

1. Introdução

Técnicas isotópicas clássicas têm sido usadas para estudar as fontes e os sumidouros dos gases que alteram a química do ozônio na estratosfera e provocam efeito estufa. O interesse na determinação de isótopos estáveis destes gases traço, particularmente CH₄, N₂O e CO₂, aumentou nas últimas décadas, pois esse tipo de informação tem tido grande utilidade na interpretação de fenômenos ambientais (mudança climática, aquecimento global, produção de O₃, depleção do radical hidroxila) (Merritt *et al.*, 1995; Ehleringer e Cook, 1998; Lauf e Gebauer, 1998, 2001; Mak e Yang, 1998; Rice *et al.*, 2001, 2003; Sigman *et al.*, 2001; Miller *et al.*, 2002; Leuenberger *et al.*, 2003; Theis *et al.*, 2004; Sowers *et al.*, 2005; Zeeman *et al.*, 2008; Wang e Mak, 2010. As razões isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$) do CH₄ e do CO₂ em sistemas naturais trazem informações sobre os mecanismos e caminhos do ciclo biogeoquímico do carbono. Igualmente, a determinação da composição isotópica dos gases C₁-C₅ fornece informação valiosa na reconstrução da história geológica dos hidrocarbonetos desde sua geração até sua acumulação. A classificação de gás natural e de grupos de condensados, a estimativa do grau de maturidade, a identificação da rocha geradora, entre outros, são alguns exemplos do sucesso da caracterização de $\delta^{13}\text{C}$ em componentes de gás natural e de condensados (Gürgey *et al.*, 2005).

A composição de gases em reservatórios é influenciada pelas reações que dão origem aos gases, as quais podem incluir a oxidação por bactérias (o gás resultante é primordialmente C₁, empobrecido em ¹³C com um $\delta^{13}\text{C}$ menor que -60‰, a degradação do querogênio e do óleo (C₂-C₄ são mais abundantes e representam até 10% do gás, o C₁ é relativamente enriquecido em ¹³C com um $\delta^{13}\text{C}$ maior que -40‰), reações metamórficas e degaseificação de formações terrestres (Baldassare e Laughrey, 1997). Neste contexto, determinar a composição isotópica de espécies gasosas em baixa concentração, e com alta precisão, é um desafio em estudos ambientais e geoquímicos.

Os primeiros sistemas desenvolvidos para analisar estes tipos de amostras gasosas foram sistemas tipo *off-line*. Estes dispositivos possuem etapas de pressurização de grandes volumes de amostra, concentração criogênica dos gases, oxidação e destilação fracionada dos compostos de interesse. Nestes

1.Introdução

processos é possível induzir o fracionamento isotópico e contaminar a amostra devido à quantidade de etapas e à excessiva manipulação.

O desenvolvimento da técnica CG-EMRI (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas de Razão Isotópica) promoveu avanços na determinação da razão isotópica de carbono $\delta^{13}\text{C}$ em gases naturais ($\text{C}_1\text{-C}_4$ e CO_2) que permitiram reconstruir alguns dos processos físico-químicos que afetam as características químicas do gás natural, além de indicar as suas fontes de origem (Prinzhofer e Battani, 2003). Embora esta técnica apresente alta precisão e exatidão, sua sensibilidade é limitada na análise de amostras com baixa concentração dos gases de interesse, sendo necessário o acoplamento a sistemas de pré-concentração que não promovam fracionamento e contaminação.

A coleta de gases em armadilhas tem sido usada com sucesso na concentração de gases de baixo peso molecular. Geralmente os gases de interesse (analitos) são coletados por adsorção em colunas curtas preenchidas com resinas porosas ou pérolas de vidro. O uso de baixas temperaturas (utilizando armadilhas com nitrogênio líquido) permite a coleta de gases condensáveis com pouca retenção de $\text{N}_{2(g)}$ e $\text{O}_{2(g)}$. Os compostos orgânicos traço, com ponto de ebulição de até 150°C , podem ser desorvidos quantitativamente em temperaturas menores que 75°C usando resinas porosas que apresentam estabilidade e resistência a algumas substâncias típicas de amostras gasosas como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dióxido de nitrogênio (NO_2). Assim, o processo de desorção de compostos pré-concentrados ocorre a temperaturas nas quais a degradação térmica é insignificante (Rudolph *et al.*, 1990; Baylis *et al.*, 1994).

O uso de válvulas com múltiplas vias tem facilitado o acoplamento dos dispositivos de pré-concentração com o sistema de CG-EMRI, permitindo a injeção controlada das substâncias pré-concentradas (Rudolph *et al.*, 1990). Comumente, nos sistemas de concentração de gases, as válvulas com múltiplas vias controlam os diferentes fluxos, já que etapas de pré-concentração requerem fluxos elevados enquanto a injeção em sistemas de separação e detecção precisa de fluxos baixos.

Geralmente, as amostras gasosas contêm quantidades significativas de água (H_2O) e de dióxido de carbono (CO_2), devido a isto, têm sido usados agentes secantes como perclorato de magnésio ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$), carbonato de potássio (K_2CO_3) ou membranas permeáveis tipo Nafion. Outra possibilidade versátil, que requer uma armadilha criogênica adicional, é pré-separar a água e o

1.Introdução

CO₂ dos gases traço mediante uma coluna empacotada, com posterior focalização dos analitos em zonas específicas com uma coluna capilar. A separação cromatográfica dos gases geralmente é feita mediante uma coluna tipo PLOT que contém um polímero poroso líquido como fase estacionária. Após o processo de separação, os gases purificados são direcionados até o sistema de EMRI onde são analisados por dupla injeção o por fluxo contínuo (Rudolph *et al.*, 1990).

O PreCon é um dispositivo pré-concentrador desenvolvido para a análise isotópica de metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) em gás atmosférico (Figura 1). O PreCon coleta CO₂, produto da combustão de metano, presente em pequenas amostras de ar, em armadilhas submersas em nitrogênio líquido (-196°C). O sistema de armadilhas está acoplado em linha a uma interface de separação e combustão CG-C (Cromatografia Gasosa com reator de Combustão) e a um sistema para análise de razão isotópica (Brand, 1995, 1998). No presente estudo, foram estabelecidas as condições adequadas para a determinação da razão $\delta^{13}\text{C}$ dos n-alcanos C₁-C₅ usando este dispositivo. Uma vez estabelecido o método, sua aplicação trará benefícios, por exemplo, associados à caracterização de reservatórios de óleo e gás.

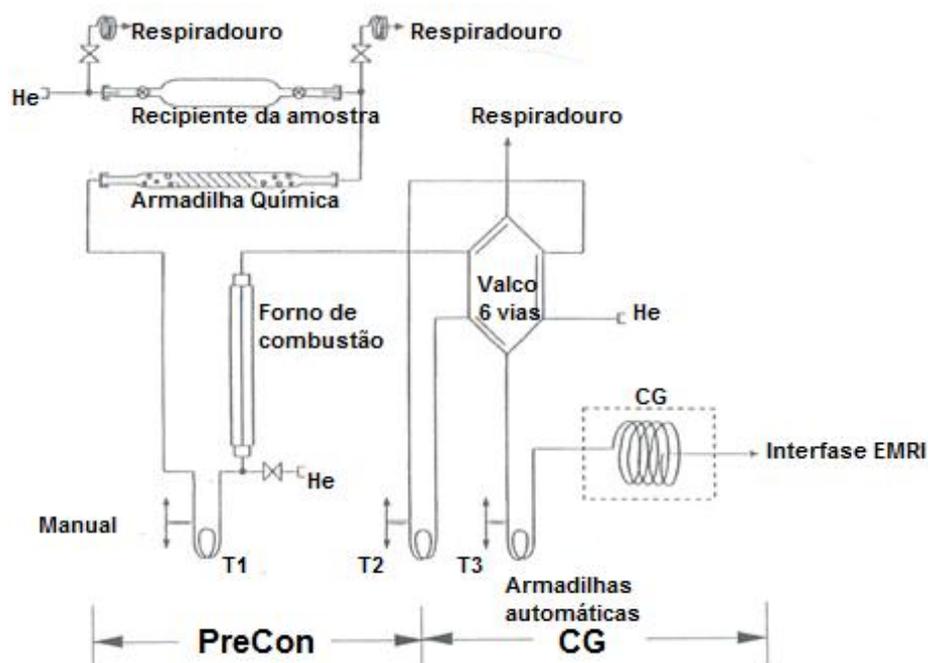


Figura 1 Dispositivo pré-concentrador usado na análise isotópica dos n-alcanos C₁-C₅

Na abordagem proposta, amostras de ar são direcionadas através de uma armadilha química usando um fluxo alto de hélio (He). Nesta armadilha química

1.Introdução

a maioria do CO₂ (99.99%) e da água são retidos, enquanto uma pequena quantidade do CO₂, todo o N₂O e a maior parte dos outros constituintes da amostra escapam. Na análise de CH₄, a primeira armadilha criogênica coleta todo o CO₂ (0.01%) e todo o N₂O. Somente componentes voláteis a uma temperatura próxima de -196°C passam a primeira armadilha criogênica (N₂, O₂, argônio, CH₄, monóxido de carbono) e entram no reator de combustão, o qual é mantido a uma temperatura de 1000°C. A oxidação ocorre pelo contato dos gases com um fio de óxido de níquel (NiO), transformando todo o metano em CO₂ e água. O CO₂ produto da oxidação é coletado por congelamento numa segunda armadilha, enquanto os outros produtos não condensáveis são expulsos pelo respiradouro. A terceira armadilha, ligada ao cromatógrafo de gases (CG), serve como dispositivo crio-focalizador aumentando a resolução dos picos no cromatograma. Os analitos gasosos são transferidos para uma terceira armadilha após a remoção da segunda armadilha do N₂ líquido. A análise no CG começa quando a terceira armadilha é removida do banho. Após a separação cromatográfica, o efluente da coluna é introduzido no sistema EMRI onde o δ¹³C é determinado. Devido à oxidação não seletiva do dispositivo PreCon, os gases C₂-C₅ devem ser coletados na primeira armadilha criogênica e são liberados e analisados após a determinação do C₁. Para garantir a coleta e separação dos C₂₊ foram propostas varias modificações do dispositivo pré-concentrador. Estas mudanças no sistema diminuem a presença de interferentes, melhoram o desempenho e aumentam a precisão analítica.

O objetivo deste estudo foi desenvolver e caracterizar um procedimento de pré-concentração e injeção em linha para realizar a análise isotópica (δ¹³C) de gases C₁-C₅ em baixas concentrações. Utilizando padrões de composição isotópica conhecida foram testadas diferentes metodologias de pré-concentração e o fracionamento isotópico foi avaliado.