 -	Trecho do diagrama de blocos do LabVIEW®.....	66
Figura 22 -	Tela inicial do software de controle.....	67
Figura 23 -	Tela de acompanhamento durante execução do processo.....	68
Figura 24 -	Tela de calibração para o uso de diferentes cargas.....	69



Figura 25 -	Curvas de pirólise e vaporização obtidas para cloro em amostra de coque de petróleo com o sistema de vaporização acoplado ao ICP-MS.....	75
Figura 26 -	Efeito da vazão do gás carreador sobre a intensidade do sinal do Cl no sistema de vaporização acoplado no ICP-MS.....	76
Figura 27 -	Sinais obtidos para Cl por ICP-MS com sistema de vaporização em diferentes vazões de gás carreador. ....	77
Figura 28 -	Intensidade do sinal (área integrada) obtido para cloro por ICP-MS com sistema de vaporização em função da massa de amostra de coque utilizada.....	78
Figura 29 -	LQ alcançado e tempo gasto em cada técnica.....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Produção e consumo de petróleo no mundo.....	19
Tabela 2 -	Produção de petróleo no Brasil.....	19
Tabela 3 -	Classificação do petróleo pelo grau API.....	21
Tabela 4 -	Petróleo de diferentes regiões.....	21
Tabela 5 -	Composição básica do petróleo.....	22
Tabela 6 -	Volume de água e temperatura para lavagem.....	25
Tabela 7 -	Principais itens de cada trabalho.....	51
Tabela 8 -	Condições operacionais do espectrômetro de ICP-MS.....	71
Tabela 9 -	Programa de tempo e temperatura de aquecimento e tempo de acionamento das válvulas.....	74
Tabela 10 -	Principais itens dos trabalhos na literatura e do presente trabalho.....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS

a.C.	Antes de Cristo
AAS	Espectrometria de absorção atômica ( <i>atomic absorption spectrometry</i> )
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
CLP	Controlador lógico programável
DIHEN	Nebulizador de injeção direta de alta eficiência ( <i>direct injection high-efficiency nebulizer</i> )
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
ETV	Vaporização eletrotérmica ( <i>electrothermal vaporisation</i> )
FI	Injeção em fluxo ( <i>flow injection</i> )
IC	Cromatografia de íons ( <i>ion chromatography</i> )
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado ( <i>inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i> )
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado ( <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado ( <i>inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i> )
ISE	Eletrodo íon seletivo ( <i>ion selective electrode</i> )
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MBD	Milhões de barris por dia
MIC	Combustão iniciada por micro-ondas ( <i>microwave induced combustion</i> )
PC	Computador pessoal
pH	Potencial hidrogeniônico
RF	Radiofrequência
TRIAC	Triodo para corrente alternada ( <i>triode for alternating current</i> )
USB	<i>Universal Serial Bus</i>

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo geral .....	15
2.2	Objetivos específicos .....	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	16
3.1	Origem e características do petróleo.....	16
3.2	Controle de qualidade do petróleo .....	22
3.3	ICP-MS.....	26
3.4	Controle e automação de sistemas.....	33
3.5	Automação de métodos analíticos .....	39
3.6	Trabalhos relacionados .....	44
4	METODOLOGIA.....	53
4.1	Câmara de vaporização e lâmpada.....	54
4.2	Hardware.....	59
4.3	Software .....	66
4.4	Instrumentação e amostras.....	70
5	RESULTADOS .....	72
5.1	Calibração do sistema de aquecimento .....	72
5.2	Programa de aquecimento e acionamento das válvulas.....	73
5.3	Ajuste do programa de aquecimento.....	75
5.4	Ajuste da vazão do gás carreador.....	76
5.5	Otimização da massa de amostra.....	78
5.6	Determinação de cloro em coque de petróleo.....	79
6	CONCLUSÕES.....	81
	REFERÊNCIAS.....	84

## 1 INTRODUÇÃO

No campo da química analítica, a automação de metodologias de análise química constitui uma área de crescente interesse para aprimoramento de técnicas e obtenção de melhores resultados. Muitos dos métodos analíticos dependem da interação de um operador humano para manipular amostras e observar resultados. Com isso, em alguns casos há o risco dos resultados ficarem dependentes do desempenho do operador, e assim diferirem de pessoa para pessoa (CAPRI NETO, 2002).

A automação de metodologias surge como uma alternativa eficiente para a redução da interferência humana em resultados analíticos, garantindo maior precisão e exatidão na aquisição de dados evitando assim erros operacionais.

Além dos problemas relacionados aos operadores, há também as dificuldades provenientes dos próprios materiais a serem analisados. Quando apresentam níveis de concentração de analito muito baixos, tornam a atividade minuciosa, exigindo muito cuidado na preparação das amostras, com o propósito de evitar perdas de analito ou contaminação das amostras.

Na análise de amostras de petróleo não é diferente. Por sua importância no mercado atual, devido aos valores e altos volumes envolvidos, se torna fundamental o conhecimento de sua composição. Porém, para a determinação de elementos em baixa concentração, não há procedimentos práticos e rápidos de análise disponíveis no mercado, principalmente em se tratando do petróleo nacional, cujas características físico-químicas costumam dificultar os procedimentos analíticos.

Uma das técnicas mais utilizadas para determinação de elementos traço (em baixas concentrações) é a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Contudo, esta técnica requer tipicamente a introdução da amostra na forma de solução, capaz de ser nebulizada para o plasma do equipamento, o que não é viável de se fazer no caso do petróleo (SKOOG *et al.*, 2002).

A forma que as amostras devem ser tratadas antes de serem submetidas a algum teste, se torna uma atividade complexa do ponto de vista do cuidado que se deve ter com as variáveis envolvidas. Além disso, também há problemas com o

estado físico em que as amostras se encontram ou das suas características físico-químicas, que podem dificultar a sua manipulação.

Alguns tipos de petróleo, após a extração, quando em temperatura e pressão ambiente, apresentam características como elevada densidade e viscosidade, que dificultam a determinação de seus constituintes por métodos instrumentais, sejam eles métodos eletroquímicos, de separação ou mesmo espectrométricos.

Na determinação do cloro, objeto deste estudo, este problema não é diferente. Por estar normalmente presente em baixas concentrações na composição do petróleo, tipicamente entre 60 e 20.000 mg kg<sup>-1</sup>, os métodos descritos na literatura para determinação de cloro, relatam procedimentos cuidadosos e morosos (PEREIRA *et al.* (2008); PEREIRA *et al.* (2009); ANTES *et al.* (2010)).

O interesse na determinação da quantidade de cloro na composição do petróleo se deve ao fato de que geralmente há contaminação de água, na forma de emulsão, no petróleo. O sal contido na água é extremamente prejudicial tanto às tubulações (ZANOZINA *et al.*, 2003) quanto aos sistemas de refino (XU *et al.*, 2006). Os principais problemas causados pelo sal são a corrosão das tubulações e o acúmulo nos sistemas, causando maior consumo de energia durante o processo de refino.

Para identificação e quantificação de elementos presentes em baixas concentrações, como o cloro presente no petróleo, a ICP-MS é uma ferramenta atualmente muito utilizada, podendo determinar a maioria dos elementos químicos (SKOOG *et al.*, 2002). Sua comercialização iniciou na década de 1980 e desde então vem sendo usado em muitos laboratórios para análise dos mais diversos materiais, incluindo o petróleo e seus derivados.

Na técnica de ICP-MS, a amostra a ser analisada deve ser introduzida na forma de uma solução por capilares com diâmetro interno muito reduzido, geralmente em torno de 0,5 mm, para então ser nebulizada e introduzida no plasma. Contudo, devido a elevada viscosidade do petróleo, há dificuldade de transporte da amostra ao sistema. Alternativamente, há possibilidade de se diluir pequenas frações de petróleo em um solvente orgânico de composição conhecida, mas este também pode prejudicar o sistema de nebulização, danificando principalmente partes de borracha, como juntas e vedações, além de piorar o limite de detecção do método. Para evitar estes problemas, usualmente as amostras são preparadas

(decompostas) por métodos que consomem muito tempo e energia, onde são utilizados equipamentos como micro-ondas e recipientes de alta pressão (ANTES, 2007).

Desta forma, pretende-se, neste estudo, desenvolver um sistema (hardware e software) que permita a vaporização de amostras de coque de petróleo para introdução direta em equipamentos de ICP-MS. Assim, pretende-se contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia analítica mais rápida e segura, reduzindo problemas de contaminação de equipamentos, diminuindo o tempo de aquisição de dados e análise dos resultados.

Ao longo do texto será feita uma abordagem teórica dos conceitos envolvidos no presente trabalho, passando pelos itens desenvolvidos até a apresentação dos resultados obtidos. No capítulo 2 é apresentado o objetivo geral do trabalho e também os objetivos específicos, destacando os principais pontos de interesse. Já no capítulo 3 apresenta-se a fundamentação teórica, que inicia com características de extração e processamento do petróleo, depois trata dos princípios da técnica de ICP-MS e também dos conceitos da automação de sistemas e métodos analíticos e por fim apresenta alguns trabalhos relacionados à área. O capítulo 4 trata das metodologias envolvidas para o desenvolvimento das partes integrantes do sistema, sendo os assuntos divididos em câmara de vaporização, hardware, software, instrumentação e amostras. Os resultados são apresentados no capítulo 5, subdividindo o assunto em desenvolvimento do vaporizador e aplicação do vaporizador. Por fim, no capítulo 6 expõem-se as conclusões observadas e também algumas sugestões de melhorias futuras.

## **2 OBJETIVOS**

Neste capítulo são apresentados os objetivos a serem atingidos com o desenvolvimento do presente trabalho. De forma breve, o item 2.1 descreve o objetivo geral deste estudo. Já no item 2.2 constam os objetivos específicos, os quais representam as partes constituintes do objetivo geral.

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo principal deste estudo foi o desenvolvimento e aplicação de procedimento automatizado de controle de uma câmara de vaporização eletrotérmica de amostras de coque de petróleo e seus derivados para determinação de cloro por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Desenvolver uma câmara de vaporização eletrotérmica em vidro;
- Desenvolver um sistema para o controle das variáveis (temperatura e fluxo de argônio) da câmara de vaporização eletrotérmica;
- Desenvolver um software com interface gráfica para parametrização e monitoração das condições de operação da câmara de vaporização;
- Aplicar o sistema de vaporização na análise de amostras de coque de petróleo;
- Avaliar a metodologia proposta com o uso de amostras de referência.



### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Neste capítulo é apresentada a fundamentação teórica que servirá de base para o desenvolvimento do sistema em questão. No item 3.1 é feita uma descrição sobre as teorias de origem do petróleo, locais de maior produção e consumo e algumas características químicas do petróleo relacionadas com o local de origem. No item 3.2 são apresentados os pontos de maior interesse para o controle de qualidade na extração do petróleo e normas técnicas pertinentes. Já no item 3.3 é feita uma descrição do método de análise por ICP-MS, descrevendo os principais aspectos teóricos bem como os principais componentes do equipamento.

O item 3.4 apresenta alguns conceitos sobre automação de sistemas de forma geral, citando exemplos de técnicas de controle e também aplicações relacionadas. Já o item 3.5 trata especificamente da automação de metodologias analíticas, mostrando os pontos onde geralmente há maior interesse na introdução de controladores automatizados.

Por fim, no item 3.6 são citados alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados ao tema da presente dissertação, servindo de base para comparação entre diferentes abordagens.

#### **3.1 Origem e características do petróleo**

A atual organização da sociedade faz com que o petróleo e seus derivados tenham fundamental importância, servindo não só como combustível, mas também como matéria prima em diversos segmentos industriais (MARIANO, 2001), como na produção de tintas, plásticos, solventes, borrachas, fertilizantes, entre outros.

O petróleo pode ser encontrado em diversas partes do mundo e a teoria mais aceita pelos geólogos para sua origem é de que seja proveniente de substância de natureza orgânica. Plânctons e outros minúsculos seres vivos teriam sido soterrados por eventos naturais e ao sofrerem decomposição sob ação de bactérias, temperatura e pressão, dariam origem a uma mistura orgânica. Com base nesta teoria, existe maior probabilidade de se encontrar petróleo em locais onde ocorreram

depósitos de material orgânico e decomposição de rochas ao longo de diferentes eras geológicas (HÖÖK *et al.*, 2010; SIRCAR, 2004).

Porém, há outras teorias que se referem à origem inorgânica do petróleo. Segundo estas propostas, o petróleo teria se formado a partir de profundos depósitos de carbono. Estes depósitos existiriam desde o surgimento do planeta e sob determinadas condições de temperatura e pressão, seriam empurrados através de rochas. Neste percurso teriam agregado elementos do ambiente e adquirido certas propriedades, formando assim as reservas de petróleo (GLASBY, 2006; SIRCAR, 2004; ZHANG, 2008).

As principais justificativas para as diversas teorias sobre a origem do petróleo se baseiam no fato de que nenhuma delas explica a formação do petróleo por completo em todas as condições em que ele pode ser encontrado. Mesmo simulando as condições de formação em ambiente controlado, os resultados gerados precisam ser extrapolados a fim de se estimar o que de fato aconteceria (HÖÖK *et al.*, 2010; SIRCAR, 2004; ZHANG, 2008).

Não há data definida de quando o homem descobriu o petróleo, mas as primeiras aplicações registradas datam de aproximadamente 4.000 a.C., onde era utilizado na pavimentação de ruas, impermeabilização de embarcações, aquecimento e lubrificação (SCAFI, 2005).

Ao longo dos anos, foram sendo descobertas outras aplicações para o petróleo por diversos povos, desde embalsamento de corpos até finalidades bélicas. Sua extração era possível porque em alguns pontos, o petróleo surge na superfície, empurrado pela falta de espaço no subsolo (FARIAS, 2008).

O primeiro poço para extração data de 1859, onde Edwin L. Drake perfurou um poço de 21 metros de profundidade na Pensilvânia, EUA. Esta data é considerada como o nascimento da indústria petrolífera moderna. Desde então, com o aumento das possibilidades de aplicação e os valores envolvidos, há constantes avanços tecnológicos buscando novas técnicas de extração e produção de derivados (FARIAS, 2008).

No Brasil, as primeiras buscas por petróleo foram feitas entre 1892 e 1896 por Eugênio Ferreira de Camargo, no estado de São Paulo, porém não obtiveram sucesso. Somente em 1939 uma perfuração em solo brasileiro localizou petróleo, na cidade de Lobato, estado da Bahia (FARIAS, 2008).

Dados de setembro de 2009 apontam o Brasil como o décimo maior consumidor de energia (englobando todas as fontes) no mundo. As fontes de energia são 49% provenientes de combustíveis (incluindo etanol), 36% de hidroelétricas, 7% de gás natural e o restante de outras fontes. Este consumo aumentou significativamente nos últimos anos devido ao crescimento da economia (EIA, 2010b).

O Brasil possui reservas de petróleo comprovadas de 12,6 bilhões de barris, o segundo lugar na América Latina, atrás da Venezuela, com 80 bilhões de barris. As bacias de Campos e Santos, localizadas no litoral brasileiro em uma faixa que se estende desde o norte do estado de Santa Catarina até o sul do estado de Espírito Santo, contém a maioria das reservas. Em 2009 o Brasil produziu em torno de 2,58 milhões de barris por dia (MBD) de petróleo, dos quais 76% foram petróleo bruto. A produção de petróleo no Brasil tem aumentado constantemente nos últimos anos, com a produção de 2009 em torno de 5,5% maior que 2008 (EIA, 2010a; OPEC, 2009; PETROBRAS, 2010).

Na Tabela 1 podem ser vistos os 15 países que mais produziram petróleo e os 15 países que mais consumiram no ano de 2008, em milhões de barris por dia. Fica evidente a grande dependência de importações de algumas nações em relação ao que produzem e o que consomem, com destaque para Estados Unidos, China e Japão. Por outro lado, também se destacam os grandes exportadores, como Arábia Saudita, Rússia e Iran (EIA, 2010a).

Na Tabela 2 são apresentados os dados de produção no Brasil no ano de 2008 comparados à produção mundial e também dados mais atualizados sobre o Brasil referentes ao ano de 2009.

O grande destaque do ano de 2009 é que pela primeira vez no Brasil a produção de petróleo foi maior que o consumo, deixando expectativas de que o país passe a ter sempre índices positivos na relação importação/exportação. A este fato também se soma a divulgação de novas reservas descobertas nos últimos anos, principalmente em grandes profundidades, na camada pré-sal (OPEC, 2009).

Tabela 1 - Produção e consumo de petróleo no mundo

<b>Produção</b>	<b>País</b>	<b>MBD</b>	<b>Consumo</b>	<b>País</b>	<b>MBD</b>
1	Arábia Saudita	10,782	1	Estados Unidos	19,498
2	Rússia	9,790	2	China	7,831
3	Estados Unidos	8,514	3	Japão	4,785
4	Iran	4,174	4	Índia	2,962
5	China	3,973	5	Rússia	2,916
6	Canadá	3,350	6	Alemanha	2,569
7	México	3,186	7	Brasil	2,485
8	Emirados Árabes	3,046	8	Arábia Saudita	2,376
9	Kuwait	2,741	9	Canadá	2,261
10	Venezuela	2,643	10	Coréia do Sul	2,175
11	Noruega	2,466	11	México	2,128
12	Brasil	2,402	12	França	1,986
13	Iraque	2,385	13	Iran	1,741
14	Argélia	2,180	14	Reino Unido	1,710
15	Nigéria	2,169	15	Itália	1,639

Fonte: EIA, 2010a.

Tabela 2 - Produção de petróleo no Brasil

<b>Produção de petróleo (em barris por dia)</b>	<b>2008</b>			<b>2009</b>
	<b>Brasil</b>	<b>Mundo</b>	<b>Posição</b>	<b>Brasil</b>
Produção total (incluindo gás natural)	2.439.120	85.478.000	12	2.577.170
Produção de petróleo bruto	1.812.230	73.647.000	16	1.950.360
Consumo	2.485.000	85.759.000	7	2.460.000
Exportação/Importação	-45.880		68	117.170
Óleo exportado para os EUA	258.000	12.915.000	12	309.000
Capacidade das refinarias	1.908.000	85.460.000	12	1.908.000
Reservas comprovadas (em bilhões de barris)	12,18	1.332	16	12,62

Fonte: EIA, 2010b.

Quimicamente o petróleo é definido como uma mistura de hidrocarbonetos, pois é constituído basicamente por átomos de carbono e hidrogênio em quantidades variáveis. Além da composição básica, o petróleo também contém outros elementos em menores quantidades, como oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais pesados, que se combinam de formas variadas com os hidrocarbonetos. As variações na sua composição são características dos locais de onde o petróleo é formado (GARY *et al.*, 2001; PETROBRAS, 2009a; SPEIGHT, 2001).

A densidade do petróleo é expressa pela gravidade API (*American Petroleum Institute*), cuja unidade é o grau API (°API). A gravidade API está relacionada à gravidade específica do líquido de tal forma que um aumento na gravidade API corresponde a uma diminuição da gravidade específica, ou seja, quanto menor a gravidade específica, maior é o grau API. A gravidade API pode ser calculada a partir da gravidade específica (eq. 1):

$$^{\circ}API = \left( \frac{141,5}{\text{gravidade\_específica}} \right) - 131,5 \quad \dots(1)$$

Na Equação 1, gravidade específica e gravidade API se referem ao peso por unidade de volume a 15,6°C (60°F) quando comparado à água a 15,6°C. O petróleo bruto pode ser encontrado em uma ampla faixa de gravidade API, indo de menos de 10°API até mais de 50°API, mas a maioria dos petróleos brutos fica entre 20°API e 45°API (GARY *et al.*, 2001; SPEIGHT, 2001).

Apesar do sistema de medição ser o mesmo, a classificação de tipo de petróleo conforme o seu grau API difere entre as instituições ligadas à indústria do petróleo, conforme a Tabela 3 (MOTHÉ *et al.*, 2008).

Quanto maior o grau API do petróleo, maior o rendimento da produção de derivados leves no processo de destilação, como gasolina e gás de cozinha, ou médios, como querosene e óleo diesel. Já com a diminuição do grau API, geram-se produtos mais pesados que só depois de submetidos a processos intermediários podem render derivados de maior valor (MOTHÉ, 2008).

Tabela 3 - Classificação do petróleo pelo grau API

Órgão	Grau API (°API)			
	Óleo leve	Óleo médio	Óleo pesado	Óleo ultrapesado
Alberta Government/Canadá	≥ 34	25 – 34	10 – 25	≤ 10
U.S. Department of Energy	≥ 35,1	25 – 35,1	10 – 25	≤ 10
OPEP	≥ 32	26 – 32	10,5 – 26	≤ 10,5
Petrobras offshore	≥ 32	19 – 32	14 – 19	≤ 14
Petrobras onshore	≥ 32	18 – 32	13 – 18	≤ 13
ANP/Brasil	≥ 31,1	22,3 – 31,1	12 – 22,3	≤ 12

Fonte: MOTHE *et al.*, 2008.

O petróleo do tipo pesado é encontrado principalmente no Brasil, na Venezuela e no México e é mais denso, viscoso e escuro do que o leve, que é mais valorizado no mercado e encontrado em países como Arábia Saudita, Nigéria, Argélia, Dubai e Catar (KOLESNIKOVAS, 2006; SPEIGHT, 2001). Na Tabela 4 pode-se ver uma comparação entre os valores de gravidade específica e gravidade API do petróleo extraído em diferentes locais.

Tabela 4 – Petróleo de diferentes regiões

País de Origem	Gravidade	Gravidade API
	Específica (g/ml)	(°API)
Bahrein	0,891	32,8
EUA (Texas)	0,864	32,3
Iran	0,836	37,8
Iraque	0,844	36,2
Kuwait	0,860	33,0
Arábia Saudita	0,840	37,0
Venezuela	0,950	17,4

Fonte: SPEIGHT, 2001.

O petróleo árabe costuma servir como referência nas análises por ser conhecido mundialmente. Este petróleo possui médio grau API, baixo teor de nitrogênio e é utilizado para a produção de óleos lubrificantes parafínicos, além de outros derivados. Seu percentual de enxofre situa-se na faixa de 2%, o que

compromete a qualidade dos derivados quanto à corrosão e poluição. Já o petróleo brasileiro costuma ter menos de 1% de enxofre, o que significa menos problemas com corrosão e poluição dos derivados (PETROBRAS, 2009b).

Dependendo do local da extração, o petróleo possui variação na sua composição química, porém a partir de uma análise elementar, todos possuem uma formulação semelhante a que consta na Tabela 5 (BUENO, 2004).

Tabela 5 - Composição básica do petróleo

<b>Elemento</b>	<b>Concentração (% massa)</b>
Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	Até 0,3

Fonte: BUENO, 2004.

### **3.2 Controle de qualidade do petróleo**

O petróleo, por ser um produto largamente utilizado em todo o mundo, está constantemente no foco de discussões envolvendo problemas causados ao meio ambiente. Além dos poluentes básicos resultante de sua combustão, como monóxido e dióxido de carbono, também são liberados elementos traço, que nos últimos anos vem recebendo maior atenção no controle de sua emissão (KOLESNIKOVAS, 2006; MARIANO, 2001). Devido a isso, é crescente o interesse no desenvolvimento de técnicas analíticas para determinação destes elementos, principalmente halogênios, permitindo um monitoramento e controle de sua emissão, reduzindo a introdução de contaminantes na natureza e minimizando assim seus impactos (KHAMEHCHIYAN *et al.*, 2007; MESKO, 2008; PAK *et al.*, 2008).

Para determinação de halogênios, existem várias técnicas disponíveis e que se aplicam melhor para a determinação de um ou outro elemento, como aquelas citadas na norma ASTM D 5384 (ASTM, 2001), específica para determinação de cloro em produtos de petróleo.

Em alguns métodos instrumentais modernos, mais especificamente os métodos de análise por ICP-MS, para determinação de halogênios e metais, a introdução de amostras ocorre por meio de nebulização, ou seja, a amostra deve estar na forma líquida, o que não ocorre com o petróleo. Além disso, as normas internacionais referentes às metodologias de análise se referem ao petróleo mais leve, extraído em maior quantidade nas décadas passadas, cujos procedimentos não se aplicam ao petróleo mais pesado (BHATIA, 2006), tipicamente encontrado em solo brasileiro.

A questão é que na maioria dos casos há a necessidade de decomposição das amostras, transformando-as em soluções. No entanto, esta etapa pode tornar o processo bastante demorado e em alguns casos ineficiente. Além disso, há o risco de se perder parte do analito, principalmente os halogênios, durante o processo de decomposição devido à volatilização dos mesmos (MESKO, 2008).

A presença de cloro na composição do petróleo se deve ao fato de que geralmente ocorre mistura de água com o produto durante o processo de extração. O sal contido na água é responsável por características indesejáveis no petróleo e seus derivados, causando problemas principalmente durante o processo de refino (XU *et al.*, 2006) e prejudicando as tubulações (ZANOZINA *et al.*, 2003). Além disso, a deposição de sais nas unidades de produção prejudica o aquecimento dos sistemas, gerando maiores gastos de energia durante o processo de refino.

Com a crescente exploração de poços de petróleo bruto pesado (RANA *et al.* 2007), como os encontrados no Brasil, tem aumentado a importância da eficiência dos processos de dessalgação (PAK *et al.*, 2008).

O teor de sal contido no petróleo bruto é bastante variável e resulta principalmente das práticas de extração usadas e de sua manipulação em navios-tanque. Se o teor de sal do petróleo bruto, quando expresso como NaCl, é maior que 10 lb (libra)/1000 bbl (barril) (aprox. 4,5 kg/160 m<sup>3</sup>) é geralmente necessário dessalgar o petróleo antes do processamento. Devido às diferentes densidades do petróleo bruto, não é possível realizar a conversão exata de unidade entre lb/bbl e



ppm (parte por milhão) por peso, mas 1 lb/1000 bbl é aproximadamente 3 ppm ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Porém, a redução de incrustação e conseqüente menor necessidade de paradas para limpeza e manutenção, além do aumento da vida útil de equipamentos e tubulações, vem fazendo com que o processo de dessalgação seja aplicado a todo o petróleo extraído (GARY *et al.*, 2001; SPEIGHT, 2001).

A maior parte do sal presente está dissolvida na água misturada ao petróleo e pode ser removido em unidades dessalgadoras, mas pequenas quantidades de sal podem estar dissolvidas no próprio petróleo. Mesmo em pequenas concentrações, os sais contidos no petróleo bruto podem ser prejudiciais de várias maneiras (PAK *et al.*, 2008). Sais se acumulam em destiladores, aquecedores e trocadores de calor, principalmente nas superfícies de aquecimento, necessitando de caros processos de limpeza. Além disso, durante a vaporização rápida de petróleo bruto, certos sais metálicos podem ser convertidos em ácido clorídrico. O ácido clorídrico gerado é extremamente corrosivo, fazendo com que seja preciso a adição de compostos básicos, como amônia, nas linhas de produção para minimizar os danos da corrosão. Sais e ácidos gerados também podem contaminar tanto os produtos finais quanto os residuais, além de causarem a desativação de catalisadores (GARY *et al.*, 2001; SPEIGHT, 2001; XU *et al.* 2006).

O princípio básico de dessalgação consiste em lavar o sal do petróleo com água. O pH, a gravidade e a viscosidade do petróleo bruto, assim como o volume de água de lavagem, dificultam o processo e prejudicam a eficiência da separação (PAK *et al.*, 2008).

A dessalgação é realizada através da mistura de petróleo bruto com determinados volumes de água quente. Maiores volumes de água e temperaturas mais altas são exigidas conforme o grau API do petróleo diminui (maior densidade), como pode ser visto na Tabela 6, onde os petróleos mais leves precisam de volumes de água em torno de 3% a 4% e temperaturas entre 115°C e 125°C enquanto petróleos mais pesados, como o brasileiro, precisam de volumes em torno de 7% a 10 % e temperaturas na faixa de 140°C a 150°C (GARY *et al.*, 2001).

Tabela 6 – Volume de água e temperatura para lavagem

°API	Volume de água para lavagem (%)	Temperatura (°C)
>40	3-4	115-125
30-40	4-7	125-140
<30	7-10	140-150

Fonte: GARY *et al.*, 2001.

A mistura de petróleo e água salgada é colocada em um decantador, onde a adição de produtos químicos auxilia na quebra da emulsão em duas fases, água e petróleo. Também são aplicados campos elétricos de alta tensão através do decantador para agrupar as gotas de água salgada mais rapidamente. Tanto campos de corrente alternada (CA) como de corrente contínua (CC) podem ser usados e potenciais de 12 mil a 35 mil volts são usados para promover o agrupamento das gotas. O campo de tensão CA é aplicado próximo a face de junção do óleo com a água, enquanto o campo CC é aplicado na parte de óleo acima da interface. Em unidades de dessalgação de uma etapa, pode-se obter eficiência de 90% a 95%. Já em unidades de dessalgação de duas etapas, onde o produto resultante da primeira etapa é novamente submetido ao processo de dessalgação, pode-se atingir eficiência de 99% ou mais (GARY *et al.*, 2001; SPEIGHT, 2001).

Geralmente a quantidade de sal é determinada por titulação potenciométrica em uma solução não aquosa, na qual a condutividade de uma solução de petróleo bruto em um solvente é comparada com uma série de soluções salinas de referência no mesmo solvente (ASTM D-3230, 2004). Neste método, a amostra é dissolvida em um solvente e colocada em uma cela de teste constituída por uma proveta e duas placas paralelas de aço inoxidável. Uma tensão alternada é passada através das placas, e a quantidade de sal é obtida por referência de uma curva calibrada de relação entre teor de sal de uma mistura conhecida e a corrente.

Porém, é necessário utilizar outros métodos, como a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e cromatografia de íons (IC) para determinar a composição do sal presente (GARY *et al.*, 2001; SPEIGHT, 2001).

Apesar de, em teoria, o petróleo ser um líquido, na prática a manipulação do mesmo não é nada simples, principalmente se tratando do petróleo brasileiro, que normalmente é encontrado em estado muito denso e viscoso em comparação ao petróleo extraído no Oriente Médio (PETROBRAS, 2009b). A produção de petróleo bruto extra-pesado ( $^{\circ}$ API menor que 14) tem aumentado significativamente nos últimos anos e, conseqüentemente, as refinarias estão processando quantidades muito maiores deste tipo de material. Entretanto, petróleo bruto extra-pesado apresenta muitos problemas relacionados a complexidade da matriz, tornando difícil a aplicação das técnicas convencionais de determinação e métodos de preparação de amostras (RANA *et al.*, 2007). Assim sendo, não permite uma prática introdução de amostras nos equipamentos de análise, causando diversos problemas, como o entupimento de vias e depósito de resíduos em todo o sistema.

### 3.3 ICP-MS

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado é uma técnica de análise utilizada para identificação de elementos e determinação de suas concentrações. É um instrumento que separa rapidamente íons em fase gasosa em movimento, com base em suas razões massa-carga ( $m/z$ ) (SKOOG *et al.*, 2002).

Devido aos seus baixos limites de detecção e grande seletividade para a maioria dos elementos químicos, se tornou uma importante técnica para a análise elementar. Geralmente, as medidas quantitativas são baseadas em curvas de calibração onde a razão entre a contagem de íons para um analito e a contagem de um padrão interno é colocada em gráfico em função da concentração (SKOOG *et al.*, 2002). Um equipamento comercial de ICP-MS é composto, tipicamente, pelos seguintes componentes (PERKINELMER, 2001):

- Sistema de introdução de amostras: constituído por bomba peristáltica, nebulizador, câmara de nebulização ou outros métodos de introdução de amostras;
- Tocha: gera o plasma que serve de fonte de íons, convertendo o analito em íon;

- Interface: interconecta a pressão atmosférica da fonte de íons ao espectrômetro de massa com elevado vácuo;
- Sistema de vácuo: provém elevado vácuo para o sistema de íons, quadrupolo e detector;
- Lentes: foca os íons em direção ao quadrupolo;
- Quadrupolo: atua como um filtro de massa para separar os íons de acordo com suas razões massa/carga;
- Detector: detecta os íons individuais que passam através do quadrupolo, convertendo em sinal elétrico;
- Sistema de aquisição de dados e controle: controla todo o sistema a fim de obter resultados finais de concentração.

A introdução de amostras no ICP-MS ocorre principalmente na forma líquida, cujo método utilizado é a nebulização, mas sólidos também podem ser analisados, desde que previamente solubilizados ou mesmo vaporizados em câmaras específicas (COSTA, 2004). Além disso, gases podem ser diretamente introduzidos (MESKO, 2008).

O plasma presente no equipamento ioniza os elementos das amostras no momento da introdução, que passam através da interface e das lentes. As lentes focam os íons que são então separadas pela sua razão massa/carga no espectrômetro de massa e medidos pelo detector (PERKINELMER, 2001). O plasma, que é gerado pela passagem de argônio através de tubos de quartzo envoltos em radiofrequência (RF), cria uma zona muito quente, de aproximadamente 8000 °C. Durante a passagem de amostras pelo plasma, que ficam secas e vaporizadas, elas absorvem mais energia do plasma e liberam um elétron para formar um íon carregado. Este íon deixa o plasma e entra na região de interface, onde é então sugado pelo vácuo e focado pela lente em direção ao quadrupolo (SKOOG *et al.*, 2002). Na Figura 1 pode ser vista uma representação das partes de um equipamento de ICP-MS.

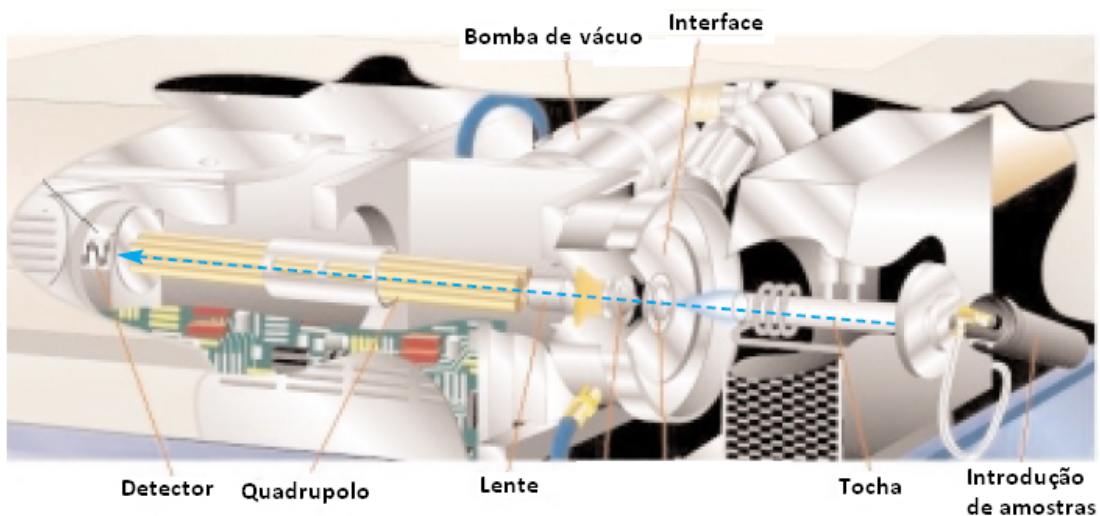


Figura 1 - Principais componentes de um equipamento de ICP-MS.  
Fonte: PERKINELMER, 2001.

O plasma de argônio é formado pela energia de acoplamento produzida por um gerador RF em torno do gás argônio, formando um campo eletromagnético. Este campo é produzido pela aplicação de uma potência RF (tipicamente entre 700 W e 1500 W) em uma bobina de carga (também chamada de antena). Esta bobina é formada por um tubo de cobre de 3 mm de diâmetro enrolado em forma espiral de duas ou três voltas de 3 cm de diâmetro, posicionado ao torno da tocha de quartzo (HILL, 2007; NELMS, 2005; TAYLOR, 2001).

O plasma é iniciado por uma faísca de ignição, a qual “empresta” alguns elétrons ao gás fluindo através da bobina de carga. Após o plasma ser inicializado ele é mantido por um processo conhecido como acoplamento indutivo. Os elétrons gerados pela faísca são acelerados pelo campo eletromagnético de RF, ocasionando colisões com os átomos do gás neutro. Estas colisões produzem elétrons adicionais que serão também acelerados para novas colisões. Uma vez que o gás é ionizado, ele se mantém com este efeito cascata de colisões, enquanto a potência RF for aplicada à bobina de carga. A Figura 2 mostra uma típica montagem de tocha de quartzo envolta por uma bobina de carga para formação do plasma (HILL, 2007; NELMS, 2005; TAYLOR, 2001).

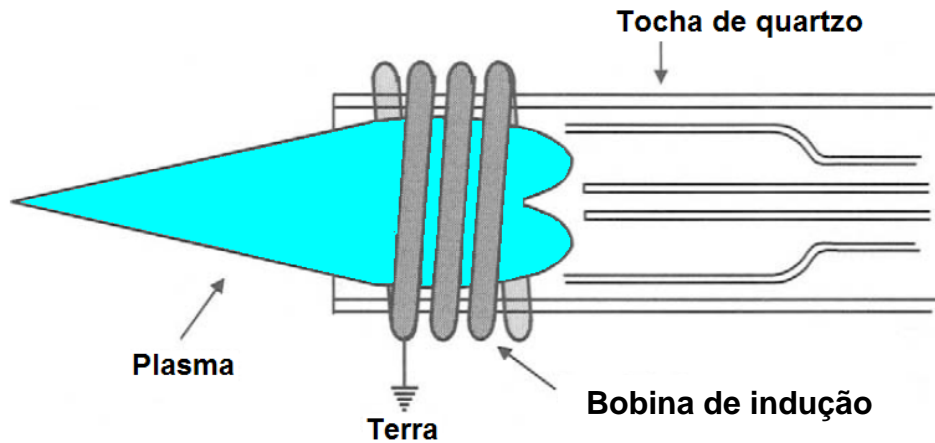


Figura 2 - Tocha de quartzo e formação do plasma.  
Fonte: TAYLOR, 2001.

Os geradores de RF usados em ICP são basicamente circuitos simples com um número limitado de componentes, os quais produzem uma corrente alternada a uma frequência específica. Estes geradores devem ser capazes de operar com até 2 kW de potência de saída para adequadamente sustentar um plasma de argônio a pressão atmosférica. A bobina de indução é refrigerada por gás ou líquido que circula em seu interior, dissipando calor. A bobina serve como uma antena para produzir o campo eletromagnético que sustenta o plasma. Ela é geralmente aterrada a fim de se manter o campo mais estável (HILL, 2007; TAYLOR, 2001).

A tocha de quartzo serve para conter o plasma e auxiliar na sua formação. Ela é geralmente feita de quartzo, o qual tem ponto de fusão suficientemente alto para aguentar as temperaturas normalmente obtidas no ICP e não atenua o sinal gerado pela bobina. Uma tocha consiste basicamente de três tubos de quartzo concêntricos. O tubo central é usado para a introdução de amostra no plasma. O tubo intermediário é usado para o fluxo auxiliar de argônio. Este é introduzido tangencialmente na tocha, auxiliando na formação do plasma em formato anular. O tubo externo é usado para introdução do fluxo de argônio principal, para formação do plasma e garantir que o plasma seja forçado para fora da ponta da tocha. Este fluxo de gás auxiliar é normalmente muito baixo se comparado ao gás de refrigeração (NELMS, 2005; SKOOG *et al.*, 2002; TAYLOR, 2001).

A interface é uma parte crítica do instrumento, cuja função é transportar os íons produzidos pelo plasma, que estão à pressão atmosférica e alta temperatura, facilitando sua chegada ao espectrômetro de massa, onde os íons serão isolados e

sua concentração no feixe será medida. Para tanto, são usados geralmente dois cones de metal. O cone de fora, chamado de cone de amostragem ou cone de extração, é posicionado de forma que sua ponta, onde está localizado o orifício, fique imersa no centro do plasma. O diâmetro do orifício é de aproximadamente 1 mm. Um cone adicional, chamado de *skimmer*, com um orifício menor que 1 mm, é posicionado alguns milímetros atrás do cone de amostragem (HILL, 2007; NELMS, 2005; SKOOG *et al.*, 2002).

Um sistema de duplo vácuo é usado para reduzir a pressão do plasma (atmosférica) para a pressão de trabalho requerida do espectrômetro de massa. No primeiro estágio (o espaço entre o cone de amostragem e o *skimmer*) uma bomba gera vácuo a pressão em torno de 3 mbar. No segundo estágio da interface, a região atrás do *skimmer* tem a pressão reduzida por outra bomba de vácuo para aproximadamente  $10^{-5}$  mbar (HILL, 2007; NELMS, 2005; TAYLOR, 2001).

A nuvem formada por átomos de gás, moléculas, íons e elétrons saindo do plasma, rapidamente aumenta de velocidade e se expande sob a influência da redução de pressão nesta área, resultando na formação de um jato. A velocidade de fluxo do gás em expansão excede a velocidade do som, resultando em uma expansão supersônica. A rápida expansão do gás requer energia, a qual é obtida pela conversão de energia térmica, resultando na redução de temperatura de aproximadamente 8000 °C para -100 °C em menos de 1 cm. Na Figura 3 pode ser visto uma representação da interface composta por dois cones para formação do feixe de íons (HILL, 2007; NELMS, 2005).

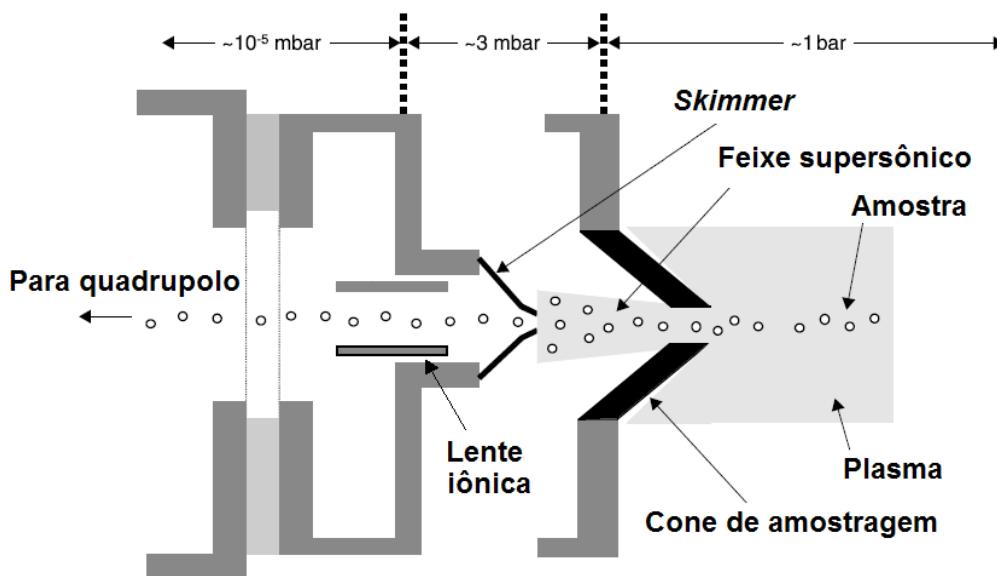


Figura 3 - Interface formada por dois cones.  
Fonte: NELMS, 2005.

A lente iônica é usada para auxiliar no transporte dos íons carregados positivamente assim que deixam a região de interface. Essas lentes são usualmente formadas por um ou mais eletrodos cilíndricos, através dos quais o feixe de íons passa. Pela variação de potencial de cada lente, o feixe de íons pode ser alinhado e focado. O papel fundamental das lentes é transportar os íons positivos para o quadrupolo, onde eles são separados de acordo com sua razão massa/carga antes de serem quantificados pelo detector (HILL, 2007; NELMS, 2005; TAYLOR, 2001).

O quadrupolo, que é um conjunto de quatro hastes de metal de aproximadamente 20 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, funciona como um filtro, deixando passar apenas um determinado intervalo de valor na razão massa/carga de cada vez. Isso é feito através de uma combinação de tensão e RF, que guia a massa selecionada através do quadrupolo até o detector, deixando que aquelas com valores diferentes sejam evacuadas na região (NELMS, 2005; PERKINELMER, 2001).

A cada par de hastes diagonalmente opostas, são aplicados potenciais de radiofrequência variável, 180 graus fora de fase. Em um dado momento, todos os íons que não possuem um determinado valor de  $m/z$ , atingem as hastes do quadrupolo e são convertidos em átomos neutros. Assim, somente os íons que têm valor de  $m/z$  dentro de um intervalo limitado atingem o detector (SKOOG *et al.*, 2002; TAYLOR, 2001).



O campo CC tende a atrair íons positivos no plano positivo e repelir eles no plano negativo. O campo RF acelera os íons, assim quando os íons estão na metade negativa do ciclo RF eles são acelerados para as hastes e quando estão na metade positiva eles são repelidos e acelerados para longe das hastes. Os íons aceleram com amplitude crescente até atingirem o detector ou colidir com as hastes e se tornarem neutros. Portanto, o quadrupolo analisador de massa tem a habilidade de transmitir certos íons e rejeitar outros, dependendo da estabilidade do seu caminho, conforme pode ser visto na Figura 4, onde alguns íons se chocam com as hastes, enquanto outro segue para o detector (NELMS, 2005; TAYLOR, 2001).

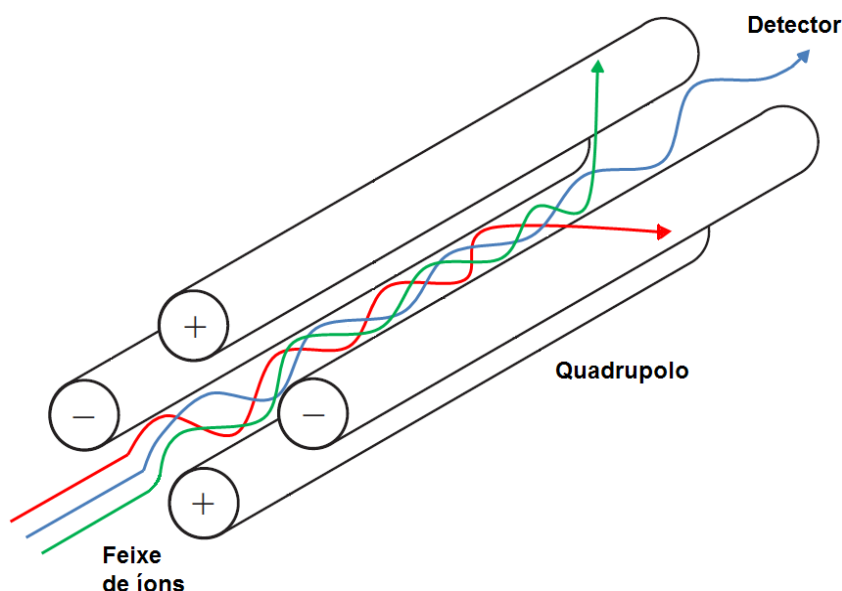


Figura 4 - Feixe de íons percorrendo o quadrupolo.

Apesar de selecionar um único elemento para análise por vez, a troca de valores de voltagem e radiofrequência é muito rápida, permitindo que se detecte uma grande variedade de elementos em pouco tempo. A detecção de elementos ocorre pela contagem de colisões que ocorrem no detector, as quais geram um sinal elétrico que pode ser medido. A partir destes dados, o sistema de controle se encarrega de especificar as propriedades de cada amostra introduzida no ICP-MS e controlar seus dispositivos (SKOOG *et al.*, 2002; TAYLOR, 2001).

### 3.4 Controle e automação de sistemas

O controle e automação de sistemas vêm desempenhando um papel de grande importância no avanço de segmentos acadêmicos e industriais. O controle automático é parte integrante e fundamental dos modernos sistemas de produção, sendo responsável pelo controle de variáveis envolvidas em operações industriais, como pressão, temperatura, umidade, vazão, entre outras (OGATA, 2003).

Todo sistema físico tem um determinado comportamento, isto é, executa uma determinada ação, que não representa necessariamente um movimento, como o caso de um sistema térmico. Esse comportamento, denominado resposta do sistema, é caracterizado por uma grandeza física que pode ser medida. A resposta do sistema é, portanto, uma grandeza ou um conjunto de grandezas físicas mensuráveis (OGATA, 2003). Para que um sistema gere uma resposta, ou seja, para que funcione, é necessária a aplicação de uma ação que, em geral, é uma grandeza física mensurável, ou também um conjunto delas. Essa ação aplicada, necessária para seu funcionamento do sistema, se denomina excitação do sistema (PAZOS, 2002).

Um sistema físico, também chamado de planta, pode ser um sistema muito simples ou altamente complexo, mas deve sempre cumprir a regra de que a resposta é função da excitação, ou em outras palavras, que a saída é função da entrada, independente da relação entre uma e outra variável (PAZOS, 2002). Na Figura 5 é apresentada de forma genérica a representação de um sistema onde uma excitação é aplicada como entrada de uma planta e uma resposta é gerada na saída da planta.



Figura 5 – Excitação e resposta de uma planta.

A classificação do tipo de planta pode ser feita de diversas formas, baseada no comportamento da planta, no número de entradas e saídas ou em outras características físicas específicas. Uma das características mais importantes de uma

planta é o fato dela ser linear ou não-linear. A análise matemática e a estratégia de controle mudam se um sistema é linear ou não linear, pois o comportamento da planta é determinado por esta característica. Na pesquisa experimental de um sistema dinâmico, se causa e efeito forem proporcionais, ou seja, se para cada valor de entrada aplicada há uma saída conhecida, então o sistema pode ser considerado linear (OGATA, 2003; PAZOS, 2002).

A dinâmica de funcionamento dos sistemas é descrita por equações matemáticas. Estas equações são obtidas pelas leis físicas que regem determinado sistema. A determinação destas equações é fundamental para a escolha do sistema de controle mais adequado.

O modelo matemático de uma planta é definido como uma equação ou um conjunto de equações que representa a dinâmica do sistema. Entretanto, não há um único modelo matemático para um dado sistema, pois cada sistema pode ser representado de maneiras diferentes, dependendo da perspectiva a ser considerada e, portanto, pode ter vários modelos matemáticos (OGATA, 2003; ROSÁRIO, 2005).

Dependendo da planta em questão e dos objetivos a serem alcançados, um modelo matemático pode ser mais adequado do que outros. Na definição de um modelo matemático deve-se estabelecer uma relação entre a simplicidade do modelo e a precisão dos resultados obtidos. Para se chegar a um modelo matemático relativamente simples, torna-se necessário ignorar algumas características físicas relativas ao sistema. Se os efeitos que as características ignoradas têm sobre os resultados forem pequenos, obtém-se uma boa aproximação entre os resultados da análise de um modelo matemático e os resultados da aplicação no sistema físico (OGATA, 2003).

A partir do conhecimento da dinâmica de funcionamento de uma planta, pode-se determinar qual a melhor estratégia de controle. O conceito de controle de um sistema representa a ação de atuar sobre uma ou mais variáveis de saída deste sistema, que podem ser, por exemplo, temperatura, velocidade, pressão, vazão, etc., a fim de que estas variáveis atinjam o valor determinado através de uma referência. As estratégias de controle são basicamente divididas em sistemas de controle com realimentação, também chamados de controle em malha fechada e sistemas de controle sem realimentação, também chamados de controle em malha aberta (NAGY *et al.*, 2004; PAZOS, 2002).

Nos sistemas de controle em malha fechada existe uma relação de comparação entre a excitação aplicada na entrada e a resposta gerada na saída do sistema, a fim de se estabelecer o quão distante do desejado está a resposta do sistema. A diferença entre o sinal de entrada e o sinal de saída é chamada de erro e constitui a realimentação do sistema. Uma representação de um sistema deste tipo pode ser vista na Figura 6. Este sinal de erro, geralmente obtido de um sensor instalado na planta, realimenta o controlador, que atua de forma a minimizar esta diferença, deixando a saída mais próxima do valor desejado (NAGY *et al.*, 2004; OGATA, 2003).

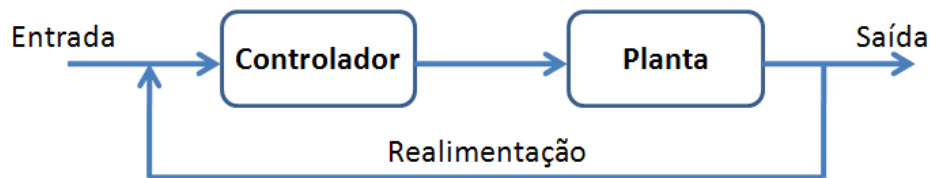


Figura 6 – Controle em malha fechada.

Já os sistemas de controle em malha aberta não possuem realimentação para comparação com a entrada, ou seja, o sinal de saída não exerce nenhuma ação de controle sobre o sistema. Assim, para cada valor de entrada de referência, há uma condição fixa de operação correspondente. Os sistemas de controle em malha aberta não possuem sensores externos e conseqüentemente não podem gerar um sinal de realimentação referente ao valor de saída. Uma representação de um sistema deste tipo pode ser vista na Figura 7. Portanto, a precisão do funcionamento do sistema depende de sua calibração e as ações de controle geralmente ocorrem em uma determinada seqüência em função do tempo (FERROUILLAT *et al.*, 2006; NAGY *et al.*, 2004).



Figura 7 – Controle em malha aberta.

Os sistemas de controle em malha fechada apresentam como vantagem o fato de que a resposta do sistema pode ser corrigida caso surja alguma perturbação, pois a realimentação permite que o controlador saiba da presença desta perturbação. Já o controle em malha aberta, na presença de uma perturbação, não terá em sua saída a resposta desejada (NAGY *et al.*, 2004).

Por outro lado, os sistemas de controle em malha fechada podem apresentar uma tendência de correção de erro além do necessário, tornando o sistema instável e causando oscilações na amplitude da saída. Enquanto isso, os controles em malha aberta são mais fáceis de serem implementados e, desde que não existam perturbações significativas, apresentam menos problemas de instabilidade (NAGY *et al.*, 2004; OGATA, 2003).

Em plantas onde as entradas são conhecidas com antecipação e não há distúrbios significativos, é conveniente o uso de sistemas de controle em malha aberta. Sistemas em malha fechada são mais vantajosos somente nos casos onde houver distúrbios não previsíveis nos componentes da planta. O número de componentes utilizados em um sistema de controle em malha fechada é maior do que um sistema equivalente em malha aberta. Como consequência, os sistemas em malha aberta são normalmente mais econômicos, demandam menos energia e apresentam um desempenho satisfatório se comparados aos sistemas em malha fechada (FERROUILLAT *et al.*, 2006; NAGY *et al.*, 2004).

O controlador de uma planta pode ser um elemento puramente mecânico, mas geralmente é um dispositivo eletrônico desenvolvido para uma finalidade específica, como um circuito microcontrolado ou um controlador lógico programável (CLP). Com a popularização da informática e dos componentes eletrônicos de forma geral e consequente queda nos preços, também se tornou bastante comum nos últimos anos a utilização de computadores pessoais (PC) em atividades de controle e automação (OGATA, 2003; ROSÁRIO, 2005).

Durante o projeto de um sistema de controle automatizado, é necessário conhecer todos os requisitos da planta que será controlada, a fim de especificar corretamente os elementos de controle. O uso de computadores como controladores em ambientes industriais ainda é um pouco restrito devido à robustez necessária nestes locais, mas em ambientes de pesquisa e desenvolvimento são ferramentas largamente utilizadas devido à sua grande flexibilidade.

O uso de computadores no controle de sistemas se torna possível com a utilização de portas de comunicação que possibilitam o envio e recebimento de informações do ambiente externo. As portas podem ser constituídas por placas de expansão dedicadas instaladas diretamente nos barramentos internos do computador ou através de portas de conexão padrão existentes na maioria dos computadores comerciais. As primeiras portas de comunicação largamente utilizadas para envio e recebimento de informações foram a porta paralela e a porta serial. Ambas foram bastante utilizadas durante muitos anos devido a sua relativa facilidade de programação e padronização de diversos dispositivos externos. Nos últimos anos surgiram diversas novas portas de comunicação, mas são usadas predominantemente a porta ethernet e a porta USB (*Universal Serial Bus*) (ROSÁRIO, 2005; ZELENOVSKY *et al.*, 2002).

A porta USB é usada basicamente para comunicação entre computador e periféricos, permitindo a utilização de diversos equipamentos simultaneamente. As principais vantagens desta porta são a simplicidade de conexão, por meio de conectores padrão, a presença em praticamente todos os computadores comercializados atualmente, a razoável velocidade de transmissão de dados e a praticidade de utilizar a arquitetura *plug and play* (conecte e use), facilitando a inserção e remoção de dispositivos mesmo com o computador em funcionamento (ZELENOVSKY *et al.*, 2002).

Devido a estas vantagens, a porta USB também passou a ser utilizada em atividade de controle e automação, onde o computador exerce a função de controlador e se comunica com os demais elementos de controle e aquisição através da porta USB (ZELENOVSKY *et al.*, 2002).

Porém, a comunicação dos dispositivos externos com o computador não pode ser realizada com a ligação direta entre ambos, ou seja, não é possível ligar diretamente sensores e atuadores em uma porta de comunicação sem que haja alguma interface para tratamento dos sinais (PAZOS, 2002). Esta interface pode ter diversas funções, dependendo dos requisitos que compõem a planta externa. O computador trabalha com sinais digitais, geralmente em níveis entre 0 e 5 V. Para atuar em algum elemento externo, como por exemplo para ligar uma lâmpada, não é possível diretamente. A função da interface é de condicionar o sinal. O condicionamento do sinal pode ser tanto para atenuar quanto para amplificar a

amplitude do mesmo. A interface também pode ter a função de converter o sinal digital para analógico ou o sinal analógico para digital, dependendo do sentido da informação. Outra função que a interface pode ter é a de proteger o controlador, caso haja curto-circuito ou sobrecarga nos componentes da planta (PAZOS, 2002; ROSÁRIO, 2005).

Para expressar melhor a importância da interface como elemento intermediário entre o computador e a planta, pode-se usar como exemplo um sistema de aquecimento de um determinado líquido. A planta consiste em um recipiente contendo o líquido, uma resistência elétrica para aquecimento, um sensor de temperatura tipo termopar e um computador para controle. O volume do líquido é variável e, portanto, o controle da temperatura deve ser realizado a partir da realimentação do sinal do sensor de temperatura (OGATA, 2003; ROSÁRIO, 2005).

Para fazer a leitura do sensor de temperatura tipo termopar é necessário realizar o condicionamento do sinal para níveis mais altos, já que a saída do termopar é um sinal de alguns mV (milivolts). É necessário então um condicionador para amplificar o sinal para, por exemplo, uma amplitude de até 10 V. Além disso, este é um sinal analógico, que não pode ser enviado diretamente ao computador, ou seja, é preciso o uso de um conversor analógico para digital. A interface seria então o dispositivo responsável por realizar este tratamento no sinal, inicialmente amplificando para o nível desejado e depois convertendo de analógico para digital (ALIFANOV *et al.*, 2007).

Com o valor da temperatura disponível, o computador executa uma lógica de controle e assim determina o quão fora do desejado a temperatura do recipiente está. Caso a temperatura esteja abaixo do desejado, é necessário ligar o aquecimento através de uma resistência elétrica. O computador não pode ligar diretamente a resistência. Neste caso a interface é responsável por fazer o acionamento da resistência, por exemplo, através de um relé capaz de suportar a corrente necessária. Fica assim evidente a importância da interface em aplicação de controle e automação com o uso de um computador (OGATA, 2003).

Além disso, o exemplo do sistema térmico, quando ocorre o acionamento da resistência, o líquido começa a aumentar sua temperatura. Esta planta é um sistema estático, não há qualquer movimento e sua resposta está caracterizada pela temperatura do líquido, que vai aumentando exponencialmente com o tempo. A

excitação da planta é a energia térmica aplicada ao recipiente. Obviamente há uma relação entre a resposta e a excitação do sistema, isto é, entre a quantidade de energia térmica aplicada pela resistência e a temperatura do líquido no recipiente. Geralmente a relação entre a saída e a entrada de um sistema pode ser apresentada em um gráfico de coordenadas cartesianas, com a grandeza de entrada como variável independente e a grandeza de saída como variável dependente.

Com os avanços obtidos no desenvolvimento do controle automático, dentre as principais vantagens da automação pode-se citar a otimização do desempenho dos sistemas, melhoria na produtividade, diminuição do trabalho em rotinas manuais repetitivas (OGATA, 2003), diminuição dos custos, aumento da competitividade e nível de exigência, melhoria da qualidade e maior controle e segurança das operações (ROSÁRIO, 2005). Além disso, também surgiram segmentos dentro da área de automação específicos para determinadas áreas, como é o caso da automação de métodos analíticos.

### **3.5 Automação de métodos analíticos**

A automação de laboratórios de química analítica teve seu início ainda nos anos 60 e se consolidou como uma tendência a partir dos anos 70. Esta tendência é resultado de diversos fatores. Por um lado, a automação se baseia nos grandes avanços em componentes eletrônicos e computação. Computadores hoje são ferramentas comuns em laboratórios, usados tanto para controle de rotinas como também no desenvolvimento de pesquisas. Por outro lado, as demandas da sociedade em áreas de interesse social (saúde, economia, meio ambiente, etc.) têm crescido. Tais demandas necessitam de maior e mais rápida obtenção de informações analíticas e os laboratórios precisam responder às novas e urgentes questões (MARKIN *et al.*, 2000; TATSUMI *et al.*, 1999).

Da mesma forma, tendo em vista um mercado sempre mais competitivo, onde as dificuldades impostas pela concorrência e as exigências dos consumidores aumentam diariamente, as indústrias e centros de pesquisa devem minimizar o tempo de resposta às solicitações. A cada nova geração de produtos, seu ciclo de



vida útil é diminuído, seja pela defasagem em relação ao próximo ou por tendências impostas. Frente a isso, o desenvolvimento de novos materiais e consequente controle de qualidade, tanto de matérias-primas como produtos finais, é um fator que não pode ser desconsiderado. Para tanto, exige-se o desenvolvimento de novas técnicas de análises químicas, abrangendo desde o momento da concepção de novos produtos, passando pelo processo de fabricação até o controle ambiental. Para acompanhar estes processos, constantemente buscam-se novos procedimentos analíticos, que sejam rápidos, confiáveis e que atendam as necessidades de sensibilidade e exatidão nas análises. Com isso, encontra-se no controle e automação de métodos analíticos a possibilidade de se alcançar desempenhos que quando realizados de forma tradicional (ou manual), se mostram muito lentos e por vezes ineficientes (CAPRI NETO, 2002; CORK *et al.*, 2002; TATSUMI *et al.*, 1999).

Com a significativa redução no preço dos computadores e componentes eletrônicos de forma geral ao longo dos últimos anos, pôde-se estender suas aplicações aos mais diversos segmentos, como o campo da química analítica. Com isso, tarefas delicadas e morosas antes realizadas manualmente, são controladas por meio de computadores, que podem inclusive controlar várias atividades de forma simultânea e ainda armazenar e processar dados recolhidos ao longo das tarefas (LAM *et al.*, 2010; MARKIN *et al.*, 2000).

A automação de processos em laboratórios é um aspecto de crescente interesse teórico e prático por diversas razões, como redução de custos, aumento da produtividade, diminuição de consumo de suprimentos, maior rapidez em análises, maior repetibilidade e confiabilidade devido à diminuição de erros humanos (BENN *et al.*, 2007; SEABERG *et al.*, 2000).

Automação, como já citado, oferece diversas vantagens. Como consequência, a maioria dos fabricantes de instrumentação analítica está aumentando o nível de automação em seu leque de produtos comerciais. Da mesma forma, também é crescente o interesse de pesquisadores em aumentar o investimento nestes instrumentos automatizados (BENN *et al.*, 2007; SCHÄFER, 2004).

Laboratórios de química analítica podem ser automatizados em dois sentidos, tanto comprando novos instrumentos como também adaptando os que já estão em uso. O caminho é escolhido conforme a conveniência para cada situação. Se o

objetivo é a análise de algo relativamente novo e complexo para o laboratório, é vantagem investir em equipamentos novos. Se já existem equipamentos em uso, cujos resultados são relativamente satisfatórios, pode-se apenas acrescentar módulos adicionais que auxiliam tanto na parte instrumental (por exemplo, na introdução de amostras), como na parte de controle e manipulação dos resultados (por exemplo, com um computador) (MARKIN *et al.*, 2000; VALCÁRCEL *et al.*, 1988).

A tomada de decisão optando pela automação de processos analíticos em laboratórios ocorre buscando como principais objetivos o processamento de um grande número de amostras de forma simultânea ou sequencial, determinação de diversos componentes na mesma amostra, redução da participação humana para diminuição de erros e corte de custos, aumento dos dados gerados sobre as amostras, controle otimizado dos processos, diminuição no consumo de amostras e reagentes e diminuição da complexidade em métodos ou técnicas analíticas (LAM *et al.*, 2010; SCHÄFER, 2004).

As amostras em muitos casos não estão disponíveis em grande quantidade, dependendo de sua origem ou por serem muito caras, tornando essencial a racionalização de sua manipulação. Os analitos podem estar presentes em concentração muito diferentes nas amostras, onde a manipulação de forma inadequada pode causar contaminação entre as amostras com maior e com menor concentração. Além disso, os solventes por muitas vezes são escassos, caros, instáveis ou prejudiciais à saúde (MARKIN *et al.*, 2000).

As características dos dados gerados também podem ser uma motivação para a implementação de sistemas automatizados. Algumas técnicas analíticas são baseadas em um grande número de dados que, mesmo sendo gerados a uma taxa que pode ser capturada por um operador, a natureza tediosa desta atividade sugere a aquisição automática. O processamento automático de dados é essencial quando um grande número de dados é gerado pela mesma ou por muitas amostras diferentes, ou quando seu tratamento subsequente é complexo e suscetível a erros se for envolvida a participação humana no processo (MARKIN *et al.*, 2000).

Por outro lado, a motivação pode ser relacionada com aspectos gerais de trabalho. A rapidez é frequentemente essencial em grandes laboratórios clínicos assim como em hospitais, precisando de resultados analíticos urgentes, ou

indústrias e outros laboratórios onde é necessária a constante disponibilidade de dados para controle de processo. A economia pode ser alcançada com o corte em gastos pessoais e materiais. A precisão dos resultados está fortemente relacionada à eliminação de erros vindos do chamado fator humano (cansaço, humor, má intenção, doença, entre outros).

Dependendo do método analítico, o nível de controle também não permite o envolvimento de um operador. Um exemplo é a vaporização eletrotérmica em espectrometria por absorção atômica, que demanda automação do tratamento térmico da amostra no forno de grafite por um computador programando diferentes estágios de aquecimento. Da mesma forma, o uso de sensores de imagem em espectroscopia utiliza aquisição de dados computadorizada, impossível com operação manual (CORK *et al.*, 2002; LAM *et al.*, 2010).

No caso de análises de amostras de petróleo, a importância da automação se destaca por existir uma vasta quantidade de combinações da composição do petróleo, tornando fundamental a determinação de seus elementos para identificação da metodologia de refino mais adequada, assim como determinação de possíveis aplicações (SCAFI, 2005).

Os equipamentos automatizados de análise podem ser classificados em analisadores discretos ou analisadores contínuos, conforme a amostra é transportada e manipulada. Os analisadores discretos ou por batelada são aqueles onde cada amostra é manipulada separadamente das demais. Mesmo que sejam originárias de uma mesma fonte, cada amostra percorre um ou mais estágios analíticos (quantificação, diluição, dispersão de reagente, mistura, aquecimento, etc.) de forma sequencial, uma separada da outra. Já os analisadores contínuos são caracterizados pelo uso de um fluxo contínuo geralmente de líquidos ou gases. As amostras são introduzidas continuamente por um caminho que as leva diretamente ao equipamento de análise ou para junção com outros canais, onde pode ocorrer um pré-tratamento da amostra antes da análise, mas sempre de forma contínua. Com isso obtém-se resultados constantes e maior facilidade de ajuste de equipamentos (MARKIN *et al.*, 2000; VALCÁRCEL *et al.*, 1988).

Outra forma de classificação dos equipamentos automatizados pode ser feita de acordo com sua flexibilidade de adaptação a diferentes situações ou necessidades. Analisadores específicos são destinados a determinação de um único

ou poucos analitos no mesmo tipo de amostra. A sua adaptação a outras aplicações é normalmente inviável ou requer grandes modificações. Já os analisadores flexíveis são caracterizados por sua pronta adaptação a diferentes necessidades (diferentes tipos de amostras, analitos, solventes, etc.) através da troca de apenas um ou alguns elementos modulares. Obviamente a flexibilidade varia de modelo para modelo (LAM *et al.*, 2010; VALCÁRCEL *et al.*, 1988).

Além das aplicações em laboratórios de ensino, pesquisa e desenvolvimento, há muitas indústrias que possuem laboratórios de controle de qualidade com necessidades semelhantes. As demandas nesta área são ditadas pelo grande número de amostras a serem analisadas, a necessidade de automatizar processos de fabricação que precisam de análises em algum ponto ao longo da linha de produção e a qualidade requerida nos produtos finais. Portanto, é necessário controlar a qualidade não só da matéria-prima, mas também os produtos intermediários e finais. O aumento do interesse social por problemas ambientais também tem estimulado o desenvolvimento de métodos analíticos automatizados para monitorar níveis de poluição na litosfera, hidrosfera e atmosfera, em ambientes urbanos, industriais e naturais. Um estudo consciente das alterações do ecossistema demanda rigoroso controle de uma grande variedade de parâmetros, o que é praticamente inviável sem um bom nível de automação (CORK *et al.*, 2002; SCHÄFER, 2004).

O uso de computadores já é massivo na maioria dos laboratórios, que reconhecem o vasto potencial desta ferramenta e a tem explorado em diversos campos, particularmente na automação de uma variedade de processos. O papel básico dos computadores em automação de processos envolve a atuação eletrônica em partes mecânicas de um instrumento com o objetivo de substituir parcial ou totalmente a intervenção humana (BENN *et al.*, 2007; LAM *et al.*, 2010). O computador é um dispositivo capaz de adquirir sinais do mundo exterior, converter estes sinais em informações úteis e, a partir do processamento das mesmas, tomar decisões. As diferentes funções de instrumentos e analisadores podem ser gerenciadas por um computador, o qual geralmente também controla as operações de aquisição e processamento dos dados e entrega de resultados. A interação com os dispositivos é feita através de interfaces contendo elementos de potência e conversores digitais e analógicos (BENN *et al.*, 2007; VALCÁRCEL *et al.*, 1988).

A utilização de computadores pode ser classificada conforme a maneira como o controle é implementado, definindo se o sistema é dedicado, centralizado ou hierárquico. Nos sistemas dedicados o computador é exclusivamente dedicado a uma dada tarefa analítica. O computador é geralmente simples, não possui grande capacidade de processamento e pode controlar mais de um instrumento, mas todos semelhantes e na mesma vizinhança. Nos sistemas centralizados, um computador com maior poder de processamento é responsável pelo controle de uma série de instrumentos do mesmo ou de diferentes tipos, porém este conceito tem perdido espaço devido à queda de preços dos computadores e à dependência a um único controlador. Já nos sistemas hierárquicos, cada instrumento tem um controlador dedicado, o qual resolve problemas específicos conforme a técnica analítica aplicada. Os controladores não possuem grande capacidade de processamento, mas trabalham em rede com um computador central, responsável pelo gerenciamento de todo o sistema. Este tipo de sistema combina as vantagens dos sistemas dedicados e centralizados (MARKIN *et al.*, 2000; SCHÄFER, 2004).

Apesar de todas as vantagens da automação citadas anteriormente, algumas limitações devem ser consideradas. Estas variam conforme a abordagem adotada no momento da implementação dos sistemas de automação e podem se referir principalmente à inflexibilidade do sistema, tornando difícil a adaptação a análises não planejadas, bem como o elevado custo com ampliação. Por outro lado, a facilidade com que os resultados podem ser gerados e a excessiva confiança no sistema, podem gerar uma avaliação não tão criteriosa dos resultados, além de promover a perda da habilidade humana pela falta de prática na operação do sistema (TATSUMI *et al.*, 1999; VALCÁRCEL *et al.*, 1988).

### **3.6 Trabalhos relacionados**

Nesta seção são apresentados alguns artigos que surgiram na literatura nos últimos anos envolvendo o tema objeto deste estudo. Os assuntos de maior relevância são as formas de introdução de amostras adotadas pelos pesquisadores, especialmente quando se trata de amostras de petróleo e também amostras com introdução por vaporização eletrotérmica.

Conver *et al.* (1997) apresentam uma revisão da introdução amostra com termospray para espectrometria atômica. Nesta revisão eles resumem processos de geração de aerossol, diagnóstico de ruído e controle com ICP-AES/MS, termospray de alto fluxo, sistemas de dessolvatação com duas fases em membrana secante, e a utilização de termospray com vista axial. Sendo a maior vantagem do termospray a melhora no limites de detecção, a ênfase para aplicações de termospray permanece focada em amostras do tipo ambiental, particularmente com ICP-MS.

No trabalho de Goltz *et al.* (1998) foi estudada a introdução de amostra para espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado usando vaporizador aquecido indutivamente. Métodos de introdução de amostras para ICPs tem sido uma área ativa de pesquisa, devido às desvantagens da nebulização de soluções. A introdução de amostras por ETV e inserção direta pode aumentar a eficiência de transporte e melhorar os limites de detecção.

As limitações de tamanho dos fornos de grafite e das barquetas de grafite limitam o volume da amostra a não ser que haja vaporização seletiva do solvente. Uma desvantagem da deposição da amostra por nebulização é que a matriz pode ser um problema se ela contiver altos níveis de sal ou outros constituintes, os quais também se concentram no tubo de ETV.

Para fazer a vaporização seletiva com amostras maiores de praticamente qualquer solvente, foi desenvolvido um esquema usando barquetas de grafite com volume maior, os quais são aquecidos por uma bobina indutiva. Um forno de indução foi modificado para receber os copos de grafite. A temperatura foi manualmente controlada pela variação da tensão, com um transformador Variac. Quase todos os elementos foram determinados com sucesso em cada matriz com um erro menor que 10%. A única exceção foi Zn, que foi determinado com um erro aproximado de 29%. Com esta técnica, foram obtidos limites de detecção para cada elemento (em  $\text{ng ml}^{-1}$ ) de Cd = 0,04, Zn = 0,06, Cu = 0,13, Mn = 0,20, Pb = 0,69 e Cr = 0,72.

RICHAUD *et al.* (2000) investigaram a concentração de elementos traço em líquidos derivados de carvão por ICP-MS e espectrometria Mössbauer. Foi usado um Fision Instrument PQ II Plus do tipo quadrupolo espectrômetro de massa com uma fonte de íon ICP. As amostras foram diluídas em solução de 2% de ácido nítrico antes da introdução no equipamento. Soluções de referência de elementos

individuais foram usadas para calibração. Os elementos quantificados pelo método incluíam Fe, Ti, Cr, Mn, Co, Ga, Sb, Cs, e Ba em níveis de menos de 1 a mais de 1000 ppm. Muitos dos elementos estão abaixo do limite de quantificação. Para melhorar o LQ na amostra, diversas opções são possíveis. A primeira é a digestão de uma massa de amostra maior, embora sólidos dissolvidos ainda limitam o fator de diluição, o qual pode causar entupimento do cone de amostragem.

A digestão assistida por micro-ondas com ácido nítrico concentrado foi usada para determinar a concentração de elementos traço. Os limites de quantificação obtidos para os elementos (em ppm) foram Fe = 254, Ti = 2,33, Cr = 3,62, Mn = 0,77, Co = 0,43, Ga = 0,15, Sb = 0,52, Cs = 0,29, Ba = 2,07.

OKAMOTO (2001) utilizou um sistema de vaporização eletrotérmica para determinação de flúor em amostras aquosas com ICP-MS. Um vaporizador equipado com forno de barqueta de tungstênio foi feito pela modificação de um atomizador de forno de metal, originalmente fabricado para um AAS eletrotérmico. Aproximadamente 90 µl de uma solução aquosa contendo menos de 100 µg de flúor foram pipetadas diretamente no forno. Ele foi aquecido por 80 s a 200 °C para expelir o solvente pela porta de inserção que foi deixada aberta. Após a amostra estar completamente seca, a porta foi fechada com uma borracha de silicone. Então a temperatura foi levada para 1100 °C em rampa de 10 s e permaneceu por 15 s para vaporização. Uma nuvem contendo o flúor foi gerada e imediatamente transportada para a ICP, carregada pelo gás argônio. O acoplamento do ETV com a ICP-MS não é diferente do acoplamento para ICP AES. No procedimento ETV é necessário adicionar modificadores químicos para reter o analito durante o procedimento de secagem. O limite de detecção obtido para F foi de 0,29 µg.

BARRIADA *et al.* (2003) desenvolveram um sistema de injeção em fluxo (FI) automatizado para a determinação de prata dissolvida em concentrações muito baixas em água do mar, por ICP-MS. O sistema é controlado por um software desenvolvido em ambiente LabVIEW® (National Instruments, <http://www.ni.com>, EUA) e permite o tratamento de amostras de água do mar antes de sua análise no instrumento de ICP-MS. As amostras foram analisadas com uma mínima quantidade de manipulação, reduzindo assim o risco de contaminação. O software permitiu o controle dos componentes do sistema (válvulas e bombas), substituiu o controle de tempo que era feito de forma manual e conseqüentemente eliminou erros por parte

de operadores. O sistema otimizado foi capaz de realizar a análise de até cinco amostras por hora, incluindo passos de pré-concentração e limpeza.

O ambiente de programação gráfica LabVIEW<sup>®</sup> foi usado para desenvolver um programa com uma interface de usuário flexível para o controle do instrumento de sistema. O painel frontal contém chaves prontas para uso, botões e controles para operar válvulas e bombas, e permite ajustar os tempos de tratamento de amostras. O status do processo de amostragem é mostrado no painel. O conjunto de elementos do sistema de injeção em fluxo é da PerpLab (Fisons Instruments, Elemental Analysis, Winsford, UK) e sua parte principal consiste em uma válvula de seis vias dupla, a qual é operada pneumaticamente entre diferentes posições por meio de gás argônio em alta pressão (>20 psi).

Segundo os autores, o sistema de injeção em fluxo automatizado permitiu uma alta taxa de amostragem e facilitou procedimentos de limpeza, o sistema de detecção exibe uma alta sensibilidade e mínimos problemas de interferência, além de proporcionar análises com a mínima manipulação da amostra, reduzindo assim os riscos de contaminação, o principal problema em análises de metais ultra-traço. O limite de detecção alcançado de 0,5 pM (picomolar) permite a determinação de prata em todos os ambientes marinhos, incluindo água de mar aberto.

No trabalho desenvolvido por KAHEN *et al.* (2003), um nebulizador de injeção direta de alta eficiência (DIHEN) foi usado para análise de amostras de petróleo por ICP-MS. O ICP-MS é uma técnica adequada para análise de elementos traço de amostras dissolvidas em solução aquosa. Porém, a determinação de elementos traço em matrizes orgânicas requer diferentes procedimentos de introdução. A injeção direta de amostra no plasma com o DIHEN oferece vários benefícios se comparado com o nebulizador e câmara de nebulização, como baixo volume interno, rápido tempo de resposta, reduzidos efeitos de memória, sem perda de analito volátil na câmara de nebulização e aumento da precisão pela eliminação de fontes de ruído atribuídas a câmara de nebulização.

Entretanto, o DIHEN introduz aproximadamente quatro vezes mais solução no ICP, resultando em uma deteriorização das propriedades de excitação e ionização do plasma e no aumento das interferências espectrais, problemas comuns em outros nebulizadores de injeção direta. Este problema é ainda maior quando solventes orgânicos voláteis são introduzidos, por causa da instabilidade do plasma e da



formação de produtos com base de carbono na ponta do nebulizador, na tocha de plasma e no cone de amostragem da interface do espectrômetro de massa. O equipamento de ICP-MS utilizado foi um Elan 6000 (Perkin-Elmer / Sciex Corporation, Norwalk, CT) e o gás de arraste era uma mistura de argônio e oxigênio. Para controle do fluxo de gás e amostras, foi utilizada uma válvula de seis vias controlada por computador (Celta Technologies, Omaha, NE). Segundo os autores, foram identificados parâmetros ótimos para operação do DIHEM com ICP-MS para introdução de solventes orgânicos voláteis e produtos do petróleo. Uma taxa de introdução de solução amostra de  $10 \mu\text{l min}^{-1}$  manteve o plasma estável e eliminou a formação de produtos de carbono. Em condições ótimas, o DIHEM-ICP-MS apresentou boa exatidão na determinação de elementos traço em matrizes orgânicas, alcançando limites de detecção (em ppt) para os elementos em As = 17, Cd = 2, Hg = 37, Ni = 12, Pb = 5 e V = 2.

No trabalho de BRANDÃO *et al.* (2007), foi realizada a determinação direta de cobre, ferro e vanádio por espectrometria de absorção atômica (AAS) com introdução de amostras por vaporização eletrotérmica. Segundo os autores, mesmo que as técnicas de ICP sejam adequadas para estas determinações, utilizou-se AAS porque quando se trabalha com líquidos com matriz orgânica, o sistema usual de introdução de amostra por nebulização do ICP apresenta problemas como extinção do plasma e deposição de carbono no cone de amostragem e no *skimmer*.

Com o uso de AAS é possível a análise direta da matriz de hidrocarbonetos necessitando apenas a diluição com um solvente orgânico adequado. Entretanto, o solvente e os compostos usados para calibração podem ter uma forte influência na sensibilidade, causando problemas de exatidão, podendo também apresentar baixa sensibilidade para muitas aplicações. Além disso, na análise de amostras orgânicas complexas, a remoção da maioria da matriz durante o estágio de pirólise geralmente requer temperaturas em torno de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e a perda de alguns metais no petróleo e seus derivados vêm sendo observada em temperaturas em torno de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  se nenhum modificador químico for utilizado. As medições de Cu, Fe e V foram feitas com um espectrômetro de absorção atômica ZEE nit 60 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com um atomizador de grafite e um sistema de correção de escala. Argônio foi utilizado como gás de purga. Segundo o autor, apesar de amostras pequenas serem utilizadas, boa repetibilidade foi alcançada, mostrando

que homogeneidade suficiente foi alcançada após apenas agitação manual. O procedimento proposto não precisa de pré-tratamento de amostra, evitando até mesmo diluição, e o conseqüente uso de solventes orgânicos que são prejudiciais a saúde e ao meio ambiente. O método proposto tem potencial para ser utilizado na determinação de outros elementos traço no petróleo, pois alcançou limites de detecção (em pg) nos elementos Cu = 10, Fe = 200 e V = 800.

No trabalho de PEREIRA *et al.* (2008) foi realizada a determinação de cloro em coque de petróleo por cromatografia de íons (IC) após a digestão de amostras por combustão iniciada por micro-ondas.

Apesar da disponibilidade de alguns procedimentos recomendados pela ASTM para determinação de metais em coque, nenhum procedimento está disponível para determinação de cloro neste tipo de amostra. Embora fusão venha sendo recomendada para determinação de metais, este método consome tempo, permite contaminação e perda de analito por volatilização.

A combustão iniciada por micro-ondas (MIC), de forma geral, envolve a combustão da amostra em vasos de quartzo pressurizados com oxigênio, onde a ignição ocorre por radiação de micro-ondas. Atualmente é uma das técnicas mais usadas para determinação de cloro, principalmente em amostras difíceis de transformar em solução como a coque de petróleo. O procedimento proposto foi adequado para determinação de cloro por IC em coque de petróleo. O uso da MIC com vasos fechados é importante para minimizar os riscos de perda de analito ou contaminação (valores de branco foram sempre baixos). Mesmo grandes massas de amostras podem ser decompostas sem exceder a pressão máxima de operação. O uso de água no lugar de ácidos concentrados, pode ser considerado uma importante vantagem. Com este procedimento, foi alcançado limite de quantificação de  $3,8 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Já no trabalho de PEREIRA *et al.* (2009), foi realizada a determinação de Cl e S em amostras de petróleo bruto extra-pesado por ICP OES após combustão iniciada por micro-ondas. Com a utilização deste método, foram alcançados limites de detecção de  $12 \mu\text{g g}^{-1}$  para Cl e  $2,0 \mu\text{g g}^{-1}$  para S.

ANTES *et al.* (2010) realizaram a determinação de cloro e flúor em amostras de combustíveis fósseis por ICP-MS, ICP-OES e potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE), com preparo das amostras por piroidrólise. A piroidrólise consiste na

hidrólise de alguns elementos na presença de água a elevadas temperaturas. A reação de piroidrólise foi realizada em um sistema desenvolvido pelos autores, sendo constituído basicamente por uma unidade de geração de vapor d'água, reator, aquecimento do reator e condensador. O reator é um tubo de quartzo onde se insere um suporte em forma de barqueta para introdução da amostra. O aquecimento do reator é feito eletrotermicamente ou com o uso de um queimador de Mecker. Os gases gerados são transportados até o condensador e o condensado é recolhido em um frasco. O controle de temperatura é feito por um termopar, colocado no centro do forno.

O flúor foi determinado com potenciômetro equipado com um eletrodo íon seletivo para fluoreto. O cloro foi determinado por ICP-MS e ICP OES. Foram utilizadas amostras de carvão, coque de petróleo e petróleo extra-pesado. Segundo os autores, a utilização de piroidrólise no preparo de amostras de combustíveis fósseis é adequada para posterior determinação de F e Cl em concentrações relativamente baixas, pois com esta técnica foram alcançados limites de quantificação (em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para os elementos de F (ISE) = 2,0, Cl (ICP-MS) = 6 e Cl (ICP-OES) = 48.

Na Tabela 7 está um resumo dos principais itens dos trabalhos selecionados na literatura, com a finalidade de facilitar a comparação entre os diferentes métodos. São destacados os tipos de amostras analisadas, os elementos determinados, a técnica e a forma de introdução de amostras utilizadas e os limites de detecção (LD) ou quantificação (LQ) informados pelos autores.

Tabela 7 – Principais itens de cada trabalho

<b>Autor (es)</b>	<b>Amostras analisadas</b>	<b>Elementos determinados</b>	<b>Técnica usada e forma de introdução</b>	<b>Limite de detecção (LD) ou de quantificação (LQ)</b>
Goltz <i>et al.</i> , 1998	Água e sedimentos de rios e tecidos de lagosta	Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Cr	Vaporizador aquecido por indução para ICP-MS	LD ( $\text{ng ml}^{-1}$ ): Cd = 0,04; Zn = 0,06; Cu = 0,13; Mn = 0,20; Pb = 0,69; Cr=0,72
Richaud <i>et al.</i> , 2000	Líquidos derivados do carvão	Fe, Ti, Cr, Mn, Co, Ga, Sb, Cs, Ba	Digestão assistida por micro-ondas em ácido nítrico concentrado para ICP-MS e espectrometria de Mössbauer	LQ ( $\text{mg kg}^{-1}$ (ppm)): Fe = 254; Ti = 2,33; Cr = 3,62; Mn = 0,77; Co = 0,43; Ga = 0,15; Sb = 0,52; Cs = 0,29; Ba = 2,07
Okamoto, 2001	Solução aquosa com flúor	F	Forno vaporizador com barqueta de tungstênio para ICP-MS	LD ( $\mu\text{g}$ ): F = 0,29
Barriada <i>et al.</i> , 2003	Água do mar	Ag	Sistema de injeção em fluxo automatizado com LabVIEW® para ICP-MS	LD (pM) (picomolar): Ag=0,5
Kahen <i>et al.</i> , 2003	Petróleo dissolvido em solventes orgânicos	As, Cd, Hg, Ni, Pb, V	Nebulizador de injeção direta de alta eficiência para ICP-MS	LD (ppt): As = 17; Cd = 2; Hg = 37; Ni = 12; Pb = 5; V = 2
Brandão <i>et al.</i> , 2007	Amostras de petróleo sem tratamento ou diluição	Cu, Fe, V	Vaporizador eletrotérmico (forno de grafite) para AAS	LD (pg): Cu = 10; Fe = 200; V=800
Pereira <i>et al.</i> , 2008	Coque de petróleo	Cl	Combustão iniciada por micro-ondas para IC	LQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ): Cl=3,8
Pereira <i>et al.</i> , 2009	Petróleo bruto extra pesado	Cl, S	Combustão iniciada por micro-ondas para ICP-OES	LD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ): Cl = 12; S = 5
Antes <i>et al.</i> , 2010	Combustíveis fósseis (carvão, petróleo e derivados)	Cl, F	Piroidrólise para ICP-OES, ICP-MS, ISE	LQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ): Cl (ICP-MS) = 6,0 Cl (ICP OES) = 48 F (ISE) = 2,0

Como pode ser visto no texto e resumidamente na Tabela 7, diferentes técnicas são utilizadas para determinação de diferentes elementos. Estas informações servem de base para o desenvolvimento do presente trabalho, que propõem uma forma de vaporização eletrotérmica não citada nos artigos estudados. Destaca-se o fato de haverem exemplos de determinação de cloro em coque de petróleo utilizando metodologias de tratamento de amostras e também um exemplo de utilização do ambiente de programação LabVIEW<sup>®</sup> para controle de um sistema de introdução de amostras.

## 4 METODOLOGIA

A definição do problema do presente trabalho foi realizada pelo Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais (PPGSPi) da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC) em parceria com o Laboratório de Análises Químicas, Industriais e Ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). A partir das dificuldades enfrentadas para determinação da concentração de cloro em petróleo bruto e coque de petróleo e do tempo gasto para se obterem os resultados, buscou-se o desenvolvimento de uma solução que reduzisse o tempo dos ensaios e os materiais utilizados.

Dentre as soluções já conhecidas pelos integrantes do laboratório, como por exemplo, digestão assistida por micro-ondas (PEREIRA *et al.*, 2008) e diluição em solventes orgânicos (ANTES, 2007), discutiu-se a utilização de um vaporizador eletrotérmico, porém não um vaporizador convencional, como os fornos de grafite (CORK *et al.*, 2002; LAM *et al.*, 2010), mas um vaporizador que utiliza uma lâmpada como fonte de aquecimento.

O vaporizador consiste basicamente em uma câmara de vidro com uma lâmpada incandescente em seu interior. A câmara contém uma abertura para introdução das amostras, uma para gás argônio e uma abertura para saída dos vapores gerados. O argônio serve como um meio inerte de arraste dos vapores gerados até o equipamento de ICP-MS. Devido ao formato da lâmpada as amostras podem ser depositadas diretamente sobre o seu bulbo, alcançando assim temperaturas elevadas rapidamente.

Para o controle da temperatura da lâmpada e também das válvulas responsáveis pelo fluxo de gás e vapores, foram desenvolvidos hardware e software dedicados para esta aplicação.

A metodologia utilizada no desenvolvimento do presente trabalho caracteriza-se por ser baseada em pesquisa experimental. Conceitualmente a pesquisa experimental consiste em manipular diretamente as variáveis relacionadas com o objeto de estudo, a fim de observar alterações nas variáveis dependentes. A pesquisa experimental pode ser realizada em qualquer ambiente e consiste em tentativa e erro, através de investigações empíricas com a principal finalidade de testar hipóteses relacionadas à causa e efeito (KÖCHE, 2004; SANTOS, 2000).

A seguir estão descritos separadamente os principais itens que compõem o sistema desenvolvido. O item 4.1 trata da câmara de vaporização construída e da lâmpada utilizada. O item 4.2 descreve dos elementos que constituem o hardware, ou seja, a parte física do sistema. Já no item 4.3 é explicado o funcionamento do software de controle. Por fim, no item 4.4 são apresentadas as características de instrumentação e também as amostras utilizadas nos ensaios.

#### 4.1 Câmara de vaporização e lâmpada

A lâmpada utilizada como fonte de calor para a vaporização das amostras é uma lâmpada halógena de 300 W de potência (OSRAM GmbH, <http://www.osram.com>, Alemanha). Ela foi selecionada para o presente trabalho devido às suas características construtivas e temperatura alcançada. Esta lâmpada é fabricada com a tecnologia *bulb pinch*, que se refere ao formado do bulbo. Esta tecnologia foi desenvolvida com a finalidade de aumentar a robustez da lâmpada, pois o filamento de aquecimento é preso diretamente no bulbo da lâmpada através de uma cavidade formada na ponta do mesmo, tornando desnecessária a utilização de hastes de suporte para o filamento (OSRAM, 2010). Justamente no ponto de formação da cavidade, há espaço suficiente para a deposição direta de amostras tanto líquidas quanto sólidas, conforme pode ser visto na Figura 8.

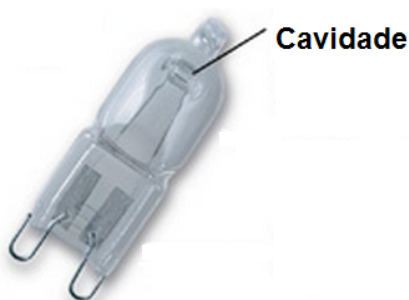


Figura 8 – Lâmpada com cavidade usada para deposição de amostras.

Fonte: OSRAM, 2010.

Segundo dados do fabricante, a temperatura externa da lâmpada pode passar de 500 °C, mas não indica a temperatura máxima alcançada. Com o auxílio de um sensor de temperatura termopar tipo K (Novus Produtos Eletrônicos Ltda., <http://www.novus.com.br>, Brasil), foi possível medir a temperatura da lâmpada no interior da cavidade, que é o ponto onde o filamento está preso, e observou-se temperaturas de até 973 °C.

A câmara para vaporização das amostras foi desenvolvida no laboratório de hialotecnia da UFSM. O material utilizado na sua confecção foi o quartzo, devido as suas conhecidas propriedades de pureza e resistência a altas temperaturas. A câmara é constituída por duas partes. A primeira parte é a base, onde a lâmpada está fixada e também por onde ocorre a entrada de gás argônio. Esta base é presa em um suporte do tipo garra para permitir o manuseio durante os ensaios. Através da base ocorre a entrada de gás argônio na câmara, cujo fluxo de gás passa apropriadamente pelo ponto de deposição das amostras a serem vaporizadas.

A segunda parte é a câmara propriamente dita. Esta parte é encaixada sobre a base a fim de envolver a lâmpada. Há duas vias nesta parte. A primeira via é utilizada como entrada das amostras, que são depositadas com o auxílio de um pequeno funil de quartzo. Após a colocação da amostra o funil é retirado e a via é fechada com uma rolha de silicone. A segunda via é utilizada como saída para os gases resultantes da vaporização e está conectada a uma tubulação que transporta os vapores ao equipamento de ICP-MS. A Figura 9 apresenta um desenho da câmara de vaporização.

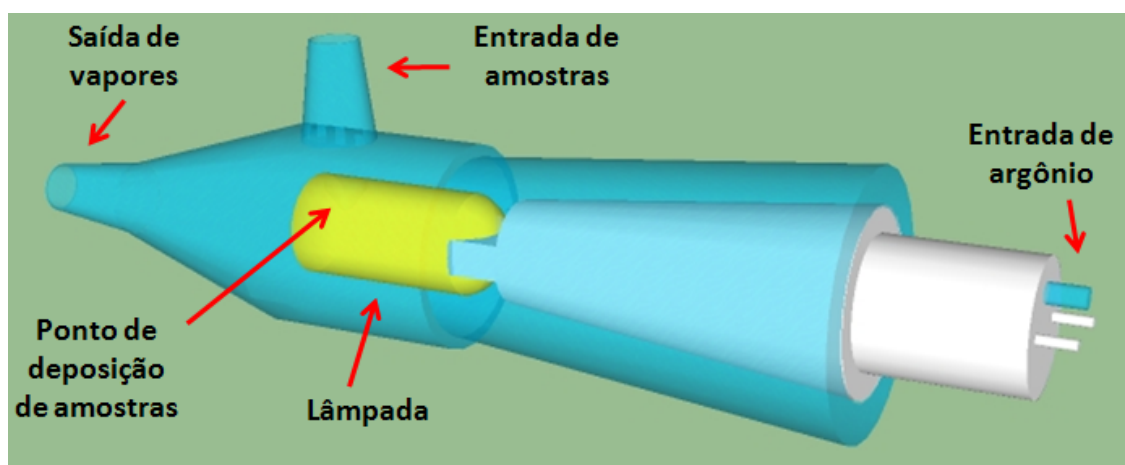


Figura 9 – Câmara para vaporização de amostras.



A tubulação que leva os gases gerados durante a vaporização até o equipamento de ICP-MS é constituída por tubos de quartzo, cujo diâmetro de aproximadamente 5 mm permite a passagem do analito, mesmo com a condensação de parte do analito em suas paredes. Ao longo da tubulação há também três válvulas responsáveis por controlar o fluxo dos gases. Duas válvulas são do tipo solenóide, operadas pela placa de interface. A terceira válvula, posicionada no caminho entre a câmara e o ICP-MS é manual, pois o reduzido diâmetro interno das válvulas solenóides não permitiu sua utilização neste ponto do sistema, já que estava retendo parte do analito em seu interior.

Ao energizar o sistema, antes de iniciar efetivamente o aquecimento da lâmpada para vaporização, o gás argônio não circula pela câmara, pois a válvula de entrada de gás (V1) desvia o fluxo do mesmo para o exterior. Ao iniciar o processo de aquecimento, esta válvula permite então a entrada do argônio na câmara.

Outra válvula (V2) é responsável pela saída dos gases durante a vaporização da matriz orgânica. Ao iniciar o aquecimento da câmara, a válvula V2 é aberta, durante a etapa chamada pirólise. Como a válvula manual (VM) está fechada, os gases saem pela válvula V2. Ao iniciar a etapa de vaporização, a válvula V2 é fechada e a válvula manual é aberta, permitindo que os gases cheguem ao ICP-MS.

A válvula VM deve ser mantida fechada durante a vaporização da matriz orgânica, pois o envio dos gases gerados ao equipamento do ICP-MS durante esta etapa pode causar interferência no plasma, provocando inclusive a extinção da mesma.

Conforme pode ser visto nas Figuras 10, 11 e 12 o fluxo dos gases representa cada uma das etapas de aquecimento. As válvulas representadas em vermelho indicam estado fechado e as válvulas representadas em verde indicam estado aberto. A flecha vermelha representa o caminho que os gases percorrem em cada etapa. Na Figura 10 (Fluxo de argônio I), durante a preparação do sistema, o argônio está sendo liberado para o ambiente, pois a válvula V1 está fechada.

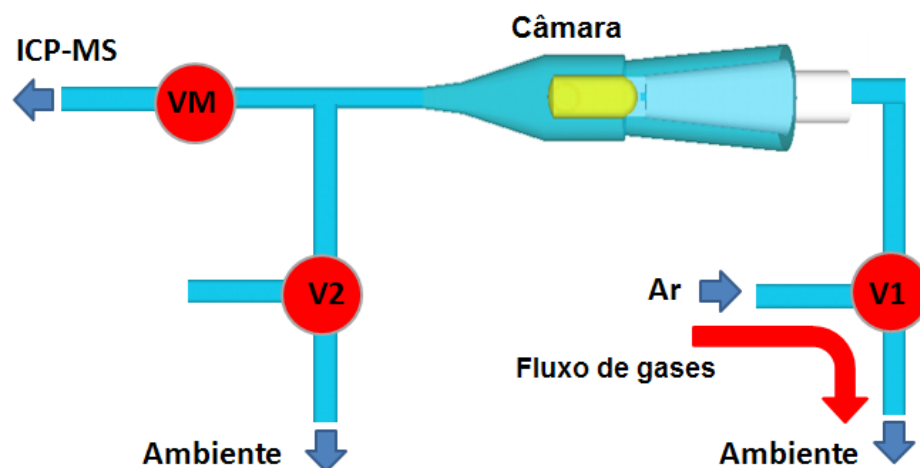


Figura 10 – Fluxo de argônio I - Liberado para o ambiente.

Na Figura 11 (Fluxo de argônio II), durante o passo chamado pirólise, o argônio está entrando na válvula V1 que está aberta, passando pela câmara de vaporização e sendo liberado para o ambiente pela válvula V2.

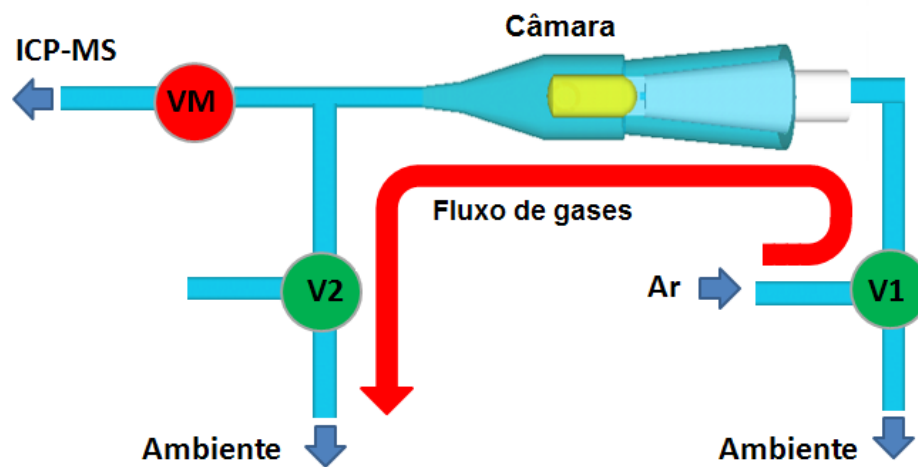


Figura 11 – Fluxo de argônio II - Arrasta os vapores para o ambiente.

Já na Figura 12 (Fluxo de argônio III), durante a vaporização do analito, o argônio está entrando pela válvula V1, passando pela câmara de vaporização e saindo pela válvula manual VM carregando assim os vapores gerados durante o aquecimento em direção ao equipamento de ICP-MS.

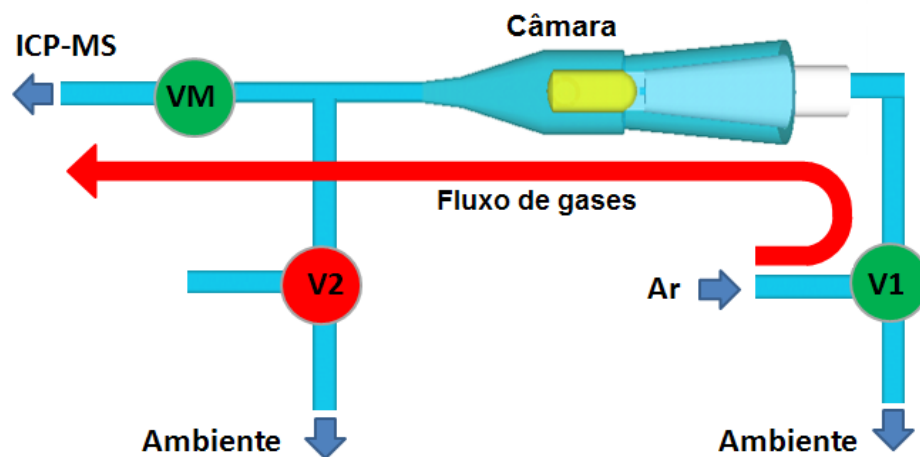


Figura 12 – Fluxo de argônio III - Arrasta os vapores para o ICP-MS.

Na Figura 13 pode-se ver uma imagem de como ficou a câmara de vaporização construída durante o desenvolvimento deste trabalho. A câmara está segura por um fixador tipo garra e assim permanece durante o funcionamento do sistema.

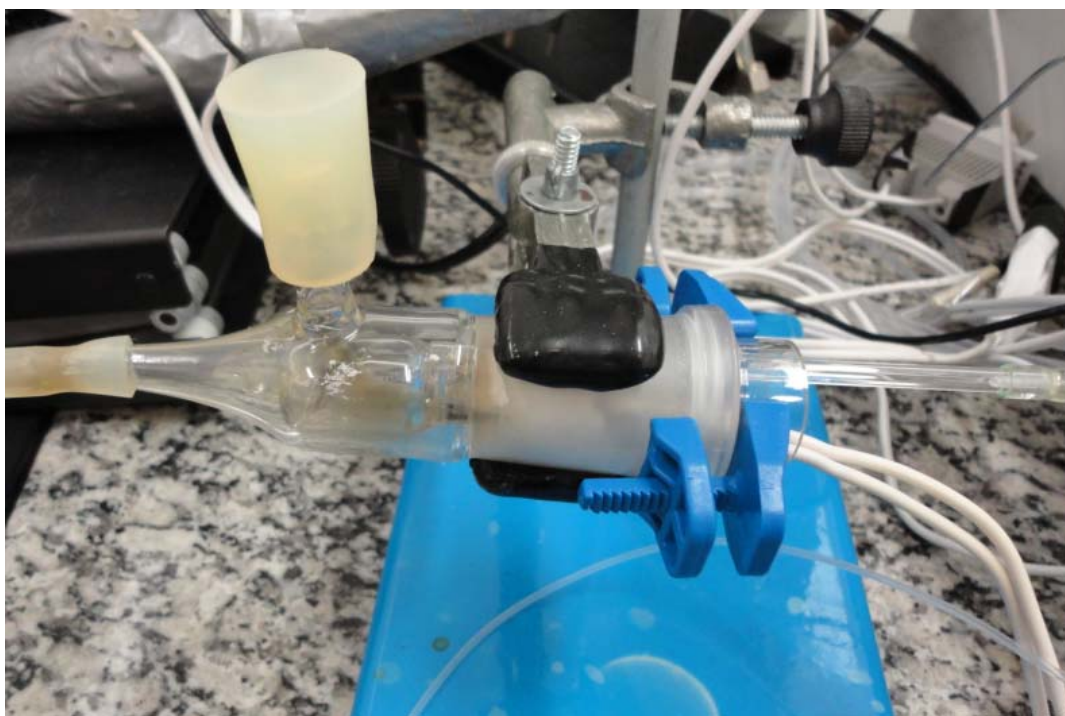


Figura 13 – Câmara de vaporização construída em quartzo.

## 4.2 Hardware

O meio que se utiliza para controlar a vaporização das amostras é o controle da potência fornecida para a lâmpada, usada como fonte de energia térmica. O controle da potência da lâmpada não pode ser feito diretamente pelo computador, sendo necessária a utilização de uma interface entre este e a câmara de vaporização. Esta interface, além de controlar a potência da lâmpada, também controla o acionamento das válvulas solenóides.

O hardware de controle de potência da lâmpada é constituído por uma placa de circuito impresso, que foi desenvolvida para ser utilizada em conjunto com uma interface comercial NI USB-6008 (National Instruments, <http://www.ni.com>, EUA), que é uma placa com entradas e saídas analógicas e digitais controladas através da porta USB do computador. Por meio de um software com interface gráfica de usuário desenvolvido para o computador, pode-se controlar a temperatura da lâmpada e também a abertura e o fechamento das válvulas solenóides. A placa NI USB-6008 pode ser vista na Figura 14. Ela caracteriza-se por ser de baixo custo e possui 12 canais digitais que podem ser configurados como entradas ou saídas independentemente e 8 entradas e 2 saídas analógicas com resolução de 12 bits.



Figura 14 – Placa NI USB-6008 da National Instruments.

Fonte: NATIONAL INSTRUMENTS.

Além desta placa NI USB, que possui as entradas e saídas necessárias, também foi desenvolvida uma placa de circuito impresso para ser usada como interface entre a placa NI USB e os elementos de potência da lâmpada e das

válvulas. A placa de circuito impresso é composta por diversos circuitos com funções específicas, que podem ser separadamente explicados:

- **Transformador, retificador e reguladores de tensão:** São os elementos responsáveis por condicionar a entrada de tensão da rede elétrica de 220 Vca para as tensões utilizadas nos elementos de controle de 12 Vcc e 5 Vcc. Para tanto, foi utilizado um transformador monofásico com entrada 220 Vca e saída 15 Vca, para corrente de até 2 A. Para retificar esta tensão de 15 Vca para 15 Vcc, foi utilizado um circuito retificador com diodos e capacitores. O ajuste final da tensão é feito por reguladores lineares de tensão LM 7812 para 12 Vcc e LM 7805 para 5 Vcc. A tensão de 12 Vcc é utilizada para acionamento das válvulas e a tensão de 5 Vcc é utilizada para alimentação do microcontrolador e comunicação com a placa NI USB-6008.

- **Circuito de passagem por zero e microcontrolador PIC:** A tensão de entrada da rede elétrica possui forma de onda senoidal, com frequência de oscilação de 60 Hz, ficando metade do ciclo na parte positiva da onda e metade do ciclo na parte negativa da onda. O circuito de passagem por zero é formado por divisores de tensão e um transistor que gera um pulso de 5 Vcc a cada vez que a tensão de entrada passa pelo ponto zero da forma de onda, ou seja, 120 vezes por segundo. O microcontrolador PIC 12F683 recebe os pulsos do circuito de passagem por zero e também um sinal de referência da placa NI USB-6008, indicando o quanto de potência deve ser fornecida para a lâmpada para que determinada temperatura seja alcançada. O sinal de referência da placa NI USB-6008 é analógico, com uma amplitude entre 0 Vcc e 5 Vcc. O PIC foi programado para gerar um pulso de disparo do TRIAC, cujo atraso é calculado conforme o valor de referência da placa. A relação entre tensão e temperatura é calculada pelo software do computador. O microcontrolador apenas recebe o sinal de referência e gera atrasos proporcionais ao sinal, sendo 0 Vcc = lâmpada desligada e 5 Vcc = lâmpada com potência em 100% .

Como a frequência da tensão de entrada da rede é 60 Hz, significa que ela passa 120 vezes por segundo pelo ponto zero. Assim, o tempo total de condução em cada semi-ciclo é de  $1/120 = 8,33$  ms. Então, se o PIC receber um sinal de referência de 5 Vcc, o atraso no sinal de disparo do TRIAC é de 0 s, ou seja, no instante em que a tensão passa pelo ponto zero, já permite a passagem de corrente,

fornecendo 100% da potência para a lâmpada. Na Figura 15 pode-se ver a forma de onda da tensão de entrada, onde estão destacados os pontos onde a tensão passa pelo valor zero. São estes instantes que devem ser detectados pelo circuito para cálculo do atraso no pulso de disparo do TRIAC.

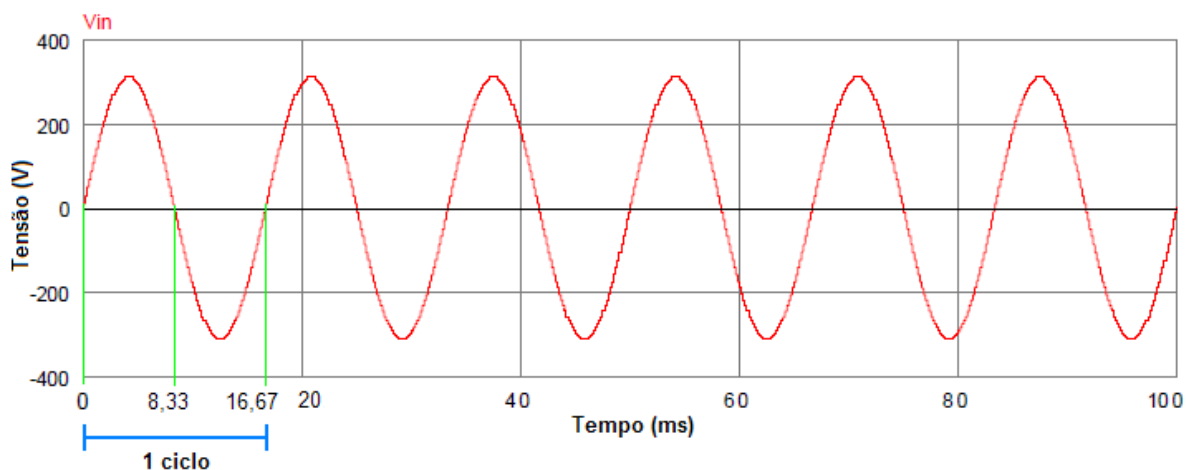


Figura 15 – Forma de onda da tensão de entrada ( $V_{in}$ ) e pontos de passagem por zero em 8,33 ms e 16,67 ms.

Se o PIC receber um sinal de referência de 0 Vcc, o atraso no sinal de disparo do TRIAC é de 8,33 ms, ou seja, no instante em que a tensão passa pelo ponto zero, há uma espera de 8,33 ms para iniciar a condução. Desta forma, o TRIAC acaba não conduzindo, pois este é o tempo total do semi-ciclo antes da próxima passagem pelo ponto zero, deixando a lâmpada desligada.

Se o PIC receber um sinal de referência de 2,5 Vcc, o atraso no sinal de disparo do TRIAC é de 4,17 ms, ou seja, no instante em que a tensão passa pelo ponto zero, há uma espera de 4,17 ms para iniciar a condução. Assim, o TRIAC conduz durante metade do tempo do semi-ciclo, fornecendo a metade da potência da lâmpada.

- **Driver optoisolado e TRIAC:** O TRIAC (triodo para corrente alternada) é um componente eletrônico semicondutor, equivalente a dois retificadores controlados de silício ligados em antiparalelo, resultando em uma chave bidirecional que pode conduzir a corrente elétrica nos dois sentidos. A função do driver optoisolado é receber pulsos em 5 Vcc do microcontrolador e gerar pulsos positivos e negativos para o TRIAC, dependendo da polaridade da forma de onda de tensão. Além disso, o driver também isola eletricamente a parte do circuito de controle da

parte do circuito de potência. Este driver é necessário porque não há como gerar pulsos negativos com o microcontrolador sem a adição de mais uma fonte externa. O TRIAC, que precisa de pulsos positivos para conduzir durante o semi-ciclo positivo e pulsos negativos para conduzir durante o semi-ciclo negativo gerados pelo driver, permite a passagem de tensão 220 Vca para a lâmpada. Assim, conforme o tempo durante o qual o TRIAC permanece conduzindo, será fornecida maior ou menor potência para lâmpada.

Na Figura 16 pode-se ver o comportamento da saída de tensão em relação ao momento do acionamento do TRIAC. No gráfico (a) estão a forma de onda da tensão de entrada ( $V_{in}$  em vermelho) e os pulsos do acionamento do TRIAC ( $V_G$  em azul). No gráfico (b) pode ser vista a forma de onda da tensão resultante ( $V_{rl}$  em vermelho). Conforme a imagem, os pulsos foram gerados na metade de cada semi-ciclo da senóide, permitindo que a tensão fosse conduzida daquele instante até a próxima passagem por zero. Neste caso, tem-se então a condução de somente metade da potência disponível. No sistema desenvolvido, o momento do disparo do TRIAC varia conforme a temperatura desejada na lâmpada.

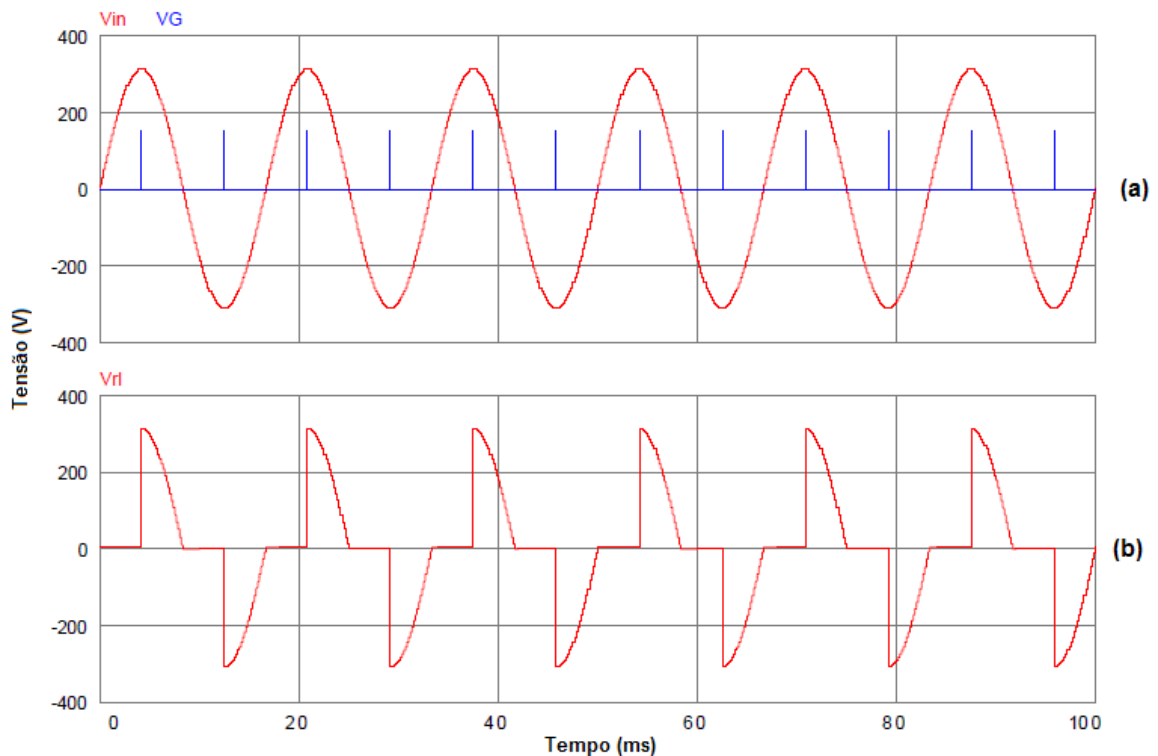


Figura 16 – Forma de onda da tensão de entrada ( $V_{in}$ ) e disparos do TRIAC ( $V_G$ ) no gráfico (a) e forma de onda da tensão no TRIAC ( $V_{rl}$ ) no gráfico (b).

- **Circuito para acionamento das válvulas:** As válvulas solenóides (Cole-Parmer Instrument Company, <http://www.coleparmer.com>, EUA) possuem três vias e necessitam de um sinal de 12 Vcc para funcionar, além de consumirem aproximadamente 140 mA cada. Como a placa NI USB-6008 fornece um sinal de 5 Vcc em suas saídas digitais, cujo somatório do consumo não pode passar de 500 mA, este acionamento é feito com a utilização de transistores. Os transistores estão operando como chave, possuindo para tanto resistores devidamente dimensionados, permitindo que a tensão e a corrente adequadas sejam fornecidas para as válvulas a partir de um sinal gerado pela placa NI USB-6008.

Na Figura 17 é apresentado o diagrama elétrico da placa de circuito impresso, desenhado no software EAGLE PCB Design (CadSoft Computer, <http://www.cadsoft.de>, Alemanha). Na Figura 18 está a imagem do mesmo circuito elétrico já roteado, pronto para confecção da placa de circuito impresso.

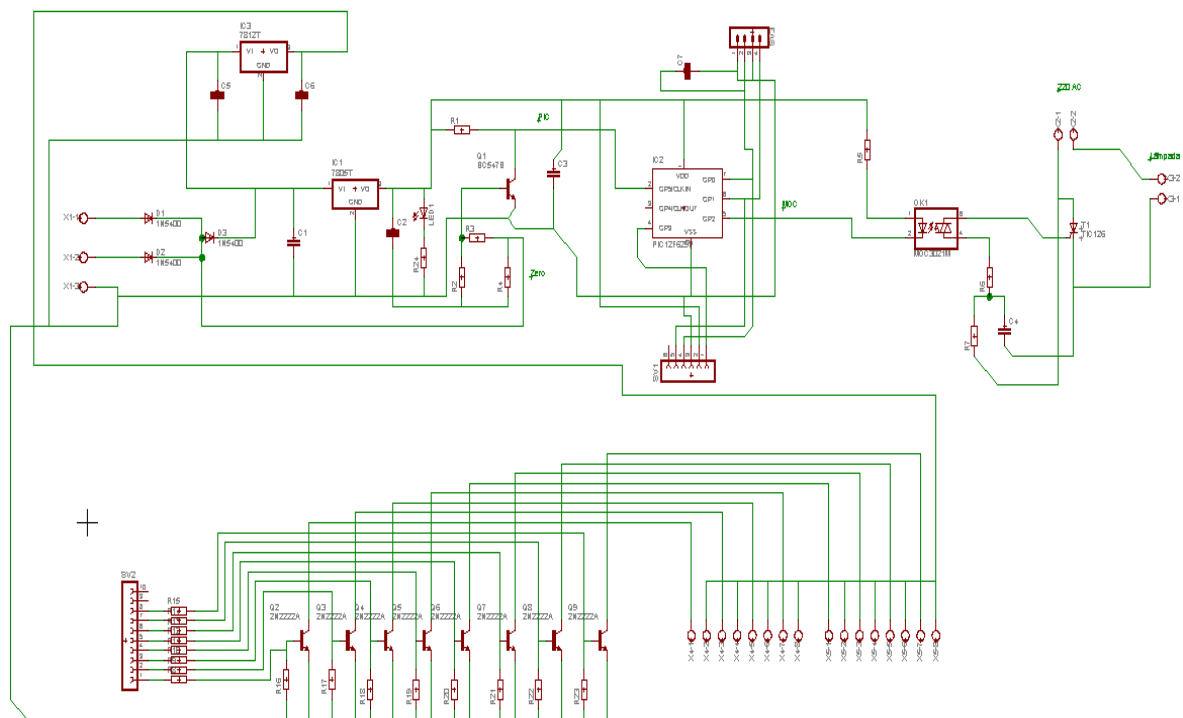


Figura 17 – Diagrama elétrico da placa desenvolvida.





Este sistema é ainda um protótipo, no entanto apresenta todas as funcionalidades disponíveis, tornando possível seu uso para os ensaios no laboratório. A versão final deve mudar basicamente o arranjo de montagem dos componentes da placa e deve ficar encapsulada em uma caixa plástica, permitindo que o usuário acesse apenas os terminais de entrada e saída para conexão dos dispositivos.

Na Figura 20 pode-se ver uma representação do sistema montado. A câmara de vaporização recebe as amostras de coque de petróleo e é controlada pelo computador via placa de interface. Os vapores gerados na câmara serão então carregados pelo fluxo de argônio ao ICP-MS.

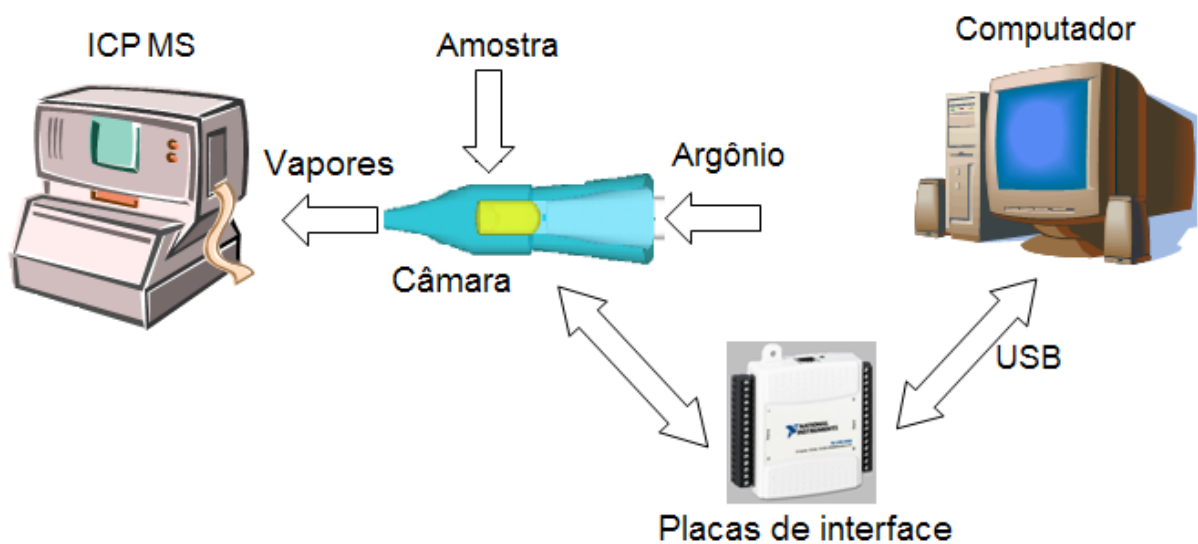


Figura 20 – Representação da implementação do sistema.

A forma como o sistema foi implementado permite que ele seja usado também em outras aplicações, além do desenvolvido neste trabalho. A parte de controle de potência pode ser usada para controlar a temperatura de outros componentes como, por exemplo, resistências elétricas, desde que não excedam o limite de corrente de 6 A do TRIAC. Da mesma forma, há a possibilidade de controle de até oito válvulas solenóides, que podem ser utilizadas para o acionamento de outros componentes de 12 Vcc, como por exemplo relés para o acionamento de cargas ainda maiores, como motores.

### 4.3 Software

O software de controle da câmara de vaporização foi desenvolvido em ambiente de programação LabVIEW<sup>®</sup> da National Instruments, para sistema operacional Microsoft Windows<sup>®</sup>. A interface gráfica de usuário foi desenvolvida a fim de tornar bastante simples a utilização do sistema. O arquivo que fica disponível para o usuário é um executável do código fonte criado, bastando um duplo clique para iniciar o programa.

O LabVIEW<sup>®</sup> é uma linguagem de programação gráfica que se originou na automação e controle de aquisição de dados. Sua representação gráfica, similar a um diagrama de blocos, foi criada para fornecer um ambiente de programação intuitivo para desenvolvedores, facilitando o gerenciamento da aquisição e tratamento de dados (Elliott *et al.*, 2007). Na Figura 21 está um trecho do código escrito, chamado diagrama de blocos do LabVIEW<sup>®</sup>.

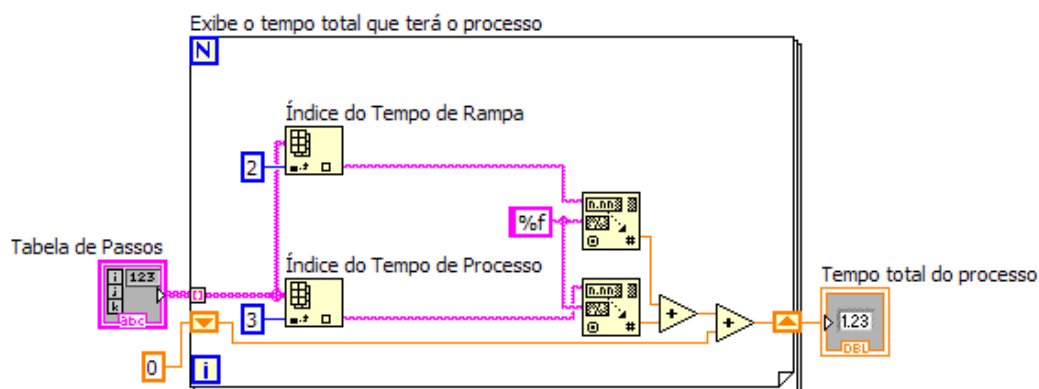


Figura 21 – Trecho do diagrama de blocos do LabVIEW<sup>®</sup>.

O programa desenvolvido recebeu o nome de Controle de Vaporização, e consiste basicamente de duas telas. A primeira tela é onde o usuário determina a forma de operação do sistema. Na Figura 22 pode ser vista uma imagem da tela inicial do programa.

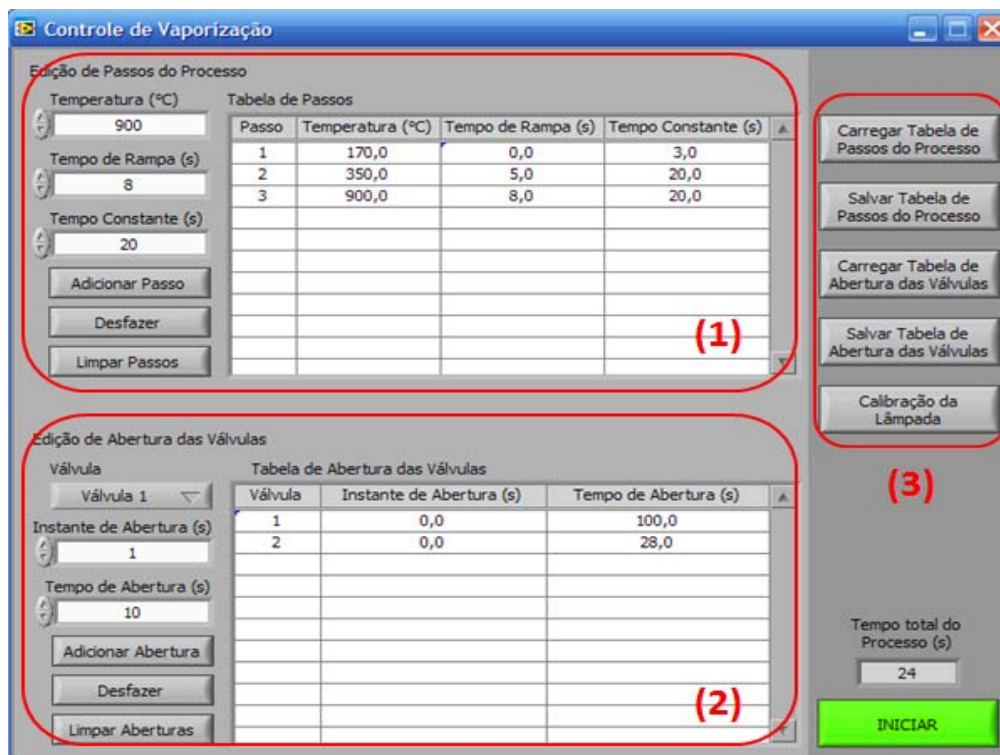


Figura 22 – Tela inicial do software de controle.

Na metade superior da tela (1) é especificado como deve ocorrer o aquecimento da câmara, em passos. Existem três campos onde o usuário deve informar os dados do ensaio. “Temperatura” é o valor, em graus Celsius, que a lâmpada deve atingir. “Tempo de rampa” é o tempo, em segundos, que deve levar para que a lâmpada vá da temperatura atual até a temperatura desejada. “Tempo constante” é o tempo, em segundos, que a lâmpada deve permanecer na temperatura desejada antes de ir para o próximo passo. A cada clique em “adicionar passo”, uma linha da tabela é preenchida, indicando o número do passo de forma sequencial e os valores que o usuário digitou.

Na metade inferior da tela (2) é determinada a forma de operação das válvulas. Primeiramente o usuário deve selecionar em um menu qual válvula será operada. Em seguida, deve informar dois valores. O “Instante de abertura” é o instante no tempo, transcorrido em segundos, desde o início da operação, em que a válvula deverá abrir. O “Tempo de abertura” é o tempo, em segundos, durante o qual a válvula deverá permanecer aberta. Para tanto, o usuário deverá saber em que instante de tempo do processo cada válvula deverá abrir ou fechar.

No lado direito da tela (3) há algumas opções de gerenciamento dos dados inseridos na tabela de passos e também da tabela das válvulas. O botão “Salvar Tabela de Passos do Processo” permite que sejam salvos em arquivo os dados digitados na tabela de passos, possibilitando assim que em outro momento seja possível utilizar os mesmos dados selecionando o botão “Carregar Tabela de Passos do Processo”. As mesmas funções estão disponíveis para a tabela de abertura das válvulas, que pode ser salva e carregada com os botões “Salvar Tabela de Abertura de Válvulas” e “Carregar Tabela de Abertura de Válvulas” respectivamente.

Na segunda tela do software, que pode ser vista na Figura 23, chamada “executando processo” há diversos campos onde é possível monitorar o sistema. Na janela processo é apresentado um gráfico de °C x tempo, mostrando as temperaturas atingidas durante os passos. Além disso, também são indicados em campos distintos o tempo decorrido e a temperatura atual do sistema. Por último, estão duas colunas representando as oito válvulas que podem ser usadas pelo sistema. Cada vez que uma válvula é acionada, seu respectivo indicador fica ligado, possibilitando que o usuário saiba quais válvulas estão ativas.

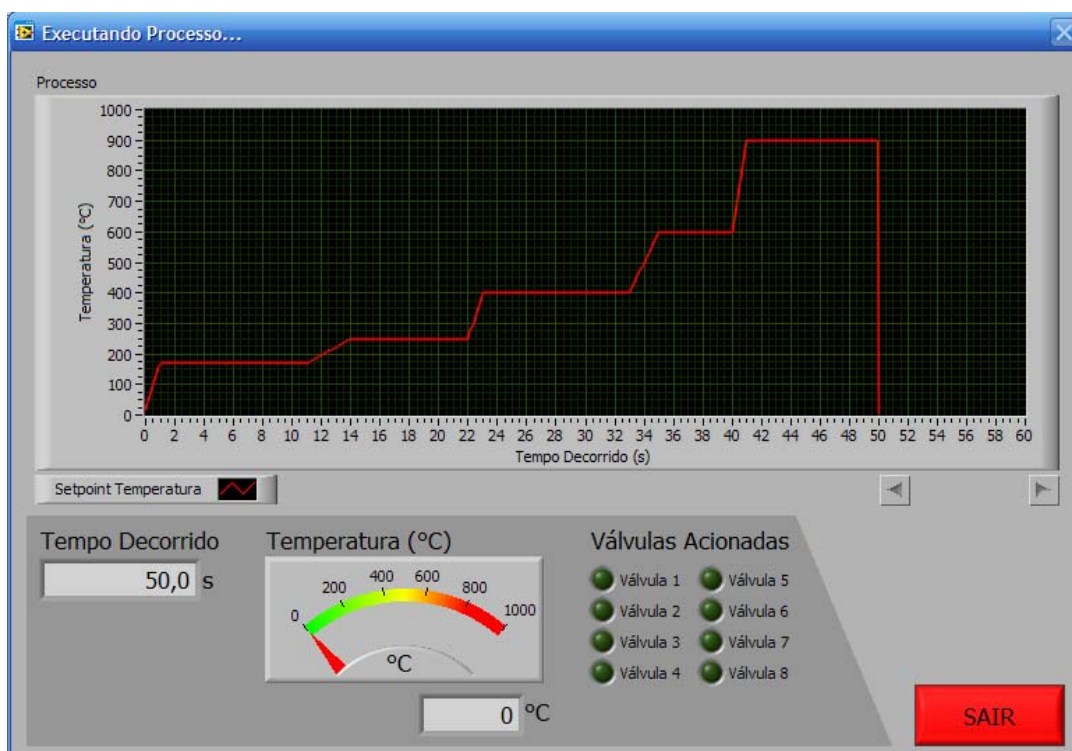


Figura 23 – Tela de acompanhamento durante execução do processo.

Ainda na primeira tela do software, ao lado direito (3) também está o botão “Calibrar Lâmpada”. Este botão chama uma caixa de diálogo que permite fazer a calibração do software para a utilização de uma lâmpada de outro tipo ou até mesmo de outros elementos, como por exemplo, uma resistência. Para tanto, o usuário deve possuir um sensor de temperatura para realizar a medição da mesma conforme for solicitado pelo software. Ao iniciar a calibração, o programa fornece 10% da potência total da lâmpada, então o usuário deve aguardar a estabilização da temperatura, digitar no software o valor obtido e selecionar o botão “Próximo”. Então o programa fornece 20% da potência da lâmpada e o usuário deve realizar o mesmo procedimento anterior de medir a temperatura e informar ao programa e assim sucessivamente até atingir 100% da potência fornecida. Ao final de dez passos, ou seja, ao atingir 100% da potência da lâmpada, o programa exibe um gráfico de temperatura em função da potência indicando os pontos digitados, conforme pode ser visto na Figura 24. Com estes dados o programa obtém a equação polinomial da curva e com isso pode determinar a potência necessária para a lâmpada, apenas com a informação da temperatura digitada pelo usuário na tabela de passos do processo.

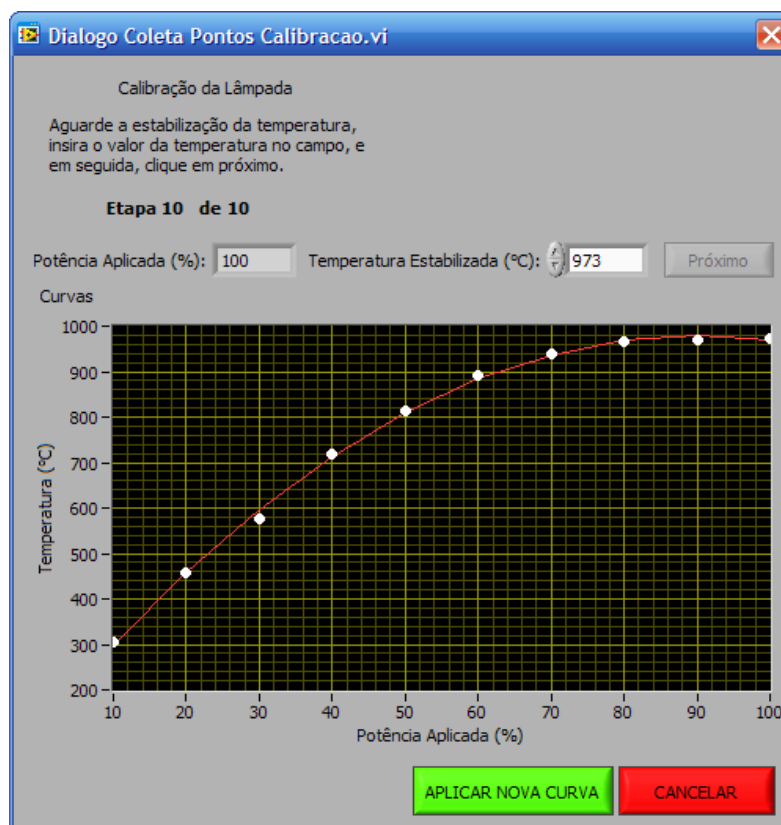


Figura 24 – Tela de calibração para o uso de diferentes cargas.

O controle do aquecimento e o controle das válvulas ocorrem de forma simultânea, mas independente, ou seja, é possível utilizar o sistema somente para o controle de temperatura ou somente para o controle das válvulas, sem ter que necessariamente combinar ambos.

Devido às características da lâmpada, não é possível controlar sua temperatura abaixo de 170 °C, pois o menor valor em tensão possível de ser fornecido já é suficiente para que a lâmpada fique incandescente.

#### **4.4 Instrumentação e amostras**

A determinação de cloro foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Para tanto, foi empregado um equipamento de ICP-MS da PerkinElmer SCIEX (ELAN DRC II, <http://www.perkinelmer.com>, EUA), equipado de tocha com tubo injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado a partir de argônio (99,998% de pureza, *White Martins*, <http://www.whitemartins.com.br>, Brasil). As condições operacionais do instrumento de ICP-MS estão apresentadas na Tabela 8. A quantificação foi baseada na integração dos sinais em área. A integração dos sinais foi feita empregando o software WinFAAS 1.0.

A amostra de coque de petróleo foi seca em estufa em temperatura entre 104 e 110 °C (por 2 h), até peso constante e, em seguida, cominuída em gral de ágata e peneirada, para a obtenção de um tamanho de partícula inferior a 103 µm. Esta amostra foi previamente analisada utilizando um método validado para a determinação de Cl (ANTES *et al.*, 2008). O material de referência certificado utilizado foi o SARM 19 (coal, SA Bureau of Standards, Pretoria, South Africa), o qual foi seco a 105 °C (por 1 h) até peso constante. O SARM 19 foi utilizado para obter a curva de calibração.

Tabela 8 - Condições operacionais do espectrômetro de ICP-MS

Parâmetros	Valor
Potência RF, W	1350
Vazão de Ar, L min <sup>-1</sup> : Principal	15
Intermediário	1,20
Nebulizador/Carregador	1,15
Cone de amostragem e “Skimmer”	Pt
Resolução, u	0,7
m/z monitorado	35
Varreduras/leitura (Sweeps/reading)	1
Leituras/replicata	2000
“Dwell time”, MS	10
Replicatas	1
Lente iônica	“Auto lens off”
Modo de medida	“Peak hopping”
Modo de operação do detector	“Dual”
Tempo morto do detector, ns	40

Fonte: Elaborado pelo autor.

A pesagem do coque para a posterior introdução no sistema de vaporização foi feita em uma microbalança M2P com resolução de 0,001 mg (Sartorius, göttinger, Alemanha). A pesagem do coque foi feita sobre uma folha de alumínio, com o auxílio de uma espátula. A amostra foi transferida para a câmara de vaporização com o auxílio de um funil de vidro, confeccionado de maneira a permitir a deposição da amostra sobre a superfície da lâmpada.



## 5 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a realização do presente trabalho. O item 5.1 trata da calibração do sistema de aquecimento. O item 5.2 apresenta os valores de tempo e temperatura utilizados no programa de aquecimento e acionamento das válvulas. O item 5.3 trata do ajuste do programa de aquecimento, onde são determinadas as temperaturas de pirólise e vaporização. No item 5.4 é feito o ajuste da vazão do gás carreador. Já o item 5.5 trata da otimização da massa de amostra utilizada em cada ensaio. Por fim, no item 5.6 é descrita a determinação de cloro em coque de petróleo.

### 5.1 Calibração do sistema de aquecimento

Devido ao ponto de deposição da amostra ser no bulbo da lâmpada, não é viável a utilização de um sensor de temperatura no mesmo ponto. De qualquer forma, o aquecimento da lâmpada ocorre a uma taxa relativamente alta, tornando o uso de um sensor de temperatura tipo termopar convencional uma forma lenta de realimentação do circuito. Portanto, para o controle do fornecimento de energia para a lâmpada foi construída a curva característica de aquecimento da lâmpada, em °C x V (graus Celsius *versus* tensão de referência).

Para calibração do sistema de vaporização utilizou-se um sensor de temperatura termopar tipo K. Fez-se então a variação do valor de referência de tensão fornecido para a placa e verificou-se a temperatura que era atingida pela lâmpada. Ao todo foram feitas 55 medições de temperatura, variando o sinal de referência de 0 Vcc até 5 Vcc em intervalos de aproximadamente 0,1 Vcc. De posse dos valores de temperatura obtidos para cada valor de tensão, utilizou-se o software Excel<sup>®</sup> (Microsoft Office, <http://office.microsoft.com>, EUA) para plotar um gráfico e estabelecer uma equação polinomial que representa o comportamento da temperatura em função da tensão da referência. A equação 2 apresenta coeficiente de determinação  $R^2 = 0,999$ . O coeficiente de determinação é uma forma de avaliar a qualidade do modelo matemático em relação a sua habilidade de estimar corretamente os valores da variável de resposta.

A partir dos resultados obtidos, observou-se que seria possível chegar a uma equação polinomial semelhante à equação 2 com a utilização de apenas 10 pontos de referência. Para tanto, foram pegos os valores obtidos com a utilização do termopar em intervalos de 0,5 Vcc. Como resultado obteve-se a equação 3, cujo coeficiente de determinação é  $R^2 = 0,998$ , ou seja, suficientemente adequada para o controle do sistema.

$$y = -42,76x^2 + 383,8x + 120,8 \quad \dots(2)$$

$$y = -42,62x^2 + 383,3x + 117,0 \quad \dots(3)$$

## 5.2 Programa de aquecimento e acionamento das válvulas

No início do programa, a lâmpada e as válvulas solenóide V1 e V2 são acionadas simultaneamente. A válvula manual VM é mantida fechada. Com isso, o argônio é conduzido até a câmara de vaporização transportando os compostos voláteis produzidos durante a etapa de pirólise para fora do sistema. Após a etapa de pirólise, a válvula V2 é fechada e a válvula VM é aberta, permitindo que os produtos voláteis gerados sejam transportados até o ICP-MS (etapa de vaporização).

O programa de acionamento das válvulas é feito de acordo com o programa de aquecimento da câmara de vaporização. O programa de aquecimento consiste de duas etapas. A temperatura da etapa inicial (pirólise) é ajustada para permitir a eliminação de compostos voláteis presentes na matriz da amostra de coque e assim minimizar possíveis interferências de transporte do analito. Também podem ocorrer interferências no instrumento de ICP-MS decorrentes do acúmulo de compostos presentes na amostra, volatilizáveis na temperatura de pirólise, sobre a interface do equipamento. Isto pode causar a perda de sensibilidade do equipamento, entre outros problemas. É importante ressaltar que a temperatura de pirólise deve ser a máxima possível sem que ocorram perdas de cloro por volatilização. Por isso, um estudo foi feito variando-se a temperatura desta etapa entre 250 e 600 °C. A temperatura de vaporização foi mantida a 950 °C. Por outro lado, a temperatura

utilizada para a vaporização deve ser a mínima necessária para que ocorra a completa volatilização do analito da matriz. Esta temperatura foi estudada entre 600 e 1000 °C, enquanto que a temperatura de pirólise foi mantida a 350 °C. O programa de aquecimento e acionamento das válvulas utilizado está descrito na Tabela 9.

Tabela 9 - Programa de tempo e temperatura de aquecimento e tempo de acionamento das válvulas.

<b><i>Programa de aquecimento</i></b>			
<b>Etapa</b>	<b>Temperatura, °C</b>	<b>Rampa, s</b>	<b>Tempo de permanência, s</b>
1	170	0	3
2 (pirólise)	250 a 600	5	20
3 (vaporização)	600 a 1000	8	20
<b><i>Programa de acionamento das válvulas</i></b>			
<b>Válvula</b>	<b>Instante de acionamento, s</b>	<b>Tempo de permanência, s</b>	
1	0	100	
2	0	28	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme pode ser observado na Tabela 9, no programa de aquecimento, o tempo de permanência na temperatura de vaporização foi fixado em 20 s. A escolha do tempo de vaporização é baseado no perfil da intensidade do sinal do cloro, onde foi possível observar que a vaporização completa ocorre em menos de 20 s.

Quanto ao programa de acionamento das válvulas, conforme está mostrado na Tabela 9, a válvula 1 fica acionada durante 100 s, que é um tempo superior ao tempo total de aquecimento, uma vez que a lâmpada permanece acionada durante 56 s. Este tempo maior foi utilizado para permitir a passagem de argônio pela câmara após o tempo de aquecimento para favorecer o resfriamento da mesma e

assim reduzir o tempo para a introdução da amostra seguinte, que geralmente deve aguardar em torno de 5 min.

### 5.3 Ajuste do programa de aquecimento

Para o estudo da temperatura de pirólise, a temperatura de vaporização foi fixada em 900 °C e as temperaturas de pirólise foram variadas entre 250 e 600 °C. Após definida a melhor temperatura de pirólise, esta temperatura foi fixada e a temperatura de vaporização foi variada entre 600 e 1000 °C. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 25. A massa de amostra de coque utilizada foi de aproximadamente de 2 mg. As barras verticais representam o desvio padrão para cinco replicatas.

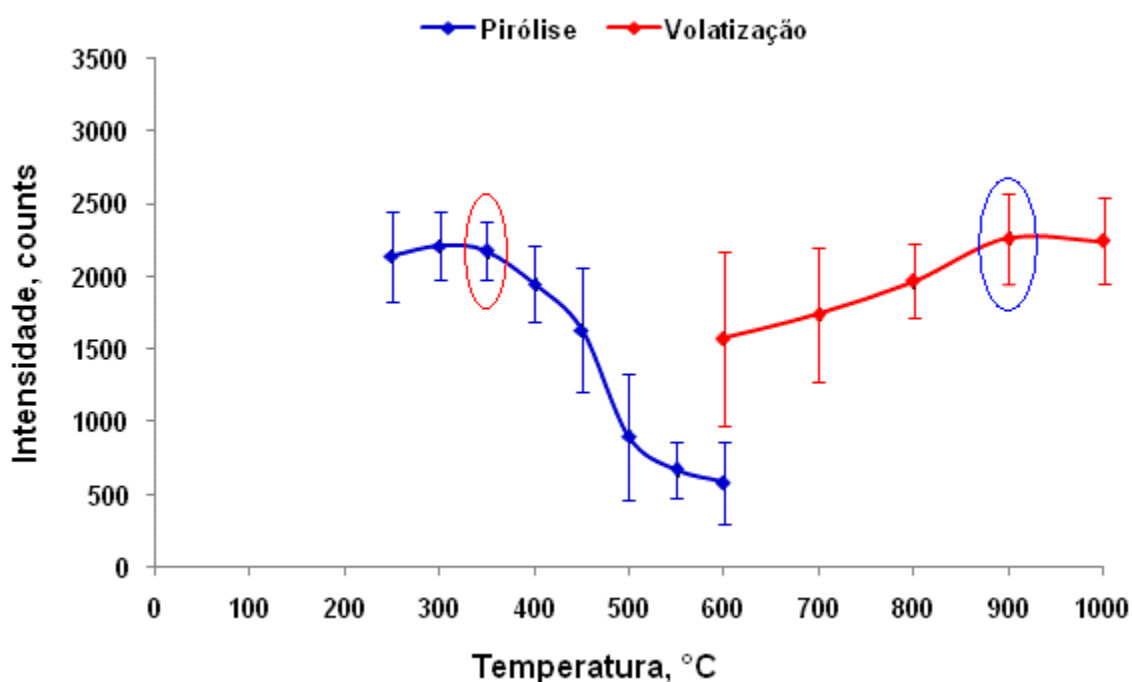


Figura 25 – Curvas de pirólise e vaporização obtidas para cloro em amostra de coque de petróleo com o sistema de vaporização acoplado ao ICP-MS.

Conforme pode ser observado na Figura 25, a partir da temperatura de pirólise de 350 °C ocorre uma significativa redução da intensidade do sinal obtido para cloro, o que indica a perda do elemento durante esta etapa. Desta forma, a temperatura de pirólise escolhida foi 350 °C. Com relação à temperatura de

vaporização, é possível observar que a máxima intensidade do sinal de cloro foi atingida na temperatura de 900 °C. Desta forma, esta temperatura foi escolhida para os estudos subsequentes.

#### 5.4 Ajuste da vazão do gás carreador

O argônio utilizado como gás de nebulização quando o ICP-MS é operado com o sistema convencional de introdução de amostras (constituído de câmara de nebulização e nebulizador) é utilizado como gás responsável pelo transporte dos produtos durante a etapa de vaporização para o plasma. Desta forma, também foi avaliado o efeito da vazão do gás carreador da amostra. Este estudo foi feito utilizando as temperaturas de pirólise e volatilização previamente estabelecidas (350 e 900 °C, respectivamente) e utilizando aproximadamente 2 mg de amostra de coque de petróleo. A vazão do gás de nebulização foi variada entre 1,00 e 1,40 L min<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 26. As barras verticais representam o desvio padrão para cinco replicatas.

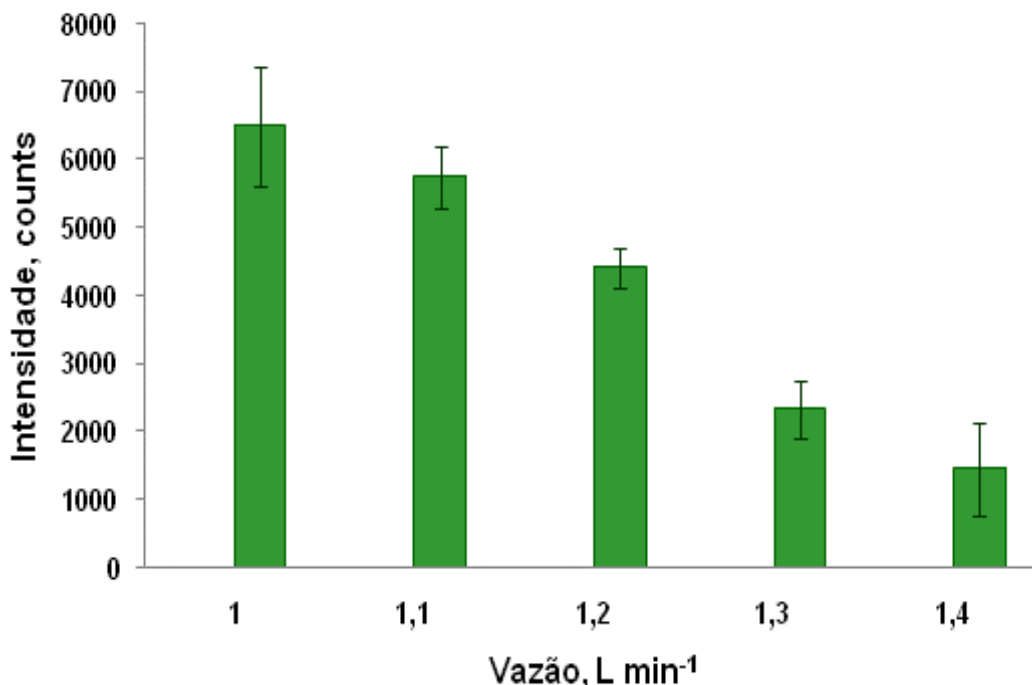


Figura 26 - Efeito da vazão do gás carreador sobre a intensidade do sinal do Cl no sistema de vaporização acoplado no ICP-MS.

Observa-se que a maior intensidade do sinal de Cl foi obtida na vazão de 1,00 L min<sup>-1</sup> e a intensidade do sinal diminuiu de acordo com o aumento da vazão. Entretanto, de acordo com o perfil do sinal do Cl obtido, é possível observar que o mesmo não retorna à linha de base no tempo de 20 s para vazões inferiores a 1,1 L min<sup>-1</sup>, conforme pode ser visualizado na Figura 27. Temperatura de pirólise e atomização de 350 e 900 °C, respectivamente, e massa de amostra de 2 mg.

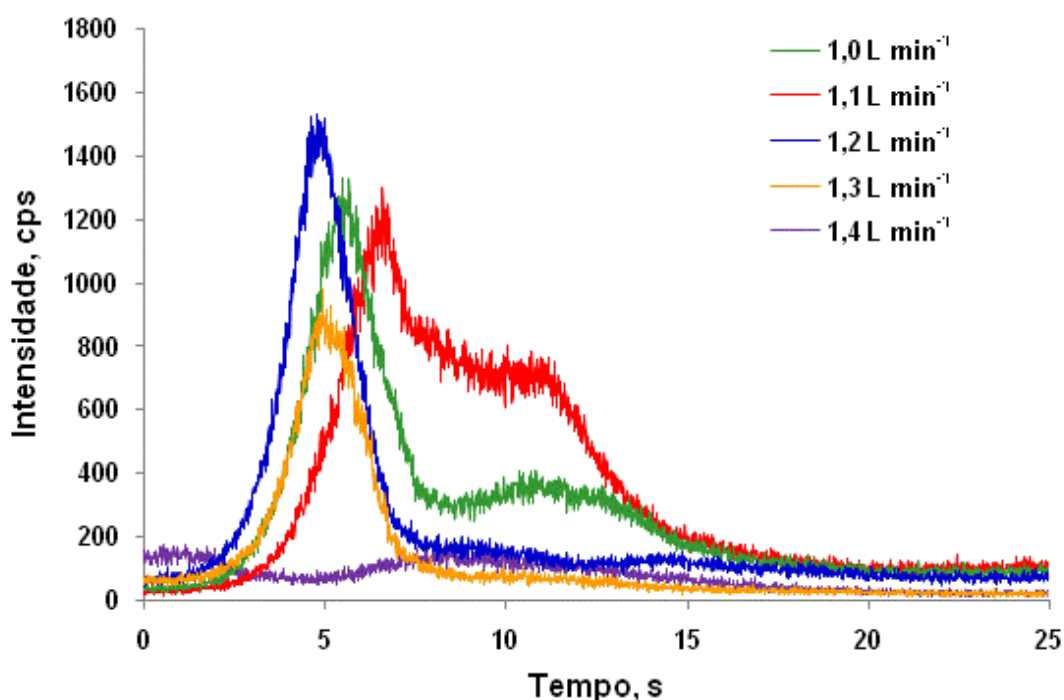


Figura 27 - Sinais obtidos para Cl em coque por ICP-MS com sistema de vaporização em diferentes vazões de gás carreador.

É possível observar que, quando a vazão do gás carreador de 1,20 L min<sup>-1</sup> foi utilizada, o perfil do sinal obtido para Cl é melhor definido e mais simétrico, bem como retorna completamente a linha de base. Um perfil semelhante pode ser observado na vazão de 1,30 L min<sup>-1</sup>, no entanto a intensidade do sinal é significativamente menor. Por outro lado, com o uso de 1,40 L min<sup>-1</sup>, a intensidade é significativamente reduzida e o sinal apresenta um perfil diferente dos obtidos nas demais vazões. Desta forma, a vazão escolhida foi de 1,20 L min<sup>-1</sup>.

## 5.5 Otimização da massa de amostra

Durante o aquecimento da câmara de vaporização, principalmente na etapa de vaporização, o ideal é que o aquecimento da amostra seja homogêneo, ou seja, que todo o material depositado sobre a lâmpada seja aquecido de maneira uniforme. Além disso, espera-se que a quantidade de amostra que é introduzida no sistema deva influenciar neste processo. Por isso, a massa de amostra utilizada em cada ciclo de aquecimento também foi estudada. Este estudo foi feito variando-se a quantidade de amostra entre aproximadamente 0,5 e 7 mg. Na Figura 28 estão demonstradas as intensidades dos sinais (em área) obtidos para cloro em função da massa de amostra utilizada. Temperatura de pirólise e atomização de 350 e 900 °C, respectivamente.

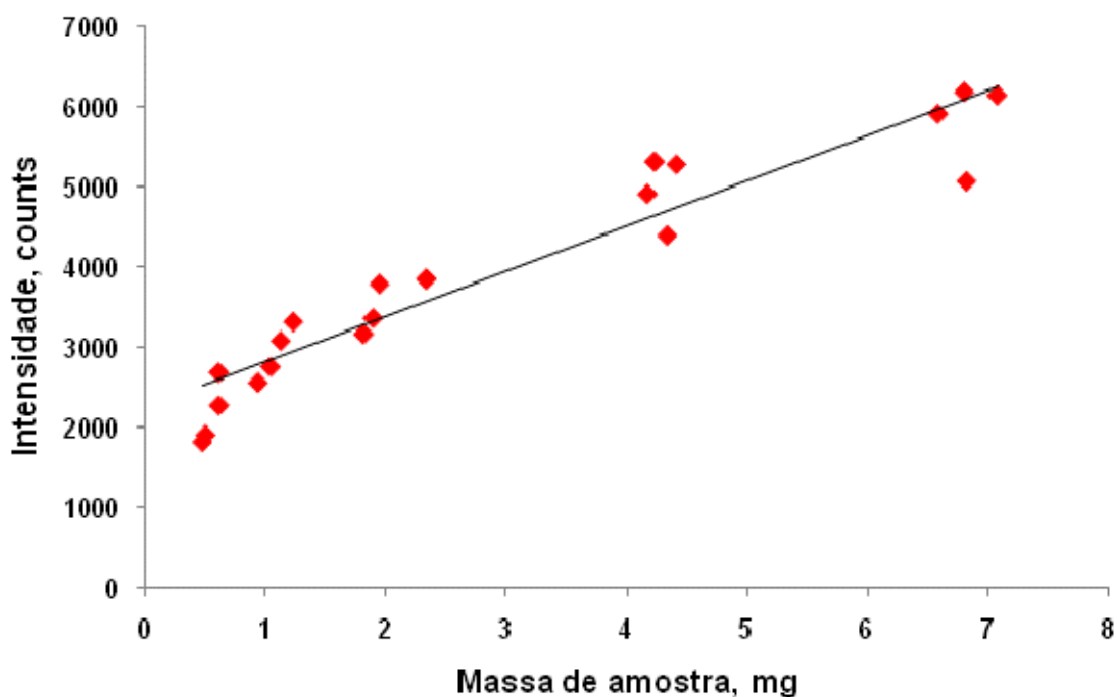


Figura 28 - Intensidade do sinal (área integrada) obtido para cloro por ICP-MS com sistema de vaporização em função da massa de amostra de coque utilizada.

Conforme pode ser observado na Figura 28, existe uma relação linear entre a massa de coque introduzida no sistema e a intensidade do sinal obtido para cloro por ICP-MS. Entretanto, é possível perceber que a partir de cerca de 7 mg de coque, há uma tendência de diminuição da intensidade do sinal. Além disso, ocorre também uma mudança no perfil do sinal analítico, principalmente alargamento do sinal, não retornando a linha de base. Por isso, a massa máxima de amostra de coque foi limitada a 5 mg.

## 5.6 Determinação de cloro em coque de petróleo

Uma das características desejáveis para um método empregando a análise direta de amostras sólidas é a possibilidade de fazer a calibração do instrumento com soluções de referência aquosas. Entretanto, no sistema empregado neste trabalho isto não foi investigado devido ao fato de que, para a introdução de solução de referência aquosa, a lâmpada deveria estar em uma temperatura próxima à temperatura ambiente. Entretanto, uma vez que nenhum sistema adicional de resfriamento foi empregado, seria necessário um tempo relativamente elevado para que esta condição fosse atingida. Por isso, optou-se em fazer a calibração utilizando um material de referência certificado de carvão, com concentração de cloro de  $32 \mu\text{g g}^{-1}$  (SARM 19, valor informado).

Inicialmente foi construída uma curva de calibração através da medição de Cl utilizando massas crescentes de SARM 19. Entretanto, foi observado um perfil diferente para o Cl da amostra de SARM 19 em relação ao observado para a amostra de coque. Esta diferença de perfil de sinal ocorre, possivelmente, devida a forma química do Cl presente na amostra de coque ser diferente daquela presente no carvão (SARM 19) ou algum efeito da matriz. Utilizando a curva de calibração obtida, a concentração de Cl calculada para o coque foi  $98,8 \pm 10,2 \mu\text{g g}^{-1}$ . Este resultado é bastante superior à concentração de Cl nesta amostra de coque, determinada por ICP-MS com nebulização convencional após decomposição por piroidrólise (ANTES *et al.*, 2008), que foi de  $25,3 \pm 2,1 \mu\text{g g}^{-1}$ .



A fim de contornar este problema, ou seja, a não concordância entre o resultado obtido para Cl por ICP-MS com sistema de vaporização, possivelmente devido às diferenças entre as amostras, foi feita a calibração com adição de analito. Para tanto, a calibração foi feita pesando-se cerca de 2 mg de coque (quantidade posteriormente normalizada) e adicionando quantidades crescentes de carvão (SARM 19). Desta forma, o efeito da matriz da amostra foi minimizado e o resultado obtido para Cl foi  $26,9 \pm 2,6 \mu\text{g g}^{-1}$ , sendo, portanto, concordante com o resultado obtido previamente pela técnica de referência (piroidrólise e ICP-MS).

O limite de detecção calculado utilizando o método proposto foi de  $3,5 \mu\text{g g}^{-1}$ . Este valor é semelhante aos limites de detecção obtidos por outras técnicas usadas para a determinação de Cl em coque petróleo, tais como a piroidrólise e a combustão iniciada por micro-ondas com posterior determinação por ICP-MS.

## 6 CONCLUSÕES

O sistema desenvolvido, apesar de ter seu foco voltado para determinação de cloro em coque de petróleo, foi concebido de forma a possibilitar sua utilização em outras situações, pois permite o acionamento de qualquer carga de natureza resistiva, desde que o limite de corrente de 6 A seja respeitado. A possibilidade de controle de até oito válvulas do tipo solenóide permite o uso do sistema em diversos casos onde a sequência de acionamentos de cargas é crítica para ser feita de forma manual.

O software desenvolvido permite uma fácil utilização do sistema, de forma até mesmo intuitiva, sem a necessidade de conhecimentos em programação para a utilização do mesmo. Além disso, permite que os dados inseridos referentes aos tempos e temperaturas sejam armazenados e carregados quando necessário

Quanto ao hardware, mesmo depois de sua utilização ao longo de todos os ensaios realizados para o presente trabalho, não apresentou nenhum tipo de problema, como a substituição de componentes danificados ou mal dimensionados. Além disso, a utilização de conectores com parafuso para a ligação das cargas à placa permite uma fácil montagem do sistema, permitindo a utilização de novos dispositivos no sistema (válvulas, lâmpadas e resistências) de forma prática, sem a necessidade de inserção de novos componentes na placa de circuito impresso.

É importante ressaltar que com o método proposto, é possível fazer a análise direta da amostra sólida, o que é uma grande vantagem em relação às outras técnicas. Com isso, é possível reduzir o tempo de análise, para aproximadamente 2 minutos por determinação, eliminando uma das etapas mais sujeitas a erro durante uma análise química, minimizando riscos de contaminação, perdas de analito e geração de resíduos.

Na Tabela 10 são apresentados alguns itens para fins de comparação entre os resultados obtidos na determinação de Cl em alguns trabalhos relacionados citados no item 3.6 e os resultados obtidos com a utilização do sistema desenvolvido no presente trabalho. São apontados os tipos de amostras analisada, elementos determinados, técnicas e formas de introdução de amostras, limites de detecção ou

quantificação e o tempo aproximado necessário para análise de cada amostra. Pode-se destacar que o limite de detecção é semelhante aos limites alcançados com outras técnicas, mas o principal destaque é o tempo necessário para análise de cada amostra, de apenas 2 min, significativamente inferior aos tempos das demais técnicas.

Tabela 10 – Principais itens dos trabalhos na literatura e do presente trabalho

<b>Autor</b>	<b>Amostras analisadas</b>	<b>Analito</b>	<b>Técnica usada</b>	<b>LD e/ou LQ</b>	<b>Tempo por medição aproximado de cada ensaio</b>
Pereira <i>et al.</i> , 2008	Coque de petróleo	Cl	Combustão iniciada por micro-ondas para IC	LQ ( $\mu\text{g}$ ): Cl = 3,8	28 min.
Pereira <i>et al.</i> , 2009	Petróleo bruto extra pesado	Cl, S	Combustão iniciada por micro-ondas para ICP-OES	LD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ): Cl = 12; S = 5 LQ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ): Cl = 39,9; S = 16,6	25 min.
Antes <i>et al.</i> , 2010	Combustíveis fósseis (carvão, petróleo e derivados)	Cl, F	Piroidrólise para ICP-OES, ICP-MS, ISE	LQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ): Cl (ICP-MS) = 6,0 Cl (ICP OES) = 48 F (ISE) = 2,0	20 min.
Presente trabalho	Coque de petróleo	Cl	Vaporização eletrotérmica para ICP-MS	LD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) = 3,5 LQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) = 11,6	2 min.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico na Figura 29 apresenta os valores de limite de quantificação de cloro e o tempo gasto para análise de uma amostra em cada técnica utilizada.

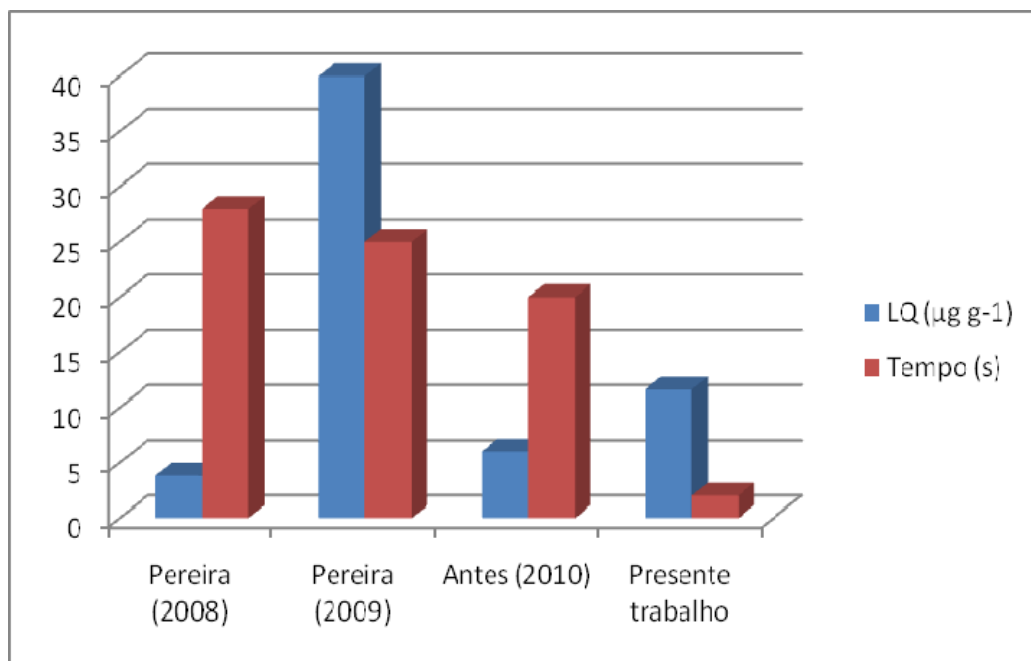


Figura 29 – LQ alcançado e tempo gasto em cada técnica.

Diante destes resultados, o sistema foi considerado adequado para as determinações propostas, porém, há alguns pontos que ainda podem ser melhorados, ampliando o nível de automação de sistema e aumentando a produtividade. O principal ponto de interesse para futuras melhorias é a substituição da válvula manual por uma válvula com acionamento elétrico, desde que essa permita a adequada passagem do vapor da amostra em seu interior. O segundo ponto de interesse é a inclusão de um sistema de resfriamento para a câmara ao final de cada ensaio, permitindo assim que os intervalos entre cada ensaio sejam reduzidos, além de aumentar a segurança para o usuário do sistema. Mudanças no formato da câmara de vaporização também poderiam ser feitas, com o propósito de diminuir a condensação dos vapores nas paredes internas da mesma.

## REFERÊNCIAS

ALIFANOV, O. M.; BUDNIK, S. A.; MIKHAYLOV, V. V.; NENAROKOMOV, A. V.; TITOV, D. M.; YUDIN, V. M. An experimental-computational system for materials thermal properties determination and its application for spacecraft structures testing. *Acta Astronautica*, n. 61, pg. 341-351, 2007.

ANTES, Fabiane G. Decomposição de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado por pirólise para determinação de cloro. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Santa Maria, RS, 2007.

ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; PANIZ, J. N. G.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; FLORES, E. M. M., DRESSLER, V. L. Chlorine determination in petroleum coke using pyrohydrolysis and DRC-ICP-MS. *Atom. Spectrosc*, n. 29, pg. 157-164, 2008.

ANTES, Fabiane G.; DUARTE, Fábio A.; FLORES, Éder L. M.; PANIZ, José Neri G.; FLORES, Érico M. M., DRESSLER, Valderi L. Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para determinação de flúor e cloro. *Quim. Nova*, Vol. 33, n. 5, pg. 1130-1134, 2010.

ASTM. American Society of Testing and Materials. ASTM D 5384-95: Standard Test Methods for Chlorine in Used Petroleum Products (Field Test Kit Method). West Conshohocken, EUA, 2001.

ASTM. American Society of Testing and Materials. ASTM D 3230-99: Standard Test Methods for Salts in crude Oil (Electrometric Method). West Conshohocken, EUA, 2004a.

ASTM. American Society of Testing and Materials. ASTM D 6470-99: Standard Test Methods for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method). West Conshohocken, EUA, 2004b.

BARRIADA, Jose L.; TRUSCOTT, Jason B.; ACHTERBERG, Eric P. Automation of a flow injection system for the determination of dissolved silver at picomolar concentrations in seawater with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*. Vol. 25, n. 4 , pg. 93-100, 2003.

BENN, Neil; TURLAIS, Fabrice; CLARK, Victoria; JONES, Mike; CLULOW, Stephen. An Automated Metrics System to Measure and Improve the Success of Laboratory Automation Implementation. *Clinics in Laboratory Medicine*. n. 27, pg. 29-39, 2007.

BHATIA, S.; SHARMA, D. K. Emerging Role of Biorefining of Heavier Crude Oils and Integration of Biorefining with Petroleum Refineries in the Future. *Petroleum Science and Technology*. n. 24, pg. 1125-1159, 2006.

BRANDÃO, Geisamanda P.; CAMPOS, Reinaldo C. de; CASTRO, Eustáquio V. R de; JESUS, Honório C. de. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*. n. 62, pg. 962-969, 2007.

BUENO, Aeronon F. Caracterização de petróleo por espectroscopia no infravermelho próximo. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química. Campinas, SP, 2004.

CAPRI NETO, Angelo. Mecanização e automação de metodologias de análise química. Instrumentação para destilação seguida de detecção por (ICP OES) e para extração líquido-sólido e detecção por espectrometria no visível. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química. Campinas, SP, 2002.

CEPA – Centro de Ensino e Ciência Aplicada. Origem do petróleo. Disponível em: <<http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/origem.html>> Acesso em 16 ago 2009.

CONVER, Timothy Shawn; YANG, Jinfu; KOROPCHAK. New developments in thermospray sample introduction for atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 52, pg. 1087-1104, 1997.

CORK, David G.; SUGAWARA, Tohru. *Laboratory Automation in the Chemical Industries*. 1. ed. New York, USA. Marcel Dekker Inc., 2002.

COSTA, Adilson B. Procedimento para a determinação de cádmio para análise de amostras sólidas por espectroscopia de absorção atômica com chama (SSA-FAAS). Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Santa Maria, RS, 2004.

EIA – U. S. Energy Information Administration – Country Energy Profiles. Disponível em: <<http://tonto.eia.doe.gov/country/index.cfm>>. Acesso em 15 out 2010. (a).

EIA – U. S. Energy Information Administration – Brazil Energy Profile. Disponível em: <[http://tonto.eia.doe.gov/country/country\\_energy\\_data.cfm?fips=BR](http://tonto.eia.doe.gov/country/country_energy_data.cfm?fips=BR)>. Acesso em 15 out 2010. (b).

ELLIOTT, Chance; VIJAYAKUMAR, Vipin; ZINK, Wesley; HANZEN, Richard. *National Instruments LabVIEW: A Programming Environment for Laboratory Automation and Measurement*. n. 12, pg. 17-24, 2007.

FARIAS, Robson F. de. *Introdução à Química do Petróleo*. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ. Editora Ciência Moderna, 2008.

FERROUILLAT, S.; TOCHON, P.; DELLA VALLE, D.; PEERHOSSAINI, H. Open loop thermal control of exothermal chemical reactions in multifunctional heat exchangers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. n. 49, pg. 2479-2490, 2006.

FRONAPE – Frota Nacional de Petroleiros. *Plano de emergência para derrames de hidrocarbonetos*. Petrobras, Inspetoria Geral. Rio de Janeiro, RJ, 2002.

GARY, James H.; HANDWERK, Glenn E. Petroleum Refining – Technology and Economics. 4. ed. New York, USA. Marcel Dekker Inc., 2001.

GLASBY, Geoffrey P. Abiogenic Origin of Hydrocarbons: An Historical Overview. Resource Geology. Vol. 56, n. 1, pg. 85-98, 2006.

GOLTZ, Douglas M.; SKINNER, Cameron D.; SALIN, Eric D. Sample introduction for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an inductively heated vaporizer. Spectrochimica Acta Part B, vol. 53, pg. 1139-1147, 1998.

HILL, Steve J. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. 2. ed. Oxford, UK. Blackwell Publishing Ltd., 2007.

HÖÖK, Mikael; BARDI, Ugo; FENG, Lianyong; PANG, Xiongqi. Development of oil formation theories and their importance for peak oil. Marine and Petroleum Geology. Vol. 27, n. 9, pg. 1995-2004, 2010.

KAHEN, Kaveh; STRUBINGER, Adelitza; CHIRINOS, José R.; MONTASER, Akbar. Direct injection high efficiency nebulizer-inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of petroleum samples. Spectrochimica Acta Part B. n. 58, pg. 397-413, 2003.

KHAMEHCHIYAN, Mashalah; CHARKHABI, Amir Hossein; TAJIK, Majid. Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils. Engineering Geology, n. 89, pg. 220-229, 2007.

KÖCHE, José Carlos. Fundamentos de Metodologia Científica: Teoria da ciência e iniciação à pesquisa. 22. ed. Petrópolis, RJ. 179 pg. Editora Vozes, 2004.

KOLESNIKOVAS, Celso. Avaliação de risco toxicológico para hidrocarbonetos totais de petróleo em forma fracionada aplicada à gestão e monitoramento de água subterrânea em um complexo industrial. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo – USP, Instituto de Geociências. São Paulo, SP, 2006.



LAM, Choong Weng; JACOB, Edward. Implementing Laboratory Automation System - Experience of a Large Clinical Laboratory. Journal of the Society for Laboratory Automation and Screening. Article in Press, pg. 1-7, 2010.

MANNINEN, Pentti K. G. Determination of Extractable Organic Chlorine by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. Vol. 9, pg. 209-211, 1994.

MARIANO, Jacqueline B. Impactos ambientais do refino de petróleo. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 2001.

MARKIN, Rodney S.; WHALAN, Scott A. Laboratory Automation: Trajectory, Technology, and Tactics. Clinical Chemistry Forum. vol. 46, n. 5, pg. 764-771, 2000.

MESKO, Márcia F. Determinação de halogênios em carvão, coque petroquímico e alimentos após combustão iniciada por microondas. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Santa Maria, RS, 2008.

MOTHÉ, Cheila. G.; JUNIOR, Clenilson S. S. Petróleo pesado e ultrapesado: Reservas e produção mundial. TN Petróleo, nº57, pg. 76. Rio de Janeiro, RJ, 2008.

NAGY, Zoltan K.; BRAATZ, Richard D. Opne-loop and closed-loop robust optimal control of batch processes using distributional and worst-case analysis. Journal of Process Control. n. 14, pg. 411-422, 2004.

NELMS, Simon M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. 1. ed. Oxford, UK. Blackwell Publishing Ltd., 2005.

OGATA, Katsuhiko. Engenharia de Controle Moderno. 4. ed. São Paulo, SP. Prentice Hall, 2003.

OKAMOTO, Yasuaki. Determination of fluorine in aqueous samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS). *J. Anal. At. Spectrom.*, n. 16, pg. 539-541, 2001.

OPEC – Organization of the Petroleum Exporting Countries. *World Oil Outlook 2009*. Viena, Áustria. 2009.

OSRAM GmbH, Bulb pinch technology. Disponível em: [http://www.osram.com/osram\\_com/Professionals/General\\_Lighting/Halogen\\_lamps/Technologies/Bulb\\_pinch\\_technology/index.html](http://www.osram.com/osram_com/Professionals/General_Lighting/Halogen_lamps/Technologies/Bulb_pinch_technology/index.html)>. Acesso em 21 set 2010.

PAK, Afshin; MOHAMMADI, Toraj. Wastewater treatment of desalting units. *Desalination*, n. 122, pg. 249-254, 2008.

PAZOS, Fernando. *Automação de Sistemas e Robótica*. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ. Axcel Books do Brasil, 2002.

PEREIRA, Juliana S.F.; DIEHL, Liange O.; DUARTE, Fábio A.; SANTOS, Maria F. P.; GUIMARÃES, Regina C. L.; DRESSLER, Valderi L.; FLORES, Érico M. M. Chlorine determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. *Journal of Chromatography A*, n. 1213, pg. 249-252, 2008.

PEREIRA, Juliana S.F.; MELLO, Paola A.; MORAES, Diogo P.; DUARTE, Fábio A.; DRESSLER, Valderi L.; KNAPP, Guenter; FLORES, Érico M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. *Spectrochimica Acta Part B*, n. 64, pg. 554-558, 2009.

PERKINELMER Instruments. *The 30-Minute Guide to ICP-MS*. Shelton, Disponível em: <[http://las.perkinelmer.com/Content/TechnicalInfo/TCH\\_ICPMS\\_ThirtyMinuteGuide.pdf](http://las.perkinelmer.com/Content/TechnicalInfo/TCH_ICPMS_ThirtyMinuteGuide.pdf)> Connecticut, USA, 2001. Acesso em 12 ago 2009.

PETROBRASa. Sobre o petróleo: Composição química. Disponível em: <[http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/sobrepetroleo/Origemperspectivas\\_Composicao.asp](http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/sobrepetroleo/Origemperspectivas_Composicao.asp)>. Acesso em 15 ago 2009.

PETROBRASb. O perfil do petróleo. Disponível em: <[http://wwwterra.com.br/istoe/especiais/petrobras6/perfil\\_do\\_petroleo.htm](http://wwwterra.com.br/istoe/especiais/petrobras6/perfil_do_petroleo.htm)> Acesso em 15 ago 2009.

PETROBRAS. Bacia de Campos – A maior reserva de petróleo do Brasil. Disponível em: <[http://www2.petrobras.com.br/Petrobras/portugues/plataforma/pla\\_bacia\\_campos.htm](http://www2.petrobras.com.br/Petrobras/portugues/plataforma/pla_bacia_campos.htm)>. Acesso em 05 out 2010.

RANA, Mohan S.; SÁMANO, Vicente; ANCHEYTA, Jorge; DIAZ, J.A.I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. Science Direct – Fuel, n. 86, pg. 1216-1231, 2007.

RICHAUD, R.; LACHAS, H.; LAZARO, M.-J.; CLARKE, L. J.; JARVIS, K. E.; HEROD, A. A.; GIBB, T.C; KANDIYOTI, R. Trace elements in coal derived liquids: analysis by ICP-MS and Mössbauer spectroscopy. Fuel, n. 79, pg. 57-67, 2000.

ROSÁRIO, João M. Princípios de Mecatrônica. 1. ed. São Paulo, SP. Prentice Hall, 2005.

SANTOS, Antonio Raimundo dos. Metodologia Científica: A construção do conhecimento. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ, 144 pg. DP&A Editora, 2000.

SCAFI, Sérgio H. F. Sistema de monitoramento em tempo real de destilações de petróleo e derivados empregando a espectroscopia no infravermelho próximo. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química. Campinas, SP, 2005.

SCHÄFER, Reinhold. Concepts for Dynamic Scheduling in the Laboratory. Journal of the Society for Laboratory Automation and Screening. n. 9, pg. 382-397, 2004.

SEABERG, Richard S.; STALLONE, Robert O.; STATLAND, Bernard E. The Role of Total Laboratory Automation in a Consolidated Laboratory Network. Clinical Chemistry Forum. vol. 46, n. 5, pg. 751-756, 2006.

SILVA, Priscila R. Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: Estrutura e implicação ambientais. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 2004.

SIRCAR, Anirbid. Hydrocarbon production from fractured basement formations. Current Science. Vol. 87, n. 2, pg. 147-151, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. 5. ed. Porto Alegre, RS. Editora Bookman, 2002.

SPEIGHT, James G. Handbook of Petroleum Product Analysis. 1. ed. New Jersey, USA. John Wiley and Sons, Inc., 2002.

TATSUMI, Noriyuki; OKUDA, Kiyoshi; TSUDA, Izumi. A new direction in automated laboratory testing in Japan: five years of experience with total laboratory automation system management. Clinica Chimica Acta. n.290, pg. 93-108, 1999.

TAYLOR, Howard E. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry – Practices and Techniques. 1. ed. San Diego, California, USA. Academic Press, 2001.

VALCÁRCEL, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry - Automatic Methods of Analysis. Volume 9. 1. ed. New York, USA. Elsevier Science Publishing Company, 1988.

XU, X.; YANG, J.; JIANG, Y.; GAO, J. Effects of Process Conditions on Desalting and Demetalization of Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*. n. 24, pg. 1307-1321, 2006.

ZANOZINA, I. I.; BABINTSEVA, V.M.; POLISHCHUK, N. V.; ZANOZIN, I. Y.; CHERENTAEVA, V. V.; DISKINA, D. E. Determination of Chlorine in Crude Oils and Light Cuts. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. Vol. 39, n. 3, pg. 95-97, 2003.

ZELENOVSKY, Ricardo; MENDOÇA, Alexandre. *PC: um Guia Prático de Hardware e Interfaceamento*. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ. MZ Editora Ltda., 2002.

ZHANG, Jing-lian. Debate over the origin of petroleum: A reply to WAN Lan-sheng's paper. *Petroleum Exploration and Development*. Vol. 35, n. 1, pg. 124-128, 2008.