

REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

ANO 57 • NÚMERO 669 • 10 MAIO DE 1989



GEOQUÍMICA
ORGÂNICA



QUÍMICA FINA
PROCESSOS

O ESPECTRÔMETRO DE MASSAS QUADRUPOLO DE TRIPLO ESTÁGIO

TSQ 70



*Uma nova era
da espectrometria de massas.*

*Espectrômetros
de Massas Inteligentes.*

Mais informações químicas.

Mais sucesso e rapidez em sua pesquisa.

Organização de assistência técnica única no Brasil.

Solicite uma visita da Finnigan MAT ou de seu representante exclusivo no Brasil, Intralab.



FINNIGAN MAT

Rua Robélia, 191 — CEP 04648 — São Paulo — Brasil — Telefone (011) 523-1200 — Fax (011) 542-6554

INTRALAB S.A. Instrumentação Analítica

Av. Dr. Cardoso de Melo, 1644 — CEP 04548 — São Paulo — Telefone (011) 533-5444 — Telex 11 25.490

ANO 57

NÚMERO 669

10 DE MAIO DE 1989

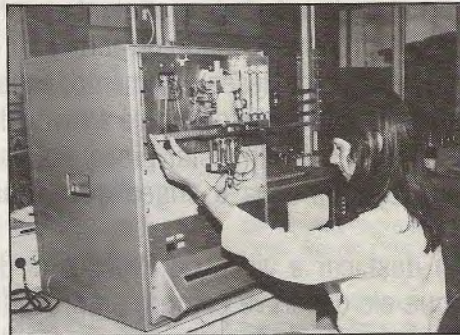
NESTA EDIÇÃO

| | |
|---|----|
| EDITORIAL | 2 |
| A GEOQUÍMICA ORGÂNICA NA EXPLORAÇÃO DO PETRÓLEO | 3 |
| QUÍMICA FINA NO BRASIL | 16 |
| NITROCLOR UMA EMPRESA DE P&D | 18 |
| PERSPECTIVAS PARA A CROMATOGRAFIA CAPILAR | 26 |
| SEÇÕES: AGENDA | 25 |
| MICRODOSAGEM | 25 |
| NOTÍCIAS DA INDÚSTRIA | 28 |

A edição 667 foi parcialmente financiada pela fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro. Processo nºE-29/170.365/88.



Pág. 3



Publicação técnica e científica, de química aplicada à indústria. Em circulação desde fevereiro de 1932, registrada no INPI/MIC nº 812307984

TIRAGEM: 10.000 exemplares

REDAÇÃO E ADMINISTRAÇÃO
Rua da Quitanda, 199 Grupo 804
20092 Rio de Janeiro RJ
Telefone: (021) 253-8533

FUNDADOR
Jayme da Nóbrega Sta. Rosa

UMA PUBLICAÇÃO DA
Associação Brasileira de Química-RJ

CONSELHO DE REDAÇÃO
Arikerne Rodrigues Sucupira
Carlos Russo
Clóvis Martins Ferreira
Eloísa Biassotto Mano
Hebe Helena Labarthe Martelli
Kurt Politzer
Luciano Amaral
Nilton Emilio Buhner
Oswaldo Gonçalves de Lima
Otto Richard Gottlieb
Paulo José Duarte

GERENTE COMERCIAL
Celso Augusto Fernandes

CIRCULAÇÃO
Italia Caldas Fernandes

CONTABILIDADE
Miguel Dawidman

PUBLICIDADE
Rio de Janeiro:
H. Sheldon Serviços de Marketing
Rua Evaristo da Veiga, 55 Grupo 1203
20031 Rio de Janeiro RJ
Telefone: (021) 533-1594
São Paulo:
Mercado Propaganda Ltda.
Rua Bento Freitas, 178 — 1º andar
01220 São Paulo SP
Telefone: (011) 221-0356

FOTOCOMPOSIÇÃO E IMPRESSÃO
Editora Gráfica Serrana Ltda.

ASSINATURAS
Por 1 ano (12 números)
Brasil: NCz\$ 15,20
Exterior: US\$ 50,00

MUDANÇA DE ENDEREÇO
Deve ser comunicada ao Departamento de Circulação sempre que o assinante desejar receber a revista em outro local.

RECLAMAÇÕES
As reclamações por possíveis extravios devem ser feitas imediatamente, antes que se esgotem as respectivas edições.

O novo presidente da American Chemical Society acaba de ser eleito. Clayton F. Callis endossa as palavras: "Essa é a época mais excitante de nossa história para se fazer ciência. E a química é a ciência mais excitante para se fazer hoje", proferidas por um dos painelistas durante a recente Conferência sobre Avanços em Biotecnologia e Materiais patrocinado por aquela sociedade.

Em sua Mensagem Presidencial, publicada na revista *Chemical and Engineering News* (edição de 2 de janeiro, páginas 2 e 3, essa avaliação otimista é seguida da constatação que há ainda alguns problemas a cuidar. Entre esses: o desenvolvimento de tecnologia para reduzir a poluição em operações com produtos químicos a níveis próximos de zero; derrubar as barreiras da comunicação científica e técnica entre químicos, bioquímicos, engenheiros e outros tecnólogos e aqueles que existem entre a universidade e a indústria; trabalhar conjuntamente e intensificar os esforços no sentido de aumentar o nível de apoio à pesquisa e desenvolvimento; e atacar os problemas da educação científica através de abordagens inovadoras devem estar presentes nas ações de todos os químicos e engenheiros químicos.

Vale a pena destacar a visão do Presidente da ACS sobre o que ele descreve como o empreendimento químico e que é muito mais abrangente do que o normalmente considerado. Começa com sonhos da juventude, é nutrida nas salas de aula por professores inspirados, e floresce nos laboratórios através da pesquisa e descoberta de novos materiais.

Mas esse é apenas o começo. Depois virão o desenvolvimento de processos e a construção de fábricas para fazer esses novos produtos úteis em quantidades comerciais. Finalmente chega-se às etapas vitais de "marketing", vendas e transporte à medida que produtos socialmente benéficos são distribuídos através de canais comerciais.

O empreendimento ainda não está encerrado, entretanto. Mais do que nunca na história mundial, tais coisas terão de ser feitas sem nenhum risco para a saúde humana ou dano para o meio ambiente.

Ainda segundo Callis, há mais um aspecto do empreendimento químico que deve ser considerado como nunca antes. Esse empreendimento é global. De muitas maneiras as fronteiras deixam de ter sentido. Seria fatal pensar em outros termos senão os globais, seja em termos de ciência, tecnologia, mercados ou proteção ambiental.

As questões abordadas resultam de vários estudos e discussões promovidas pela American Chemical Society em anos recentes. Refletem, acima de tudo, a profunda mudança que está ocorrendo em toda nossa sociedade e externam a preocupação de um de seus segmentos que, conscientemente ou não, é um dos grandes vetores dessa mudança.

Como fica a química (ou "empreendimento químico"?) brasileira nisso? Segundo especialistas no assunto, vivemos em uma aldeia global, o que significa que nossos químicos e engenheiros químicos, nossos professores, pesquisadores e técnicos; e nossos empresários e industriais serão todos afetados pelas mudanças que estão ocorrendo.

Como? Essa é uma questão que vem preocupando sucessivas administrações da Associação Brasileira de Química. Já foi aventada junto aos dirigentes de nossas co-irmãs no exterior para verificar a sua experiência no assunto e algumas atividades conjuntas estão em cogitação.

A REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL continuará dando ênfase especial ao assunto. Tanto a nossa comunidade científica quanto o nosso empresário na área da química já estão atingindo uma fase de maturidade. Faremos o possível para consultá-los a respeito do que espera por nossa química.

A GEOQUÍMICA ORGÂNICA NA EXPLORAÇÃO DO PETRÓLEO

CORPO TÉCNICO DA
PETROBRÁS — CENPES

Introdução

Os progressos relativos ao esclarecimento da gênese do petróleo, nas últimas décadas deste século, foram dos mais significativos e os "mistérios" do fenômeno estão se dissipando à medida que se acumulam mais e melhores informações de natureza química, física e biológica. Esse progresso é creditado, principalmente, ao desenvolvimento de técnicas analíticas mais sofisticadas e sensíveis e às pesquisas desenvolvidas pelas companhias petrolíferas, as quais cedo se conscientizaram de que o esclarecimento da gênese do petróleo não era um exercício puramente acadêmico, mas de interesse prático e imediato para o processo exploratório.

Numerosas teorias foram propostas para a origem do petróleo. Essas teorias podem ser classificadas em duas categorias: inorgânicas e orgânicas. As teorias inorgânicas atribuem ao petróleo uma origem exclusivamente

abiogênica, a partir de sínteses inorgânicas. As teorias orgânicas postulam que o petróleo é formado a partir de produtos bioquímicos incorporados às rochas sedimentares durante a sedimentação.

Atualmente geólogos e geoquímicos, em sua maioria, advogam uma origem orgânica para o petróleo, mas não contestam a existência de hidrocarbonetos formados inorganicamente na Terra e no espaço exterior.

O petróleo é constituído, principalmente, de uma mistura de hidrocarbonetos sólidos, líquidos e gasosos. A geração desses hidrocarbonetos pelo aquecimento da matéria orgânica existente em certas rochas sedimentares constitui a prova mais convincente da origem orgânica do petróleo. Aliás, foi Engler, em 1888, quem demonstrou pela primeira vez, em bases experimentais, a geração de hidrocarbone-

tos pelo aquecimento de matéria orgânica. Aqueceu em autoclave, a 400 graus centígrados e pressão elevada, uma mistura de óleos vegetais e animais. Obteve por esse meio um produto semelhante ao petróleo, no qual numerosos hidrocarbonetos da série parafínica foram identificados.

É prática rotineira nos laboratórios de geoquímica, nos dias atuais, a geração de hidrocarbonetos pelo aquecimento da matéria orgânica contida em rochas sedimentares. O processo, aliás, é muito semelhante ao empregado para produzir óleo a partir do xisto betuminoso. O "xisto" é um folhelho muito rico em matéria orgânica. Quando aquecido a elevadas temperaturas, produz um óleo semelhante ao petróleo. De acordo com a teoria orgânica moderna, a Natureza produz o petróleo de maneira semelhante, porém a temperaturas relativamente baixas e num tempo muito longo.

Condições Básicas Para a Existência de Acumulações Petrolíferas

O petróleo, à semelhança dos demais recursos minerais, está distribuído de forma muito irregular na crosta terrestre. É fato

bem conhecido que acumulações comerciais deste combustível fóssil somente ocorrem nas bacias sedimentares, isto é, em

áreas da crosta terrestre onde se acumularam espessuras consideráveis de rochas sedimentares. O potencial petrolífero dessas ba-

cias, entretanto, é extremamente variável, compreendendo desde bacias prolíficas até bacias estéreis.

Por que o petróleo ocorre em abundância em certas áreas, ao passo que em outras as ocorrências são raras ou inexistentes? O fato se deve à necessidade de algumas condições geológicas e geoquímicas serem integralmente satisfeitas para que se formem acumulações de óleo ou gás. Quando essas condições são preenchidas de forma ideal o petróleo ocorre em abundância, não exigindo muito esforço exploratório para descobri-lo. Caso contrário, as acumulações petrolíferas são modestas, raras e de difícil localização, exigindo um esforço exploratório redobrado.

Contrariamente à crença popular, o petróleo não ocorre em recipientes do tipo "caverna" na subsuperfície, mas ocupa os poros de rochas porosas e permeáveis denominadas *rochas reservatório* ou simplesmente *reservatórios* (figura 1). Se estas rochas não estiverem presentes, o petróleo, mesmo que tenha sido gerado na bacia sedimentar, não poderá ser extraído e aproveitado comercialmente.

Todos os poros das rochas sedimentares situadas abaixo do topo do lençol freático encontram-se saturados pela água. Assim sendo, o petróleo, por ser menos denso do que a água circundante, tende a escapar para a superfície, onde se perde inexoravelmente devido a alterações físicas, químicas e biológicas. Torna-se necessária uma barreira de rochas praticamente impermeáveis para que isso não ocorra. Essas rochas são denominadas *rochas capeadoras* ou *selantes*. Muitas rochas se prestam a essa finalidade, porém as mais comuns são constituídas de folhelhos (figura 1).

Por outro lado, o petróleo deve estar concentrado em áreas restritas das bacias sedimentares,

formando as *jazidas* ou *campos petrolíferos*, para que possa ser aproveitado economicamente. Esta condição somente é satisfeita quando existem situações estruturais ou estratigráficas adequadas, isto é, *armadilhas geológicas* ou *trapas*. Na figura 1, a força de flutuação fez com que o petróleo se acumulasse na parte mais elevada de um dobramento nas camadas originalmente horizontais de rochas sedimentares, o que deu origem à trapa.

As condições acima referidas são absolutamente necessárias para a existência de acumulações petrolíferas nas bacias sedimentares, mas não suficientes. A presença de rochas geradoras é imperativa, de acordo com a teoria

moderna da origem orgânica do petróleo. Trata-se de rochas de granulação muito fina (geralmente folhelhos ou calcários), muito ricas em matéria orgânica adequada à geração de hidrocarbonetos.

Cabe à Geologia e à Geofísica (1) identificar as bacias sedimentares e (2) estudar a coluna sedimentar, identificando rochas-reservatório, rochas capeadoras e trapas. À Geoquímica compete (1) identificar e avaliar as rochas geradoras e (2) correlacionar os petróleos entre si e com as respectivas rochas geradoras, visando a orientar a exploração para as áreas e profundidades mais favoráveis à existência de acumulações comerciais de óleo e gás.

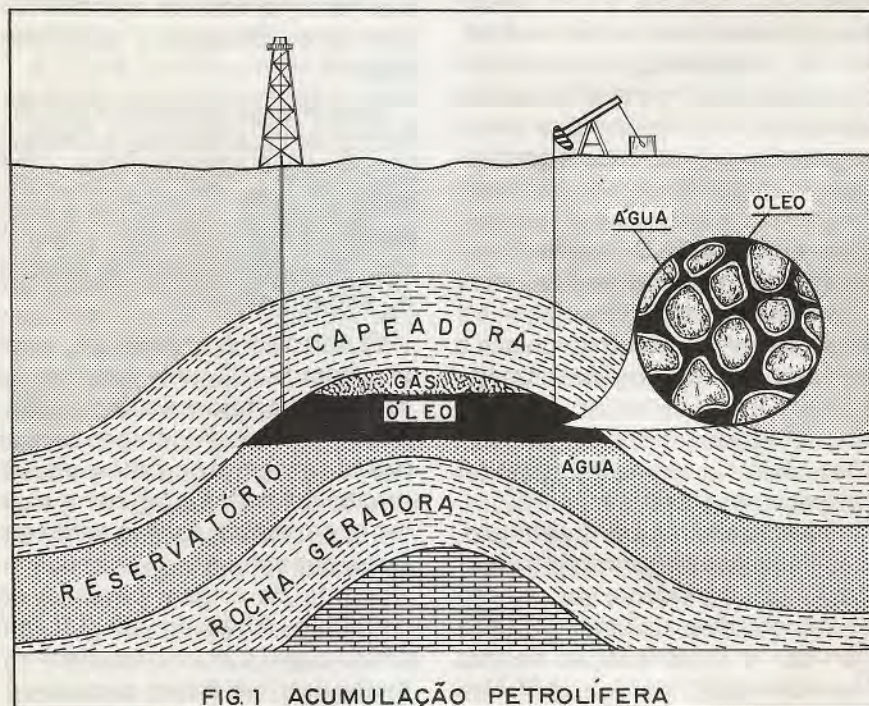


FIG. 1 ACUMULAÇÃO PETROLÍFERA

As Rochas Geradoras

A matéria orgânica que dará origem aos hidrocarbonetos do petróleo provém de duas fontes principais: plantas terrestres e plantas aquáticas. Essas plantas têm composição química diferente, daí originarem produtos petro-

líferos distintos. As plantas terrestres necessitam suportar o próprio peso e proteger-se contra a evaporação excessiva, problemas que não afetam as plantas aquáticas. O suporte estrutural das plantas terrestres é propicia-

do por material lenhoso, constituído essencialmente de celulose e lignina. A celulose é rapidamente decomposta pelos organismos durante a sedimentação, mas a lignina sobrevive e é incorporada às rochas sedimentares. As plantas terrestres, por outro lado, se protegem contra a desidratação desenvolvendo tecidos ricos em suberina, cutina e ceras. Esses materiais têm estruturas químicas complexas. As plantas aquáticas — em particular as algas microscópicas — são ricas em lipídios. A matéria orgânica, tanto a oriunda de plantas terrestres como a de plantas aquáticas, através de reações bioquímicas e químicas, se transforma em querogênio, polímero poliaromático que, posteriormente, dará origem aos hidrocarbonetos do petróleo através de reações termoquímicas.

A Geoquímica caracteriza as rochas geradoras através de três parâmetros: *quantidade, qualidade e maturação* da matéria orgânica (querogênio).

Umarocha geradora deve conter um teor médio a elevado de matéria orgânica (1%). Trata-se, portanto, de rocha formada sob condições excepcionais, daí sua raridade relativa. No caso de folhelhos, somente pacotes com teores iguais ou superiores a 1% de carbono orgânico são considerados geradores potenciais de hidrocarbonetos em quantidades comerciais. No caso de calcários, o limite inferior é geralmente estabelecido entre 0,2 e 0,4%. A quantidade de matéria orgânica é determinada por métodos químicos (determinação do teor de carbono orgânico).

A qualidade da matéria orgânica se refere ao potencial para gerar hidrocarbonetos líquidos ou gasosos. A qualidade da matéria orgânica é determinada através de métodos físicos (óticos) e físico-químicos (pirólise, por exemplo).

A transformação do querogê-

nio em hidrocarbonetos é um processo termoquímico. Considerando-se que a temperatura da crosta terrestre aumenta com a profundidade, todo o processo pode ser apreciado num poço típico de petróleo.

A análise de amostras de rochas potencialmente geradoras mais superficiais acusará somente a presença de metano de origem bioquímica e uma pequena porcentagem de hidrocarbonetos singenéticos, isto é, hidrocarbonetos depositados como tal durante os processos sedimentares. A partir de determinada profundidade será notado um aumento cada vez maior dos hidrocarbonetos líquidos, à medida que o metano se enriquece em outros hidrocarbonetos gasosos (etano, propanos e butanos). Após atingir um máximo, os hidrocarbonetos líquidos passam a ser cada vez mais escassos, até que se atinge uma profundidade onde a porcentagem relativa desses hidrocarbonetos se aproxima de zero. A quantidade relativa de gás aumentará continuamente e sua composição se tornará cada vez mais simples, tendendo a metano puro. Podemos, assim, definir três zonas: *imatura, matura e senil*.

Na zona imatura a temperatura, durante toda a história geológica das rochas envolvidas, foi insuficiente para desencadear intensas reações termoquímicas de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos líquidos e gasosos. Na zona matura, a temperatura foi adequada à geração de quantidades substanciais de hidrocarbonetos líquidos e gasosos. Essa zona é também denominada "janela de geração de óleo". Na zona senil apenas hidrocarbonetos gasosos subsidem, pois os mais pesados eventualmente gerados são craqueados, tendendo para uma composição exclusivamente de metano, o hidrocarboneto termicamente mais estável.

Temperatura e tempo são os fatores mais importantes na transformação da matéria orgânica das rochas sedimentares em petróleo. O efeito da pressão não é significativo, conforme demonstrado por experiências de laboratório.

As profundidades onde são encontradas, atualmente, as diferentes zonas de maturação dependem de dois fatores: (1) paleogradiente geotérmico máximo e (2) movimentações crustais. Onde o paleogradiente geotérmico máximo for maior, as zonas matura e senil serão encontradas a menores profundidades, ao passo que nas regiões onde esse paleogradiente for menor as zonas maduras e senil serão encontradas a maiores profundidades.

Note-se que nos referimos acima ao paleogradiente máximo, não ao gradiente geotérmico atual. Isto porque este pode ser inferior ao máximo a que a bacia foi submetida no passado. Como as reações termoquímicas são irreversíveis, somente o paleogradiente geotérmico máximo é tomado em consideração pelos geoquímicos.

Por outro lado, um soerguimento da bacia pode expor à erosão parte da seção sedimentar, fazendo com que a zona matura, ou mesmo a zona senil, fique exposta a superfície.

A subsidência maior ou menor de diferentes partes de uma bacia sedimentar, aliada a variações do gradiente geotérmico durante o tempo geológico, pode fazer com que o topo das diferentes zonas seja encontrado a profundidades distintas em diferentes áreas de uma bacia sedimentar.

Devemos ainda assinalar que devem existir relações temporais e espaciais adequadas entre as rochas e os fluidos numa bacia sedimentar para que se formem acumulações petrolíferas em volumes comerciais. Assim, os reservatórios devem estar adequadamente posicionados para rece-

ber o petróleo eventualmente gerado; rochas geradoras, rochas reservatório e trapas devem apresentar volumes adequados; as trapas devem ter se formado em sincronismo com a geração e migração do petróleo, etc.

Normalmente, a Geoquímica Orgânica enfatiza o estudo da evolução térmica da matéria orgânica na zona de geração e preservação de óleo (zona madura). Porém, ainda numa fase anterior a ela (zona imatura), ocorrem importantes processos que liberam do querogênio compostos que controlarão as condições físico-

químicas do ambiente diagenético dessas rochas. Tais compostos, principalmente os ácidos carboxílicos, têm a capacidade de aumentar significativamente a solubilidade de carbonatos e aluminossilicatos. Essa propriedade permite que a porosidade original seja preservada ou aumentada, mesmo a grandes profundidades.

Um estudo integrado da diagênese orgânica e mineral utilizando dados geoquímicos, petrológicos, estratigráficos, sedimentológicos, tectônicos, petrofísicos e térmico permite avaliar as histó-

rias paragenética, de subsidência, térmica e da maturação. Com isso, são construídos os modelos diagenéticos e de tempo x temperatura. A partir deles podem-se mapear a zona e o tempo de expulsão do óleo e/ou gás, a zona e o tempo da intensa diagênese e a zona de diagênese primária.

O objetivo final seria identificar as áreas nas quais os reservatórios em potencial estariam em melhores condições de geração e/ou preservação da porosidade à época da expulsão dos hidrocarbonetos.

Geoquímica do Petróleo

A Geoquímica do Petróleo pode ser definida como a aplicação dos métodos da Química Orgânica à Geologia do Petróleo.

Na PETROBRÁS, as avaliações geoquímicas são executadas pelo Setor de Geoquímica da Divisão de Exploração, do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) localizado na Ilha do Fundão, Rio de Janeiro. O grupo é composto por 14 geólogos, 4 químicos e 39 profissionais de nível médio.

O Setor de Geoquímica (SEGEQ) participa, com o Departamento de Exploração da PETROBRÁS, de um grande programa de avaliação de todas as bacias sedimentares brasileiras.

A integração dos dados geoquímicos, geológicos e geofísicos permite avaliar bacias, áreas e intervalos mais favoráveis à geração e acumulação de hidrocarbonetos líquidos e gasosos. Desta forma, o SEGEQ contribui na tomada de decisões sobre abandono de áreas, intensificação da exploração ou mesmo perfuração de poços pioneiros. O grupo de geoquímica também efetua avaliações, em apoio à BRASPETRO, em áreas tais como Líbia, Trini-

dad-Tobago, Iraque, Iêmen do Sul, etc. No campo da pesquisa, o SEGEQ trabalha intensamente, junto com outras Divisões do CENPES e Universidades no desenvolvimento e implantação de metodologias analíticas, abrangendo isótopos estáveis do carbono, oxigênio e deutério, marcadores biológicos, etc.

O Setor de Geoquímica do CENPES está equipado para oferecer um grande número de análises, com o objetivo de determinar o potencial gerador, grau de maturação e estabelecer correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora. As metodologias empregadas são:

Carbono Orgânico Total

O Conteúdo de carbono orgânico total é uma medida de quantidade de matéria orgânica que foi preservada e incorporada ao sedimento.

Para esta análise, 0,5 grama de amostra de rocha é acidificado em ácido hidrocloreto (HCl) concentrado, visando a eliminar o carbono inorgânico.

Após a acidificação, o resíduo insolúvel (foto 1) é levado a um forno e submetido a temperatu-

ras de até 1200°C. Um fluxo constante de oxigênio puro carrega os gases liberados pela combustão. O dióxido de carbono (CO₂) é medido usando-se um detector de condutividade térmica. A quantidade de matéria orgânica é reportada como percentagem de carbono.

Pirólise

A técnica de pirólise consiste na simulação, em laboratório, do processo de maturação da matéria orgânica que ocorre na natureza. O processo envolve temperaturas experimentais consideravelmente maiores que aquelas normalmente registradas na superfície, de maneira que possam ocorrer as reações termoquímicas num curto espaço de tempo.

A pirólise adotada pelo CENPES utiliza o equipamento Rock-Eval e envolve o aquecimento de rocha pulverizada de 300 a 550°C, num período de aproximadamente 20 minutos (foto 2).

Os principais parâmetros obtidos são:

- potencial gerador de hidrocarbonetos da rocha;
- hidrocarbonetos livres pre-

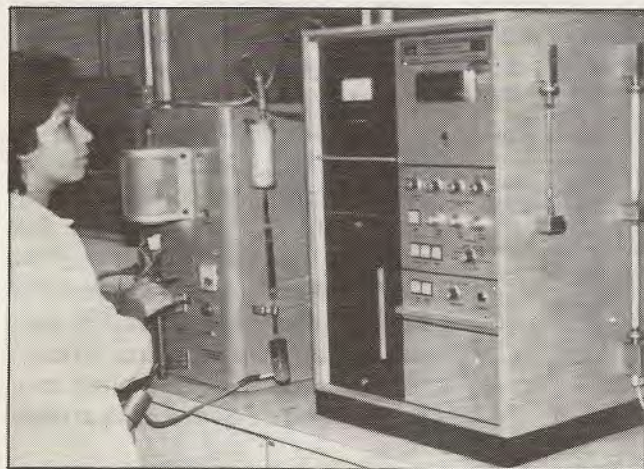


FOTO 1

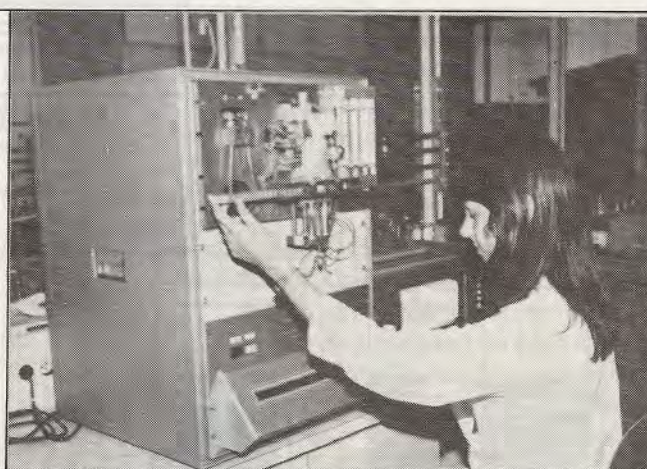
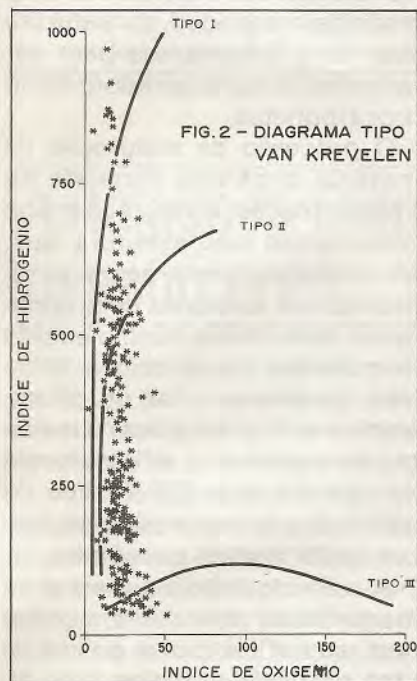


FOTO 2

sentes nas amostras, que fornecem quantidade de hidrocarbonetos gerados pela rocha e que não sofreram migração. Altos valores indicam a presença de contaminação ou de microrreservatório;



— índices de hidrogênio e oxigênio (figura 2), que podem ser comparados às razões atômicas H/C e O/C, respectivamente (obtidas por análise elementar). Diferentes tipos de querogênio podem ser caracterizados pelos índices de hidrogênio e oxigênio. Por exemplo, querogênios ricos em matéria sapropélica (Tipo I)

exibem tanto razão H/C quanto índice de hidrogênio elevados, assim como baixos valores de razão O/C e do índice de oxigênio, sendo favoráveis à geração de óleo; amostras ricas em matéria orgânica húmica possuem baixa razão de H/C, enquanto a razão O/C e o índice de oxigênio são elevados (Tipo III), sendo favorável à geração de gás. Entre estes dois extremos situa-se a matéria orgânica do tipo algal marinha (Tipo II), além de pólenes, esporos e cutículas de vegetais superiores, adequada à geração de óleo e gás.

Os índices de hidrogênio e oxigênio também indicam os estágios avançados de maturação, caracterizados por valores próximos a zero;

— índice de produção que caracteriza o nível de evolução da matéria orgânica e torna possível a detecção de indícios de óleo;

— temperatura máxima, na qual ocorre a produção máxima de hidrocarbonetos obtidos pela pirólise e que depende da natureza da matéria orgânica. O topo da zona madura é marcado pela temperatura de 440°C. A transição da zona madura para a zona senil é marcada pela temperatura de 470°C.

Todos os parâmetros acima constam do perfil geoquímico (figura 3) gerado por computador.

A pirólise Rock-Eval é aplicada em pequenas quantidades de amostras, constituindo-se num processo simples, rápido e de baixo custo.

Podemos descrever o processo de geração do petróleo por meio de um modelo cinético, envolvendo múltiplas reações elementares de degradação do querogênio, e cuja formulação pode ser feita através de seus parâmetros básicos, energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A_0). Estes parâmetros não são, na verdade, aqueles descritos na físico-química clássica, pois tratam de complexos sistemas heterogêneos e numerosas reações paralelas e sucessivas. Eles são uma estimativa da chamada pseudo-energia de ativação, com uma dispersão de dados que varia de 8 a 65 Kcal/mol, como descrito na literatura.

Estes parâmetros, necessários à modelagem quantitativa de bacias, podem ser estimados através dos resultados de pirólise Rock-Eval, bem como através de um programa conjunto de hidropirólises e pirólises anidras e baseados em cinética de primeira ordem de acordo com a equação de Archemius. Este modelo representa a primeira etapa na criação de modelos matemáticos mais sofisticados capazes de simular a formação de diferentes classes de hidrocarbonetos durante a história térmica dos sedimentos.

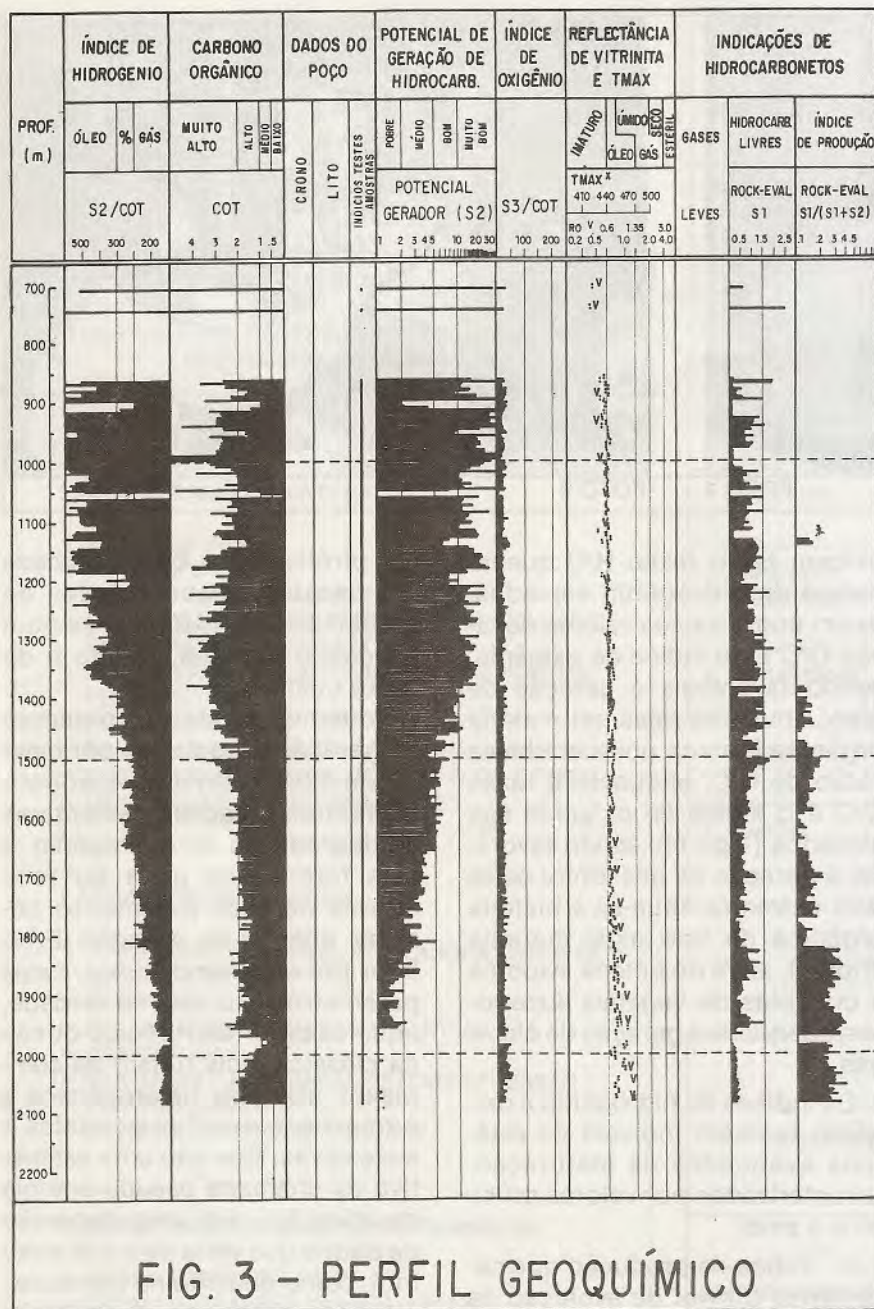


FIG. 3 - PERFIL GEOQUÍMICO

Sistema integrado de pirólise e carbono orgânico total

A necessidade da aquisição de dados completamente automatizada e isenta de prolongados tratamentos químicos das amostras levou ao desenvolvimento de um sistema integrado de determinação de pirólise e carbono orgânico total. O carbono orgânico residual e assim determinado através de processo de oxidação

da matéria orgânica remanescente após a pirólise. O cálculo do carbono orgânico total é feito pela soma do carbono pirolisável e residual

Pirólise — Cromatografia gasosa de alta resolução

Um sistema de pirólise-cromatografia gasosa foi desenvolvido para avaliação do tipo de matéria orgânica presente na rocha geradora, sendo empregado também

para a identificação de contaminações, seja por hidrocarbonetos migrados ou por aditivos de perfuração.

Os querogênicos geradores de óleo são reconhecidos por perfis cromatográficos contínuos desde C₁ até C₂₈, ou por uma alta concentração de compostos Cn⁺. Em contraste, os geradores de gás são caracterizados pela predominância de hidrocarbonetos leves de C₁ a C₄ e altas concentrações de compostos aromáticos.

Paleotermometria através da reflectância da vitrinita

A matéria orgânica contida no sedimento transforma-se com a diagênese, sob influência da pressão e principalmente da temperatura. O fenômeno desta transformação, usualmente chamado de maturação, constitui um dos itens importantes para caracterizar a rocha geradora de hidrocarbonetos.

O processo de maturação da matéria orgânica consiste na transformação química em sua composição e/ou estrutura, que, em última instância, acaba se refletindo em variações de propriedades detectáveis mesmo através de métodos não químicos. Entre eles, podem-se citar os óticos, amplamente difundidos na indústria do petróleo, a reflectometria da vitrinita e o ICE (índice de coloração de esporos), mais típicos deste modelo de método.

A reflectometria consiste na medição da reflectância sobre uma superfície plana polida de uma partícula orgânica (foto 3). Mede-se a reflectância em vitrinitas, pois estas apresentam respostas proporcionais a maturação, enquanto em outros tipos de matéria orgânica (exinita e inertinita) a resposta da reflectância não é proporcional.

A alteração química que ocasiona a variação da reflectância é irreversível. Isto confere à vitrinita

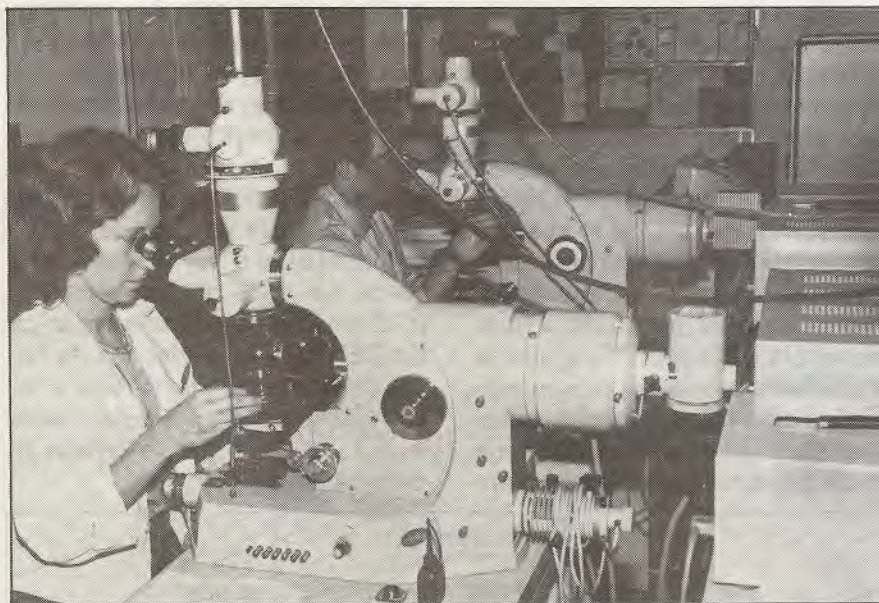


FOTO 3

um papel análogo ao do termômetro de máxima, pois sua reflectância é a consequência da maior temperatura experimentada durante a sua existência.

A rigor, a reflectância da vitrina é uma função exponencial da temperatura máxima, e, conseqüentemente, numa seção não perturbada após a maturação, um perfil de reflectância exhibe um incremento exponencial com a profundidade.

A interpretação do perfil de reflectância envolve uma série de princípios e convenções preestabelecidos:

— o perfil de maturação em diagrama *monolog* é uma reta contínua, desde que não tenham ocorrido eventos térmicos locais ou tectônicos posteriores à época da máxima transformação térmica;

— a janela de geração do óleo (*oil window*) está compreendida entre os valores de 0,6 a 1,35% Ro; as zonas imaturas e senil são representadas para valores menores que 0,6% Ro e maiores que 1,35% Ro, respectivamente.

Índice de coloração de esporos (ICE)

Uma das primeiras tentativas

de usar a variação da coloração de esporos ou pólenes como indicador de diferentes estágios de maturação foi feita por Gutjahr (1966), que observou as variações de cores em esporos/pólenes de amarelo a marrom escuro-preto e aplicou o termo carbonização a este processo de alteração. Para evitar dificuldades relacionadas à comparação visual de diferentes cores, Gutjahr (1966) estabeleceu uma técnica que se baseia na absorção da luz, por meio de medidas fotométricas da translucidez de grãos de pólenes e esporos.

Em 1969, Staplin introduziu a técnica denominada Índice de Alteração Térmica (IAT), que tem por base as mudanças de coloração do querogênio, em função da evolução térmica dos sedimentos.

A escala do Índice de Coloração de Esporos (ICE), atualmente utilizada na petrografia orgânica do CENPES, foi originalmente desenvolvida pela Robertson Research International Limited em 1974. Esta escala apresenta variação de cores numerada seqüencialmente de 1 a 10 e foi estabelecida para dar linearidade com o aumento da profundidade e temperatura.

Fluorescência em luz ultravioleta

Uma elevada energia de radiação é suficientemente intensa para deslocar um elétron de átomo (potencial de ionização), transformando-o em íon carregado positivamente. Uma radiação com um pouco menos de energia, nas faixas do espectro visível da luz ultravioleta ou azul, apenas excita um elétron de fraca ligação (potencial de excitação) e ocasiona sua mudança para nível de energia maior e conseqüente emissão de energia sob a forma de luz. Este processo é denominado fluorescência.

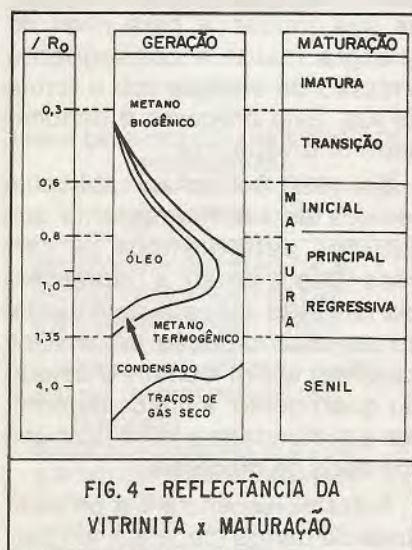
Em 1936, Schohardt aplicou a técnica da luz fluorescente aos estudos petrográficos de carvões. Desde então, a fluorescência tem sido aplicada com sucesso na determinação do *rank* de carvões, assim como no estudo do querogênio, a fim de determinar a maturidade e identificar certos tipos de macerais.

Autofluorescência é a propriedade de certos macerais, em particular exinitas, emitirem radiação cujo comprimento de onda é maior do que a da radiação excitante. Esta propriedade, que é uma lei física (Lei de Stoke), permite a separação dos espectros de excitação e de emissão, por meio de filtros corretos nas medidas de fluorescência em microscopia.

As características da fluorescência são relacionadas à composição química da substância, e as propriedades da fluorescência da exinita são correlacionadas com o *rank* de carvões e com as zonas de geração de hidrocarbonetos.

As leituras de fluorescência têm auxiliado a identificação de uma segunda característica da emissão de fluorescência, denominada *fading*. Certos macerais, sob prolongado efeito de excitação, apresentam fluorescência

modificada, que pode ter sua intensidade aumentada (*fading* positivo) ou diminuída (*fading* negativo). Ao mesmo tempo, a cor de fluorescência tende a azul (*fading* espectral negativo) ou vermelho (*fading* espectral positivo), segundo Robert (1981). Este fenômeno deve-se às transformações químicas da matéria orgânica geradora e relacionada à fração de hidrocarbonetos leves.



A fluorescência revelou-se de grande importância na petrografia orgânica, já que por ela se comprova a existência de macerais até então, desconhecidos pois alguns deles não são visíveis sob luz refletida ou transmitida.

Em virtude de os macerais apresentarem comportamentos diversos quando estimulados, tem-se optado por medir a fluorescência nas esporinitas, que se encontram presentes nos querogênios com relativa frequência e, quando excitadas, mostram uma gama de variações de cores com-

patível com correlações com outros parâmetros de medidas do grau de evolução térmica da matéria orgânica. As cores produzidas normalmente variam do verde ao vermelho e correspondem ao intervalo determinado por reflectâncias da vitrinita da ordem de 0,2% para o verde (490 nm) a cerca de 1,2% para o vermelho (670 nm). Na petrografia orgânica do CENPES, as variações de cores de fluorescência (tabela I) foram empregadas inicialmente por J. M. Jones (comunicação pessoal).

TABELA I
CORRELAÇÃO TENTATIVA ENTRE CORES DE FLUORESCÊNCIA EM LUZ ULTRAVIOLETA E REFLECTÂNCIA DA VITRINITA (J. M. JONES)

| Cores de Fluorescência | Reflectância da Vitrinita (R ₀ %) |
|------------------------|--|
| Verde/amarelo | 0,30 |
| Amarelo | 0,38 |
| Amarelo/laranja | 0,48 |
| Laranja claro | 0,65 |
| Laranja médio | 0,85 |
| Laranja escuro | 0,98 |
| Laranja/vermelho | 1,10 |

Análises Cromatográficas

Cromatografia Líquida

Os óleos e extratos obtidos das rochas são analisados por cromatografia líquida, determinando-se seus componentes em três frações, de acordo com as classes de constituintes presentes: parafinas (normais + iso + ciclo), aromáticos e resinas (compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados) + asfaltenos.

As analogias de composição indicam a origem comum de óleos e extratos das diversas amostras.

Os resultados de cromatografia líquida são geralmente apresentados em gráficos triangulares.

Cromatografia em Fase Gasosa

As frações separadas por cromatografia líquida podem ser detalhadas por meio da cromatografia em fase gasosa; normalmente, isto é feito com a fração de parafinas de onde se obtêm informações sobre a constituição dos óleos e extratos.

As parafinas normais são os picos geralmente predominantes, em cujos ápices um número indica o número de átomos de carbono da respectiva n-parafina. As isoparafinas apresentam-se como numerosos picos menores,

entre as parafinas normais, e as mais importantes sob o ponto de vista geoquímico são o pristano e o fitano, designados respectivamente por "P" e "F". As cicloparafinas se apresentam como picos entre as parafinas normais (é o caso dos esteranos e terpanos na região C₂₅) ou podem aparecer misturadas, formando uma ondulação na base do cromatograma; a forma e a extensão desta ondulação dão indicações sobre a maturidade da amostra, e, no caso dos óleos, quando associadas à falta de parafinas normais, sobre sua biodegradação.

A distribuição das parafinas

normais informa a origem e os ambientes deposicionais da matéria orgânica geradora do óleo ou extrato orgânico: aqueles gerados a partir das seqüências continentais apresentam predominância nas parafinas mais pesadas (C₂₃-C₂₉), sendo que nos de origem marinha predominam (C₁₇-C₂₀); figura 5).

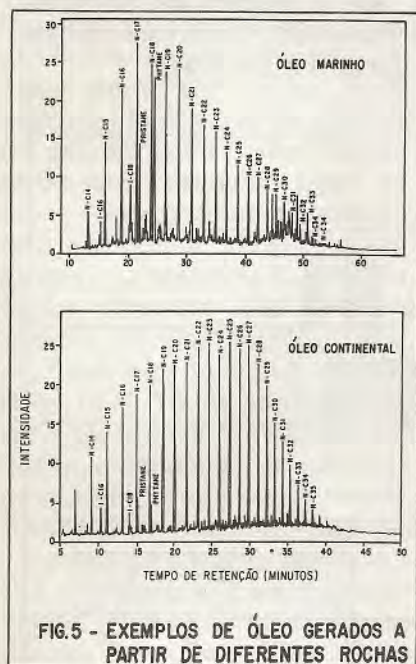


FIG.5 - EXEMPLOS DE ÓLEO GERADOS A PARTIR DE DIFERENTES ROCHAS

Todas as análises são realizadas em colunas capilares de alta resolução, empregando-se fases estacionárias apolares de hidrogênio como gás de arraste. O detector utilizado é o de ionização por chama de hidrogênio, adequado à análise de hidrocarbonetos.

A aquisição dos dados cromatográficos é feita através do sistema de automação de laboratório HP-3357, que integra todos os picos e identifica as n-parafinas presentes, o pristano e o fitano (figura 5).

Após concluída a análise, o sistema emite um relatório contendo a composição do óleo, vários parâmetros geoquímicos calculados a partir dessa composição e um histograma representativo do perfil cromatográfico do óleo (figura 5).

Isótopos estáveis do carbono na exploração

O valor da relação isotópica do carbono do petróleo é função da origem do material orgânico, do fracionamento ocorrido durante sua formação e das modificações subsequêntes. Assim, os resultados das análises isotópicas podem fornecer subsídios importantes para a compreensão e interpretação de problemas referentes à origem, geração, migração e alteração do petróleo.

A composição isotópica do metano de gases naturais depende principalmente do processo de formação do gás (bacteriológico ou termoquímico) e do estágio de

maturação da matéria orgânica presente na rocha geradora desses hidrocarbonetos.

A determinação da razão isotópica ¹³C/¹²C, em compostos orgânicos, por espectrometria de massa requer primeiramente o preparo de um simples composto gasoso de carbono, sendo o dióxido de carbono o composto mais satisfatório para esta determinação o dióxido de carbono.

As medidas das relações isotópicas das amostras são efetuadas em relação a um padrão internacional PDB (carbonato padrão: Belemnite de formação Peedee, Cretáceo Superior, Carolina do Sul).

Aplicações:

I — Petróleo

a) Correlação

O petróleo é, essencialmente, um dos produtos da transformação da matéria orgânica oriunda da fixação fotossintética, pelo fitoplâncton do CO₂ dissolvido na água. Os valores de delta ¹³C dessa matéria orgânica dependem do meio em que se está processando a fotossíntese, sendo aquela matéria mais rica em ¹³C no ambiente marinho do que no meio aquático continental.

São estas variações na origem da matéria orgânica que possibilitam, primariamente, a formação de petróleos com diferentes valores de delta ¹³C, uma vez que eles apresentam valores próximos dos da matéria orgânica de onde se originaram.

b) Maturação

A maturação acarreta craqueamento das moléculas de alto peso molecular, com liberação de hidrocarbonetos gasosos mais ri-

cos em ¹²C, em função da menor energia da ligação C¹²-C¹² nas moléculas originais. Conseqüentemente, as moléculas residuais não somente têm tamanho diminuído como são enriquecidas em ¹³C.

A maturação artificial de uma matéria orgânica imatura mostra acentuada modificação nos valores de delta ¹³C entre 250 e 300°C, que corresponde à formação acelerada de extrato orgânico a partir dessa matéria orgânica e reflete o início de intensa geração de petróleo.

Assim, a diagênese produz um efeito no mesmo sentido, seja sobre a matéria orgânica contida nas rochas, seja sobre o petróleo.

c) Migração

A migração do petróleo pode acarretar mudanças na composição química. Há um aumento de hidrocarbonetos saturados na direção da migração, em relação aos hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos. Como os hidrocarbonetos saturados são isotopicamente mais leves que os

demais componentes do petróleo, a análise do óleo bruto revelará um enriquecimento de ^{12}C na direção da migração.

d) Biodegradação

A alteração do petróleo também produz mudança na composição química. A alteração microbológica se processa pela eliminação preferencial e gradativa dos hidrocarbonetos saturados, a partir das cadeias com menor número de carbono na estrutura para as de maior número. Este efeito causa um aumento na densidade do óleo, talvez não só em função do desaparecimento progressivo da fração isotopicamente mais leve (hidrocarbonetos saturados), mas também pela possível formação de asfaltenos e heterocomponentes, isotopicamente mais pesados, durante a alteração bacteriológica. Assim, a alteração do petróleo acarreta enriquecimento progressivo em ^{13}C .

II — Gases

a) Gases bioquímicos

Gases bioquímicos são produzidos nos estágios precoces da diagênese (reflectância da vitrini-

ta $R_o = 0,3$) e sua formação é um processo comum na Natureza. São caracterizados por baixo conteúdo em C_2^+ e por valores isotópicos de carbono mais negativos do que -50‰ .

b) Gases termoquímicos

Gases termoquímicos são produzidos termicamente durante o estágio diagenético avançado (reflectância da vitrinita $R_o = 0,5$).

Estes gases possuem, geralmente, conteúdo de hidrocarbonetos C_2^+ maior do que $5,0\%$ e valores de delta ^{13}C , do metano entre -50‰ e -40‰ . Com a evolução térmica, os valores de delta ^{13}C tendem a ser sistematicamente mais positivos que -40‰ . Nestas condições, a composição do gás torna-se gradativamente mais seca, isto é, o conteúdo de hidrocarbonetos C_2^+ decresce com relação ao metano (CH_4).

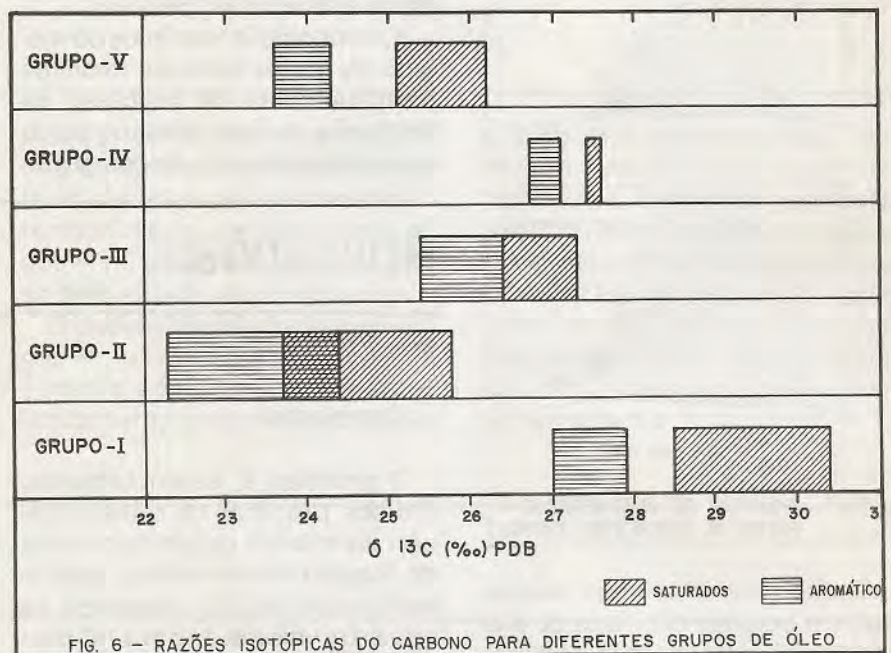


FIG. 6 - RAZÕES ISOTÓPICAS DO CARBONO PARA DIFERENTES GRUPOS DE ÓLEO

Geoquímica de Superfície

O princípio básico da prospecção geoquímica de superfície admite que a partir de acumulações petrolíferas em subsuperfície emanam hidrocarbonetos em direção à superfície. Estes hidrocarbonetos contaminam o solo e causam distúrbios físicos, químicos e biológicos, formando-se assim importantes indícios, às vezes até imperceptíveis aos nossos sentidos, porém detectados através de análises específicas.

Nas áreas emersas, os hidrocarbonetos são traçados no solo sob diferentes formas: alojam-

se entre as partículas, são absorvidos pelas forças químicas de Van der Waals ou dissolvidos nas águas do lençol freático. Nas áreas submersas, contaminam os sedimentos de fundo, e o excedente é dissolvido na água.

A geoquímica de superfície é uma ferramenta simples, de rápida e fácil aplicação, apresentando ao mesmo tempo baixo custo operacional, apesar de atualmente atingir elevado grau de desenvolvimento e sofisticação analítica.

Com o decorrer do tempo, des-

de 1930, quando esta ferramenta foi introduzida no complexo jogo exploratório, foram desenvolvidas e incrementadas técnicas de prospecção geoquímica que hoje, devido a seu grau de evolução, devem ser tratadas como ferramentas isoladas dentro da geoquímica de superfície.

No contexto exploratório atual, o modelo padrão de prospecção geoquímica de superfície deve, necessariamente, contemplar as áreas de gasometria, que detecta e quantifica os hidrocarbonetos

Uma Nova Era em Espectrometria de Massas está Inaugurada no Brasil

Com a recente instalação do primeiro Espectrômetro de Massas Triploquadrupolo na América Latina, o setor de Geoquímica do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES), da Petrobrás encontra-se nivelado tecnologicamente aos mais importantes Grupos de Estudos de Exploração de Combustíveis Fósseis, do Mundo.

Trata-se do Espectrômetro de Massas Quadrupolo de três estágios modelo TSQ 70 fabricado, fornecido e instalado pela FINNIGAN – MAT (ver anúncio na 2ª capa), que representa uma geração à frente em Quadrupolos MS/MS com total controle do instrumento por software e inigualável performance em espectrometria de massas.

Dotado de ionização por impacto eletrônico, ionização química, câmara de colisão, detecção de ions positivos ou negativos, acoplamento GC/MS, dispositivo de exposição direta de amostras, avaliação de estrutura por MS/MS, etc., o Grupo de Geoquímica irá utilizá-lo extensivamente para análise de compostos biomarcadores pelas técnicas GC/MS e MS/MS para estudos de fósseis químicos.

O objetivo do Grupo é atingir um completo conhecimento geológico das Bacias Sedimentares Brasileiras.

A equipe técnica da Finnigan MAT no Brasil está equipada para manter o equipamento em operação com tempos mínimos de parada para manutenção, graças à possibilidade de comunicação direta por "MODEM" do TSQ 70 ao Centro de Apoio Técnico, da Finnigan – MAT.

Desta forma o engenheiro da Finnigan – MAT poderá operar totalmente o TSQ 70 à distância, além de realizar diagnósticos precisos de possíveis defeitos, a custo zero para o usuário, pois até a ligação telefônica é cortesia da Finnigan – MAT.

Parabéns e sucesso, portanto, à Equipe de Geoquímica do CENPES.

FINNIGAN MAT, BRASIL

O DETECTOR QUE FALTAVA EM SEU LABORATÓRIO DE CROMATOGRÁFIA

Fácil utilização, totalmente automático, controlado por software, propiciando alta produtividade no laboratório.

Espectro de massas completo, mesmo à níveis de picogramas, para identificação positiva.

Ionização química, para confirmação do peso molecular.

Estrutura única de assistência técnica no Brasil, para seu sucesso.



Para maiores detalhes, contactar a FINNIGAN MAT ou seu representante exclusivo no Brasil, INTRALAB.

Finnigan MAT – Brasil
Rua Robélia, 191 – CEP 04648 – São Paulo
Telefone (011) 523-1200 – Fax (011) 542-6554

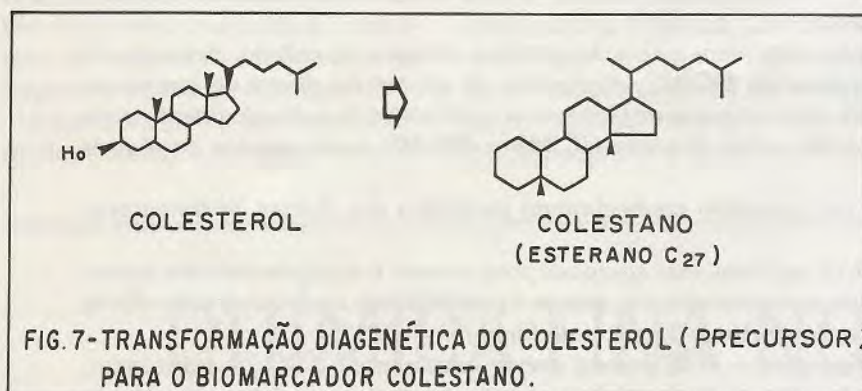
Intralab S.A. Instrumentação Analítica
Av. Dr. Cardoso de Melo, 1644 – CEP 04548 – São Paulo
Telefone (011) 533-5444 – Telex 11 25.490

na superfície; de *microbiologia*, que identifica os microorganismos do solo que utilizam os hidrocarbonetos como fonte exclu-

siva de carbono; de *hidrogeoquímica*, que trata dos compostos orgânicos do petróleo solúveis em água; e de *geoquímica inor-*

gânica, que analisa os efeitos e transformações físico-químicas que os hidrocarbonetos causam nas porções superficiais do solo

Marcadores Biológicos



Marcadores biológicos ou fósseis geoquímicos moleculares são compostos orgânicos que ocorrem como misturas complexas em sedimentos e petróleos. A importância destes compostos na geoquímica do petróleo é baseada no fato de que as estruturas moleculares dos organismos incorporados aos sedimentos sofrem pequenas modificações, preservando seus esqueletos básicos de carbono. Desta maneira, suas estruturas moleculares se correlacionam com as dos lipídios precursores sintetizados por organismos vivos presentes em diversos ambientes deposicionais. Exemplo típico é dado pela figura 7, onde esteróis, provenientes de algas, como o colesterol, são precursores dos marcadores biológicos da família dos esteranos.

Embora representem apenas uma pequena fração do petróleo e da matéria orgânica presente nos sedimentos, os marcadores biológicos são de grande importância para a geoquímica aplicada à exploração do petróleo.

Os grupos mais importantes de marcadores biológicos ora em uso são: alcanos, isoprenóides, aromáticos e porfirinas. Dentre os alcanos, destacam-se as famí-

lias dos saturados, esteranos e terpanos (figura 8).

Dentre os tipos de informações fornecidas por tais compostos, podem-se destacar:

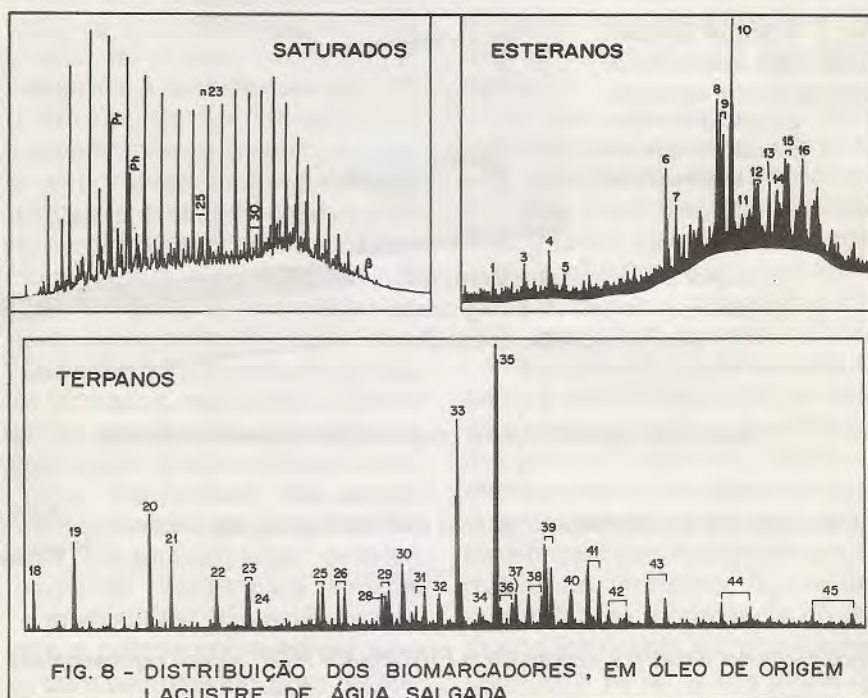
- grau de evolução térmica;
- correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora;
- migração;
- biodegradação;

e) paleoecologia e cronostratigrafia.

a) GRAU DE EVOLUÇÃO TÉRMICA

Com o processo de subsidência e o conseqüente aumento de temperatura, os marcadores biológicos sofrem alterações estruturais, como também degradação diferenciada.

O monitoramento destas alterações estruturais (ex.: isomerização e aromatização) e das degradações térmicas (compostos menos estáveis tendem a desaparecer em relação aos mais estáveis) permite estabelecer não só o grau de maturação da matéria orgânica contida nos sedimentos como também o grau de maturação térmica dos óleos analisados.



b) CORRELAÇÃO ÓLEO/ÓLEO E ÓLEO/ROCHA GERADORA

A diversidade de estruturas dos marcadores biológicos permite supor que sedimentos orgânicos diferentes possam apresentar composição variável para pelo menos um desses grupos de estruturas. Esta pressuposição é empregada em correlações entre diferentes amostras de óleos de uma mesma bacia, ou comparando-se a constituição de óleos com a matéria orgânica de rochas geradoras potenciais.

A correlação óleo/óleo permite estabelecer um paralelo entre óleos, implicando ou não uma rocha geradora comum a ambos. A correlação óleo/rocha geradora serve para identificar a rocha geradora que efetivamente gerou uma dada acumulação de óleo. O conhecimento geológico adequado, aliado à identificação precisa de uma geradora, permite qualificar outras possíveis ocorrências de óleo na mesma bacia (figura 9).

c) MIGRAÇÃO

A migração de óleo da rocha geradora para o local de acumulação é um mecanismo consagrado, ao qual se atribui a formação da maioria dos horizontes petrolíferos. O estudo dos indicadores geoquímicos de migração e o conhecimento geológico da bacia, permitem o estabelecimento das vias de migração. Por meio destas, pode-se rastrear o percurso do óleo, chegando-se a sua geradora.

Outra aplicação prática resulta da caracterização da rota de migração, após a correlação óleo/rocha geradora. A partir desse conhecimento, possíveis bifurcações na rota poderiam ser previstas geologicamente, conduzindo a proposições de novas acumulações na bacia.

d) BIODEGRADAÇÃO

A biodegradação de óleos é efetuada por bactérias introduzidas na rocha-reservatório pela circulação de águas subterrâneas.

Os microorganismos atacam os hidrocarbonetos na seguinte ordem: hidrocarbonetos lineares, ramificados, isoprenóides e cicloalcanos.

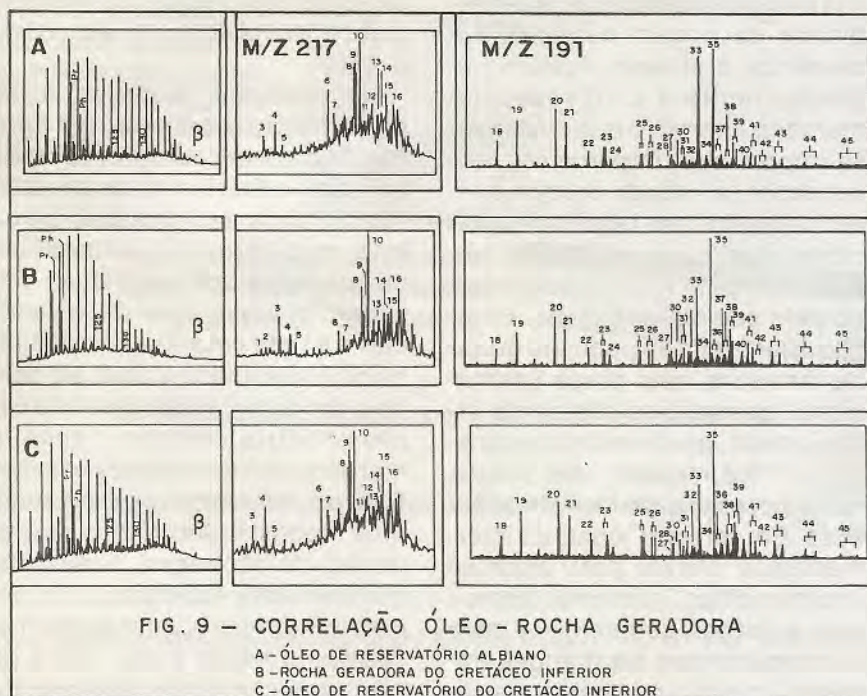
A análise regional de indicadores de biodegradação permite determinar o local de penetração de microorganismos na bacia. Esta informação possibilita conduzir a prospecção para regiões da bacia menos afetadas pela biodegradação e, conseqüentemente, mais ricas em hidrocarbonetos de boa qualidade.

e) PALEOECOLOGIA

Certos compostos presentes nos sedimentos (geolipídios) guardam uma relação direta com seus precursores biológicos (biolipídios).

Recentemente, devido a um grande avanço técnico/análítico, aplicações de fundamental importância para a exploração de hidrocarbonetos começam a ser intensivamente fomentadas. Dentre elas, podemos citar a aplicação dos marcadores biológicos como ferramentas paleoecológicas e cronoestratigráficas. Isto é, a presença, ausência e variação quantitativa de marcadores biológicos, em rochas ricas em matéria orgânica, permitem estabelecer o paleoambiente deposicional destas, como também fornecerem uma idéia da idade geológica. Dessa maneira, os marcadores biológicos podem refletir a origem continental ou marinha de um sedimento como também suas condições ambientais de sedimentação (salinidade, profundidade, etc.). Cabe salientar ser esta a única metodologia na atualidade capaz de identificar, apenas pela análise do óleo, tanto o ambiente deposicional como a idade da rocha geradora que o originou.

A aplicação preliminar desta metodologia em extratos de sedimentos e óleos das bacias brasileiras já possibilitou a caracte-



rização e diferenciação de ambientes deposicionais, como também a definição da idade de deposição de certas rochas geradoras.

As análises de biomarcadores são realizadas na Divisão de Química, porém passarão a ser efetuadas pelo Setor de Geoquímica tão logo seja concluída a instalação do seu novo laboratório de Espectrometria de Massas.

Este laboratório será constituído basicamente por três sistemas

de acoplamento de cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM) e um sistema de automação de laboratório.

Um dos sistemas CG/EM é composto por um espectrômetro de massas triplo quadrupólo Finnigan MAT TSQ-70, que será o primeiro espectrômetro deste tipo instalado na América Latina.

Os outros dois CG/EM possuem espectrômetros de massas quadrupólos Hewlett-Packard modelos 5988A e 5970B.

Todos os sistemas CG/EM são conectados a computadores digitais que controlam suas operações, adquirem os dados gerados e permitem processar os resultados para elaborar os relatórios analíticos.

O sistema de automação de laboratório é baseado em um computador digital HP-1000A-900 e será utilizado principalmente na aquisição dos dados gerados pelos cromatógrafos gasosos do Setor.

QUÍMICA FINA NO BRASIL

A definição da química fina como abrangente de produtos químicos, cujo valor comercial excede US\$ 10/k e cujo volume não excede 1000 t/a, não é rígida. Muitas indústrias de área petroquímica consideram como química fina a química de quaisquer derivados dos seus produtos principais, como intermediários para as indústrias de corantes e de defensivos, que frequentemente não se encaixam dentro dos limites acima citados. Podemos, portanto, considerar toda a faixa desde os produtos não primários na indústria química pesada, até as especialidades mais finas.

O Brasil importa a grande maioria dos produtos químicos finos que necessita. Embora várias empresas, tanto nacionais como multinacionais, tenham implantado processos de fabricação de algumas centenas de produtos finos, esta iniciativa é relativamente lenta por várias razões: uma, que a escala de fabricação de uma "commodity" que satisfaça o mercado interno, não permite atingir um preço unitário competitivo; por exemplo, se fabricamos vitamina A acetato no Brasil

BENJAMIN GILBERT
CODETEC, CIDADE UNIVERSITÁRIA, CAMPINAS

para satisfazer o nosso mercado, ela custará \$200/k e não menos que \$50/k do mercado internacional. Em segundo lugar, e muito relevante aos produtos como fármacos que resultam de sucessivos passos sintéticos, os intermediários de origem nacional, necessários à síntese, custam frequentemente 5 a 10 vezes, no mercado interno, o que custariam se importados. Importação, nestes casos, é vedada porque o intermediário tem fabricação nacional. Assim, o produto final não pode competir no mercado externo pelo seu elevado custo. Exceção aqui é feita ao pequeno grupo de fármacos, cujo preço internacional permanece altamente inflacionado, grupo este que constitui o "filê mignon" das pequenas empresas químico-farmacêuticas. Em terceiro lugar, os intermediários chaves para algumas "commodities" não estão acessíveis a preços competitivos para os concorrentes das grandes empresas, mesmo que haja fornece-

dores destes intermediários chaves "independentes" e até no mundo de economia controlada. Assim, normalmente o preço de uma vitamina sintética ou um fármaco de grande volume é abaixo da soma dos preços dos intermediários envolvidos na sua fabricação.

No caso dos fármacos, estas três barreiras contribuem para três fatos observados. Em primeiro lugar, o fabricante do produto final inicia o seu processo como intermediário mais avançado a ele acessível por importação. Em segundo lugar, quando o fabricante é uma empresa farmacêutica ou é associada a uma, ele vende o produto formulado e não como produto técnico. Assim, a margem de lucratividade é maior. O terceiro fenômeno observado é uma inconstância crônica na produção de fármacos, ligada frequentemente à tendência do pequeno fabricante químico-farmacêutico a variar a sua pauta de produtos conforme os ventos do

mercado, procurando sempre o "filé mignon", uma prática que é economicamente atraente, mas que pouco tem a ver com as necessidades reais do país.

Na ausência de medidas econômicas artificiais, esta situação provavelmente mudará somente muito lentamente, com o crescimento paulatino da indústria de intermediários básicos produzidos a preços competitivos, principalmente pelas indústrias de maior porte. Um avanço muito mais rápido poderia ser alcançado, se o Mercado Comum Latino-Americano realmente fosse comum. É impressionante testemunhar a atividade competitiva quase febril no Mercado Comum Europeu, onde em 1992 nenhuma barreira nacional técnica, fiscal, profissional ou física existirá após 1992. Todas as especificações unificadas, transporte sob qualquer bandeira, nenhuma barreira alfandegária ou monetária, diplomas profissionais, patentes e demais certificados reconhecidos em qualquer país da comunidade. Nestas condições, a indústria de química fina latino-americana em conjunto competiria mais facilmente no exterior e cresceria como conseqüência.

Um outro aspecto, no entanto, é importante. Se a indústria de química fina crescesse rapidamente faltariam técnicos competentes. O ensino da química orgânica nas Universidades concentra por demais em aspectos teóricos e o da química inorgânica raramente toca nos assuntos atuais da indústria química. Sem eliminar os atuais programas, é necessário introduzir no currículo universitário um curso de "química real", tratando dos processos que de fato são usados na fabricação dos materiais que usamos na vida comum, e dos intermediários dos quais eles são derivados. Tal currículo novo deveria fazer parte não somente dos cursos de química mas também dos de engenharia química, e,

com modificação, dos de farmácia, assim abrindo os olhos do estudante e o atraindo a um importante ramo da indústria nacional, do qual tanto ele quanto seu professor atualmente pouco conhecem.

Nesta conexão é importante a importação de cérebros estrangeiros, não tanto os jovens com uma tecnologia apreendida em baixo do braço, mas os pesquisadores da área aplicada realmente capazes de inovar, de desenvolver processos de ajudar o país a manter um nível internacional. As atuais restrições à imigração, permanência e emprego de tais técnicos só causam prejuízo ao país, pois eles, longe de tirar empregos de técnicos brasileiros, criam empregos, através da iniciativa da criação de novas indústrias.

Finalmente, para o estabelecimento de pesquisa e desenvolvimento num nível que permita competitividade com o mundo exterior, um passo absolutamente fundamental é a abolição de qualquer restrição cambial ou alfandegária que impeça a obtenção rápida das matérias-primas necessárias. Restrições à importação nesta área, comuns a outros países latino-americanos, constituem, como constituíram por mais de meio século, a principal barreira ao desenvolvimento científico e tecnológico do país. O catálogo Aldrich contém 24.000 itens. É irreal supor que a restrição à importação fará com que seja produzido internamente tão elevado número de reagentes. O pesquisador do hemisfério norte pode receber quaisquer destes reagentes em 24 horas, o pesquisador brasileiro espera de 6 meses a um ano. Num país com um superávit de mais de um bilhão de dólares mensalmente, o dispêndio de alguns milhares de dólares em pequenas importações para P & D, longe de causar prejuízo, permitirá o crescimento de uma nova área de exportações, a da química fina.

PUBLICAÇÕES

- Princípios de Sistemas de Polímeros - F. Rodrigues
- Pruebas a la Gota en Análisis Inorgánico F. Feigl
- Pruebas a La Gota En Analisis Organicos F. Feigl
- Dangerous Properties of Industrial Materials - I. Sax - 3 volumes 1989
- Dechema Corrosion Handbook 12 volumes (subscrição)
- Polymers for Advanced Technologies M. Lewin
- Organic Luminescent Materials B. M. Krasovitskii
- Industrial Inorganic Chemistry W. Buchner
- Merck FT-IR Atlas K. G. R. Panchler
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - 36 volumes (subscrição)
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 16 th ed. APHA/AWWA
- Hdb. of Chemistry and Physics - CRC
- Plastics Additives R. Gachter
- Polyurethane Handbook G. Oertel
- Color Chemistry Zollinger
- Surfactant Science & Technology Myers
- Cement Data book vol 3
- Thermoplastic Elastomers N. R. Legge
- Plastics Extrusion Technology F. Hensen
- Rubber Technology Handbook W. Hofmann
- Detergents and Textile Washing Jakobi
- Lubricants and Related Products D. Klamann
- Receituário Químico Turco - 6 vols.
- Industrial Solvents Hdb E. Flick
- Hdb of Solvent Extraction TC Lo
- Hazards in the Chemical Laboratory Bretherick
- Properties of Gases & Liquids R. Reid
- Heterogeneous Reactor Design Lee
- Epoxy Resins May
- Concise encyclopedia of chemical technology Kirk-Othmer
- Pressure Vessel Hdb - Megyesy

REVISTAS ESTRANGEIRAS, fazemos assinaturas Solicite Catálogo - Aceitamos encomendas



POLIEDRO
REVISTAS - LIVROS - NORMAS

LIVRARIA POLIEDRO EDITORA LTDA.
Barão de Itapetininga, 262 - 318
01042 - São Paulo
Tel.: (011) 258-1321 - 257-8333
Fax (011) 228-2295

MULTIMÉDIA LIVROS LTDA.
Buenos Aires, 93 - Sobreloja 106
20070 - Rio de Janeiro - RJ
Tel.: (021) 232-1454

NITROCLOR UMA EMPRESA DE P & D

GERSON LUIZ BALASSIANO

ARNALDO NEVES ROSEIRA

Resumo

A implantação da Nitroclor Produtos Químicos S/A. no Pólo Petroquímico de Camaçari, representou um grande esforço do empresariado nacional na busca de uma participação realmente significativa no segmento da química fina.

Com um investimento inicial de aproximadamente US\$ 110 mi-

lhões a Nitroclor orienta a sua linha de produção primordialmente ao atendimento do setor de intermediários químicos, lacuna que vem sendo ocupada em nosso país através de importações.

O desenvolvimento de tecnologia, incluindo a sua absorção, foi sempre considerado um fator fundamental para a consolidação

e progresso desta empresa, merecendo desde a sua origem um tratamento destacado e prioritário. O presente trabalho retrata os principais caminhos seguidos pela Nitroclor neste sentido, assim como os resultados até aqui obtidos, frutos diretos de uma política voltada para a pesquisa e desenvolvimento.

Introdução

A Nitroclor destaca-se por seu projeto destinado à produção de matérias-primas para as indústrias farmacêuticas, de pigmentos e corantes, defensivos agrícolas, aditivos e antioxidantes,

desinfetantes, desengraxantes e de solventes para processamento químico, entre outras.

A fabricação de tamanha variedade de produtos, só é viável atra-

vés do desenvolvimento interno de tecnologia. Tal atividade, ainda pioneira em nosso país, é um grande desafio a ser vencido pela Nitroclor no decorrer de sua trajetória.

Linhas Gerais de Atuação - Linha de Produção

O termo química fina assumiu um sentido tão amplo que, hoje em dia, tudo que não é petroquímica é dito ser química fina.

O segmento de química fina é constituído, na realidade, por 2 grandes setores:

- o de especialidades químicas, freqüentemente associado a in-

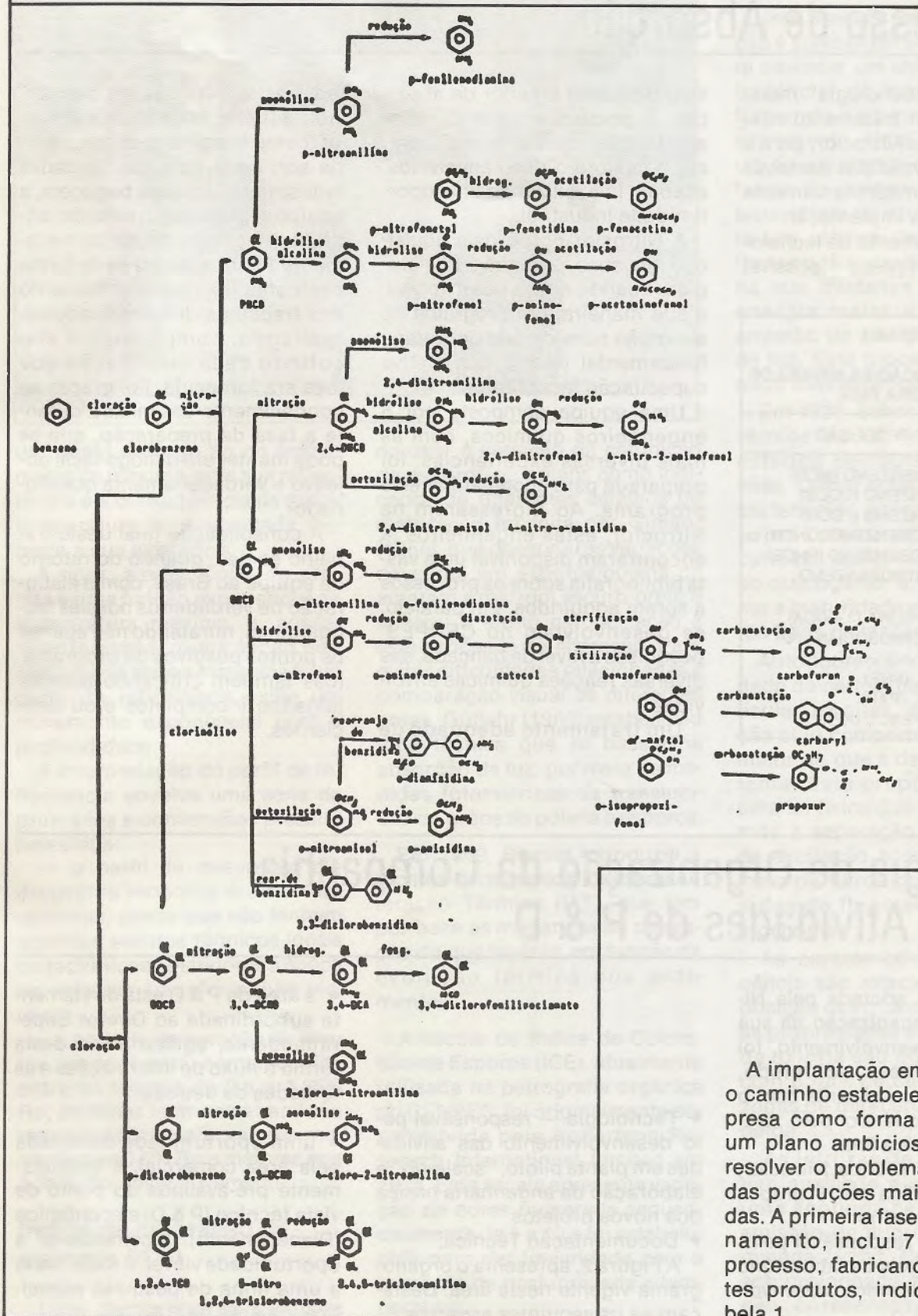
dústrias predominantemente formuladoras, atendendo ao mercado consumidor, e;

- o de intermediários químicos, representado por indústrias responsáveis pelo processamento de matérias-primas básicas, sobretudo de origem petroquímica, transformando-as em produtos

de alta tecnologia e complexidade.

A Nitroclor, atuante neste último setor, dedica-se à fabricação de uma vasta gama de derivados clorados do benzeno. A sua árvore de produtos é apresentada na Figura 1.

FIGURA 1
ÁRVORE DOS PRODUTOS NITROCLOR



A implantação em estágios, foi o caminho estabelecido pela empresa como forma de atender a um plano ambicioso e capaz de resolver o problema tecnológico das produções mais especializadas. A primeira fase, já em funcionamento, inclui 7 unidades de processo, fabricando 11 diferentes produtos, indicados na Tabela 1.

Aquisição da Tecnologia Inicial - O Processo de Absorção

A questão "tecnologia" mereceu sempre um tratamento relevante dentro da Nitroclor, para a qual se tomou medidas decisivas e pioneiras concomitantemente ao início de sua implantação.

O desenvolvimento de tecnologia por uma empresa é possível

sem uma fase anterior de absorção. É preciso, entretanto, estar atento pois, muitas vezes, o prazo, o custo e o risco envolvidos, acabam inviabilizando uma oportunidade industrial.

A Nitroclor optou pela aquisição de suas primeiras tecnologias, quando então desenvolveu, a sua maneira, um programa de absorção considerado uma etapa fundamental para a sua efetiva capacitação tecnológica.

Uma equipe composta por 5 engenheiros químicos, com as mais diversas experiências, foi preparada para acompanhar este programa. Ao ingressarem na Nitroclor, estes engenheiros já encontraram disponível uma vasta bibliografia sobre os processos a serem adquiridos. Em paralelo, se desenvolviam no CENPES, pesquisas a nível de bancada, das diversas reações químicas envolvidas.

Um tratamento adequado de

todas estas informações, possibilitou àqueles engenheiros projetar, como imaginava-se que deveria ser, cada uma das unidades industriais. Com esta bagagem, a equipe seguiu para o exterior, onde num período de aproximadamente 1 ano, dedicou-se de forma exclusiva ao acompanhamento dos trabalhos dos licenciadores, avaliando, comparando e discutindo cada informação que lhes era fornecida. Foi graças ao conhecimento assimilado durante a fase de preparação, que se pode manter um diálogo fácil, objetivo e verdadeiramente questionador.

A consolidação final deste trabalho se deu, quando do retorno da equipe ao Brasil, com a elaboração de verdadeiros dossiês tecnológicos, retratando não apenas os pontos positivos do programa, mas também criticando aqueles julgados incompletos e/ou deficientes.

| TABELA 1 |
|--|
| LINHA DE PRODUÇÃO DA NITROCLOR PRIMEIRA FASE |
| LINHA DE PRODUÇÃO |
| MONOCLOROBENZENO (MCB) o-DICLOROBENZENO (ODCB) p-DICLOROBENZENO (PDCB) o-NITROCLOROBENZENO (ONCB) p-NITROCLOROBENZENO (PNCB) 3,4-DICLORONITROBENZENO (3,4-DCNB) 3,4-DICLOROANILINA (3,4-DCA) 3,4-DICLOROFENILISOCIANATO (3,4-DCPI) p-NITROFENOL (PNP) p-AMINOFENOL (PAP) p-ACETAMINOFENOL (APAP) |

Estratégia de Organização da Companhia Para as Atividades de P & D

A estratégia adotada pela Nitroclor para organização da sua pesquisa e desenvolvimento, foi tal que permitisse, sobretudo, uma agilidade condizente com o dinamismo requerido pelo segmento de química fina.

A área de P & D da Nitroclor, está hoje dividida em 3 grupos distintos de trabalho:

- Pesquisa — responsável pelas atividades a níveis de laboratório e bancada, incluindo o desenvolvimento analítico.

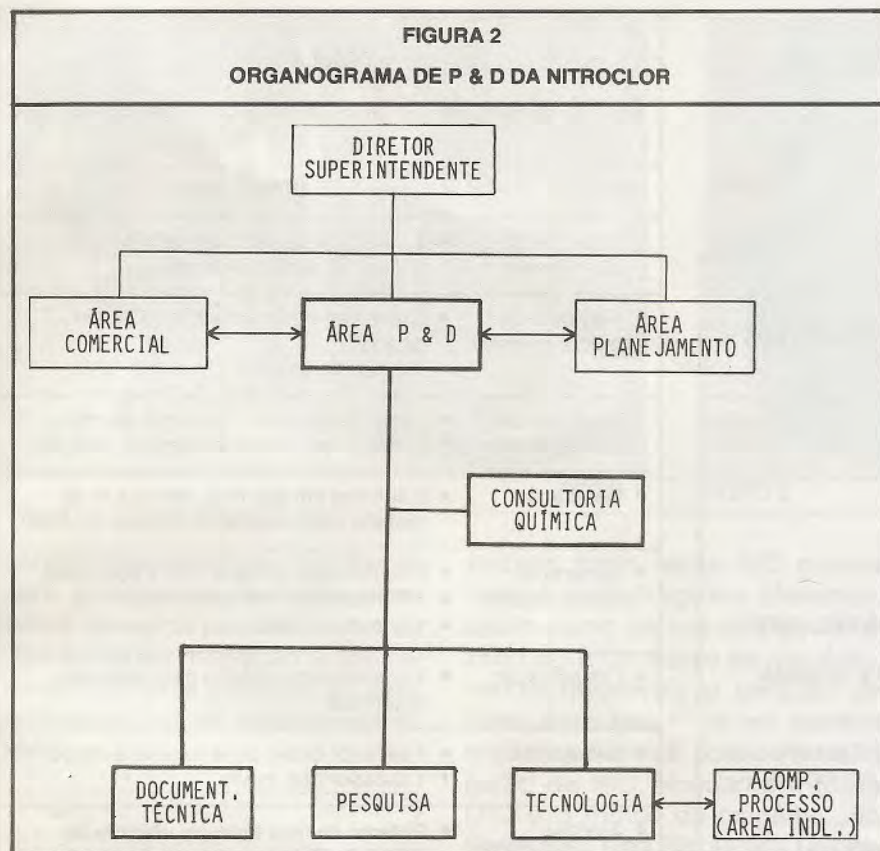
- Tecnologia — responsável pelo desenvolvimento das atividades em planta piloto, "scale-up" e elaboração da engenharia básica dos novos projetos.
- Documentação Técnica.

A Figura 2, apresenta o organograma vigente nesta área. Destacam-se os seguintes aspectos:

- a área de P & D está diretamente subordinada ao Diretor Superintendente, agilizando-se desta forma o fluxo de informações e as tomadas de decisão;

- uma oportunidade detectada pela área comercial, é imediatamente pré-avaliada do ponto de vista técnico (P & D) e econômico (Planejamento). Mostrando-se a oportunidade viável, é dado início a uma linha de pesquisa específica, na área de P & D.

FIGURA 2
ORGANOGRAMA DE P & D DA NITROCLOR



- a existência de uma consultoria permanente em química, pelo fato da química fina exigir, acima de tudo, um profundo conhecimento químico de cada reação envolvida;

- o setor de tecnologia interagindo constantemente com a equipe de engenheiros de acompanhamento de processo da área industrial. Desta forma, repetem-se, nos novos projetos, idéias e soluções que deram certo, abandonando-se outras que mostraram-se inaceitáveis;

- o Setor de Documentação Técnica é parte integrante da área de P & D, porque a agilidade no desenvolvimento de tecnologia depende, inicialmente da capacidade que a empresa tem em manter viva a informação estocada e acessar com facilidade à informação desejada.

Instalações Disponíveis - Investimento

Para viabilizar o desenvolvimento de tecnologia, a Nitroclor investiu cerca de US\$ 5 milhões na criação de uma infra estrutura técnica, para a qual contou com a colaboração financeira da FINEP através da sua linha ADTEN.

As instalações disponíveis para tal, constituem-se fundamentalmente de laboratórios de pesquisa e uma planta piloto.

Os laboratórios de pesquisa, completamente independentes dos laboratórios de controle de qualidade, foram concebidos de forma modular e sub-divididos em:

- Laboratórios de síntese — individuais por pesquisadores e onde se realizam estudos de processo em escala reduzida.

- Laboratórios químicos — de caráter mais geral, voltados ao desenvolvimento e execução de trabalhos de destilação, recuperação e purificação de solventes, além das atividades analíticas convencionais. Neles também se realizam estudos de processo.

- Laboratórios de análise instrumental — onde se concentram os equipamentos de acompanhamento analítico.

Atualmente, dispõe-se de 2 laboratórios de síntese, 1 químico e 2 de análise instrumental, estando previsto a implantação imediata de um outro módulo de síntese.

Os principais equipamentos que compõem tais laboratórios, estão relacionados na Tabela 2.

A planta piloto, por sua vez, possui caráter multipropósito, sendo também concebida em módulos, suficientemente flexíveis para se ajustarem às necessidades dos processos em desenvolvimento. Os principais módulos existentes, estão listados na Tabela 3.

Na Tabela 4, são apresentados os gastos incorridos pela Nitroclor na implantação de suas instalações de P & D.

TABELA 2

EQUIPAMENTOS DISPONÍVEIS NOS LABORATÓRIOS DE PESQUISA DA NITROCLOR

LABORATÓRIOS DE SÍNTESE

- PONTO DE FUSÃO
- ROTOVAPORES
- BANHOS TERMOSTÁTICOS
- CONTROLADORES DE TEMPERATURA INCLUINDO REGISTRADORES E GRÁFICOS
- BOMBAS A VÁCUO, AR COMPRIMIDO E BOMBAS PERISTÁLTICAS
- POTENCIÔMETROS
- BALANÇAS ELETRÔNICAS SEMI-ANALÍTICAS
- UNIDADE PARA CROMATOGRAFIA TLC E COLUNA
- MATERIAL DE VIDRO E REAGENTES

LABORATÓRIOS QUÍMICOS

- TODO O INSTRUMENTAL DOS LABORATÓRIOS DE SÍNTESE E MAIS:
- ESTUFAS
- BALANÇAS ELETRÔNICAS ANALÍTICAS
- CENTRÍFUGAS
- REATORES PARA TRABALHO SOBRE PRESSÃO (REATORES PARR)
- DETERMINADORES DE UMIDADE

LABORATÓRIOS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL

- CROMATÓGRAFOS A GÁS
- CROMATÓGRAFOS LÍQUIDOS (HPLC)
- CROMATÓGRAFOS DE ÍONS
- ESPECTROFOTÔMETROS:
 - ULTRA-VIOLETA E VISÍVEL
 - INFRA-VERMELHO
- ABSORÇÃO ATÔMICA
- DSC
- PONTENCIÓGRAFOS
- TOC

TABELA 3

MÓDULOS EXISTENTES NA PLANTA PILOTO DA NITROCLOR

| MÓDULO | CONSTITUIÇÃO |
|-----------------------------|---|
| • Regional de alta pressão | • 1 autoclave de 100 L em aço inox, no interior de uma casa-mata |
| • Regional de média pressão | • 2 reatores vitrificados tipo PFaudler, de 200 L • 1 reator agitado em níquel, de 100 L |
| • Regional de baixa pressão | • 1 reator agitado em aço inox, de 100 L • 1 reator tipo coluna em grafite, de 200 L |
| • Destilação | • 2 colunas em aço inox, com 5,5 m de recheio cada, operando à vácuo ou Patm. |
| • Separação sólido-líquido | • 2 centrífugas, em aço inox e ebonitada • 1 filtro de aço inox sinterizado • 1 filtro tipo "BAG" |
| • Cristalização | • 1 cristizador estático para produtos orgânicos |
| • Secagem | • 1 secador duplo cone rotativo à vácuo • 1 secador tipo estufa |
| • Auxiliar | • Sistema de óleo térmico, unidade de refrigeração, vasos, bombas, trocadores de calor, etc. |

TABELA 4

GASTOS DE IMPLANTAÇÃO NAS INSTALAÇÕES DE P & D DA NITROCLOR

| | MIL US\$ |
|---|--------------|
| LABORATÓRIOS DE PESQUISA | 895 |
| • EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E MONTAGEM | 535 |
| • REAGENTES | 10 |
| • CONSTRUÇÃO CIVIL | 200 |
| • OUTROS | 150 |
| (Fretes, seguros, juros, etc.) | |
| PLANTA PILOTO | 4.345 |
| • EQUIPAMENTOS | 1.275 |
| • MATERIAIS | 795 |
| • MONTAGEM | 900 |
| • CONSTRUÇÃO CIVIL | 190 |
| • ENGENHARIA BÁSICA | 80 |
| • ENGENHARIA DETALHAMENTO | 305 |
| • OUTROS | 800 |
| (Fretes, seguros, interl., juros, etc.) | |

Formação do Quadro de Pesquisadores

TABELA 5
QUADRO DE PESQUISADORES DA NITROCLOR
ÁREA DE P & D

| PESQUISADORES | QUANTIDADE |
|---|------------|
| MESTRES EM ENGENHARIA QUÍMICA | 2 |
| MESTRES EM QUÍMICA | 1 |
| ENGENHEIROS QUÍMICOS | 7 |
| QUÍMICOS DE NÍVEL SUPERIOR | 2 |
| TÉCNICOS, ANALISTAS E OPERADORES (nível médio) | 4 |
| TOTAL | 16 |

Em virtude da indisponibilidade no mercado de profissionais atuantes em P & D, a Nitroclor optou pela formação do seu quadro de pesquisadores, investindo maciçamente em jovens engenheiros e químicos, sob supervisão direta de 2 profissionais mais experientes.

Além da realização de programas internos e da participação dos pesquisadores em seminários e cursos no país de curta duração, destacam-se os seguintes programas de formação:

- envio de 2 pesquisadores para o Centro de Pesquisas do grupo ENI, em Milão, onde por um ano

NITROCLOR

Matérias-primas para:

- Defensivos agrícolas
- Desinfetantes, desodorizantes
- Fármacos
- Antioxidantes
- Corantes e pigmentos

**Opção
Nacional em
Intermediários
de Síntese.**

Produtos disponíveis na primeira fase:

- Monoclorobenzeno
- Diclorobenzenos
- Nitroclorobenzenos
- 3,4-Dicloroanilina
- 3,4-Diclorofeniliscianato
- Paranitrofenol
- Paraaminofenol
- Paracetamol

 **NITROCLOR**
PRODUTOS QUÍMICOS S.A.

Fábrica: Rua Oxigênio, 748 - Camaçari - BA Escritório Rio: Praça Pio X, 15 - 7º andar - Rio de Janeiro - RJ
Tel.: (071) 832-6000 - Telex: (071) 3157 NTPQBR Tels.: 253-1266 - 203-2177 - Telex: (021) 21245 MAENBR

Faça como nós. Opõe pela Sudene

estiveram diretamente envolvidos em programas diversos de desenvolvimento de tecnologia;

- envio de 1 pesquisador à Itália, para acompanhamento dos testes em planta piloto da tecnologia de produção de carbamatos;

- participação de 1 pesquisador no Curso de Aperfeiçoamento em Engenharia Química, patrocinado pelas Universidades de Bolonha e Federal da Bahia, realizado na Itália, por um período de seis meses;

- participação de 1 pesquisador no Curso de Pesquisa e Desenvolvimento em Processos Químicos-CEPESQ 86/87.

A composição atual do quadro de pesquisadores da Nitroclor, é apresentada na Tabela 5.

Produtos e Processos Desenvolvidos e em Desenvolvimento

O primeiro trabalho de desenvolvimento realizado pela equipe de P & D da Nitroclor, consistiu no processo de purificação do HCl gasoso, obtido como subproduto das reações de cloração.

Atualmente, encontram-se em desenvolvimento os seguintes projetos:

- Clorotoluenos
- Amonólise
- Clorínólise
- Carbamatos
- Catecol
- Fenilenodiaminas

O projeto Clorotoluenos visa a produção de para e orto clorotoluenos, sendo o primeiro projeto desenvolvido nas instalações da Nitroclor através de seus pesquisadores.

O Projeto Amonólise irá produzir, numa primeira etapa, para e orto nitroanilinas. Do ponto de vista tecnológico, a Nitroclor conta com a assessoria da Chimisa do Brasil.

O Projeto Clorínólise visa a produção de orto diclorobenzeno a partir do orto nitroclorobenzeno. Foi até aqui desenvolvido com o apoio de 2 Centros de Pesquisa: numa primeira etapa, nos laboratórios do CENPES e, numa se-

gunda etapa, em bancada, no CEPED. A continuidade do projeto se dará nas instalações piloto da Nitroclor. Este processo, foi inclusive objeto de solicitação de patente pela Nitroclor junto ao INPI.

O Projeto Carbamatos com tecnologia e engenharia básica fornecidas pela Enichem Sintesi, destina-se à produção de defensivos carbamatados, em especial o carbofuran.

O Projeto Catecol, em desen-

volvimento pela Nitroclor, verticaliza a produção de carbofuran, através da fabricação do catecol via orto nitroclorobenzeno.

O Projeto Fenilenodiaminas, trata-se de um desdobramento do Projeto Amonólise, tendo sido também iniciado no CEPED, estando, porém, ainda numa fase muito embrionária de desenvolvimento.

A Tabela 6, apresenta o estágio atual de cada um dos projetos citados.

TABELA 6

PROJETOS EM DESENVOLVIMENTO PELA NITROCLOR

| PROJETO | ESTÁGIO |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • CLOROTOLUENOS • AMONÓLISE • CLORINÓLISE • CARBAMATOS • CATECOL • FENILENODIAMINAS | <ul style="list-style-type: none"> • ENGENHARIA BÁSICA • FINALIZAÇÃO ENGENHARIA BÁSICA • PREPARATIVOS PARA CORRIDAS EM PLANTA PILOTO • INÍCIO ENGENHARIA DETALHADA • PESQUISA EM BANCADA • PESQUISA BIBLIOGRÁFICA/ CORRIDAS EXPLORATÓRIAS |

Limitações e Dificuldades

O estabelecimento de uma estrutura de P & D do porte da já existente na Nitroclor, contendo, acima de tudo, inúmeros aspectos pioneiros, apresenta algumas dificuldades iniciais que precisam de tempo para se solucionar.

O entrosamento e a formação do "espírito" de equipe entre pesquisadores, não é dependente do nível técnico ou qualificação de cada um, mas sim da organização dos espaços a serem preenchidos e do perfeito conhecimento

dos objetivos e filosofias da empresa.

Outro aspecto a ser considerado, é o da realização de uma pesquisa bibliográfica quando se está sediado em Camaçari. Esta é sempre uma tarefa que atrapalha o andamento acelerado de um trabalho, dado à deficiência de bibliotecas locais no campo da química fina.

O mais grave, entretanto, de todos os problemas, está na dificul-

dade de aquisição, nos mercados nacional e internacional, de equipamentos e reagentes específicos, sem os quais não é possível, muitas vezes, sequer prosseguir em determinadas linhas de atuação.

O desenvolvimento de tecnologia na Nitroclor tem exigido de seus pesquisadores não apenas uma elevada capacitação tecnológica, mas também uma grande dose de persistência e compreensão.

AGENDA

• 31st National Organic Symposium
Ithaca, N.Y., EUA, 18 a 22 de junho de 1989

Info: 31st National Organic Symposium
Box 3, Robert Purcell Union
Conference Services
Cornell University
Ithaca, N.Y. 14853, EUA

• 8^o Seminário de Instrumentação
Rio de Janeiro, RJ, 19 a 22 de junho de 1989

Info: Instituto Brasileiro de Petróleo
Av. Rio Branco, 156 sala 1035
20043 Rio de Janeiro, RJ

• IV Congresso Nacional de Química Analítica (México)
Zacatecas, México, 11 a 14 de julho de 1989

Info: Comitê Organizador del IV Congreso Nacional
Asociación Mexicana de Química Analítica, A.C.
Apartado Postal 13-093
México, D.f.

• 29^o Congresso Brasileiro de Química
São Paulo, SP, 9 a 13 de outubro de 1989

Info: Associação Brasileira de Química de S. Paulo
Instituto de Química da USP
Caixa Postal 20.780
01498 São Paulo, SP

• XX Congresso Mundial da "The International Society of Cane Technologists"
São Paulo, SP, 12 a 21 de outubro de 1989

Info: Edita Assessoria de Imprensa
(11) 2831737 e 2876326

• Simpósio Internacional de Cromatografia

México, DF, 23 a 26 de outubro de 1989
Info: Comitê Organizador de Simpósio Internacional de Cromatografia
Asociación Mexicana de Química Analítica

Apartado Postal 13-098
Mexico, DF

• 1^a Conferência Internacional "Polyethylene — The Way Ahead"
Madri, Espanha, 9 e 10 de novembro de 1989

Info: The Plastics and Rubber Institute
11 Hobart Place
Londres SW1W 0HL, Inglaterra

• XIX Congresso Latinoamericano de Química

Buenos Aires, Argentina, 5 a 9 de novembro de 1990

Info: XIX Congresso Latinoamericano de Química
Sanchez de Bustamante 1749
(1425) Buenos Aires, Argentina
Tel.: (541) 824-4096 Telex 18117
C11ADL (AR)

MICRODOSAGEM

• O mundo dá muitas voltas! Quem diria que uma empresa brasileira exploraria petróleo no Reino Unido? Mas é exatamente o que aconteceu quando o Brasil adquiriu um interesse de 15% no consórcio que extrai petróleo do campo de Magnus, a 200 Km das Ilhas de Shetland.

• A comunidade científica do Rio de Janeiro está tentando convencer a Assembleia Legislativa do Estado a fixar o percentual de sua receita tributária que será destinada à pesquisa científica e tecnológica em sua nova Constituição. Segundo os presentes à reunião com os deputados que elaboram o capítulo referente à Ciência e Tecnologia, 2% seria uma parcela adequada.

• A American Association for the Advancement of Science (a SBPC dos EUA) está solicitando indicações para o Prêmio AAAS/Westinghouse para 1989. É concedido em reconhecimento a cientistas e engenheiros que fizeram uma contribuição excepcional a popularização da ciência mas não pertencem aos meios de comunicação.

• A Associação Latino-Americana de Geoquímica Orgânica acaba de ser criada. O seu primeiro presidente é um brasileiro, Paulo Cesar Gaglianone.

PERSPECTIVAS PARA A CROMATOGRAFIA CAPILAR

Sumário:

Um balanço do 8º Simpósio Internacional de cromatografia capilar, realizado de 18 a 21.05.87 em Riva del Garda, Itália, aliado à experiência acumulada nos últimos anos no Instituto de Química da UFRJ, permite traçar os caminhos por onde provavelmente evoluirão a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a cromatografia supercrítica (CS; "supercritical fluid chromatography").

Apresentação das técnicas* e seus avanços recentes

A CGAR, representa uma evolução descontínua da cromatografia convencional (1), onde colunas capilares de constituição aprimorada são o cerne da técnica. Essas colunas tiveram sua elaboração definida no final da década de 70 (2,3), não guardando relação com as colunas capilares tradicionais, exceto pela deposição da fase estacionária na parede interna do capilar (4). Novo salto à frente começa a se delinear com a elaboração de colunas capilares capazes de resistir a altas temperaturas, i.e., acima de 400°C, abrindo à CGAR o caminho para análise de substâncias de alto peso molecular (5,6).

* Conceitos mais fundamentais podem ser obtidos na bibliografia pertinente, apresentada ao final desta contribuição.

Francisco Radler de Aquino Neto

INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO DE JANEIRO

A tendência ao uso de capilar de D.I. < 100 µm também tem se mostrado extremamente promissor para se atingir a "ultra-alta-resolução" e "análises ultra-rápidas" (7).

A CLAE convencional em si já representa um grande avanço em relação à cromatografia líquida e uma forte tendência ao uso de colunas capilares (de "microdiâmetro") tem sido notada (8,9).

A CS ressurgiu das cinzas, alcançando rapidamente uma dimensão comercial (equipamentos entre U\$ 30.000,00 e U\$... 55.000,00), principalmente através do empenho do grupo do Dr. Milton Lee da Universidade de Brigham Young e, também, tendendo a utilizar extensivamente as colunas capilares; no caso, colunas análogas às preparadas para CGAR!

Esses resultados recentes tem provocado uma revolução no instrumental analítico disponível, sendo que o coroamento desse esforço está bem representado pelo lançamento, durante o 8º Simpósio, do cromatógrafo Carlo Erba 3000, capaz de efetuar tanto a CGAR de alta temperatura quanto a CS e a CLAE capilar.

Interesses da comunidade internacional

Além dos avanços mencionados anteriormente, o 8º Simpósio

contou com inúmeras atividades técnicas de menor impacto. O evento envolveu mais de 700 participantes de 25 países, apresentando quase 180 comunicações, 20 conferências plenárias, 20 conferências orientadas por fabricantes de equipamentos, 05 cursos, 30 expositores e 02 mesas redondas... O quadro 1 apresenta em linhas bem gerais os temas abordados.

Conseqüências

Pode-se prever a consolidação das técnicas da CGAR a alta temperatura e da CLAE e CS com colunas capilares. Além disto, as colunas capilares em CLAE e CS facilitaram a utilização dessas técnicas em sistemas compostos, havendo um desenvolvimento intenso no acoplamento CLAE-CGAR (10) e CS com espectrometria de massas (11).

Aparentemente a contatação mais importante é a tendência observada de unificação da CLAE com a CGAR e a CS. Na verdade as três representam casos particulares de um mesmo sistema carregado/temperatura/pressão. A fusão das três técnicas em uma só, resultando em um só equipamento já pode ser imaginada, e o Prof. Ishi chegou a sugerir um nome, "Troika", i.e., três técnicas que envolvem um mesmo sistema móvel... (12).

QUADRO I — Temas abordados no 8º Simpósio Internacional de Cromatografia capilar (CC)

| ASSUNTO | Nº de comunicações |
|---|--------------------|
| Tendências e novidades em CC | 3 |
| Teoria | 9 |
| Tecnologia de colunas | 6 |
| Novas fases estacionárias | 8 |
| Amostragem e análise de traços | 17 |
| Aplicações ambientais | 8 |
| Análise de poluentes | 7 |
| Cromatografia supercrítica com coluna capilar | 19 |
| Aplicações da CGAR-CC | 4 |
| industriais | 4 |
| produtos naturais e química de alimentos | 19 |
| biomédicas e farmacêuticas | 13 |
| Instrumentação (02 pirólise e 03 detectores) | 5 |
| CG multidimensional | 10 |
| CL capilar e microcolunas | 23 |
| Miscelânea e "posters" de última hora | 22 |
| Acoplamento CLAE-CGAR | 7 |

Mesas redondas plenárias

- Futuro das técnicas de cromatografia capilar
- Cromatografia supercrítica com colunas capilares

História da evolução da CGAR

- Comemoração dos 85 anos de Marcel Golay (o "inventor" da coluna capilar), dos 30 anos da proposição das colunas capilares por Golay e dos 50 anos da Perkin-Elmer Co.

Posição do Brasil nesse contexto

Já a alguns anos vimos fazendo um grande esforço no sentido de divulgar as vantagens da CGAR e a necessidade da substituição da CG convencional por esta modalidade. Olhando 05 anos para trás, vê-se que muita coisa já caminhou, mas ao mesmo tempo vê-se que nessa velocidade, é o mesmo que estar parado. Isso porque, ainda procurando difundir a CGAR no Brasil, já nos deparamos com a CGAR de alta temperatura e em colunas com d.i. < 100 µm, a CS e a CLAE em colunas capilares, além dos acoplamentos CLAE-CGAR, como realidades em franca utilização pela comunidade científica internacional!

Esse ritmo de evolução da análise instrumental (quanto aos métodos cromatográficos) no exterior, vem submetendo a química

analítica no Brasil, a uma posição de permanente desatualização, com reflexo ponderável na competitividade de nossas pesquisas no cenário internacional.

Um maior empenho deveria ser feito no sentido de aumentar o número de grupos envolvidos no desenvolvimento das técnicas cromatográficas, especialmente nos departamentos de química analítica das universidades, já que muito pouco tem sido feito pelos fabricantes nacionais de equipamentos.

Bibliografia

Os volumes dos Anais do 8º Simpósio apresentam o estado-da-arte nos tópicos cobertos pela bibliografia ilustrativa abaixo (de acesso imediato). Oportunamente as contribuições serão publicadas no *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 11(1), 1988.

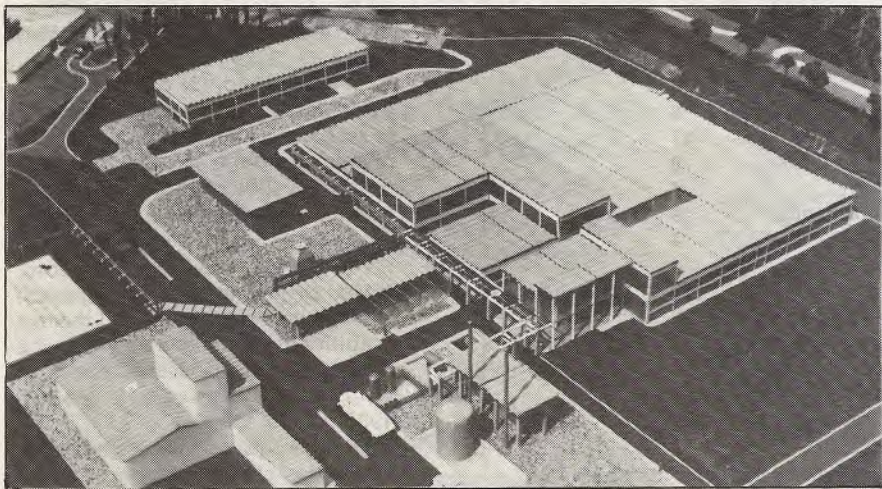
- F.R. Aquino Neto, J.N. Cardoso, C.G.2. Cromatografia com fase gasosa em colunas capilares vs. empacotadas;

uma apreciação crítica. *Rev. Quim. Ind.* 53(628): 20-24, 1984.

- K. Grob Twenty years of glass capillary columns. An empirical model for their preparation and properties. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 2(10): 599-604, 1979.
- K. Grob Making and manipulating capillary columns for gas chromatography. Heidelberg, Alfred Huethig Verlag, 1986. 232p.
- F.R. Aquino Neto, J.N. Cardoso, C.G.1. Cromatografia com fase gasosa de alta resolução (CGAR) em colunas capilares de vidro e sílica fundida. *Química Nova* 8(4): 272-274, 1985.
- W. Blum. Preparation of glass capillary columns coated with immobilized OV-240-OH(33% cyanopropyl substituted, OH-terminated). An approach to improve the inertness and thermal stability of cyanoalkyl polysiloxane coatings. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 5(6): 350-354, 1986.
- ZS.R. Lipsky, M.L. Duffy. High Temperature gas chromatography: the development of new aluminum clad flexible fused silica glass capillary columns coated with thermostable non-polar phases: Part 2. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 9(12):725-730, 1986.
- M. Proot, P. Sandra. High speed capillary GC on 10m x 100µm i.d. FSOT columns. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 9(11): 618-623, 1986.
- H. McNair, J. Bowermaster. Microbore HPLC Column performance and temperature programming capabilities. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 10(1): 27-31, 1987.
- K. Sais, V. Preussler. A simple miniature gradient system for micro HPLC. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 10(2): 82-85, 1987.
- E. Noroozian, F.A. Maris, M.W.F. Nielsen, R.W. Frei, G.J. de Jong, U.A. Th. Brinkman. Liquid chromatography trace enrichment with on-line capillary gas chromatography for the determination of organic pollutants in aqueous samples. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 10(1): 17-24, 1987.
- S.D. Zaugg, S.J. Deluca, G.U. Holzer, K.J. Voorhees. Simplified interface for electron ionization supercritical fluid chromatography/mass spectrometry. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 10(2): 100-101, 1987.
- D. Ishii, Y. Hashimoto, T. Takeuchi. Micropacked column liquid and supercritical fluid chromatography with carbon dioxide. In: P. Sandra eds. *8th Int. Symp. on Capillary Chromatography*. Heidelberg, Huethig, 1987. p. 996-1004.

NOTÍCIAS DA INDÚSTRIA

Bruno Linares



Maquete da fábrica da Rhodia em São José dos Campos

RHODIA INVESTE EM PLÁSTICOS

Foi lançada em 30 de março último em São José dos Campos, São Paulo, a pedra fundamental que servirá de marco para construção de uma fábrica de plásticos de engenharia, com capacidade de produção de 30 mil t/ano.

O empreendimento é da Rhodia Produtos Químicos e tem previsão para entrar em funcionamento em fins de 1990.

O investimento será de 35,8 milhões de dólares.

PRIMEIRO TURBOCOMPRESSOR NACIONALIZADO

A Mannesmann Demag Ltda., lançou no fim do ano passado o primeiro turbocompressor Demag nacionalizado. Trata-se do modelo 06 MV 5A de carga cilíndrica, tipo barril, com eixo único e cinco estágios.

O equipamento foi encomendado pela Petróleo Brasileiro S.A. Petrobrás para operar no gasoduto Rio-São Paulo.

Turbocompressor na bancada de testes.

AUMENTO NA PRODUÇÃO DE RESINAS ESPECIAIS

Está previsto para o segundo trimestre deste ano o término das obras de ampliação das instalações da Celbrás Química e Têxtil S.A. em Poços de Caldas, MG.

Com a ampliação a Celbrás produzirá cerca de 9 mil t/ano de resinas especiais.

EXPANSÃO DA SCARPA

A Scarpa Plásticos Ltda. inaugurou em março último no Rio de Janeiro sua nova unidade industrial para produção de polietileno tereftalato (PET).

Atendendo a Coca-Cola e a Pepsi-Cola com embalagens descartáveis de 2 litros e 1,5 litro a Scarpa é a primeira empresa brasileira a produzir embalagens em PET.

Com objetivo de abastecer outras regiões, ainda no ano de 1989, além do Rio de Janeiro e de Campinas, onde fica sua matriz, a Scarpa instalará mais duas unidades industriais.

NITRIFLEX NA BRASILPLAST/89

Calorimetria, propriedades físicas da resina ABS, controle estatístico de processo ligado a linha de produção serão alguns dos temas das palestras oferecidas pela Nitriflex S.A. Indústria e Comércio em seu estande na BRASILPLAST/89 entre os dias 12 e 18 de maio no Pavilhão de Exposições do Anhembi em São Paulo.





ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA

Declarada de Utilidade Pública pelo Decreto N.º 33.254 de 8 de julho de 1953

Rua Alcindo Guanabara, 24/13.º And. - Cep 20.031

Tel.: 262-1837 - Caixa Postal, 550 - Rio de Janeiro - RJ

PROPOSTA PARA SÓCIO INDIVIDUAL N.º

MATRÍCULA N.º

(PREENCHIDA NA SECRETARIA GERAL)

SEÇÃO REGIONAL

PROPOSTO

Nome

Residência Bairro:

Cep Cidade Tel.:

Filiação

e

Nascido em

(Data e local)

Nacionalidade Estado civil

Diploma de Ano de formatura

Escola

(Nome e local)

Firma onde trabalha

Endereço Tel.

Posição que ocupa

Especialidade a que se dedica

Endereço para correspondência Tel.

(Local e data)

PROPONENTES

(Assinatura)

Sócio:

Sócio:

Para ser preenchida na Secretaria
da Seção Regional

Parecer da Comissão de Admissão
da Seção Regional

Recebida em

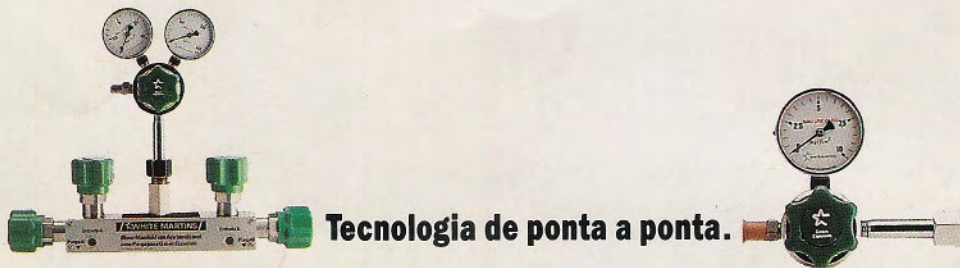
Aprovada em

Recusada em

Enviada à Secretaria Geral em

Aprovada em Sessão Ordinária da Seção

Regional em



Tecnologia de ponta a ponta.

Numa das pontas a tecnologia na fabricação de gases puros e misturas gasosas de alta precisão da White Martins. Na outra ponta, por exemplo, você. Para tirar o melhor proveito de toda essa tecnologia, use o equipamento com a mesma tecnologia. A White Martins fabrica o seu próprio equipamento para a utilização de todo tipo de gás. Gases não-corrosivos e de alta pureza exigem equipamentos resistentes à difusão. Gases corrosivos e de alta pureza exigem equipamentos resistentes à corrosão e à difusão gasosa. Outros gases exigem equipamentos específicos. As instalações centralizadas devem ser projetadas não só para serem seguras, como também, para manter a qualidade do gás. Use o equipamento certo para o gás certo. Só assim, a tecnologia não vai escapar. Isso exige tecnologia. Tecnologia exige qualidade. E qualidade está aqui, no ar.



GASES ESPECIAIS

WHITE MARTINS