

WELBERT EZEQUIEL DE OLIVEIRA

**Curso de Pós-Graduação Lato Sensu – Especialização em
SISTEMAS ELETROELETRÔNICOS E AUTOMAÇÃO INDUSTRIAL**

**CONSTRUÇÃO DE UM DETECTOR DE
CONDUTIVIDADE TÉRMICA (TCD) PARA
CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS GASOSAS.**

Belo Horizonte

2018

WELBERT EZEQUIEL DE OLIVEIRA

CONSTRUÇÃO DE UM DETECTOR DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA (TCD) PARA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS GASOSAS.

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Sistemas Eletroeletrônicos e Automação Industrial do Programa de Pós-Graduação Lato Sensu - CEFET-MG, como requisito parcial à obtenção do título de Especialista.

Área de Concentração: Automação / Eletrônica de Processos Elétricos e Industriais.

Orientador: Dr. João Paulo de Souza Machado.

WELBERT EZEQUIEL DE OLIVEIRA

CONSTRUÇÃO DE UM DETECTOR DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA (TCD) PARA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS GASOSAS.

A Safira e Belinha.

A Brisa, Luna, Mel e Duquesa.

Ao Bethooven e ao Pitoco.

Um país se faz com homens e livros.
(Monteiro Lobato)

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Fátima e Esmeraldo, maiores exemplos de determinação, resiliência e dedicação, sem os quais não teria empreitado nem mesmo nos primeiros estudos. Meu porto seguro e minha bússola nesta vida.

Aos meus irmãos, Bruna e Helton, companheiros na minha jornada nesta terra, pelo afeto, incentivo e palavras de motivação desde os primeiros tempos em bancos de escola.

A amada Larissa, “que era a princesa que eu fiz coroar, que era tão linda de se admirar”, minha companheira até o fim dos nossos dias, pela paciência e compreensão dos momentos de ausência e pelos esclarecimentos analíticos.

Ao amigo Leonardo Siqueira, pelo tempo dedicado à compreensão das técnicas analíticas, pela disposição em ajudar a construção das colunas e pelo suporte oferecido por seu laboratório.

Ao CEFET, escola que me recebeu duas décadas atrás, e onde conheci o amor ao estudo, à ciência e a tecnologia.

Ao professor João Paulo, pela orientação acadêmica.

Resumo

Separar, identificar e quantificar substâncias e materiais são etapas imprescindíveis dentro dos processos industriais. Estas ações ainda são essenciais no controle de emissão de poluentes, no tratamento de água e esgoto, e na indústria alimentícia. Este trabalho propõe a construção de um dispositivo capaz de separar os componentes de amostras de substâncias variadas, através da técnica de cromatografia a gás (GC), e compará-las com amostras de referência, a fim de determinar sua composição e concentração. Foi desenvolvido um detector de condutividade térmica (TCD) que, conectado a uma coluna cromatográfica do tipo peneira molecular, que realiza a separação das substâncias nela inseridas mediante o fluxo constante de um gás inerte. Este detector é alimentado com uma fonte de corrente constante e ajustável, que determina sua sensibilidade. Ainda, para controlar a temperatura da coluna cromatográfica, foi desenvolvido um forno, cuja temperatura é controlada por um controlador PID analógico, baseado em amplificadores operacionais. Neste sistema, foram realizadas injeções de amostras de referência e de análise, de onde se analisou a dinâmica de combustão do motor de um automóvel.

Palavras chave: Detector de condutividade térmica (TCD). NTC. Controlador PID analógico.

Abstract

Separate, identify and quantify substances and materials are indispensable steps of industrial processes. These actions are essential for the pollutant's emissions control, in the fresh water and sewer treatment, and in the food industry. This mography propose to build a device able to separate the components in assorted samples, using the gas chromatography technique (GC), and compare them with reference samples, to determine their composition and concentration. It was buil a thermal conductivity detector (TCD), connected to a chromatographic column – molecular sieve type – that separates the substances injected into it upon a inert constant gas flow. This detector is powered by a constant adjustable current source, that determines its sensitivity. To control the chromatographic column temperature, it was built an oven, and its temperature is controlled by a analog PID controller, based on operational amplifiers. It was made injections of reference and target samples, where it was observed the combustion dynamics of an automobile motor.

Key-words: Thermal Conductivity Detector (TCD). NTC. Analog PID Controller.

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Gráficos

Lista de Abreviações e Siglas

TCD	<i>Thermal conductivity detector</i> (Detector de condutividade térmica)
V	Volt
A	Ampère
I	Corrente
P	Potência
R	Resistência
Ω	Ohm
PID	Proporcional, integral e derivativo
NTC	<i>Negative temperature coefficient</i> (Coeficiente negativo de temperatura)
PTC	<i>Positive temperature coefficient</i> (Coeficiente positivo de temperatura)
GC	<i>Gas chromatograph</i> (Cromatógrafo a gás)
Kp	Ganho proporcional
Kd	Ganho derivativo
Ki	Ganho integral
V_{gs}	<i>Gate-Source voltage</i> (Tensão porta-fonte)
V_{ds}	<i>Drain-Source voltage</i> (Tensão dreno-fonte)
I_d	<i>Drain current</i> (Corrente de dreno)
CHR	Chien, Hrone e Reswick
T	Tempo
t	Temperatura
μL	Microlitro
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i> (Comissão Eletrotécnica Internacional)

Sumário

Capítulo	1
Introdução.....	15
Capítulo	2
Relevância.....	18
Capítulo	3
Objetivos.....	20
Capítulo	4
Revisão bibliográfica.....	21
4.1 Química Analítica.....	21
4.1.1 Histórico.....	22
4.1.2 Aplicações.....	23
4.2 Cromatografia.....	24
4.2.1 Cromatografia a gás.....	26
4.2.1.1 Instrumentação.....	28
4.2.1.2 Gases.....	28
4.2.1.3 Injetor.....	29
4.2.1.4 Coluna.....	30
4.2.1.5 Controle de temperatura.....	32
4.2.1.6 Detector.....	33
4.3 Detector de condutividade térmica (TCD).....	35
4.3.1 Caracterização.....	35
4.4 Ponte de Wheatstone.....	37
4.5 Elementos sensores.....	38
4.6 Controlador proporcional, integral e derivativo.....	40
Capítulo	5
Metodologia experimental.....	42
5.1 Descrição do protótipo.....	42
5.2 Excitação dos elementos sensores.....	50
5.3 Controlador de temperatura do forno de colunas.....	51

5.4 Amplificador de sinal.....	54
Capítulo	6
Análise de resultados.....	55
6.1 NTC.....	55
6.2 Fonte de corrente.....	56
6.3 Controlador PID.....	59
6.4 Cromatogramas.....	62
Capítulo	7
Conclusão.....	67
Referências.....	68
Apêndice	A
Diagrama da fonte de corrente e circuito amplificador.....	71
Apêndice	B
Diagrama do controlador PID.....	72

Capítulo 1

Introdução

Substâncias gasosas, caracterizadas pelo seu elevado estado de agitação molecular, são parte constituinte, e imprescindível, de todos os processos químicos, físicos, biológicos e bioquímicos do cotidiano. Tanto em simples fenômenos rotineiros como evaporação, respiração e fotossíntese até complexos procedimentos industriais, os gases são, ou o principal produto gerado, essencial reagente, perigosos resíduos ou, em alguns casos, fonte de energia reaproveitável.

Segundo Usberco e Salvador (2000), um gás tem suas moléculas constituintes distantes umas das outras, em comparação com substâncias que naturalmente se apresentam na forma sólida ou líquida. Esta característica lhe confere algumas propriedades peculiares, como: i) forma variável, sendo determinado pelo meio que o contém, tendo em vista que suas moléculas encontram-se espaçadas umas das outras; ii) elevadíssima compressibilidade, também pelo motivo do espaçamento molecular; iii) grande capacidade de expansão; iv) suas características são altamente dependentes da temperatura do meio que preenche; v) baixa densidade; vi) e miscibilidade com qualquer outro gás, em qualquer quantidade. Tais características conferem aos gases, além dos processos naturais nos quais estão envolvidos, aplicabilidade em inúmeros processos acadêmicos e industriais.

A atmosfera terrestre é totalmente preenchida por misturas gasosas que, naturalmente, variam em função da localidade – devido ao microclima ou micro ecossistema local, a altitude e, mais fortemente nos últimos séculos, devido a presença humana. A atividade industrial tem alterado consideravelmente a constituição gasosa da atmosfera (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2018), além dos já conhecidos efeitos à camada protetora do globo, formada por ozônio. De maneira geral, o ar atmosférico contém 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio, sendo o complemento composto de demais gases e vapor d'água (Feltre, 2004). Apesar de comporem uma pequena parcela do ar atmosférico, esse 1% contém gases que, quando em desequilíbrio com o meio,

podem trazer problemas severos. Os gases clorofluorcarbonetos, também conhecidos como CFC, mesmo em pequena quantidade na composição da atmosfera, atacam diretamente a camada protetora do globo terrestre contra a radiação danosa proveniente da atividade solar. De acordo com a Agência Espacial Norte-americana (NASA. Ozone Hole 2016, and a Historic Climate Agreement, 2018), em 2018 o conhecido “buraco na camada de ozônio”, concentrado no polo sul do planeta, teria uma área de aproximadamente 23 milhões de quilômetros quadrados. Com o aumento da severidade das leis ambientais nas últimas 2 décadas, a emissão dos CFC foram extremamente reduzidas e, acredita-se que por volta do ano 2070 o buraco tenha sido reduzido as mesmas dimensões que tinha em 1988 (NASA. Ozone Hole 2016, and a Historic Climate Agreement, 2018).

O estilo de vida adquirido pela sociedade no último século, baseado num padrão de consumo insustentável, levou também à popularização dos automóveis. Tanto pela praticidade que trás para a rotina, quanto pela queda sistemática do custo de produção, o automóvel se tornou não somente um objeto de desejo de toda sociedade, mas também um dos maiores emissores de gases oriundos da queima de combustíveis fósseis, conhecidos como gases de efeito estufa. Estes gases, além de contribuir para a queda da qualidade do ar respirável, têm influenciado na elevação da temperatura média mundial e causando alterações climáticas. Apesar de a qualidade dos motores a combustão ter evoluído exponencialmente nas últimas décadas, a emissão dos gases de efeito estufa ainda é um fato preocupante, principalmente em função do aumento, também exponencial, da frota de veículos. De acordo com o Ministério do Meio Ambiente do Brasil (Ministério do Meio Ambiente do Brasil, Emissões veiculares, 2019), entre 1992 e 2012, houve um incremento de 257% na frota de carros circulando pelas ruas e estradas brasileiras. Seguindo a mesma tendência o crescimento da quantidade de automóveis, segundo pesquisa elaborada pelo Instituto de Energia e meio Ambiente (IEMA, 2016), entre 1994 e 2014 a emissão dos gases de efeito estufa cresceu 192%. De acordo com o estudo, as emissões cresceram 5,6% ao ano, atingindo a marca de 220,5 milhões de toneladas de dióxido de carbono, somente dos veículos automotores, em 2014. O governo brasileiro se comprometeu, quando assinou o Acordo de Paris, em reduzir em 43% as emissões dos gases provocadores do efeito estufa até o ano de 2030.

A revolução industrial trouxe uma nova abordagem às técnicas de produção, ao trabalho (e à forma como ele é desempenhado), aos padrões de consumo e,

naturalmente, ao tipo e quantidade de resíduos gerados. Enquanto, anteriormente a este período, a produção de bens e produtos de consumo era guiada pela demanda, com a mecanização e automatização do processo industrial, a capacidade produtiva das indústrias alcança patamares elevados, despejando no mercado de consumo uma quantidade quase incomensurável de todo tipo de bens de consumo. Além de todos os impactos gerados no meio ambiente em função do extrativismo da matéria prima e do despejo de resíduos produtivos – líquidos e sólidos – tóxicos, o atual modelo de produção industrial também proporciona uma elevadíssima emissão de gases na atmosfera. Alguns processos produtivos emitem gases que são automaticamente reaproveitados, para retroalimentação em incineradores, aquecimentos de caldeiras ou até mesmo em sistemas de arrefecimento. Entretanto, ainda nos dias atuais, muito do resíduo gasoso produzido é simplesmente emitido na atmosfera. Muito embora, nas últimas décadas, a legislação tem se tornando extremamente rígida, boa parte do resíduo gasoso produzido pela indústria é despejada no ambiente. Gases como monóxido e dióxido de carbono, dióxido de enxofre, clorofluorcarbonetos entre outros, além de agredirem, globalmente, a camada de ozônio, alteram o clima regional e contribuem para a elevação da temperatura média global (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2018). De acordo com estudo realizado pela Organização Meteorológica Mundial (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2018), em 2013, a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera alcançou níveis nunca antes percebidos: em comparação com o ano de 1750 – considerado como o início da revolução industrial – a concentração de dióxido de carbono foi 142% maior; o nível de metano foi 253% maior. De acordo com o estudo, em 2013, a concentração absoluta de dióxido de carbono na atmosfera era de 393 ppm (partes por milhão), maior em 3 ppm que o ano anterior. O estudo da organização compilou dados de 1990 até 2013.

Capítulo 2

Relevância

A preocupação com o meio ambiente e as mudanças climáticas têm se tornando assuntos muito importantes para governos, grandes e pequenas empresas e a sociedade civil, principalmente nas últimas duas décadas. Tratados internacionais, legislações nacionais, programas educacionais governamentais e ações privadas tentam, não só endurecer as penalizações contra emissores de poluentes, mas também conscientizar o cidadão sobre a necessidade de consumo consciente e utilização adequada dos recursos do planeta. Tendo em vista os resíduos liberados no meio ambiente na forma gasosa, caracterizar e medir a quantidade desses poluentes emitidos pode se constituir numa valiosa ferramenta para gestão desta emissão e, por consequência, sua redução.

Além do aspecto ambiental, vários processos industriais têm como resíduo substâncias gasosas. Tanto na forma de misturas gasosas, como em gases isolados, essas substâncias, desde que caracterizadas e quantificadas, podem representar fonte energética com elevado rendimento, podendo ser reutilizada na alimentação do próprio processo como na geração de energia para outras plantas. Processos industriais como a indústria alcooleira, petroquímica, de alimentos – rurais ou industrializados – ou mesmo de reciclagem, podem se aproveitar dos seus resíduos gasosos para geração de energia. Por outra ótica, ainda industrial, determinados processos demandam acompanhamento da quantidade e dos tipos de gases emitidos, como forma de controle produtivo e de qualidade do parque industrial como um todo. Assim, determinar quanto e quais os gases se originam do processo se torna essencial para a execução da atividade fim. Ou, em última instância, o monitoramento e controle dos gases emitidos, por ser exigência de adequação a legislação ambiental, torna-se essencial para a obtenção e manutenção de licenças ambientais.

A atividade acadêmica no Brasil sempre sofreu com a escassez de recursos financeiros, processos licitatórios complicados e demorados, além de ambiente político sempre instável, dificultando sobremaneira o planejamento para aquisição de equipamentos tecnológicos e científicos. E, quando da possibilidade da aquisição, tais

problemas dificultam a manutenção, atualização ou substituição dos mesmos.

Desenvolver tecnologia nacional voltada para a atividade acadêmica pode, além de trazer soluções direcionadas para a demanda local, reduzir custos de investimento dos governos, fomentar pesquisadores e alunos e, em determinadas situações, gerar emprego e renda. Além de trazer para território nacional tecnologias desenvolvidas quase que unicamente no exterior.

A implementação na indústria local de tecnologia desenvolvida nacionalmente pode representar ganho para vários setores da sociedade. A indústria pode reduzir custos de aquisição e manutenção destes equipamentos, tendo em vista que todo o conhecimento, equipamento, peças, partes e pessoal qualificado se encontram nas redondezas. Além da agilidade de suporte numa eventual parada. A academia pode realizar projetos que realmente têm aplicação direta no mercado, dando aos alunos oportunidade de consolidar seu conhecimento teórico com experiência de campo. Além de eventuais contratos, convênios e parcerias que podem ser realizados entre as instituições de ensino e as empresas. A comunidade envolvida pode se beneficiar através de oportunidades de trabalho que naturalmente surgem em novos projetos desenvolvidos.

Capítulo 3

Objetivos

A caracterização das substâncias gasosas pode ser realizada utilizando-se diversos métodos analíticos, como a reação com catalisadores, medição de temperatura, fluxo e pressão ou até mesmo métodos matemáticos, onde cálculos químicos estequiométricos determinam a quantidade de cada gás que deve ser gerada em cada reação.

O presente trabalho tem por objetivo a construção de um detector de condutividade térmica de gases, a fim de ser utilizado juntamente com a técnica analítica de cromatografia gasosa, para a determinação de gases em misturas provenientes de processos industriais.

Capítulo 4

Revisão bibliográfica

4.1 Química Analítica

Por química analítica podemos entender o conjunto de ações e operações executadas para determinar os constituintes químicos de uma substância – ou mesmo uma mistura de substâncias - e pode ser dividida em química analítica qualitativa e quantitativa. (Treadwell, 1916)

Análises qualitativas tratam dos métodos que se ocupam em determinar a natureza dos constituintes de determinada substâncias, enquanto análises quantitativas tratam dos métodos que determinam em que proporção os constituintes estão presentes em determinada substancia ou conjunto de substancias. (Treadwell, 1916)

Podemos calcular os resultados de uma análise quantitativa típica a partir de duas medidas: uma primeira, que pode ser a massa ou o volume de uma amostra de determinada substância analisada; e uma segunda grandeza proporcional, associada à quantidade da substância presente na amostra analisada, como massa, volume, intensidade de luz ou carga ou corrente elétrica. Esta segunda medida completa a análise, classificando o método analítico. (Skoog, West, Holler e Crouch, 2006)

Pode-se questionar as razões pelas quais as análises químicas são feitas. As análises simples realizadas nos primórdios tratavam basicamente da ocorrência natural de substâncias na natureza e, ainda, da presença de substâncias simples produzidas pelo homem. Posteriormente, surgiram as análises de estruturas químicas e algumas outras aplicações científicas. Neste período, os próprios pesquisadores responsáveis pelo desenvolvimento do material realizam suas análises. Por fim, o grande número de produtos quimicamente manipulados presentes na sociedade e comercializados diariamente levou a uma massificação da quantidade de análises químicas, tanto pela necessidade de controle de qualidade, desenvolvimento tecnológico, legislação aplicada aos produtos ou pela oportunidade comercial. De modo geral, tais análises são realizadas por pessoal que não está envolvido diretamente no desenvolvimento do produto ou sua comercialização. (Lundell, 1933)

4.1.1 Histórico

O estudo de química foi chamado de *Scheidekunst* na Alemanha que, em tradução livre, pode ser entendido como “isolar um material em seus componentes”. Na segunda metade do século 18, balanças foram utilizadas para determinar alterações em substâncias através de seu peso. Até o final do século 19, quase 90 elementos químicos foram descobertos utilizando-se métodos de química analítica e, nesta época, os conceitos de análises qualitativas e quantitativas foram desenvolvidos. (Arikawa, 2001)

De acordo com Curtius (1982), as técnicas e procedimentos químicos precedem o próprio estudo da química e, desde o início da história escrita, do homem já se conhecia o tingimento de fibras e o trabalho com couro e cerâmica. E, por consequência das técnicas já utilizadas, o estudo da química surgiu posteriormente, no início da era cristã com a Alquimia e a procura da transformação de substâncias simples em ouro.

Os primeiros relatos do uso de química analítica são associados ao trato e comércio do ouro. As primeiras balanças que se tem registro datam de mais d 4000 anos e sua invenção era atribuída aos deuses. Eram utilizadas no manejo do metal precioso, que era pesado antes e depois de determinados tratamentos térmicos. (Curtius, 1982).

A química orgânica obteve grande progresso em função das análises elementares desenvolvidas por Liebig e as análises orgânicas baseadas em reações específicas dos grupos funcionais. (Arikawa, 2001)

A análise instrumental teve início com a espectrometria emissiva de chama, desenvolvida por Bunsen e Kirchhoff, que descobriram o Rubídio e o Césio em 1860. Na década de 1930 foram desenvolvidos os primeiros instrumentos capazes de adquirir o espectro de luz infravermelho (IR), e posteriormente, o desenvolvimento dos primeiros espectrômetros de massas (MS) contribuíram em pesquisas de isótopos, e foram aplicados em análises de compostos orgânicos, em combinação com cromatógrafos a gás (GC). (Arikawa, 2001)

Nos Estados Unidos, o desenvolvimento da química analítica pode ser dividido em quatro períodos fundamentais. Durante o século XIX, basicamente eram desempenhadas as mesmas atividades já conhecidas na Europa, desenvolvidas pelas referências científica da época. Nas primeiras quatro décadas do século XX, a química analítica surge como uma disciplina acadêmica, em função dos resultados empíricos já

consagrados e utilizados na caracterização de materiais. A década de 1940, particularmente, representou um período especial, já que até a primeira metade deste período, a Segunda Guerra Mundial representou um gigantesco estímulo em busca de soluções para novos e difíceis problemas e, ao mesmo tempo, significou severas limitações em função da quase impossibilidade de comunicação com pesquisadores de outros países; ao final da guerra, todo conteúdo produzido impossibilitado de publicação reaparece no meio acadêmico, fomentando ainda mais o seguimento analítico. O período posterior os anos 1950 representa a era moderna em que a pesquisa no ramo analítico se consolida, experimentando avanços tanto teóricos quanto experimentais e trazendo diversos benefícios a vários ramos científicos. (Laitinen, 1988)

4.1.2 Aplicações

Existem aplicações diretas da química analítica na indústria, na pesquisa, na prestação de serviços e em vários outros segmentos da sociedade moderna. No ramo médico, por exemplo, é amplamente utilizada em testes de amostras de sangue e para diagnóstico e tratamento de doenças. Os órgãos governamentais analisam as quantidades de hidrocarbonetos, nitrogênio e monóxido de carbono presentes nos gases emitidos pelos automóveis, a fim de aferir as quantidades emitidas na atmosfera. A indústria automobilística também pode se utilizar a mesma ferramenta para pesquisa e desenvolvimento, buscando aumento de desempenho de seus produtos. (Skoog, West, Holler e Crouch, 2006)

Ainda segundo (Skoog, West, Holler e Crouch, 2006), algumas aplicações da química analítica são descritas como segue.

“A determinação quantitativa de nitrogênio em alimentos indica o seu valor proteico e, desta forma, o seu valor nutricional. A análise do aço durante sua produção permite o ajuste nas concentrações de elementos, como o carbono, níquel e cromo, para que se possa atingir a resistência física, a dureza, a resistência à corrosão e a flexibilidade desejados. O teor de mercaptanas no gás de cozinha deve ser monitorado com frequência, para garantir que este tenha um odor ruim a fim de alertar a ocorrência de vazamentos. Os fazendeiros planejam a programação da fertilização e a irrigação para satisfazer as necessidades das plantas, durante a estação de crescimento, que são avaliadas a partir de análises quantitativas nas plantas e nos solos nos quais elas crescem.

As medidas analíticas quantitativas também desempenham um papel fundamental em muitas áreas de pesquisa na química, bioquímica, biologia, geologia, física e outras áreas da ciência. Por exemplo, determinações quantitativas dos íons potássio, cálcio e sódio em fluidos biológicos de animais permitem aos fisiologistas estudar o papel desses íons na condução de sinais nervosos, assim como na contração e no relaxamento muscular. Os químicos solucionam os mecanismos de reações químicas por meio de estudos da velocidade de reação. A velocidade de consumo de reagentes ou de formação de produtos, em uma reação química, pode ser calculada a partir de medidas quantitativas feitas em intervalos de tempo iguais.”

4.2 Cromatografia

A cromatografia é um método analítico de separação dos componentes presentes em determinadas substâncias ou misturas de substâncias. Nesta técnica, as amostras a serem analisadas são distribuídas em dois meios: um meio físico com grande área superficial, denominada fase estacionária; e um outro meio fluido que escoar pelo meio estacionário, denominado fase móvel. Esta técnica analítica tem destaque entre as demais no que tange à separação, identificação e quantificação de espécies químicas. (Lanças, 1993)

Segundo Mota e Rosa (1996), a cromatografia é caracterizada por um conjunto de técnicas que se baseiam na diferença da dispersão dos componentes de uma amostra entre as fases móvel estacionária, em que a fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido impregnado em um sólido, e a fase móvel pode ser um líquido ou um gás.

Atribui-se ao botânico russo M. Tswett (1872 – 1919) a descoberta da cromatografia, no início do século XX. Durante trabalhos realizados com folhas verdes de plantas, o botânico pretendia separar pigmentos de clorofila utilizando um tubo de vidro preenchido com carbonato de cálcio, evidenciando assim os componentes da substância natural. Muito embora já houvessem ocorrido separações de petróleo utilizando-se uma técnica semelhante na mesma época, foi Tswett que primeiramente conseguiu compreender e interpretar o processo cromatográfico como se conhece nos dias atuais, empregando o termo cromatografia para descrever as faixas coloridas, provenientes da amostra de clorofila, que se moviam dentro do tubo de vidro. Em 1941, Martin e Synge utilizaram os fundamentos da técnica inicialmente elaborados pelo botânico russo para estabelecer a base teórica da cromatografia a gás e, em 1942, Martin e James publicaram o primeiro trabalho envolvendo esta técnica. (Lanças, 1993).

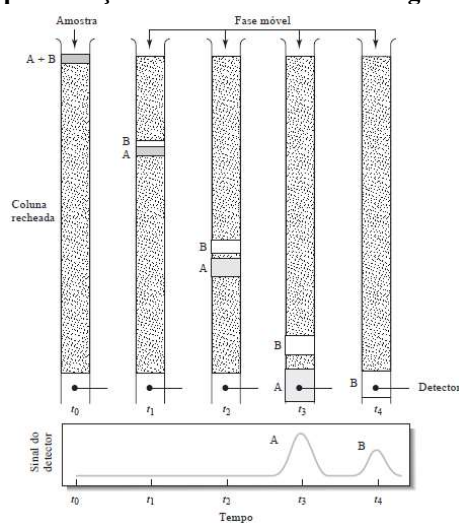
A fase estacionária pode ser acomodada em invólucros apropriados, fabricados de vidro ou aço, que são denominados de coluna cromatográfica, e que recebem a injeção da

amostra a ser analisada. Esta amostra, que é inserida através de dispositivos de injeção – manuais ou automáticos – é arrastada pela fase móvel – que pode ser um fluido líquido ou gasoso – percorre continuamente a coluna cromatográfica, entrando em contato com a fase estacionária, fazendo com que os componentes desta sofram interações químicas e físicas com este meio. Em função das características distintas dos componentes da amostra, cada qual sofrerá uma interação com intensidade distinta com a fase estacionária e, tendo em vista o fluxo constante da fase móvel, também uma distribuição distinta dos componentes entre as fases ocorrerá. Desta forma, será observada uma separação destes componentes dentro da coluna cromatográfica, fazendo com que cada um destes saia deste meio num tempo diferente, defasados entre si, promovendo a separação. (Mota e Rosa, 1996)

Fisicamente posicionado na porção final da coluna cromatografia, um detector captura os compostos que saem no final do processo de separação, convertendo-os em sinais elétricos e registrando-os em função do tempo. A essa representação dá-se o nome de cromatograma e, em situações ideais, cada banda cromatográfica – ou picos, como são conhecidos pelos analistas – representam uma substância em particular. (Mota e Rosa, 1996)

Tendo em vista a suscetibilidade da técnica e dos fenômenos físico-químicos envolvidos no processo às variações de temperatura, como regra geral, todas as partes, peças e interfaces dos dispositivos utilizados são mantidas sobre temperatura controlada, ainda que, para determinadas metodologias, essa temperatura não seja necessariamente constante. Ou, ainda, para determinadas técnicas, como a cromatografia a gás, a elevação de temperatura se torna essencial, devido à natureza das fases, das amostras e da separação. (Lanças, 1993)

FIGURA 4.1: separação de duas substâncias – A e B – em uma coluna cromatográfica a sua representação através de um cromatograma.

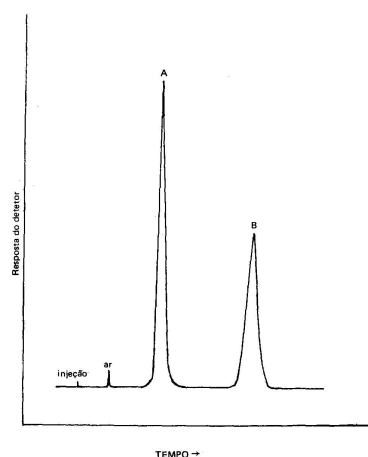


Fonte: Skoog, West, Holler e Crouch, 2006.

4.2.1 Cromatografia a gás

A teoria de cromatografia gasosa já se encontra desenvolvida desde a década de 1960 e, nos dias atuais, tem se concentrado no aprimoramento dos equipamentos, desenvolvimento de novas aplicações, sofisticação e adequação de softwares de controle e aquisição e no desenvolvimento e novas fases estacionárias. (Lanças, 1993)

FIGURA 4.2: cromatograma teórico de uma separação de dois compostos, A e B.



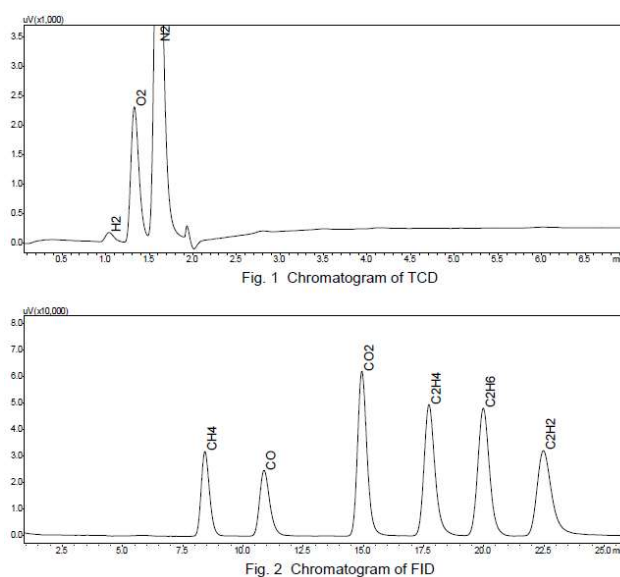
Fonte: Lanças, 1999.

Para o registro gráfico de uma análise, é gerado um cromatograma. Nesta representação cartesiana, são indicados os compostos e o grau de concentração em que se encontram presente na amostra em função do tempo. Tendo em vista que os compostos são carregados dentro da coluna por um gás de arraste, que é inerte ao sistema de detecção, quando somente este gás atravessa o detector, somente uma linha de base é observada. Quando as substâncias deixam a coluna, idealmente separadas entre si, o sistema de

detecção percebe a diferença entre o gás de arraste que anteriormente percorria o detector e o gás de arraste carregando estes compostos, convertendo o evento em um sinal elétrico, que é traça no plano cartesiano. A intensidade no eixo das ordenadas indica a concentração da substância dentro da amostra, na proporção direta. Desta forma, a área integrada sob a curva do evento de cada substância pode ser diretamente associada a sua quantidade dentro da amostra. (Lanças, 1996)

A cada evento inserido dentro do plano cartesiano denominado cromatograma, dá-se o nome de banda cromatográfica, ou mais usualmente, pico. E, à posição relativa no tempo em que cada evento ocorre, dá-se o nome de tempo de retenção. De forma geral, o tempo de retenção (também denominado tempo de retenção absoluto) é determinado em relação ao momento em que a amostra foi inserida no sistema. Em cálculos e determinações aprofundadas da técnica, pode-se utilizar, também, um tempo de retenção relativo a outros picos, ou mesmo a outros eventos analíticos. (Mota e Rosa, 1996)

FIGURA 4.3: cromatogramas obtidos da análise de óleo isolante de transformadores.



Fonte: Shimadzu Corporation, 2018.

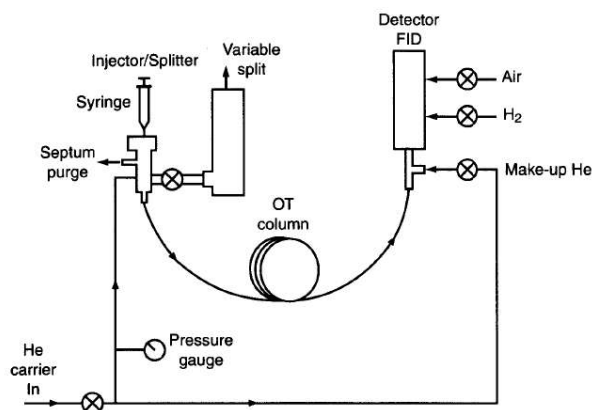
O tempo de retenção é característico da substância analisada, quando submetida a um conjunto de condições analíticas determinadas, como o tipo de fase estacionária da coluna, a pressão ou fluxo do gás de arraste e a temperatura na qual a coluna está submetida. Assim, um mesmo pico de uma determinada substância terá sempre o mesmo tempo de retenção, e a mesma área, quando submetido às mesmas condições analíticas. Esta prerrogativa torna a cromatografia a gás uma excepcional técnica para

caracterização, identificação e quantificação de amostras de natureza gasosa. (Lanças, 1993)

4.2.1.1 Instrumentação

A instrumentação, em química analítica, tem evoluído constantemente desde a década de 1954 e a cromatografia a gás seguiu a mesma direção. Em resumo, o equipamento que realiza uma análise cromatográfica, denominado cromatógrafo, é composto de: uma fonte de gás, um controle de fluxo ou pressão, um dispositivo de inserção de amostra, uma coluna cromatográfica, um meio de temperatura controlada para a coluna, detectores de meios de controle automático (geralmente, softwares). (McNair e Miller, 1997).

FIGURA 4.4: diagrama esquemático de um cromatógrafo.



Fonte: McNair e Miller, 1997.

4.2.1.2 Gases

A função primordial do gás (denominado gás de arraste) é transportar a amostra a ser analisada, do ponto de injeção até o detector, atravessando a coluna analítica onde ocorrerá o processo de separação. Para que essa consiga desempenhar esta função de maneira satisfatória, deve atender a alguns requisitos: não interagir com a fase estacionária e nem com a amostra; ser economicamente acessível; ser adequado ao tipo de detector utilizado. Devido a esses fatores, a escolha do gás de arraste pode tornar-se um gargalo no processo analítico, sendo quase sempre determinada pelo tipo de detector utilizado. (Lanças, 1993).

É essencial que se atente às questões de segurança pois determinados gases podem trazer risco à operação do equipamento, a integridade do laboratório a até mesmo à saúde do analista que opera o instrumento. (Mota e Rosa, 1996)

TABELA 4.1: tipos de gases adequados a detectores comumente utilizados em cromatografia a gás.

CARRIER GASES AND DETECTORS	
Detector	Carrier Gas
Thermal conductivity	Helium
Flame ionization	Helium or nitrogen
Electron capture	Very dry nitrogen or Argon, 5% methane

Fonte: McNair e Miller, 1997.

Outro parâmetro essencial para os gases utilizados em cromatografia gasosa é sua pureza. Impurezas, como a presença de gases nocivos ao instrumento - como oxigênio - ou umidade, podem atacar a estrutura da fase estacionária, ou até mesmo destruí-la. Colunas analíticas cuja fase estacionária é constituída por poliéster, poliglicol e poliamida são extremamente susceptíveis a contaminações do gás de arraste. E, ainda, resíduos de hidrocarbonetos nestes gases podem provocar um aumento considerável no ruído de alguns detectores. Assim, para contornar este tipo de problema, é necessária a utilização de gases de elevada pureza. (McNair e Miller, 1997).

TABELA 4.2: pureza dos gases utilizados em cromatografia gasosa (preços em dolar, associados em um cilindro de 49 litros).

HELIUM SPECIFICATIONS AND PRICES		
Quality	Purity	Price
Research grade	99.9999%	\$280
Ultrapure	99.999%	\$140
High purity	99.995%	\$55

Fonte: McNair e Miller, 1997.

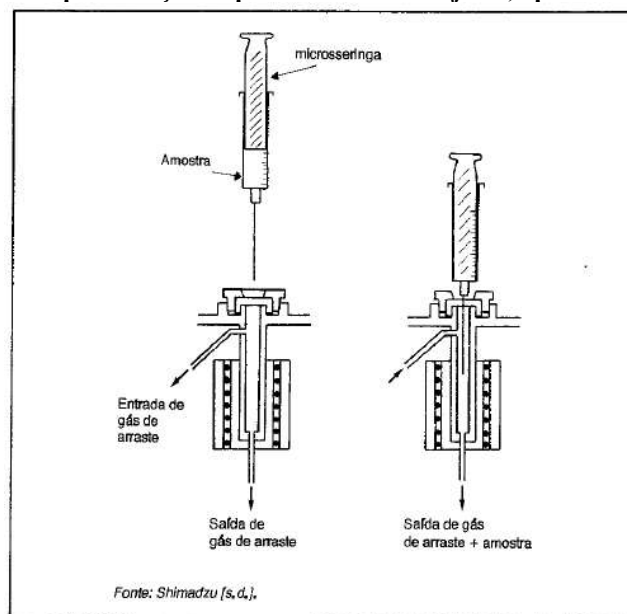
4.2.1.3 Injetor

Os injetores são câmaras através das quais as amostras são inseridas no cromatógrafo. É também pelo injetor que o fluxo de gás de arraste é estabelecido e controlado. Este injetor é aquecido, para que as amostras inseridas no estado líquido possam ser vaporizadas de maneira rápida e homogênea. A inserção de amostra no injetor pode ocorrer: através de seringa, para amostras líquidas e gasosas; através de válvulas, para amostras gasosas; e utilizando-se pirolizadores, para amostras sólidas. (Mota e Rosa, 1996)

A qualidade dos picos obtidos em cromatografia depende altamente da forma como as amostras são inseridas no sistema através do injetor. Assim, idealmente, a amostra dever ser inserida instantaneamente, buscando-se formar uma banda tão estreita quanto possível, com a menor quantidade de amostra possível, e ajustando-se as condições analíticas para o melhor resultado possível. Quando a amostra analisada já se encontra

no estado gasoso, não há a necessidade de aumento substancial da temperatura do injetor, tendo em vista a não necessidade de vaporização. (Lanças, 1993)

FIGURA 4.5: representação esquemática de um injetor, operando com seringa



Fonte: Mota e Rosa, 1996.

Utilizam-se, basicamente, dois modos de inserção de amostra no sistema: seringas e válvulas. As seringas, de vidro, com o corpo graduado, atravessado por um êmbolo de aço inoxidável, e uma agulha, com ponta, também de aço inoxidável; representam uma alternativa economicamente atraente para a tarefa, permitindo controle total da quantidade de amostra inserida, facilitando o processo de quantificação; para as amostras gasosas, devem ser utilizadas seringas do tipo *gas tight*, que oferecem vedação a este tipo de amostra. As válvulas oferecem uma alternativa para a injeção de amostras gasosas, pois fazem a amostragem enclausurando o analito de interesse em seu interior e, posteriormente, canalizando o fluxo de gás de arraste para que transporte a amostra até a coluna; representa um ganho na repetibilidade das análises, permitindo inclusive a automatização do processo analítico em plantas industriais; tem como desvantagem a impossibilidade de variação da quantidade de amostra injetada e elevado preço, em comparação com as seringas. (Lanças, 1993).

4.2.1.4 Coluna

A coluna é considerada o ponto mais importante do sistema cromatográfico, pois nela que ocorrem os fenômenos físico-químicos que promovem a separação dos componentes da amostra injetada. A escolha do tipo adequado de coluna é parâmetro essencial para obtenção dos resultados esperados e é, por muitas vezes, muito difícil. (Lanças, 1993)

FIGURA 4.6: colunas empacotadas, em corpo de aço inoxidável

Fonte: Ohio Valley Specialty Company, 2019.

Há vários tipos de colunas utilizadas em cromatografia gasosa, podendo se destacar as preparativas, empacotadas e capilares. As colunas preparativas não são comumente utilizadas em química analítica, pois são direcionadas para procedimentos que utilizam uma elevada quantidade de amostra; suas dimensões mecânicas são muito grandes – se comparadas com os instrumentos analíticos – e não são obtidos resultados analíticos aceitáveis. As colunas empacotadas são geralmente construídas em um corpo tubular de metal ou vidro, preenchida pela fase estacionária, com um diâmetro interno médio de 3 milímetros e um comprimento entre 1 e 6 metros; estas colunas são totalmente preenchidas pela fase estacionária – que vai variar de acordo com a sua destinação – por onde atravessa o gás de arraste, carregando as substâncias sendo separadas; são utilizadas na rotina, principalmente na análise de gases. (Mota e Rosa, 1996)

FIGURA 4.7: coluna capilar.

Fonte: Capital Analytical, 2019

Colunas capilares, que tem diâmetro interno muito pequeno (na ordem dos décimos de milímetros) e comprimento bastante longo (na ordem de dezenas de metros); os resultados obtidos deste tipo de coluna são considerados de alta resolução; são constituídas por um tubo oco, geralmente feito de sílica fundida, em a fase estacionária é um líquido aderido às paredes deste tubo; geralmente utilizadas para análises de amostras muito complexas, e com baixas concentrações das substâncias de interesse, como derivados de petróleo e óleos essenciais. (Mota e Rosa, 1996)

TABELA 4.3: tipos de colunas utilizadas em cromatografia a gás e seus respectivos fluxos

PARÂMETROS	TIPO DE COLUNA		
	Preparativa	Empacotada	Capilar
Comprimento (m)	0,3 – 1	1 – 6	20 – 150
Diâmetro interno (mm)	10 – 20	2 – 6	0,2 – 0,7
Fluxo gás de arraste (mL/min)	100 – 200	20 – 80	0,5 – 10
Número de pratos teóricos (N)	200 – 500	1.000 – 5.000	50.000 – 150.000

Fonte: Mota e Rosa, 1996.

4.1.2.5 Controle de temperatura

É essencial que os setores de um cromatógrafo tenham sua temperatura controlada, cada qual por uma motivação em particular: injetores, coluna e detector. Tendo em vista que a temperatura em cada um os setores exerce uma função diferente, o equipamento deve ter controles independentes. (Lanças, 1993).

O injetor dever ter uma temperatura suficientemente alta para garantir a quase instantânea vaporização das amostras líquidas injetadas, evitando assim perda de eficiência no processo de separação. Por outro lado, esta temperatura não deve ser alta o suficiente a ponto de promover a degradação química das amostras injetadas. O ajuste dos valores desta temperatura depende do tipo de composto analisado, bem como o tipo de coluna e o gás de arraste utilizado. Para as amostras injetadas já sob a forma e gás, não existe a necessidade de altas temperaturas. Entretanto, é interessante que a temperatura do injetor seja estabelecida acima da ambiente, a fim de padronizar a pressão do gás de arraste na entrada na coluna e evitar a interferência das variações de temperatura do ambiente externo. (Lanças, 1993).

A coluna analítica é mantida sobre controle constante de temperatura, já que os mecanismos físico-químicos de separação são extremamente dependentes dessa grandeza. A temperatura da coluna deve ser alta o suficiente para garantir um tempo de análise curto, mas baixa o suficiente para garantir uma boa separação dos componentes

da amostra. Assim, fica claramente evidenciada a dependência do tempo de retenção, não somente do fluxo e das características da coluna, como também da temperatura. Para uma certa parte das amostras, quanto menor a temperatura, maior será a interação das substâncias com a fase estacionária, menor será a interação com a fase móvel e, por consequência, melhor será a separação cromatográfica; entretanto, nesta condição, maior será o tempo de análise. Em alguns casos, quando se opera em baixas temperaturas, não é possível obter, sequer, o transporte da amostra pela coluna, tendo em vista que boa parte do mecanismo de separação depende do seu ponto de ebulição. E, por fim, ainda existem métodos cromatográficos que se utilizam de rampas de temperatura controladas, com o objetivo de promover melhor resolução e reduzir o tempo de análise. (Lanças, 1993)

Os efeitos da temperatura do detector dependem exclusivamente do seu tipo. Como regra geral, a temperatura do corpo do detector deve ser, no mínimo, igual a temperatura da coluna cromatográfica, em seu ponto mais alto, a fim de evitar que os compostos que eluem da coluna, na forma de gás, venham a se condensar em seu interior. (Lanças, 1993)

4.2.1.6 Detector

Os detectores indicam a presença e quantidade das substâncias que saem da coluna após a separação cromatográfica, onde o sinal obtido é diretamente proporcional à quantidade das substâncias presentes em determinada amostra. Assim, um detector converte o evento de eluição de um composto em um sinal elétrico em função do tempo. (Mota e Rosa, 1996)

As principais características de um detector a serem avaliadas são:

(a) a sensibilidade, que é a unidade de sinal de saída por unidade de concentração da substância dentro da amostra; assim, quanto mais sensível um detector, maior será o nível de seu sinal de saída, para uma mesma quantidade de amostra;

(b) seletividade, em que podem ser universais, seletivos ou específicos; os universais respondem a qualquer substância que os atravesse, a não ser o gás de arraste; os seletivos respondem a um determinado grupo de substâncias com características semelhantes; enquanto um detector específico apresenta sinal de saída para uma determinada substância, ou a um grupo muito pequeno deles;

(c) ruído, que são todas as variações aleatórias que ocorrem quando não há a presença, no detector, de nenhuma substância ou, em determinados caros, nem mesmo de gás de arraste;

(d) resposta, que é a saída de sinal do detector em função da quantidade de amostra que chega até ele;

(e) e linearidade, que é a faixa de operação do detector onde o sinal de sinal é diretamente proporcional a quantidade de amostra que chega até o mesmo. (Lanças, 1993)

Um grande número de detectores foi desenvolvido para utilização em cromatografia gasosa e estão disponíveis no mercado. De forma geral, estes detectores tem alta sensibilidade, quando comparados com outras técnicas analisando o mesmo tipo de amostra e, por isso, são aplicáveis para análises de resíduos. Dentre os detectores para cromatografia gasosa, há aqueles direcionados a tipos de amostras específicas, cuja sensibilidade é muito alta, mas sua aplicação é restrita aos compostos alvo. E, ainda, aqueles de uso geral, considerados universais e que podem ser aplicados a um grande grupo de amostras, mas que tem menor sensibilidade quando comparados aos dispositivos dedicados. (Scott, 2003)

TABELA 4.4: propriedades dos detectores mais utilizados em cromatografia gasosa

	Detector de condutividade térmica (TCD)	Detector de ionização de chama (FID)	Detector de captura de elétrons (DCE)
Límite detecção	100 a 10ppm	0,1 a 10ppm	0,1ppb
Resposta	Universal, todos os compostos	Seletiva, sensível a compostos orgânicos, não responde a gases permanentes e água	Muito seletiva, só responde a átomos eletronegativos
Linearidade	10^4	10^6	10^2
Temperatura limite	400°C	400°C	225°C para ^3H 350°C para ^{63}Ni
Gás de arraste ideal	Hélio e hidrogênio	Hélio e nitrogênio	Nitrogênio
Estabilidade	Boa	Excelente	Regular

Fonte: Mota e Rosa, 1996.

Dentre os tipos de detectores mais comumente utilizados, há o de ionização de chama (FID), de captura de elétrons (ECD), o detector fotométrico de chama (FPD), destino a análise de fósforo e enxofre, o detector de nitrogênio e fósforo (NPD), os de

condutividade eletrolítica e, dentro outros mais, o detector de condutividade térmica (TCD). (Mota e Rosa, 1996)

4.3 Detector de condutividade térmica (TCD)

O detector de condutividade térmica é um sistema de detecção universal e não destrutivo. Tendo em vista que a condutividade térmica é uma propriedade inerente a todas as espécies químicas, este detector torna-se universalmente aplicável a todos os compostos que podem entrar em estado gasoso. Há relatos de utilização desta técnica desde a década de 1880 e já no início dos anos 1900 era aplicada em processos industriais e, naturalmente, em função do desenvolvimento da técnica, o dispositivo foi acoplado a cromatógrafos, acelerando o desenvolvimento da técnica analítica. A partir da década de 1950, já se utilizando hidrogênio e hélio como gás de arraste, o TCD era amplamente utilizado em equipamentos comerciais, mas, com o advento de detectores de ionização, que apresentavam maior sensibilidade a compostos sensíveis a esta técnica, principalmente em análises utilizando-se colunas capilares, o TCD perdeu espaço em análises em nível de traço. Entretanto, o TCD continua sendo extremamente útil em análises de amostras gasosas de difícil detecção através de outras técnicas, como em gases fixos, processos industriais e gases de efeito estufa. (Grob e Barry, 2004)

4.3.1 Caracterização

O princípio de operação deste detector é baseado na perda de calor de um corpo aquecido para o ambiente em que se encontra. A velocidade de transferência de calor deste corpo para o meio gasoso que o circunda depende da condutividade térmica deste gás.

TABELA 4.5: condutividade térmica dos gases.

CONDUTIVIDADE TÉRMICA A 0°C	
Gases	(cal/cm.s) X 10 ⁵
Hidrogênio	39,60
Hélio	33,60
Nitrogênio	5,68
Oxigênio	5,70
Dióxido de carbono	3,39
Monóxido de carbono	5,43
Argônio	3,88
Neônio	10,40

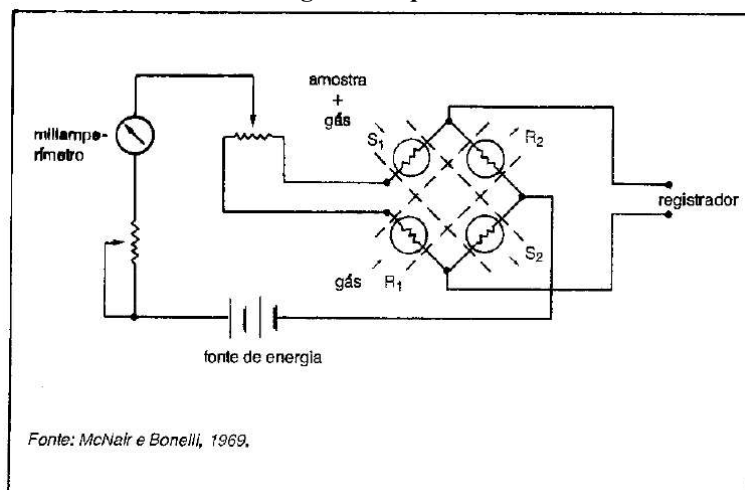
Fonte: Mota e Rosa, 1996.

Um elemento sensível à variação de temperatura – um filamento, resistor, placa metálica ou outro material – é instalado dentro de uma cavidade e é constantemente

aquecido pela passagem de corrente elétrica. Eventualmente, o corpo onde esta cavidade está inserida também é aquecido. Por esta cavidade flui constantemente um fluxo de gás que provem da coluna e mantém a temperatura do elemento sensor constante, em função da troca de calor deste elemento com o gás. Quando os componentes provenientes da separação eluem da coluna, sendo carregados pelo gás de arraste e esta mistura – gás de arraste e substância analisada em estado gasoso – atinge o elemento sensor, a troca de calor sofre uma alteração, na proporção da concentração da substância, evidenciando o evento de sua saída da coluna. Esta alteração na troca de calor altera a resistência do elemento sensor que, por sua vez, promove uma alteração no sinal de saída. (Mota e Rosa, 1996)

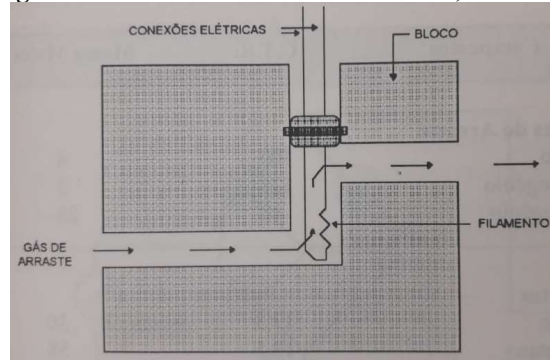
A resposta do detector é função da diferença de condutividade térmica do gás de arraste e da substância que está sendo analisada. Desta forma, como referência de condutividade térmica do gás de arraste, uma construção idêntica daquela disposta à frente da coluna é feita, com elemento sensor idêntico, sendo percorrido pelo mesmo gás de arraste, mas sem a presença da amostra. Devido a sua elevada condutividade térmica em comparação aos demais gases práticos para cromatografia, hélio e hidrogênio são habitualmente utilizados para executar esta função. (Mota e Rosa, 1996)

FIGURA 4.8: diagrama esquemático de um TCD



Fonte: Mota e Rosa, 1996

Assim, o TCD acusa a presença da amostra, proveniente da coluna analítica, após a separação medindo sua condutividade térmica e comparando com uma referência e elevada condutividade térmica. Desta forma, utiliza-se um conjunto de 2 ou 4 elementos sensores, dispostos eletricamente em uma ponte de Wheatstone. A este conjunto dá-se o nome de célula de condutividade. (Lanças, 1993)

FIGURA 4.9: diagrama de uma célula de condutividade, com um elemento sensor.

Fonte: Lanças, 1993.

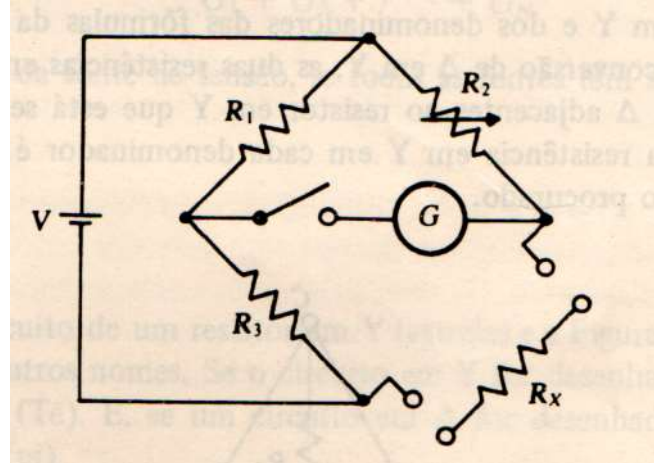
Sendo universal, o TCD apresenta algum tipo de resposta, em maior ou menor intensidade, a todos os tipos de compostos, com exceção do gás de arraste. Caso seja necessária a realização de análises quantitativas, é necessário que se realize a calibração do dispositivo para cada substância de interesse, bem como para o gás de arraste utilizado. Este detector é muito sensível às mudanças no gás de arraste – fluxo, tipo e temperatura – e às mudanças de temperatura no corpo metálico que suporta os elementos sensores. E, para determinadas análises, em nível de traço, pode não apresentar grande sensibilidade. (Lanças, 1993)

Como vantagens, por se tratar de um detector simples, é de fácil construção, baixo custo, e boa faixa de linearidade e estabilidade. Como não é destrutivo, pode ser utilizado em escala preparativa, bem como em conjunto com outras técnicas de detecção. Não há limitações quanto à natureza da amostra, sendo apenas necessário que seja volátil e termicamente estável. Tem, ainda hoje, grande aplicabilidade para análises de gases fixos e processos industriais, sendo a técnica mais robusta e aplicada a esta demanda. (Lanças, 1993)

4.4 Ponte de Wheatstone

Para medição do sinal de condutividade térmica foram utilizados termistores NTC em uma configuração de ponte. Em função da natureza diferencial do protótipo, este arranjo se apresenta como uma saída estável, com baixa suscetibilidade a perturbações externas e com boa sensibilidade para sinais de baixa amplitude.

FIGURA 4.10: representação de uma ponte de Wheatstone.



Fonte: O'Malley, 1983.

Segundo O'Malley (1983), um circuito em ponte pode ser aplicado para medição de resistências com precisão. É composta de, no mínimo, 4 resistores dispostos em 2 braços, submetidos ao mesmo potencial (ou a uma mesma fonte de corrente). Assim, quando os valores destas resistências estiverem em equilíbrio, a diferença de potencial entre os terminais centrais destes braços é nula (ou a corrente entre os terminais é nula). À medida que qualquer valor de uma das resistências se altera, a diferença de potencial entre os pontos centrais dos braços se altera da proporção direta desta variação, possibilitando a medição do valor desta resistência.

Para medição da resistência desconhecida R_x , o valor do resistor variável R_2 é ajustado até que a corrente indicada pelo galvanômetro G seja zerada, quando a chave for fechada. Nesta condição, a ponte está equilibrada, e pode-se explicitar o valor do resistor desconhecido através de

De onde se obtém que

Para todos os aspectos práticos, R_1 e R_2 têm valores de resistência conhecidos, possibilitando a obtenção do valor ôhmico de R_x .

4.5 Elementos sensores

De acordo com a norma IEC 60539, NTC são resistores semicondutores termicamente sensíveis, cuja resistência cai em função do aumento da temperatura. Estes dispositivos tem coeficiente de variação de temperatura 10 vezes maiores que os metais e 5 vezes maiores que outros tipos de sensores térmicos semicondutores. As mudanças em sua resistência ocorrem tanto externamente, em função das alterações ocorridas no ambiente em que se encontra, quanto internamente, devido ao aquecimento de seu corpo provocado pela circulação de corrente elétrica. Estas características tornam o NTC um elemento sensor plenamente aplicável na medição de pequenas variações de temperatura.

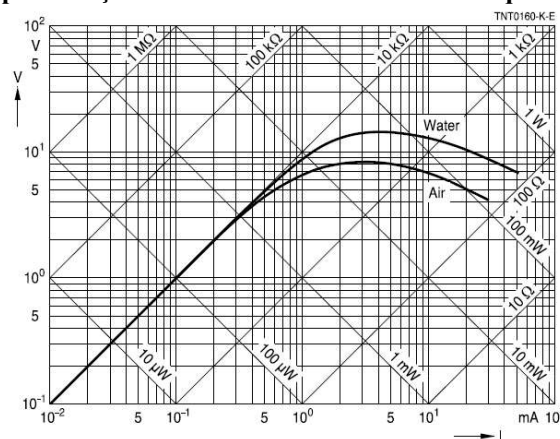
Considerando-se somente o aquecimento do corpo do NTC provocado por fontes externas (desprezando-se o auto aquecimento provocado pela circulação de corrente elétrica), o valor ôhmico de sua resistência é determinado por

Onde,

Qual a corrente que circula pelo NTC é grande o suficiente para aquecê-lo, além da interferência do meio que o envolve, seu auto aquecimento também contribui para a o seu valor ôhmico. Avaliando a potencia elétrica entregue, a relação pode ser dada por

Onde,

FIGURA 4.11: representação cartesiana dos efeitos do auto aquecimento de um NTC



Fonte: TDK Group Company, 2018.

Como observado, a utilização do efeito de auto aquecimento de um NTC pode ser uma importante ferramenta para aumento de sua sensibilidade. Entretanto, a determinação exata dos valores ôhmicos deste dispositivo nestas condições exige uma abordagem aprofundada, principalmente com a utilização de modelos baseados em equações diferenciais, que fogem ao objetivo deste trabalho.

4.6 Controlador proporcional, integral e derivativo

A técnica de controle proporcional, integral e derivativa (PID) consiste em determinar-se, matematicamente, a intensidade com a qual um dispositivo controlador vai atuar sobre um sistema qualquer – denominado processo - de forma a levar alguma grandeza física dentro deste sistema a atingir um patamar previamente definido. Assim, o controlador atua sobre uma grandeza física inerente a este sistema – conhecida como variável manipulada – a fim de que a grandeza de interesse – ou variável de processo – atinja o valor de interesse. Esta variável de processo é continuamente monitorada e comparada com um valor de referência – ou *set point* – que é o ponto de operação desejado para o sistema, gerando um valor de erro. Este valor absoluto é tratado pelo controlador, e devolvido ao processo, atuando sobre a variável manipulada, criando um ciclo conhecido como malha fechada. (Novus, 2003)

O controlador PID atua sobre o processo através de 3 ações distintas, denominadas ações e controle. A ação proporcional (ou ação P) é aplicada ao processo na razão direta o erro; a medida que o erro cresce, esta ação se torna mais intensa sobre a variável manipulada, visando trazer o valor da variável manipulada para o valor mais próximo possível do *set point*. A ação integral (ou ação I) atua somando os pequenos valores de erro acumulados ao longo do tempo, visando eliminar o erro quando o valor da variável de processo já atingiu um valor estável. E a ação derivativa (ou ação D) atua sobre a variável manipulada quando a variação do erro apresenta taxas muito elevadas, que levariam o valor da variável de processo a atingir sobrevalores elevados em relação ao *set point*. Quando o valor da variável de processo atinge o valor desejado, o erro é zerado e as ações de controle deixam de atuar sobre o processo. (Novus, 2003)

FIGURA 4.12: diagrama elementar de um controlador PID

Fonte: o autor.

Para esta topologia de controlador, a expressão que define a atuação sobre a variável manipulada é

Onde K_p , K_i e K_d são ganhos das ações de controle determinados através da análise dos resultados de ensaios realizados no processo, a fim de determinar seu comportamento característico. Há diversas metodologias para ajuste destes valores, que levam em consideração as características do processo e da resposta da variável de processo. Esta análise pode ser realizada de maneira empírica, avaliando respostas gráficas dos ensaios realizados, ou através de método algébricos, tendo como base a função transferência do processo. Ao ajuste dos valores dos ganhos das ações de controle dá-se o nome de sintonia do controlador. (Ogata, 1985).

Capítulo 5

Metodologia experimental

5.1 Descrição do protótipo

Para realização do trabalho, foi proposta a construção do protótipo do detector de condutividade térmica (TCD). Para tal, foram adquiridas parte, peças e componentes mecânicos, elétricos e eletrônicos no mercado local, visando obter facilidade na construção, bem como rápida reposição de peças danificadas durante os ensaios.

FIGURA 5.1: diagrama de blocos do protótipo proposto.

Fonte: o autor.

O corpo metálico da célula foi construído com conexões do tipo “T”, em latão, rosqueáveis, com diâmetro interno de 1/8 de polegada. Foram utilizadas tubulações de aço inox também de 1/8 de polegada, a fim de manter a compatibilidade com as conexões, evitando o uso de adaptadores. A opção por tubulação e conexões de menor diâmetro também deve ao menor volume, possibilitando assim um menor espalhamento das bandas cromatográficas, aumentando a taxa sinal/ruído do sistema. As conexões tipo “T” foram adquiridas da empresa HiPress, em Belo Horizonte, MG. As tubulações de 1/8 eram de posse do aluno.

O injetor de amostras foi construído utilizando uma conexão do tipo “T”, em latão, rosqueável, com diâmetro interno de 1/8 de polegada. Em uma das extremidades, o gás de arraste proveniente do cilindro, e após atravessar o braço de referência, se conecta para carregar a amostra injetada. A injeção de amostra é feita através de outra extremidade, tapada com um septo de silicone, que por sua vez é fixado com uma porca perfurada. A terceira conexão do “T” se conecta à coluna, que está dentro do forno com temperatura controlada.

FIGURA 5.2: injetor de amostras juntamente com medidor de pressão.

Fonte: o autor.

Para controle primário da pressão de saída do cilindro, foi adquirida no mercado local uma válvula reguladora, de 2 estágios: o primeiro indica a pressão do gás presente no cilindro, e o segundo indica o fluxo de gás consumido pelo protótipo. Para medição da pressão na cabeça da coluna foi utilizado um manômetro com fundo de estaca de 16 Bar, instalado no injetor do protótipo. A pressão da coluna é ajustada no regulador de dois estágios, de acordo com a necessidade do método analítico.

FIGURA 5.3: regulador de duplo estágio utilizado nos ensaios

Fonte: o autor.

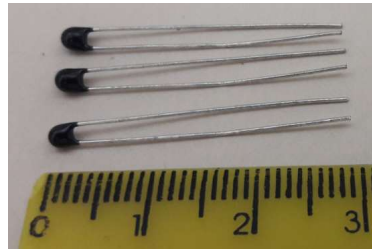
Como gás de arraste, optou-se pela utilização de hélio, em função de sua elevada condutividade térmica (em comparação com outros gases comumente utilizados em cromatografia gasosa), possibilitando que a corrente utilizada nos elementos sensores fosse elevada, aumentando a sensibilidade e a faixa dinâmica do protótipo. E, ainda, de modo geral, o hélio não é um gás frequentemente analisado nos processos industriais, o que permite, em tese, que todos os demais gases possam ser analisados pelo protótipo proposto. Foi alugado no mercado local um cilindro do gás, com o grau de pureza comercial 5.2 (99,9992% puro), com volume nominal de 7 litros, volume do gás de 1m³ e pressão nominal (inicial) de 150 Bar. A locação foi feita da empresa Air Products do Brasil, em Belo Horizonte, MG.

FIGURA 5.4: cilindro de gás hélio utilizado nos ensaios.

Fonte: o autor.

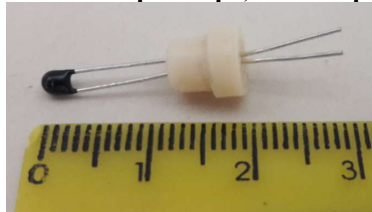
Os elementos sensores utilizados na célula foram termo resistores com coeficiente negativo de temperatura (conhecidos comercialmente como NTC), com resistência ôhmica nominal de $2k\Omega$ à 0 graus Celsius, do tipo *lead* (terminais metálicos visíveis e passíveis de solda), cujo corpo é revestido de vidro e com diâmetro de 3mm. Os elementos sensores foram fixados dentro das conexões do tipo “T”, em sua entrada superior, utilizando septos de silicone resistentes à temperatura, e maleáveis o suficiente para promover a vedação do gás de arraste e também da amostra carregada. Adotou-se um modelo de termo resistor de maneira empírica, onde vários modelos foram testados e, aquele que apresentou melhor desempenho dentro do escopo do projeto foi adotado. Os elementos sensores testados foram submetidos a um corrente elétrica contínua, ajustada entre 10 e 150mA, medindo-se tanto a tensão entre seus terminais quanto seu auto aquecimento, através de um termômetro com ponta de termopar. A resistência de cada NTC em cada condição foi calculada e comparada com o conjuntos de elementos sensores testados. O objetivo do teste era determinar o elemento que sofreria o menor auto aquecimento e que atingisse uma resistência tal que não fosse anulada pelo aquecimento do corpo da célula, permitindo a detecção das amostras gasosas.

O modelo adotado tem resistência ôhmica nominal de $2k\Omega$ à 0 graus Celsius, parâmetro B de 3380 K e diâmetro de 3mm, num corpo de vidro. Estes NTC foram adquiridos da empresa Eletrodex, de Barbacena, MG, através de seu site (entretanto, existem alternativas no mercado local com a mesma especificação). Os septos eram de posse do aluno.

FIGURA 5.5: NTC utilizado no protótipo.

Fonte: o autor.

Os termistores foram fixados no corpo da célula através de septos de silicone, resistentes ao aquecimento da peça metálica, e eficazes na vedação dos gases de arraste, de referencia e da amostra.

FIGURA 5.6: NTC utilizado no protótipo, com o septo vedante de silicone.

Fonte: o autor.

Por fim, o conjunto foi fixado dentro das uniões de latão do tipo “T” já com os terminais de acesso do NTC soldados aos condutores que levam ao circuito eletrônico.

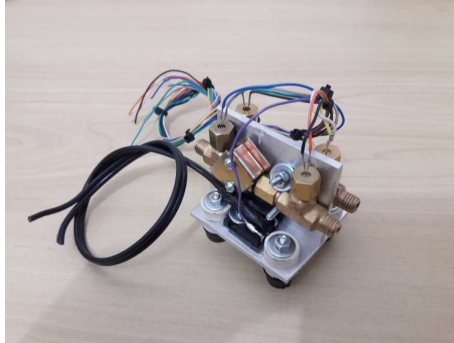
FIGURA 5.7: aspecto final de um elemento sensor montado.

Fonte: o autor.

A célula do TCD pode ser aquecida, a fim de evitar interferência das variações externas de temperatura. Para tal, foi instalado em seu corpo um transistor de potência NPN TIP-35, que pode ter sua corrente de coletor controlada de modo a aquecer seu corpo e, por condução, o corpo da célula. Para medição desta temperatura, foi instalado um termistor do tipo PTC, com resistência ôhmica nominal de $1k\Omega$ à 0 graus Celsius, do tipo *lead* (terminais metálicos visíveis e passíveis de solda), cujo corpo é revestido de cerâmica e com diâmetro de 3mm. Os terminais metálicos do sensor de temperatura interno podem ser levados ao circuito eletrônico, fechando a malha de controle.

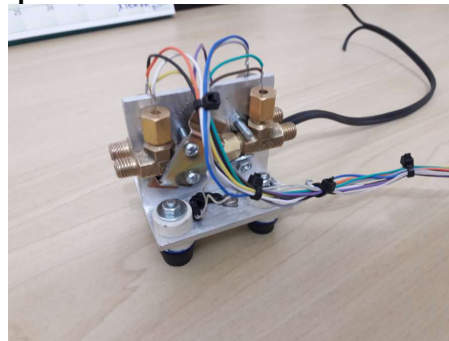
Entretanto, para este trabalho, não foi realizado controle de temperatura do corpo da célula. O transistor e o elemento sensor PTC eram de posse do aluno.

FIGURA 5.8: aspecto final da célula de condutividade térmica (lado 1)



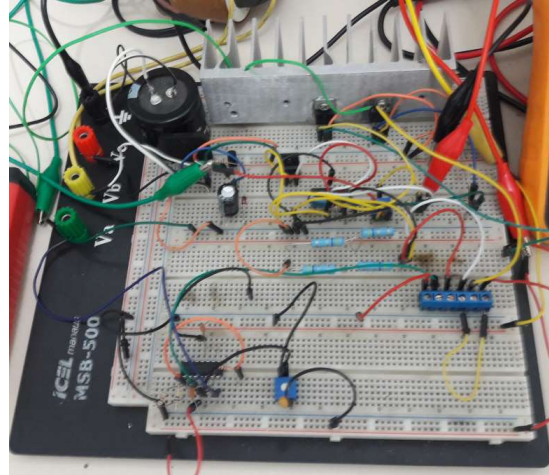
Fonte: o autor.

FIGURA 5.9: aspecto final da célula de condutividade térmica (lado 2)



Fonte: o autor.

Para controle dos elementos sensores e aquisição do sinal da célula de detecção, foi desenvolvido circuito eletrônico dedicado, composto: (a) pelas fontes de corrente que controlam a temperatura dos elementos sensores da célula, com ajuste entre 0 e 500 mA, baseadas em amplificador operacional TL074 e MOSFET IRF9530 ; (b) circuito amplificador diferencial, baseado em um amplificador operacional TL074, que contém, em sua saída, circuito responsável por realizar o “zero” da linha de base da célula; (c) fontes de alimentação adequadas para os circuitos. Os circuitos foram projetados, calculados e montados em matriz de contatos (*protoboard*), onde os primeiros testes foram realizados. Todos os componentes utilizados eram de posse do aluno.

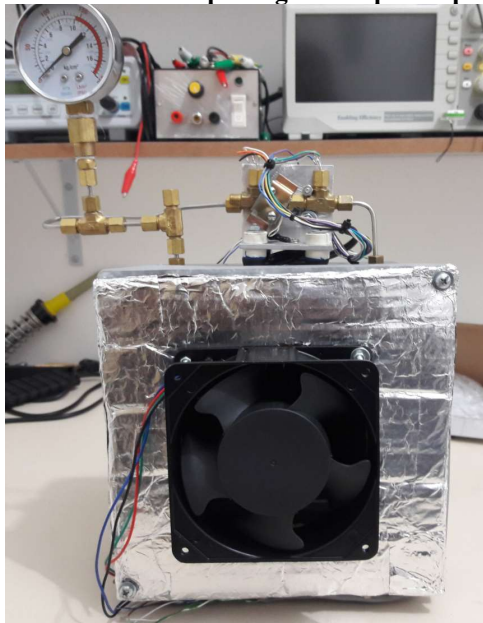
FIGURA 5.10: montagem da fonte de corrente e circuito de medição.

Fonte: o autor.

Para construção do forno de colunas, foi adquirida uma caixa metálica, com dimensão de 20 x 20 cm. No interior da caixa, foram instalados isoladores cerâmicos, que foram utilizados como suportes e isoladores elétricos para uma resistência de aquecimento de 1kW. Os isoladores foram fixados com parafusos metálicos, capazes de suportar o aquecimento provocado pela resistência. Os terminais da resistência foram energizado através de circuito de controle de potencia desenvolvido para tal. Uma porta foi construída utilizando papelão recoberto com folhas de alumínio, na qual foi fixado um ventilador para acelerar a homogeneização da temperatura no interior do forno, bem como permitir seu resfriamento. O ventilador foi alimentado por um VARIC, que permitiu controlar sua velocidade. A caixa metálica foi adquirida na Leroy Merlin, em Contagem, MG. Os isoladores, ventilador e resistência foram adquiridos no site Mercado Livre. O VARIAC é de posse do aluno.

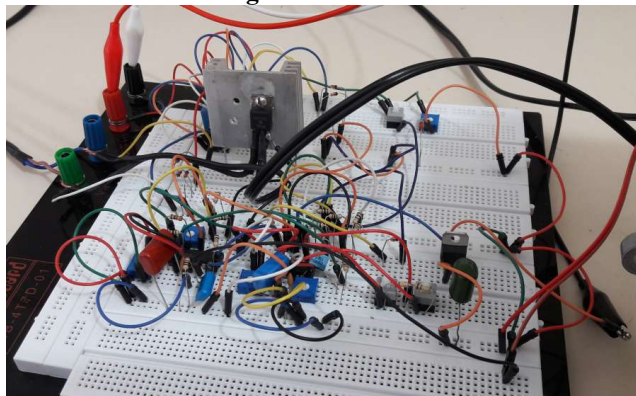
FIGURA 5.11: montagem da resistência de aquecimento no interior do forno.

Fonte: o autor.

FIGURA 5.12: aspecto geral do protótipo.

Fonte: o autor.

Para controle da temperatura do forno de colunas, foi desenvolvido circuito eletrônico dedicado. Trata-se de um controlador de processos do tipo PID, analógico, baseado no amplificador operacional TL074. Este circuito controla a potência entregue à resistência através de um tiristor TIC226. A temperatura do interior do forno é medida e realimentada para o controlador através de um sensor LM35, instalado no interior da caixa metálica. Todos os componentes utilizados eram de posse do aluno.

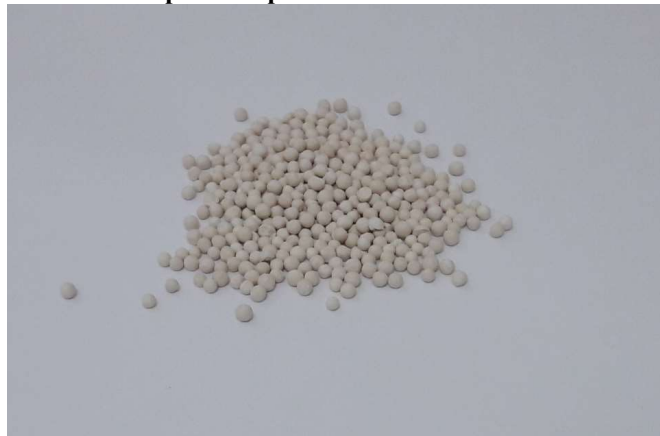
FIGURA 5.13: montagem do circuito do controlador PID

Fonte: o autor.

Para promover a separação cromatográfica das amostras injetadas, foi construída coluna empacotada. Foi utilizado um tubo metálico com 1 metro de comprimento, 1/8 de polegada de diâmetro externo e 2 milímetros de diâmetro interno. Esta tubulação foi enxaguada com água, metanol, etanol e hexano, nesta sequência, visando eliminar qualquer tipo de contaminação presente em suas paredes. A seguir, a tubulação foi submetida a aquecimento em estufa, a 250 °C, por 12 horas. Como recheio, foi utilizado

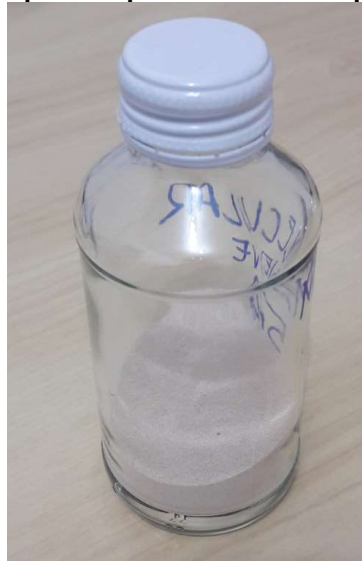
material poroso, apresentado em pequenas esferas de raio uniforme (em torno de 3 milímetros), conhecido como peneira molecular 5A. Este material foi triturado e peneirado entre 60 e 80 mesh - entre 0,177 e 0,25 milímetros de diâmetro. Em seguida, o material foi lavado com água e etanol 92%, enxaguado por seguidas vezes (visando eliminar as partículas menores que 0,177 mm) e seco em forno a 290°C. Este procedimento tornou o material homogêneo dentro da faixa esperada de granulometria. Após o tratamento, o material foi inserido na tubulação de aço, através de uma seringa utilizada como funil, presa a uma de suas extremidades. A extremidade oposta foi tapada com lã de quartzo, visando reter o material do recheio, mas sem interagir com as amostras injetadas. Após o preenchimento total, a extremidade de entrada também foi tapada com lã de quartzo. A coluna foi pressurizada e submetida a aquecimento (290°C), com fluxo de gás, por 6 horas.

FIGURA 5.14: aspecto da peneira molecular antes do tratamento



Fonte: o autor.

FIGURA 5.15: aspecto da peneira molecular após o tratamento.

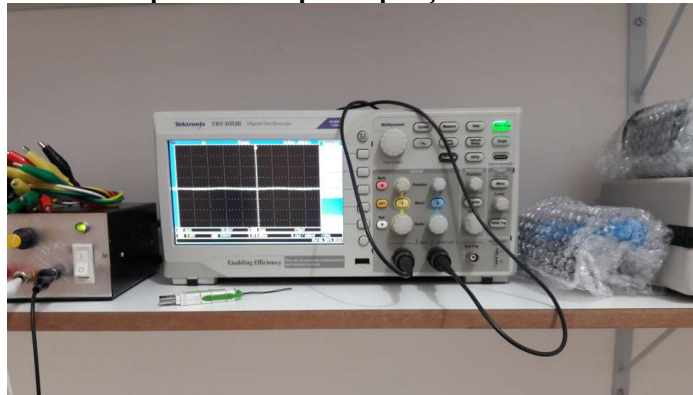


Fonte: o autor.

FIGURA 5.16: processo de empacotamento da coluna.

Fonte: o autor.

Para aquisição do sinal gerado pelo protótipo, foi utilizado um osciloscópio Tektronix TBS1052b. Os dados foram salvos em pen drive e tratados no software Excel, onde foram plotados os gráficos. O equipamento é de posse do aluno.

FIGURA 5.17: osciloscópio utilizado para aquisição dos sinais da célula de detecção.

Fonte: o autor.

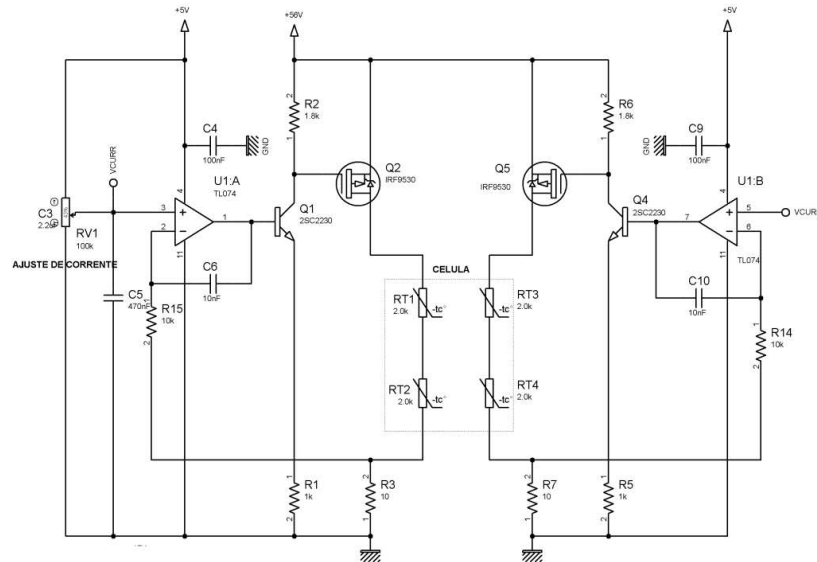
Os ensaios foram realizados em laboratório de posse do aluno.

5.2 Excitação dos elementos sensores

Para o protótipo proposto, foi utilizado o mesmo princípio de uma ponte de Wheatstone convencional. Para operação adequada da célula, os termo resistores devem ser aquecidos por uma fonte de potência elétrica qualquer (tensão ou corrente), alterando seu valor ôhmico e, quando envolvidos por um fluido gasoso em escoamento, terão novamente seu valor alterado, evidenciando a presença de uma substância a ser identificada. Assim, cada elemento da ponte tem uma finalidade: (a) os elementos de

referência indicam o valor de referência do sistema quando envolvido somente pelo gás de arraste; (b) e os elementos de amostra, sendo envolvidos pelo gás carregando a amostra, vão apontar sua presença.

FIGURA 5.18: diagrama eletrônico das fontes de corrente utilizadas para aquecimento dos elementos sensores



Fonte: o autor.

Foi adotada uma excitação por fonte de corrente em função da facilidade de controle da temperatura do NTC com a circulação de corrente, ao invés da aplicação de uma tensão terminal. A tensão V_{CURT} define o valor da corrente que circula pelo ramo. Corrente esta determinada por

Tradicionalmente, uma ponte é sempre excitada por uma fonte de potência única, onde a corrente se divide por seus braços em na proporção inversa de sua resistência equivalente. Entretanto, nesta situação, caso ocorra uma grande discrepância entres as resistências equivalentes de cada braço, pode ocorrer uma grande discrepância no aquecimento dos NTC. Assim, optou-se por excitar cada braço com uma fonte de corrente independente, mas valores idênticos.

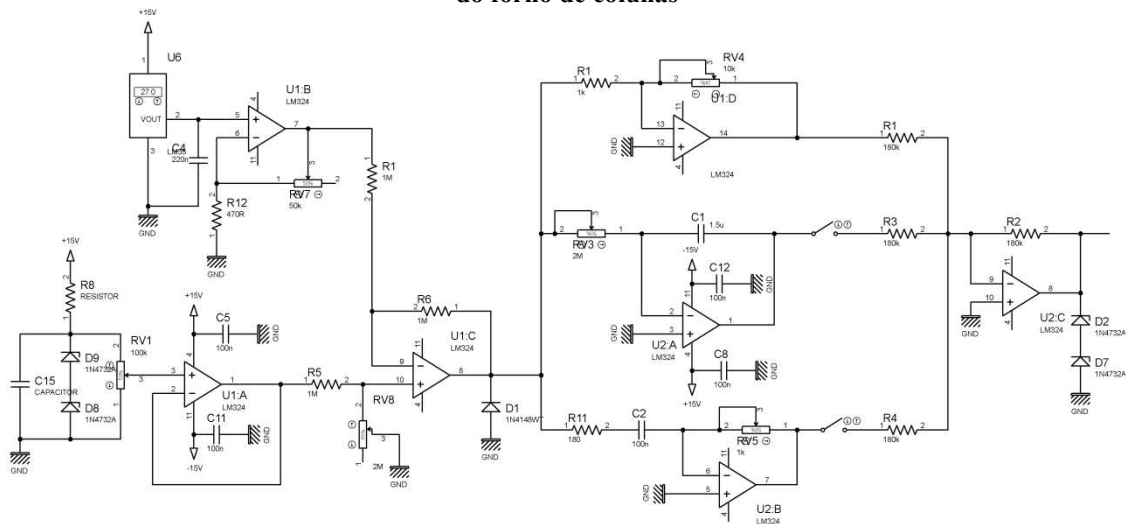
5.3 Controlador de temperatura do forno de colunas

Para o controle da temperatura interna do protótipo, foi desenvolvido um circuito eletrônico controlador, do tipo PID (proporcional, integral e derivativo), utilizando-se amplificadores operacionais.

FIGURA 5.19: diagrama em blocos do controlador de temperatura do forno de coluna

Fonte: o autor.

A o valor da temperatura desejada (*set point*) é fornecida ao controlador que, através do elemento sensor instalado no interior da caixa metálica que contém a coluna, compara este *set point* com a temperatura atual. Caso seja gerada uma tensão de erro desta comparação, o controlador comanda o atuador, que desvia a potência necessária para o aquecimento da célula. A medida que a temperatura se aproxima do valor desejado, o controlador atua, na razão dos ganhos proporcional, integral e derivativo, até que a temperatura desejada seja atingida.

FIGURA 5.20: diagrama eletrônico da etapa de medição e atuação do controlador de temperatura do forno de colunas

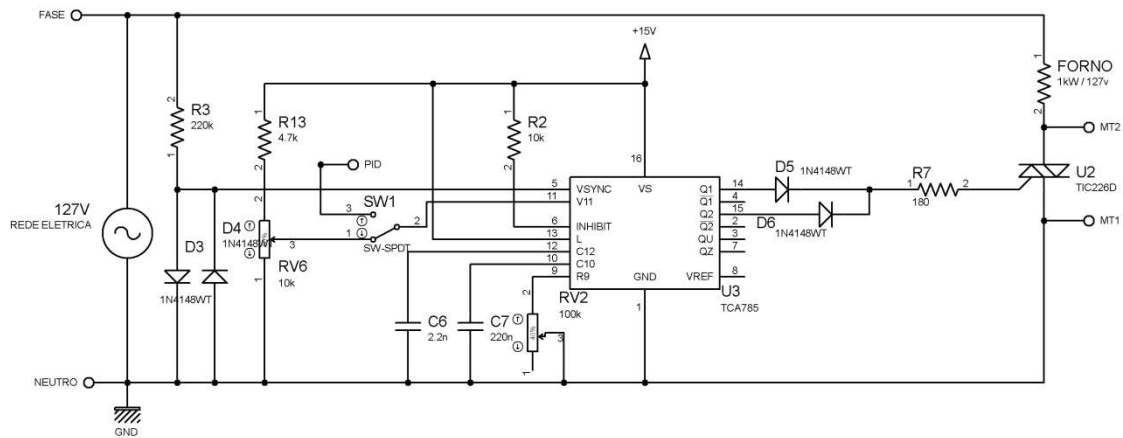
Fonte: o autor.

De acordo com o datasheet do sensor LM35, são fornecidos 10mV para cada grau Celsius medido, podendo ser submetido a até 150 °C, atingido assim um fundo de escala de 1,5V. Para fins de projeto, foi adotada temperatura máxima do forno de 100°C, reduzindo o fundo de escala do sensor para 1V. O circuito que ajusta a tensão de *set point* contém dois diodos zener em série, limitando a máxima tensão ajustável em 9,4V. Desta forma, foi estabelecido um ganho de 10 para o sinal proveniente do sensor, com máximo valor atingindo 10V em 100°C. O sinal do sensor é comparado ao *set point* por um circuito subtrator, de onde se obtém a tensão de erro entregue aos circuitos atuadores nas ações de controle.

As ações de controle são ajustadas independentemente, podendo, inclusive, desativar as ações integral e derivativa, via botão com retenção mecânica. Os ganhos de cada um das ações são ajustados pelos potenciômetros associados aos arranjos dos amplificadores

operacionais. Na saída do controlador foram inseridos 2 diodos zener em série, limitando a saturação do controlador em aproximadamente 10V.

FIGURA 5.21: diagrama eletrônico do atuador do controlador PID

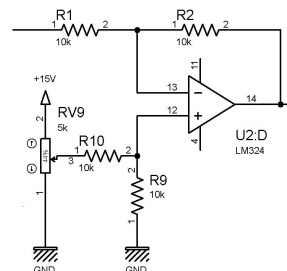


Fonte: o autor.

A atuação do controlador na resistência de aquecimento é realizada via tiristor TIC226, que tem o ângulo de disparo controlado pelo circuito integrado TCA785. Este circuito apresenta em seus pinos 14 e 15 pulsos que colocam em condução o tiristor, tomando como referencia um sinal de tensão da rede adquirido via diodos D3 e D4. O potenciômetro RV6, via chave SW1 permite que o controlador seja operado manualmente, possibilitando inclusive a realização de ensaios em malha aberta.

O circuito integrado TCA785 tem como característica o deslocamento dos pulsos de disparo do tiristor em função da tensão de controle aplicada ao seu pino 11, na proporção inversa: quanto maior for a tensão aplicada, menor será o ângulo de disparo. Tendo em vista que o controlador PID entrega em sua saída o sinal de controle na proporção direta do erro, é necessário condicionar o sinal para que seja entregue o TCA785. Como máximo valor da rampa de comparação que gera o pulso é de 9V, foi elaborado circuito com amplificador operacional, na configuração subtratora, para deslocar o sinal de controle em 9V, se adequado ao rango do circuito integrado.

FIGURA 5.22: condicionar de sinal para o TCA785.



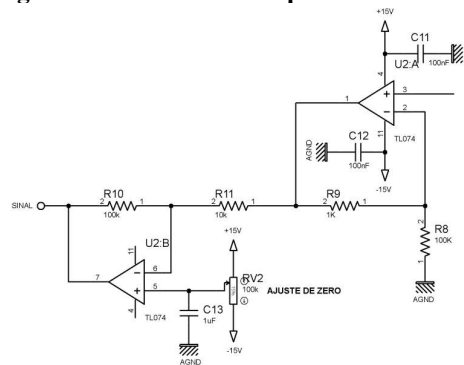
Fonte: o autor.

5.4 Amplificador de sinal

Para obtenção do sinal da ponte de Wheatstone, é necessário realizar a medição diferencial de tensão entre os pontos centrais de seus dois braços. Para tal, é necessário que a o processo e medição seja: (a) minimamente invasivo, a fim de evitar interferências no fenômeno físico; (b) altamente sensíveis a pequenas variações de sinal; (c) apresente elevada rejeição a sinais de modo comum.

Para a função de condicionamento do sinal da célula, uma solução prática é utilização de um arranjo com amplificador operacional, amostrando o sinal da ponte de Wheatstone de maneira diferencial. Para tal, foi utilizada para alimentar o circuito de medição uma fonte independente da utilizada na alimentação da célula, de os pontos centrais da ponte foram conectados ao circuito de medição: um dos lados foi aterrado na fonte independente e o outro foi conectado a entrada não inversora do amplificador operacional, garantindo uma elevadíssima impedância de entrada e eliminando a possibilidade de interferência do circuito medidor no circuito medido. O ganho desta etapa foi ajustado aproximadamente como unitário. Uma segunda etapa multiplica o sinal adquirido por 10, facilitando sua observação, além de permitir o deslocamento do sinal entre $\pm 15V$ funcionando como zero da linha de base da célula de medição.

FIGURA 5.23: diagrama eletrônico do amplificador de sinal e circuito de zero



Fonte: o autor.

Capítulo 6

Análise de resultados

Este capítulo descreve os resultados obtidos nos ensaios realizados em cada um das partes componentes do sistema proposto, bem como o resultado de todas as partes operando em conjunto.

Inicialmente, são apresentados os resultados dos ensaios realizados no elemento sensor NTC utilizado na ponte de Wheatstone, dentro da célula de detecção do TCD. Muito embora o elemento utilizado no projeto final tenha resistência nominal de $2k\Omega$, o ensaio utilizou um elemento de 100Ω nominais, mas que apresenta comportamento semelhante ao utilizado no protótipo.

Em seguida, são apresentados os dados obtidos nos ensaios realizados na fonte de corrente que excita a célula de detecção. Uma curva característica do MOSFET utilizado foi levantada e é apresentada e, em seguida, os resultados obtidos do ensaio da fonte como um todo são apresentados.

O controlador PID da temperatura do forno de coluna é tratado em seguida, onde os ensaios em malha aberta e função transferência do processo foram obtidos. Dados de ensaios realizados em malha fechada, mas sem sintonia, também serão observados e, a seguir, os resultados do controlador já sintonizado.

Por fim, são apresentados cromatogramas, obtidos de padrões de referência e amostras reais, demonstrando a operação do sistema..

6.1 NTC

Um elemento sensor NTC, com resistência nominal de 100Ω a 0°C , diâmetro de 3mm, foi submetido a ensaio com variação de corrente, a fim de determinar seu comportamento. Os dados obtidos são apresentados a seguir.

TABELA 6.1: resultados do ensaio com NTC

Corrente (mA)	Tensão (mV)	Resistencia (Ohm)	Temperatura do corpo do NTC (°C)
10,39	780,00	75,07	26,30
20,37	1220,00	59,89	29,70
30,43	1460,00	47,98	33,50
40,18	1600,00	39,82	37,30
51,00	1670,00	32,75	41,40
60,30	1710,00	28,36	44,70
70,90	1750,00	24,68	48,40
82,70	1780,00	21,52	52,30
92,20	1810,00	19,63	54,80
100,50	1840,00	18,31	56,50
110,60	1850,00	16,73	59,90
120,00	1870,00	15,58	62,00
130,50	1890,00	14,48	64,80
140,40	1900,00	13,53	67,70
150,50	1920,00	12,76	69,80

Fonte: o autor.

Optou-se pela variação de corrente, e não de tensão, já que o elemento NTC apresenta variação de resistência ôhmica à medida que aquece, o que traria a variação da tensão sobre seus terminais, impedindo a determinação do valor instantâneo desta resistência.

GRÁFICO 6.1: resposta do NTC em função do auto-aquecimento**Fonte: o autor.**

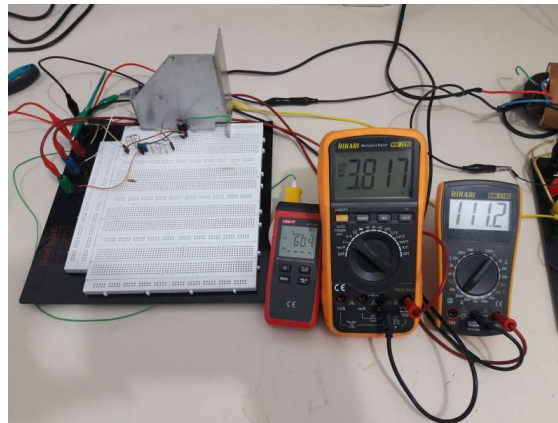
Este ensaio permitiu observar o comportamento do elemento sensor em função da temperatura, evidenciado a possibilidade de sua utilização para célula de detecção. Tendo esta susceptibilidade da resistencia do elemento a sua variação de temperuta, e a sua queda acentuada, optou-se por um elemento de resistência nominal superior (2000Ω a 0°C) que permitiu a detecção de porções menores (ou mais diluídas) das amostras injetadas.

6.2 Fonte de corrente

Para excitação da célula de detecção, foi projetada uma fonte de corrente constante, ajustável entre 0 e 500mA. O ajuste de tensão de referência é executado por potenciômetro e controlado por amplificador operacional (em circuito de malha fechada) e a corrente controlada por um MOSFET canal P (PMOS) IRF9530, via tensão de porta-fonte (V_{gs}).

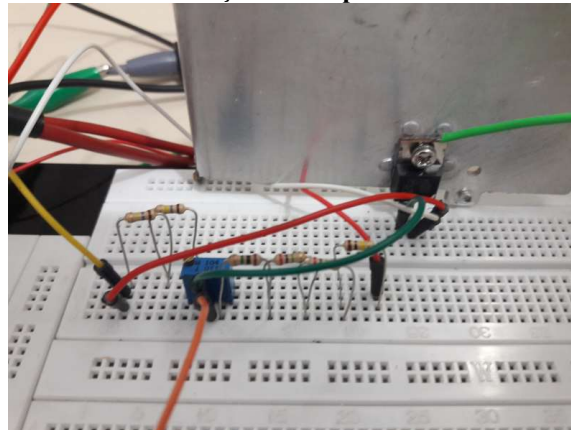
A fim de conhecer as características do MOSFET, foi executado ensaio no dispositivo, buscando obter-se a curva característica de tensão de porta-fonte (V_{gs}) versus corrente de dreno (I_d), que é a corrente entregue à célula detecção. Apesar de tal informação estar contida na folha de dados do fabricante, a faixa de corrente em que o circuito vai operar exige que V_{gs} esteja no limiar de corte, e não está presente em tal documentação. Para tal, foi estabelecido arranjo em protoboard, de onde foram obtidos os valores de V_{gs} , I_d e temperatura do corpo do MOSFET, conforme demonstrado.

FIGURA 6.1: ensaio do MOSFET IRF9530



Fonte: o autor.

FIGURA 6.2: detalhe da medição de temperatura do MOSFET IRF9530.



Fonte: o autor.

Do ensaio, foram extraídos os dados a seguir.

TABELA 6.2: resultados do ensaio do MOSFET IRF9530

V_{gs} (v)	I_d (A)	Temp. (°C)
3,464	0,0048	27,7
3,575	0,0127	28,5
3,674	0,0252	29,8
3,763	0,0471	32,6
3,836	0,0756	36,4
3,911	0,121	43,3

3,941	0,1464	47,1
3,948	0,1584	50,8
3,983	0,1908	50,8

Fonte: o autor.

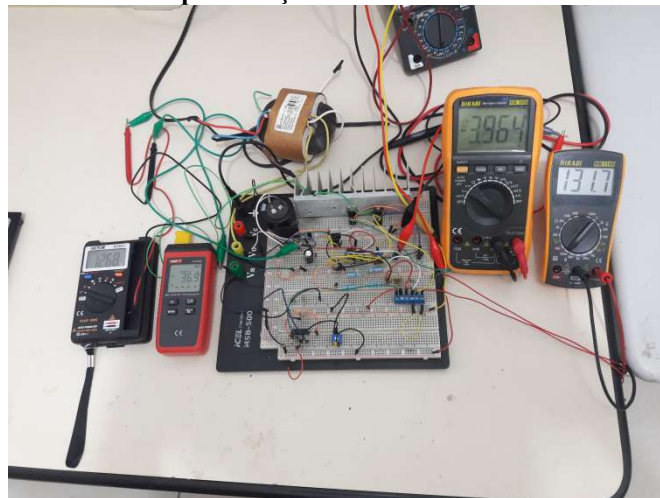
GRÁFICO 6.2: resposta da corrente de dreno do IRF9530 em função da tensão porta-dreno

Fonte: o autor.

Apesar de a corrente de dreno apresentar, por definição, um comportamento quadrático em relação a tensão porta-fonte, a equação do MOSFET apresentou um termo de terceira ordem. Esta expressão possibilitou a predição dos valores de corrente de dreno e, com isso, o projeto do circuito da fonte de corrente.

Após a construção, a fonte de corrente foi submetida a ensaio, com ajuste de corrente de excitação entre 0 e 250mA. Os dados teóricos de corrente foram calculados utilizando-se a expressão obtida no ensaio do MOSFET e comparados com os dados obtidos neste ensaio, conforme demonstrado.

FIGURA 6.3: apresentação do ensaio da fonte de corrente.



Fonte: o autor.

TABELA 6.3: resultados do ensaio da fonte de corrente.

TENSÃO DE REFERÊNCIA (V)	V _{gs} MEDIDA (V)	CORRENTE TEÓRICA (mA)	CORRENTE MEDIDA (mA)	ERRO (%)	TEMP. (°C)
0,000	-3,182	0,0	0,1	0,0	25,2
0,257	-3,752	27,2	26,8	1,4	26,2
0,498	-3,847	52,6	51,7	1,8	27,0
0,752	-3,907	79,5	78,0	1,9	28,3
1,018	-3,952	107,6	105,6	1,9	30,0
1,256	-3,984	132,8	130,3	1,9	31,4

1,531	-4,013	161,8	158,9	1,8	33,2
1,752	-4,029	185,2	181,2	2,2	35,3
2,027	-4,016	214,3	210,0	2,0	38,5
2,241	-4,041	236,9	230,0	2,9	44,0
2,497	-4,049	264,0	250,0	5,3	47,9

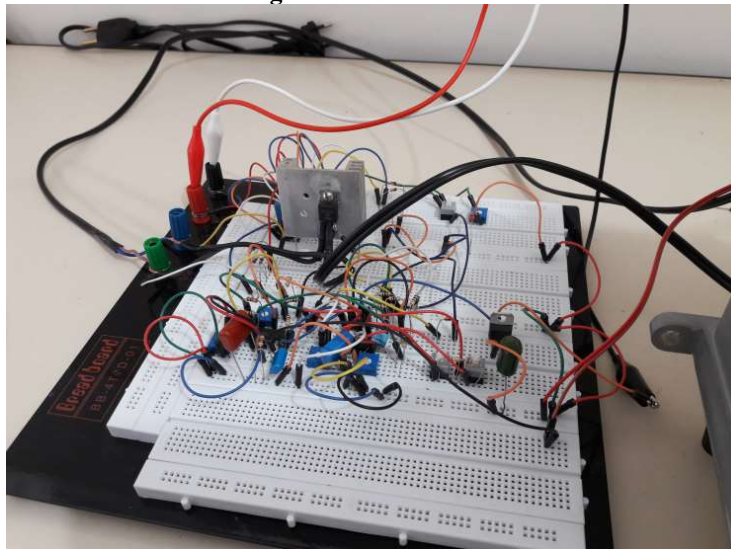
Fonte: o autor.

É possível observar que, dentro da faixa de corrente proposta para excitação da célula (0 a 200mA) o erro máximo observado foi de 2,2%, atendendo à demanda do protótipo.

6.3 Controlador PID

Para controle da temperatura do forno de colunas foi desenvolvido um controlador PID analógico, baseado em amplificadores operacionais. O ajuste dos ganhos P, I e D é realizado através de potenciômetros. Para controle da potência entregue ao atuador foi utilizado o circuito integrado TCA785, conectado à saída do controlador, que controla o ângulo de disparo da tensão entregue a resistência de aquecimento via tiristor TIC226. O protótipo foi montado em *protoboard*, conforme demonstrado.

FIGURA 6.4: montagem do circuito do do controlador PID



Fonte: o autor.

A saída do circuito de potência é conectada diretamente à parte traseira do forno de colunas, onde se encontram os terminais da resistência de aquecimento. Para suporte e isolamento da resistência do restante da carcaça do forno, foram utilizados isoladores de cerâmica. A temperatura do interior foi medida com sensor LM35; este sinal retorna à protoboard, onde é condicionado e entregue a controlador PID. A fixação do sensor de temperatura, bem como sua isolamento elétrica da carcaça, também foi realizada com isoladores de cerâmica.

Para sintonia do controlador, inicialmente foi realizado ensaio em malha aberta da planta, de onde foi obtida a resposta ao degrau. Foi realizado degrau unitário de 20% da potência total entregue ao atuador, via TCA785, de onde foi obtida a resposta gráfica do processo.

GRÁFICO: 6.3: resposta do ensaio em malha aberta.

Fonte: o autor.

Da resposta do sistema ao degrau em malha aberta, foram obtidos os parâmetros dinâmicos:

Por se trata de um sistema de primeira ordem, a função transferência do mesmo é dada por:

Após a determinação dos parâmetros dinâmicos do processo, foram realizados alguns ensaios em malha fechada, mas ainda sem sintonia do controlador. Os parâmetros I e D foram desativados, sendo ajustados 4 valores distintos para o parâmetro P. Um set point de 60°C foi ajustado na entrada do controlador. A resposta gráfica pode ser vista a seguir.

GRÁFICO: 6.4: resposta do sistema ao degrau, em malha fechada, sem sintonia do controlador, com diversos valores de K_p ($K_i = K_d = 0$).

Fonte: o autor.

Pode ser observado que, ainda que esteja operando em malha fechada, sem sintonia, o controlador não consegue atuar de maneira adequada no sistema, apresentando erro de

estado estacionário em todos os ensaios realizados e, ainda, sobre-sinal em alguns dos casos observados.

Para sintonia do controlador, foi utilizado o método CHR sem sobre-sinal (CHR-0%) (Chien, Hrone e Reswick, 1952) que preconiza os seguintes parâmetros.

TABELA 6.4: parâmetros para sintonia do controlador utilizando o método CHR-0%.

CONTROLADOR	GANHO P	GANHO I	GANHO D
P		Não aplicável	Não aplicável
PI			Não aplicável
PID			

Fonte: Ogata, 1985.

Levando em consideração o tipo PID, foram obtidos os valores dos ganhos das ações de controle.

Para a topologia do controlador adotada, temos que sua ação de controle geral vai respeitar a seguinte expressão:

de onde são calculados os valores dos componentes para que se obtenha os ganhos das ações de controle individuais. Para a parcela K_p , foi arbitrado resistor de referencia de $1k\Omega$, e para as parcelas I e D, foram arbitrados capacitores de $47\mu F$.

Foram utilizadas associações de resistores para atingir valores próximos aos calculados. E foi realizado novo ensaio em malha fechada, já com o controlador sintonizado, novamente utilizando $60^\circ C$ como *set point*.

GRÁFICO 6.5: resposta do sistema ao degrau, após a sintonia do controlador.

Fonte: o autor.

É possível observar alguns comportamentos na resposta do processo ao controlador PID:

- o tempo morto permaneceu muito semelhante ao observado no ensaio em malha aberta, por se tratar de uma característica do processo; a ação de controle derivativa é responsável por esse ajuste;
- não há mais sobre-sinal; esta característica é importante para processos que não suportam temperatura acima de determinado patamar;
- redução de 60% da constante de tempo;
- eliminação do erro de estado estacionário;
- em aproximadamente 3 minutos, é possível observar que variável manipulada começar a se acomodar, apresentado erro de estado estacionário; neste momento, a ação de controle integral atua sobre o processo, eliminando este erro.

6.4 Cromatogramas

Após o ajuste de todas as partes componentes do sistema, foram realizadas injeções no protótipo, a fim de obter cromatogramas que evidenciassem o funcionamento do dispositivo. Para efetuar as injeções, foi utilizada seringa com torneira de três vias, que permite a amostragem segura de gases.

FIGURA 6.5: seringa utilizada para injeção das amostras gasosas.



Fonte: o autor.

Para captura de amostras padrão e amostras desconhecidas, foram construídos cilindros de amostragem, contendo válvulas que permitem manter as amostras sob pressão e livre

de contaminação externa. Um dos cilindros tem um manômetro que permite obter misturas gasosas em concentração conhecida, utilizadas para análises quantitativas.

FIGURA 6.6: cilindros amostradores de gás.



Fonte: o autor.

FIGURA 6.7: cilindro amostrador de gás (detalhe do medidor de pressão).



Fonte: o autor.

Uma primeira injeção foi realizada, utilizando um tubo vazio para conexão entre o injetor e a célula de detecção. Foram ajustados os seguintes parâmetros no dispositivo:

- fluxo de gás de arraste e referência: 30,0 mL/min;

- forno: 50°C;
- corrente: 75mA;
- amostra: ar atmosférico;
- volume injetado: 100, 200, 300, 400, 500 e 600µL.

Foram realizadas injeções seguidas, dentro de uma mesma corrida, para verificar a resposta do dispositivo e sua linearidade, sendo obtido o cromatograma a seguir.

GRÁFICO 6.6: cromatograma de injeções sequenciais de ar atmosférico, utilizando coluna sem recheio.

Fonte: o autor.

Foram extraídos os dados do cromatograma e avaliados conforme a tabela a seguir.

TABELA 6.5: dados das injeções sequencias e avaliação de linearidade do detector.

Tempo de retenção (min)	Área absoluta (unidades de área)	Área (volts.seg)	Altura (volts)	Volume injetado (uL)	Linearidade teórica	Linearidade real	Erro (%)
1,010	0,141	8,472	0,900	100	1,000	1,000	0,000
1,900	0,295	17,682	1,900	200	2,000	2,087	-4,356
2,860	0,445	26,706	2,780	300	1,500	1,510	-0,690
3,766	0,605	36,276	3,560	400	1,333	1,358	-1,876
4,723	0,763	45,756	4,020	500	1,250	1,261	-0,906
5,990	0,915	54,882	4,020	600	1,200	1,199	0,046

Fonte: o autor.

Para análise de linearidade, foram consideradas as áreas dos picos a medida que o volume de injeção foi incrementado. Para esta avaliação, o cálculo de linearidade foi determinado por

de onde se observa um erro percentual máximo de 4,356%. Tendo em vista que todos os demais erros calculados se encontram muito abaixo deste patamar, existe a possibilidade de que tenha ocorrido erro no volume real injetado. Entretanto, os resultados observados demonstram a linearidade da célula de detecção.

Em seguida, foi realizada injeção amostra de ar atmosférico (teoricamente composto de 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio), já com coluna cromatográfica instalada, utilizado os seguintes parâmetros no dispositivo:

- pressão do gás de arraste e referência: 2,2 bar;
- forno: 50°C;
- corrente: 100 mA;
- amostra: ar atmosférico;
- volume injetado: 1000µL.

GRÁFICO 6.7: cromatograma de injeção de ar atmosférico, utilizando coluna para separação.

Fonte: o autor.

De acordo com a literatura, o oxigênio deixa a coluna primeiro, seguido pelo nitrogênio. Demais gases representam menos de 1% do total dos gases presentes na atmosfera. Deste cromatograma, foram extraídos os dados dispostos na tabela a seguir, que será utilizada como referência para análise da injeção realizada a seguir.

TABELA 6.6: parâmetros cromatográficos elementares da injeção de ar atmosférico.

Tempo de retenção (min)	Área absoluta (unidades de área)	Área (volts.seg)	Altura (volts)	Volume injetado (uL)	Concentração teórica (%)	Concentração real (%)	Proporção (%)
0,537	0,077	4,644	0,536	1000	21,000	27,466	37,867
0,893	0,204	12,264	0,984		79,000	72,534	264,083

Fonte: o autor.

Para avaliação de uma amostra real, foi realizada injeção de uma alíquota de gás de escapamento de um automóvel Ford KA 2019, utilizado as mesmas condições analíticas da amostra de referência. Nesta análise vários parâmetros podem ser avaliados, com a quantidade de emissões, tipos de gases, qualidade combustão, dentre outras.

GRÁFICO 6.8: cromatograma de injeção de gás de escapamento de veículo, utilizando coluna para separação.

Fonte: o autor:

Tendo em vista a amostra de referência utilizada, pode-se avaliar a qualidade da combustão. Sendo o nitrogênio um gás inerte, ao ser aspirado pelo motor juntamente com o oxigênio, este gás passa pelo processo de combustão sem sofrer maiores modificações, sendo expelido pelo veículo da mesma forma que foi admitido, e pode ser usado como um padrão interno. Já o oxigênio é consumido na proporção direta da qualidade da combustão da mistura de ar e combustível.

TABELA 6.7: parâmetros cromatográficos elementares da injeção de gás de escapamento de veículo.

Tempo de retenção (min)	Área absoluta (unidades de área)	Área (volts.seg)	Altura (volts)	Volume injetado (uL)	Concentração teórica (%)	Concentração real (%)	Proporção (%)
0,557	0,047	2,803	0,752	1000	21,000	5,668	6,008
0,900	0,777	46,646	0,304		79,000	94,332	1664,376

Fonte: o autor.

Dos dados obtidos, pode-se perceber a queda da proporção do oxigênio em relação ao nitrogênio, devido ao seu consumo durante a combustão. Aproximadamente 80% do oxigênio admitido foi consumido, o que pode indicar a qualidade da combustão no interior do motor. Entretanto, este não é o foco deste trabalho, e as informações geradas neste ensaio podem ser utilizadas em trabalhos futuros em outras áreas do conhecimento.

Capítulo 7

Conclusão

A preocupação com o meio ambiente e mudanças climáticas tem permeado as discussões em toda a sociedade moderna, trazendo consigo a necessidade de uso racional da energia, sempre com foco em eficiência. Este trabalho, ao ser finalizado com a avaliação de uma amostra real de gases emitidos por um automóvel, trouxe a possibilidade de que este monitoramento seja realizado a baixo custo. O protótipo proposto é apenas um conceito que pode ser incrementado e viabilizado para análises em escala industrial, mas também no meio acadêmico, frente às opções já disponíveis, mas de elevado custo.

Os ensaios realizados de maneira isolada nos semicondutores chave para funcionamento do protótipo – elemento NTC e MOSFET – permitiram não somente a certificação de que se adequariam ao projeto proposto, mas também o conhecimento de seu funcionamento em modalidades de operação fora do comumente utilizado.

A proposta de construção de um controlador PID totalmente analógico – tendo em vista as diversas opções microprocessadas da atualizada – possibilitou a compreensão da técnica de controle em profundidade, permitindo interagir com cada ação de controle individualmente. A possibilidade de ajuste dos ganhos de maneira analógica, através da tensão entregue a cada módulo do controlador (observando sua resposta em cada saída), se apresentou como importante ferramenta para estudo e compreensão do controle de processos.

A construção da coluna cromatográfica se apresentou como um importante desafio no trabalho, já que demandou pesquisa em área do conhecimento não afeita à engenharia. O processo de preparação do recheio, limpeza da tubulação, empacotamento e condicionamento levou a uma interessante interdisciplinaridade.

Por fim, o trabalho deixa como oportunidades para desenvolvimentos futuros a sua implementação com diferentes elementos sensores, construções de célula e controle de fluxos, bem como aplicação em análises diversas que tragam ganhos e melhoria da condições de vida para a sociedade.

Referências

USBERCO, João. SALVADOR, Edgard. *Química*. 4ed. São Paulo: Saraiva, 1999.

FELTRE, Ricardo. *Química: química geral*. 6ed. São Paulo: Moderna, 2004.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION - WMO. *WMO Greenhouse Gas Bulletin (GHG Bulletin) - No. 14: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2017*. Disponível em: <https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice_display&id=20697#.XNdKmI5KjIU>. Acesso em: 11 mai 2019.

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION - NASA. *Ozone Hole 2016, and a Historic Climate Agreement*. Disponível em: <<https://earthobservatory.nasa.gov/images/88998/ozone-hole-2016-and-a-historic-climate-agreement>>. Acesso em: 11 mai 2019.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE DO BRASIL. *Emissões veiculares*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/mma-em-numeros/emissoes-veiculares>>. Acesso em: 11 mai 2019.

INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE - IEMA. *Evolução das emissões de gases de efeito estufa no Brasil (1990-2013) setor de energia e processos industriais*. Disponível em: <https://iema-site-staging.s3.amazonaws.com/energia_industria_2015.pdf>. Acesso em: 16 out 2019.

TREADWELL, Frederick P. *Analytical Chemistry*. 4ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1916.

SKOOG, Douglas A., WEST, Donald. M., HOLLER, F. James, CROUCH, Stanley R. *Fundamentos de Química Analítica*. 4ed. São Paulo: Editora Thomson, 2006.

LUNDELL, Gustav E. F. *The Chemical Analysis of Things as They are*. 1ed. Washington: American Chemical Society, 1972.

ARIKAWA, Y. *Basic Education in Analytical Chemistry*. Analytical Sciences, Tóquio, v. 17, suplemento, p. i572-i573, 2001.

CURTIUS, Y.J. *A química analítica*. Química Nova, São Paulo, Outubro, p. 134-137, 1982.

LAITINEN, H.A. *History of Analytical Chemistry in the U.S.A.* Talanta, Grã Bretanha, v.36, n.1/2, p.1-9, 1989.

LANÇAS, Fernando M. *Cromatografia em fase gasosa*. 1ed. São Carlos: Editora Acta, 1993.

MOTA, Maria F. P. S., ROSA, Rosana. *Cromatografia em fase gasosa*. 1ed. São Paulo: IPT, 1996.

SHIMADZU CORPORATION. *System Gas Cromatography (GC): Data sheets – C10G-E064.* Kyoto, 2018.

MCNAIR, Harold M., MILLER, James M. *Basic gas chromatography.* 1ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1997.

OHIO VALLEY SPECIALITY. *6' X 1/8" SS 3% OV-1 Chrom W-HP 100/120, each.* Disponível em: < <https://ovsc.com/wp-content/uploads/2016/07/OV-Stock-Packed-Columns.jpg>>. Acesso em: 28 mai 2019.

CAPITAL ANALYTICAL. *Capillary GC Columns.* Disponível em: < https://www.capitalanalytical.com/app/users_content/category_images/category_179.jpg>. Acesso em: 28 mai 2019.

SCOTT, Raymond P. W. *Gas chromatography.* 1ed. Book 2. Libraryforscience LLC, 1997.

SCOTT, Raymond P. W. *Gas chromatography detectors.* 1ed. Book 4. Libraryforscience LLC, 1997.

GROB, Robert R., Barry, Eugene F. *Modern practice of gas chromatography.* 4ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2004.

O'MALLEY, John. *Análise de circuitos.* 1ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1982.

TDK GROUP COMPANY. *NTC Thermistors: General technical information.* Disponível em: <<https://www.tdk-electronics.tdk.com/download/531142/19643b7ea798d7c4670141a88cd993f9/pdf-general-technical-information.pdf>>. Acesso em: 19 jun 2019.

PERTENCE JUNIOR, Antônio. *Amplificadores operacionais e filtros ativos.* 8ed. Porto Alegre: Bookman, 2015.

ANALOG DEVICES INC. *AN 968 - Current Sources: Options and circuits.* Disponível em: <<https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/application-notes/AN-968.pdf>>. Acesso em: 19 jun 2019.

PRECISION FILTERS INC. *Balanced Constant Current Excitation for RTD Sensor Measurement.* Disponível em: <http://www.pfinc.com/paper_briefs/bcc_for_rtd_measurements_rev-.pdf>. Acesso em: 19 jun 2019.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMISSION. *IEC60539: Directly heated negative coefficient thermistors.* Genebra, 2003.

FAIRCHILD SEMICONDUCTOR INTERNATIONAL. *TIP41 Series (TIP41/41A/41B/41C) Datasheet – Rev. A - 2000.*

FAIRCHILD SEMICONDUCTOR INTERNATIONAL. *TIP42 SERIES (TIP42/42A/42B/42C) Datasheet – Rev. A - 2000.*

TEXAS INSTRUMENTS. *μA78xx Fixed Positive Voltage Regulators Datasheet – SLVS056P – 2015.*

TEXAS INSTRUMENTS. *LM79XX Series 3-Terminal Negative Datasheet – SNOSBQ7C– 2013.*

TEXAS INSTRUMENTS. *TL08xx JFET-Input Operational Amplifiers Datasheet – SLOS081I* – 2015.

TEXAS INSTRUMENTS. *INAx126 MicroPower Instrumentation Amplifier Single and Dual Versions Datasheet – SBOS062B* – 2000.

POWER INNOVATIONS LTD. *TIC226 Series Silicon TRIACS Datasheet* – 1997.

GOOD-ARK. *IN4728 thru IN4764: Silicon Planar Power Zener Diodes Datasheet* – 2019.

HERAEUS SENSOR TECHONOLOGY. *Ceramic Housing RTD Temperature Sensor, Hi-Temp Datasheet* – 2019.

NATIONAL SEMICONDUCTOR. *LM35 Precision Centigrade Temperature sensors Datasheet – DS005516* – 2000.

OGATA, Katsuhiko. *Engenharia de Controle moderno*. Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brail, 1985.

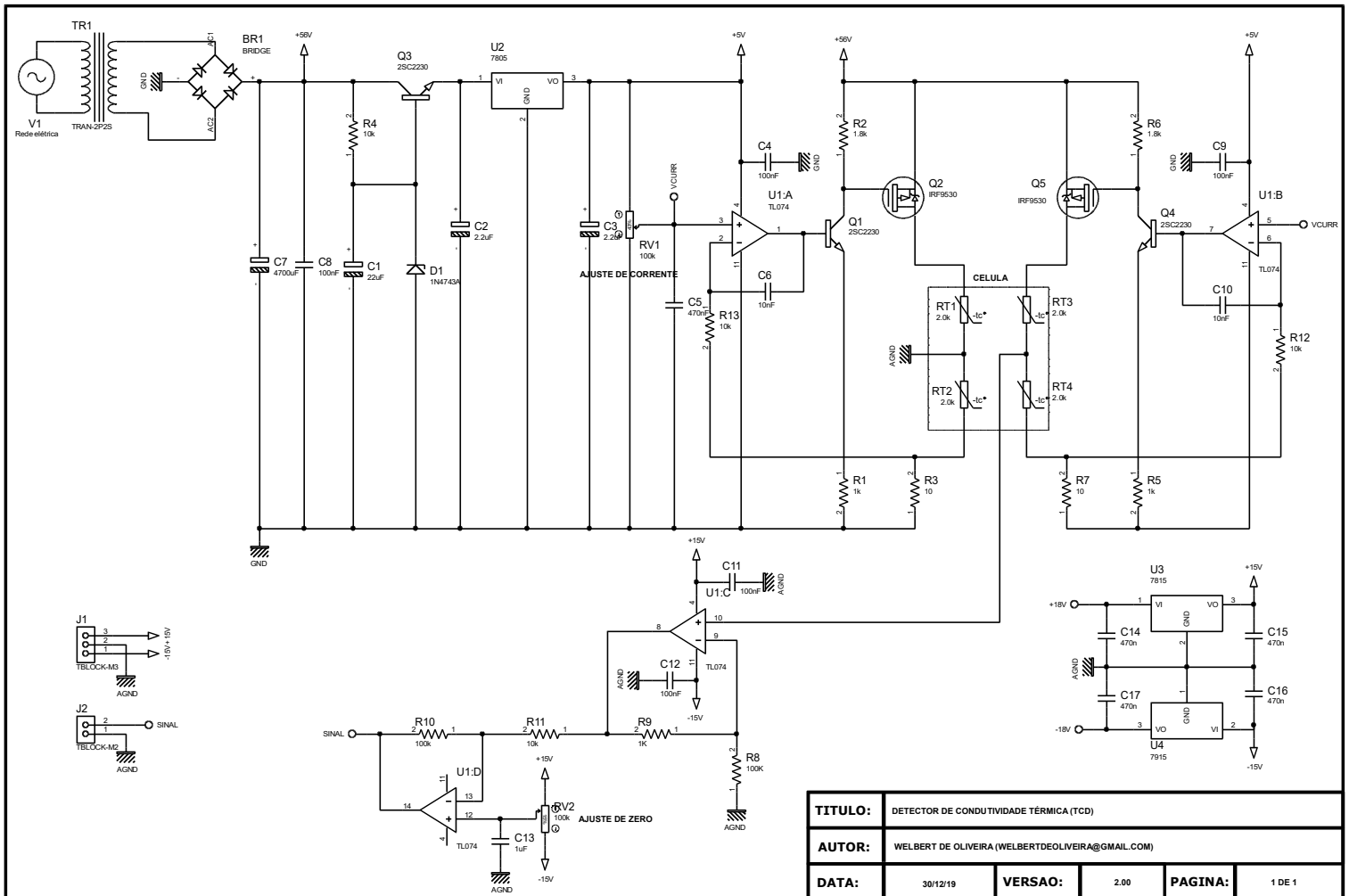
NOVUS PRODUTOS ELETRÔNICOS. *Controle PID básico*. Disponível em: <
<https://www.novus.com.br/artigosnoticias/arquivos/ArtigoPIDBasicoNovus.pdf> >.
 Acesso em: 18 fev 2020.

VISHAY SILICONIX. *IRF9530 Power MOSFET Datasheet – 91076* – 2016.

TOSHIBA SEMICONDUCTOR. *2SC2230 Toshiba transistor silicon NPN Triple Diffused type Datasheet* – 2001.

Apêndice A

Diagrama da fonte de corrente e circuito amplificador



Apêndice B

Diagrama do controlador PID

