

3. Metodologia

3.1. Materiais e Equipamentos

3.1.1. Reagentes

Os padrões de gás natural empregados foram fornecidos pelo Centro de Pesquisas da Petrobras e correspondem aos lotes 626529E e 621989E, ambos com razões isotópicas certificadas para os C₁-C₄ e CO₂, e C₁-C₃ respectivamente.

Na quantificação do gás diluído injetado no PreCon, foi usado um padrão primário da White Martins que contém 30 ppm de C₁ e 3 ppm dos C₁-C₄.

Na preparação dos banhos criogênicos, foram usados solventes da marca Mallinckrodt® (tolueno e n-pentano) junto com nitrogênio líquido fornecido pela Nitrotel. Para a limpeza de vidraria foi empregado diclorometano grau analítico da Mallinckrodt®.

Na armadilha química foram usados Ascarite II como absorvente de CO₂ (20-30 de poro) da Aldrich e perclorato de magnésio Mg(ClO₄)₂ (6-18 de poro) da Thermo Scientific para a remoção de água. Para retirar o CO presente nas amostras foi adicionado um oxidante forte I₂O₅ da Vetec na armadilha química. Este oxidante foi suportado sobre sílica gel, acidificado com H₂SO₄ e purificado em atmosfera inerte segundo o procedimento descrito por Kavanaugh *et al.* 1979.

Helio grau 5.0 foi usado como gás de arraste nas análises isotópicas e na gasometria e como gás de *make-up* no detector de condutividade térmica (DCT). Oxigênio puro foi usado na re-oxidação de reatores, enquanto nitrogênio puro serviu como gás pneumático na injeção do gás referência no sistema de EMRI, na movimentação das armadilhas no PreCon e como gás de *make-up* no detector de ionização de chama (DIC) da gasometria. Ar sintético (20% O₂ com 80% de N₂) foi usado pelo DIC na gasometria.

3.1.2. Vidraria e Colunas

Micro seringas da Hamilton de diferentes volumes foram usadas na diluição e injeção de gases (100, 250, 500µL tipo GASTIGHT). Para a injeção no dispositivo de pré-concentração foram empregadas seringas tipo GASTIGHT de 10 e 25 mL. Os frascos usados nas diluições de gás correspondem ao tipo VOA (40 mL) da marca SUNSRI®. Os frascos foram lavados com diclorometano analítico e muflados a 400°C por 12 horas antes de seu uso.

Na separação cromatográfica dos n-alcenos foi usada a coluna GS-CarbonPlot (30m X 0.32mm X 1.50µm) da Agilent. Nas armadilhas T1 e T2 foram introduzidos 50 cm de coluna Rt-Q-BOND (0.53mm, 20µm película de divinilbenzeno) da Restek. Para a quantificação dos padrões de gás natural diluído foram usadas as colunas TG-BOND-Q (30m X 0.53mm X 20µm) e a TG-BOND Alumina KCl (30m X 0.53mm X 10µm) da Thermo Scientific, ligadas em linha aos detectores DIC e DCT, ligados em série.

3.1.3. Equipamentos

Os equipamentos empregados neste estudo são da marca Thermo Scientific, e o *software* utilizado foi Isodat versão 3.0. Os dispositivos empregados estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 Dispositivos usados durante o estudo.

Equipamento	Nome
Pré-concentrador	PreCon
Diluidor de gás referência	Conflo V
Interface CG-EMRI	Iso-Link
Cromatógrafo de Gases*	Trace Ultra GC
Espectrômetro de Massas	Delta V Plus
CG-DIC-DCT**	Trace Ultra GC

*Modificado para operação com duas colunas

** Modificado para análise simultânea de hidrocarbonetos e gases

3.1.3.1. Dispositivo de pré-concentração PreCon

O dispositivo PreCon funciona mediante dois fluxos de He. A pré-concentração nas armadilhas é feita mediante um fluxo alto de He (20 mL/min), enquanto o transporte de analitos até o CG é feito pelo fluxo baixo do cromatógrafo (1.5 mL/min de He). A válvula Valco de 6-vias, junto com a armadilha T2, liga o sistema de pré-concentração à coluna do CG.



Figura 28 Equipamento PreCon usado na análise isotópica dos n-alcenos C₁-C₅

3.1.3.1.1. Sistema de Injeção

O sistema de introdução de amostra consiste em um tubo de vidro adaptado para a injeção direta das amostras através de um septo. Durante a troca do septo, este tubo de vidro é isolado do sistema utilizando duas válvulas que evitam a entrada de ar (Figura 29a).

3.1.3.1.2. Armadilha Química e Armadilhas Criogênicas

A armadilha química foi preenchida com um agente secante (perclorato de magnésio $Mg(ClO_4)_2$) e um eliminador de CO_2 (NaOH suportada, Ascarite®). O gás de arraste (20 mL/min de He puro) passa através da armadilha e transporta o gás amostra até a primeira armadilha criogênica (T1). A armadilha química, demonstrada na Figura 29b, consiste em um tubo de vidro de 15 cm preenchido com 2 cm de $Mg(ClO_4)_2$, 11 cm de Ascarite, mais 2 cm de $Mg(ClO_4)_2$ fechado com lã de quartzo em cada lado. Hidrocarbonetos saturados, N_2 , O_2 , N_2O , Ar, etc. passam através da armadilha. Para remover o CO contido na amostra, pode ser adicionado o reagente Schüetze (I_2O_5) no preenchimento. Este reagente oxida o CO até CO_2 e elimina as olefinas contidas na amostra gasosa.

No PreCon, existem duas armadilhas criogênicas automáticas (T2 e T3) e uma armadilha criogênica que opera manualmente (T1). As armadilhas consistem em tubos capilares de aço inoxidável com diferentes diâmetros internos. A figura 29c demonstra o sistema de armadilhas criogênicas usadas no dispositivo de pré-concentração.

A primeira armadilha T1 é operada manualmente e coleta por congelamento (em N_2 líquido) os traços de CO_2 que escapam da armadilha química e todos os outros condensáveis presentes na amostra gasosa. A armadilha T1 contém fios de Ni que aumentam a área superficial e evitam que partículas de CO_2 congelado sejam arrastadas pelo fluxo alto de He.

A segunda armadilha é um tubo de aço inoxidável, igualmente preenchido com fios de Ni, com um diâmetro interno de 1 mm. Esta armadilha congela todo o CO_2 produto da combustão do CH_4 e forma a alça da amostra. A armadilha T2 e uma válvula Valco de 6-vias acoplam o dispositivo de pré-concentração ao sistema de separação cromatográfica. A ação da armadilha depende da posição da válvula, durante a etapa de concentração (*load*), a armadilha coleta os compostos condensáveis em $N_2(l)$, enquanto gases não condensáveis são expulsos pelo respiradouro. Na etapa de injeção um fluxo baixo de He (vindo do cromatógrafo) transfere os analitos pré-concentrados até o sistema de CG-EMRI.

A terceira armadilha (0.3mm de diâmetro) consiste em uma coluna capilar de sílica. A T3 também é chamada de cabeça de coluna e serve como sistema de crio-focalização. Os analitos são transferidos desde a armadilha T2, de maior diâmetro, até a armadilha T3, de menor diâmetro, pelo fluxo de He do

3. Metodologia

cromatógrafo e são congelados de novo. A análise no CG começa com a remoção da armadilha T3 do banho de N₂ líquido.

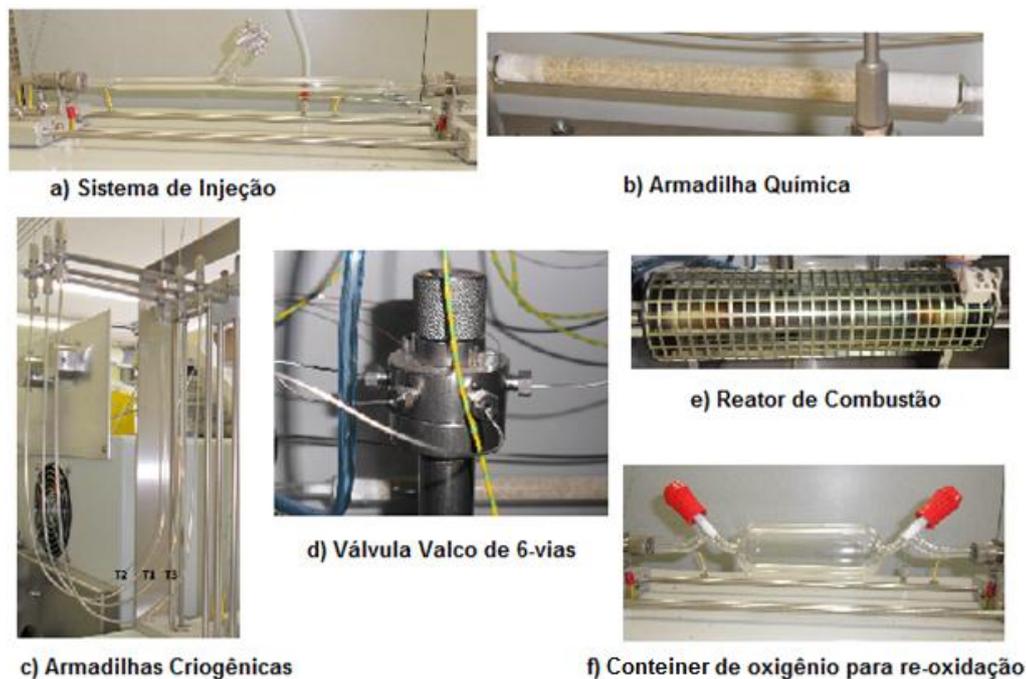


Figura 29 Partes do dispositivo de pré-concentração PreCon

3.1.3.1.3. Reator de Combustão

O reator de combustão é um tubo de alumina de 0.8mm de diâmetro interno contendo 3 fios de Ni (0.13mm). O reator oxida o metano até CO₂ e água a uma temperatura de 1000°C. A figura 29e demonstra o reator do dispositivo PreCon usado neste estudo. A reação de oxidação para o metano é a seguinte:



Para reoxidar o forno do PreCon, o tubo de vidro do sistema de injeção é trocado por um frasco de 100 mL preenchido com O₂ puro. A reativação do forno é feita permitindo a passagem de oxigênio em um fluxo baixo de He (5 mL/min) por 12 horas a 1000°C (Figura 29f).

3.1.3.1.4. Válvula Valco de 6-vias

A válvula Valco de 6-vias representa a ligação entre o sistema de pré-concentração e o sistema de separação. É uma válvula rotativa com duas posições fixas e um rotor com três sulcos, que dirigem os fluxos de He no sistema. A rotação horária deixa o sistema no modo de injeção, enquanto a rotação anti-horária deixa o sistema no modo de pré-concentração. A Figura 29d ilustra a válvula Valco.

No processo de pré-concentração a armadilha T2 permanece submersa em N_2 líquido enquanto os analitos da amostra gasosa são coletados. O tempo de amostragem é aproximadamente de 15 minutos, durante esta etapa o CO_2 derivado da oxidação de CH_4 é capturado na armadilha T2 e os não-condensáveis são expulsos do sistema. Ao mesmo tempo, um fluxo baixo de He vindo do sistema cromatográfico passa através da armadilha T3. A figura 30 ilustra os fluxos de He durante a etapa de pré-concentração.

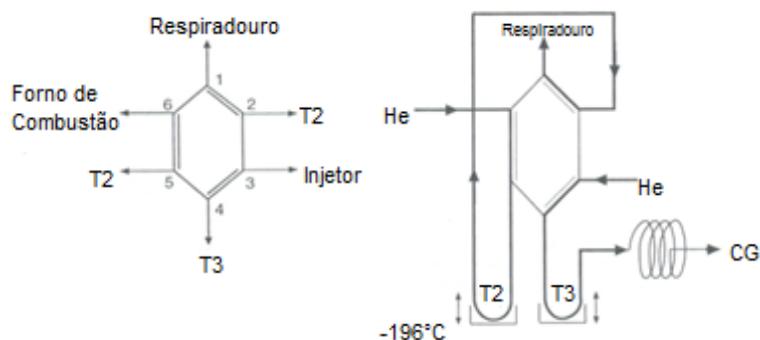


Figura 30 Esquema de fluxos de He no modo de pré-concentração (Brand, 1995)

Para transferir a amostra concentrada até o sistema CG a válvula Valco deve rodar até a posição de injeção. Nesta posição, a armadilha de amostragem T2 é removida do N_2 líquido e os analitos são transferidos até a armadilha T3 onde são crio-focalizados. O fluxo alto de He passa através da armadilha química, da armadilha manual e do forno, sendo liberado pelo respiradouro sem passar pela armadilha T2. O fluxo de He proveniente do cromatógrafo passa através do T2 e do T3 para injetar os componentes amostrados na coluna. A Figura 31 ilustra os fluxos de He durante a etapa de injeção.

3.1.3.3. Cromatógrafo de gases acoplado ao EMRI

O Cromatógrafo de gases Trace GC-Ultra, possui um sistema injetor tipo *Split/Splitless* com detector único de massas (Delta V). A coluna capilar tipo PLOT usada foi a CarbonPlot (30m X 0.32mm X 1.50 μ m) da Agilent, que contém uma fase estacionária porosa com alta retenção e resistência à altas temperaturas (360°C). Esta coluna suporta amostras com concentração considerável de água e permite a análise dos C₁-C₅ e dos gases CO₂, CO, N₂/O₂, N₂O. No final da coluna, um *splitter holder* liga o fluxo do CG ao reator. Este arranjo fornece o gás de *make-up*, divide os fluxos entre os diferentes detectores e liga a válvula do *backflush* ao sistema. Este equipamento foi modificado pela instalação de uma válvula de 4-vias cuja função é selecionar a coluna analítica desejada. Esta modificação facilita a injeção de amostras gasosas e líquidas sem precisar da troca da coluna. A figura 33 demonstra a ação desta válvula.

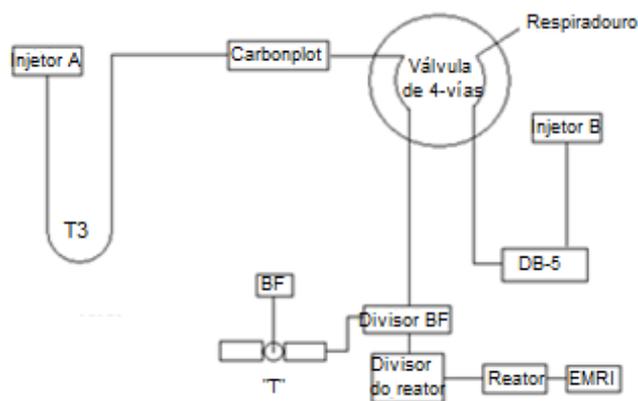


Figura 33 Válvula de 4-vias instalada no CG para seleção da coluna analítica

3.1.3.4. Espectrômetro de Massas Delta V Plus

As moléculas de CO₂, produzidas no reator da interface Isolink, são ionizadas, defletidas pelo magneto, e separadas em feixes de trajetórias diferentes correspondentes às diferentes massas. Na saída do tubo de voo, três coletores tipo Faraday são usados para detectar e medir a intensidade dos sinais das massas 44, 45 e 46. O Delta V permite medir as razões H/D, ¹³C/¹²C, ¹⁵N/¹⁴N, ¹⁸O/¹⁶O, ³⁴S/³²S, e ³⁷Cl/³⁵Cl. A geração de íons, discriminação de massas e detecção são controladas automaticamente mediante o *software* usado (Isodat

3. Metodologia

3.0). Neste sistema, a ionização ocorre por impacto eletrônico com uma corrente de emissão ajustada entre 0-1.5 mA. Os elétrons acelerados por uma voltagem de 70-150 V são coletados em um eletrodo (*trap*) com um potencial mais positivo que o potencial de ionização (0-40 V). A fonte de ionização do Delta possui quatro pares de lentes e um quadrupolo que formam e direcionam o feixe iônico através do sistema ótico. As duas primeiras lentes (extração e focalização-x) formam e focalizam o feixe na posição da fenda ou *slit*. As outras duas lentes afinam o feixe no plano de deflexão do magneto (deflexão-x) e perpendicular ao plano do magneto (deflexão-y).

O feixe iônico sai da fonte, passa através de uma fenda fixa de 0.2mm e entra no analisador magnético em um ângulo de 26.5°. O campo magnético é gerado por um eletromagneto com uma potência máxima de 0.75 T e o raio do caminho iônico são 9 cm. No analisador, a discriminação de massas é feita por variação do campo magnético e/ou aumento da voltagem (U). A relação entre a razão m/z e a força do campo magnético (H) está dada pela seguinte equação:

$$m/z = k_M H^2, \text{ com } k_M = (\text{raio}=9)^2 / 2U$$

O espectrômetro de massas usado possui um detector conhecido como MEMCO, que permite a análise de N₂, O₂, CO₂ e SO₂, além da análise simultânea das razões isotópicas ¹³C/¹²C e ¹⁸O/¹⁶O do CO₂. Este detector possui três coletores convencionais e um arranjo de dois adicionais para a análise isotópica de hidrogênio (Figura 34). O sistema detector abrange a faixa de massas entre m/z = 10 e m/z = 80 a 3 kV de voltagem acelerador, permitindo uma resolução de m/Δm igual a 110. Cada coletor tem seu próprio amplificador ligado a um conversor de alta frequência (VFC), este dispositivo transforma o sinal de corrente iônica analógica em pulsos. Estes pulsos são integrados e a razão isotópica é calculada pelo *software*.

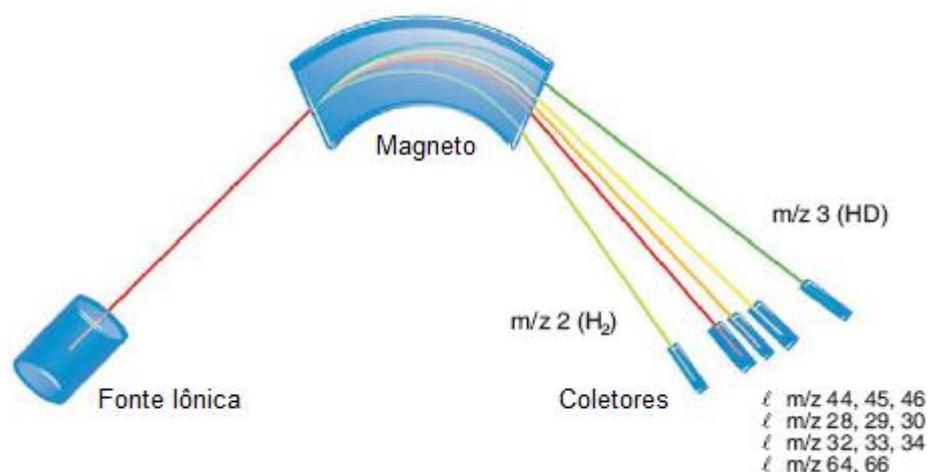


Figura 34 Sistema de coletores no Delta V

3.1.3.5. Cromatógrafo de Gases CG-DIC-DCT

O gás diluído e as amostras usadas durante os testes foram quantificados mediante um sistema CG-DIC modificado pela conexão em série de um detector DCT que permite a análise simultânea dos hidrocarbonetos e de CO_2 . O cromatógrafo Trace GC-Ultra possui um sistema injetor convencional *Split/Splitless* e uma válvula de 6-vias que liga duas colunas tipo PLOT (TG-Bond-Q e TG-Bond-Alumina KCl). A alumina é usada na determinação de hidrocarbonetos voláteis devido a seu poder de resolução na análise de isômeros com baixo sinal. Para minimizar e controlar a alta retenção da alumina, a superfície da coluna deve ser desativada com um sal inorgânico (KCl). A coluna TG-Bond-Q é uma coluna de 100% divinilbenzeno com alta resistência à temperatura (300°C) e maior polaridade que a coluna de alumina. As colunas apresentam diferente ordem na eluição de hidrocarbonetos, assim, na coluna TG-Bond-Q as olefinas eluem primeiro, enquanto na coluna TG-Bond Alumina os saturados eluem primeiro. Esta diferença na eluição gera uma situação de concomitância que pode comprometer a separação e identificação de algumas olefinas e isômeros C_4 . No entanto, esta diferença foi contornada mediante uma programação especial de fluxo e temperatura. A válvula de 6-vias permite o passo da amostra pelas duas colunas após 5 minutos da injeção, quando os C_1 - C_3 já têm sido analisados pela coluna TG-Bond-Q. Na Figura 35 é demonstrada a ação da válvula.

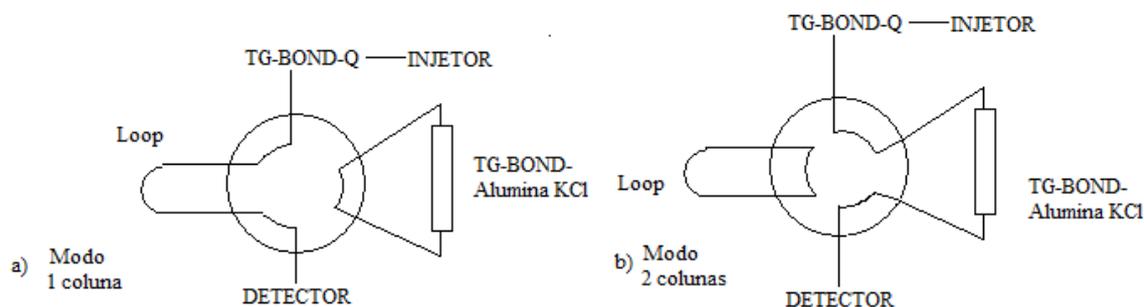


Figura 35 Válvula Valco de 6-vias usada na análise dos gases e hidrocarbonetos por CG-FID-TCD.

3.2. Métodos

3.2.1. Verificação do sistema PreCon-CG-EMRI

Para iniciar as análises isotópicas foi seguido um protocolo de verificação que garante o funcionamento adequado do sistema. Basicamente a verificação consiste em três processos, a) monitoramento da estabilidade do espectrômetro de massas b) detecção de vazamentos ou entupimentos no sistema analítico e c) avaliação do processo de combustão. A estabilidade do espectrômetro de massas é testada mediante a injeção de pulsos de gás de referência (CO_2), os vazamentos e entupimentos são monitorados usando o sinal das massas 40 (Ar) e 18 (H_2O) e a eficiência da combustão é verificada através da razão isotópica obtida na injeção de padrões certificados.

A estabilidade do espectrômetro de massas é confirmada verificando os valores do vácuo, a corrente do filamento e o desvio padrão de três sequências “zero”. O monitoramento do sinal do Ar e da água com e sem diluição também pode ser um indicador do estado do espectrômetro.

No dispositivo de pré-concentração a confirmação de vazamentos é feita externamente mediante um medidor de fugas sensível ao He. No CG a verificação de vazamentos é realizada através da ferramenta *Leak Check* que permite avaliar fugas no sistema de injeção. No *splitter holder* os vazamentos e entupimentos são testados soprando gás argônio em cada conexão usando uma pipeta (monitorando a massa 40). As conexões de prata do *splitter holder* devem ser condicionadas quando são modificadas ou refeitas, já que as mudanças rápidas de temperatura podem provocar dilatação e comprometer o selamento. A interface Iso-link possui um fluxômetro interno que mede o fluxo que vem do CG, o *backflush*, o fluxo de O_2 e o fluxo do CH_4 , esta ferramenta permite a detecção de entupimentos no sistema.

A razão isotópica de padrões secundários certificados pelo Cenpes, permite avaliar o processo de combustão, uma razão errada indica a necessidade de re-oxidação do reator. A diminuição no sinal analítico ou/e picos muito largos podem indicar entupimento no reator. O fluxograma do Anexo (2) resume o processo de verificação do sistema PreCon-CG-EMRI.

3.2.2. Testes Preliminares

Após a instalação do equipamento e o acoplamento em linha ao sistema de CG-EMRI, válvulas, armadilhas e ligações foram inspecionadas para detectar vazamentos e entupimentos no sistema. O forno do PreCon foi re-oxidado com oxigênio a pressão baixa (5 mL/min de He) por 12 horas a 1000°C. A verificação da estabilidade do espectrômetro de massas foi realizada através de uma sequência denominada “zero”, que consiste na injeção de 10 pulsos de gás de referência (CO₂). O gás de referência foi calibrado usando o padrão certificado fornecido pelo Cenpes. O branco consiste em uma sequência analítica de 20 minutos que purga todo o sistema de pré-concentração com um fluxo alto de He puro (20mL/min), enquanto o sistema cromatográfico é purgado por um fluxo baixo de He puro (1.5 mL/min). No início de toda sequência analítica são injetados no mínimo 3 pulsos de gás de referência.

Nos testes preliminares foi determinado o $\delta^{13}\text{C}$ do C₁ para padrões diluídos, através da injeção de 2-5 mL de gás no PreCon. O gás padrão foi diluído por injeção de 20-50 uL de gás concentrado em um frasco de 40 mL verificando a ausência de fracionamento durante as primeiras 24 horas. O critério usado para avaliar os resultados foi aceitar um desvio padrão máximo de $\pm 0.5\%$. Para verificar a coleta dos C₂-C₅ no nitrogênio líquido (armadilha T1), foram feitos testes de injeção de gás sem oxidar no reator do PreCon e a armadilha T1 foi retirada do N₂ líquido para crio-focalizar, separar e oxidar os C₂-C₅ (via GC-IsoLink).

Levando em conta a impossibilidade de analisar os C₂-C₅ no PreCon, foram abordadas duas estratégias analíticas: a) Oxidar o C₁ no PreCon, enquanto os C₂-C₅ são coletados em N₂ líquido e posteriormente liberar e analisar os C₂-C₅ na interface Iso-Link, b) Concentrar os C₁-C₅ no PreCon e realizar a combustão completa de todos os analitos no Iso-Link. Estas estratégias analíticas serão bem expostas posteriormente. Para estabelecer uma metodologia analítica coerente, foi necessário ajustar a análise isotópica dos gases concentrados no sistema GC-Isolink, após este ajuste, os gases diluídos foram analisados no PreCon para verificar o desempenho do pré-concentrador.

3.2.3. Análise dos C₁-C₅ no CG-EMRI

A análise isotópica dos padrões concentrados de gás natural foi feita mediante injeção direta de gás no GC-Isolink (Figura 36b). O reator de combustão da interface foi re-oxidado por um fluxo de 0.5 mL/min de O₂ puro durante 12 horas na temperatura de trabalho. Neste sistema o gás foi injetado em modo *Split*, os hidrocarbonetos C₁-C₅ foram separados por uma coluna GS-CarbonPlot (30m X 0.32mm X 1.5 μm) e oxidados por um reator de combustão a 1030°C. O CO₂ produzido foi direcionado até o espectrômetro de massas Delta V onde foi analisado. As condições analíticas aparecem na Tabela 2. Cada amostra de gás (armazenada em um *vacuntainer*) foi analisada 10 vezes durante o mesmo dia mantendo as mesmas condições. Prévio a cada sequência de análises, foram feitas três sequências “zero” e um branco que permitirem a verificação da estabilidade do espectrômetro de massas e do ruído (*background*) respectivamente. Na presença de sinais de fundo altos ou sinais interferentes foram feitos testes de vazamento e a coluna foi condicionada a 200°C por 8 horas. A injeção de um padrão puro de n-butano permitiu a localização dos compostos e a identificação dos tempos de retenção. Igualmente, a injeção de N₂O puro permitiu constatar a ausência de interferência deste composto na análise de C₁-C₅.

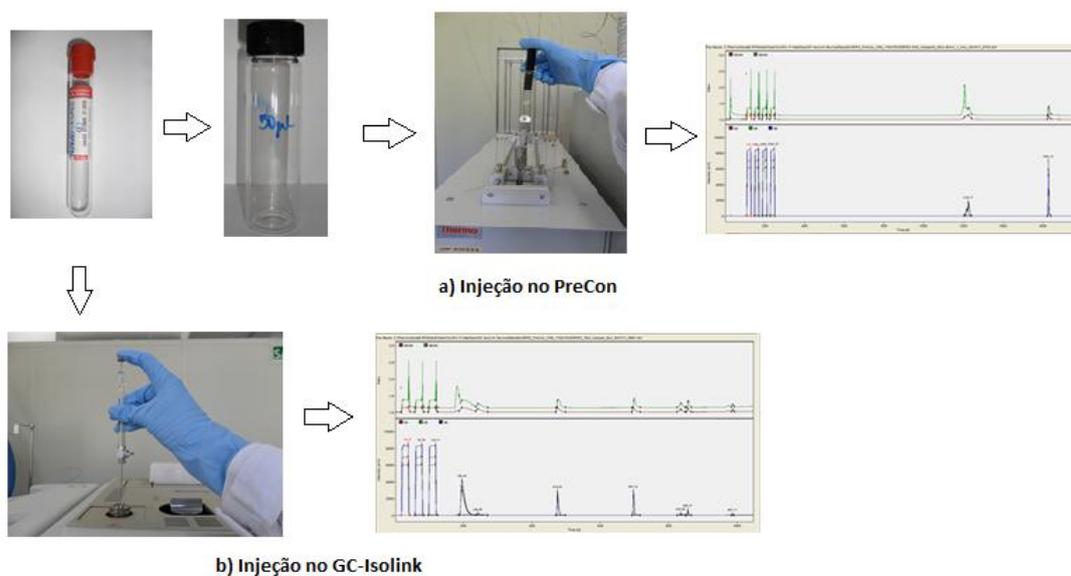


Figura 36 Análise Isotópica de gás natural em a) sistema pré-concentrador (amostras diluídas), b) sistema CG-EMRI (amostras concentradas).

3. Metodologia

Tabela 2 Condições analíticas usadas na determinação da composição isotópica de gás natural por CG-EMRI.

Volume de injeção	20, 50 μL
Programação de Temperatura	40°C por 5 min., 25°C/min até 280°C, 280°C por 2 min.
Temperatura do injetor	200°C
Tipo de injeção	<i>Split</i> , fluxo 36 mL/min, <i>Ratio</i> 20
Fluxo gás arraste (He)	1.5 mL/min
Temperatura de combustão	1030°C
Tempo de análise	1200s

3.2.4. Análise dos C1-C5 no PreCon

3.2.4.1. Determinação de $\delta^{13}\text{C}_1$

Para testar o desempenho do dispositivo pré-concentrador, o gás padrão foi diluído por injeção de 20-50 μ L de gás em frascos de 40 mL (Figura 36a). As diluições foram equilibradas por 4 horas e depois de 24 horas foram descartadas devido à perda de amostra. Ao início de cada sequência de análises foram avaliados “três zeros” e um branco para testar a estabilidade do espectrômetro de massas e para purgar o sistema. Dois mililitros de gás diluído foram injetados no dispositivo e foram carreados (por um fluxo de 20 mL/min de He) através de uma armadilha química até um tubo de aço inoxidável submerso em nitrogênio líquido. Este tubo (armadilha T1) coletou os condensáveis, C₂₊, traços de CO₂ e de água que não foram retidos pela armadilha química de Ascarite e Mg(ClO₄)₂. Após passar pela armadilha T1 o gás (CH₄, N₂, O₂, Ar) entrou no forno de combustão e foi transformado em CO₂, que foi condensado na armadilha T2 durante 1000 segundos e em seguida focalizado na armadilha T3 por 400 segundos. Durante os primeiros 1000 segundos da análise a válvula Valco permaneceu no modo *load* concentrando na armadilha T2 o CO₂ produzido. Posteriormente, a válvula foi acionada (modo *inject*) permitindo que o fluxo do cromatógrafo (1.5mL/min) arraste o analito (coletado na armadilha T2 e focalizado na armadilha T3) durante 400 segundos. O gás que contém o analito alcançou o cromatógrafo, onde foi separado pela coluna GC-CarbonPlot, e foi

3. Metodologia

injetado no sistema EMRI. Os parâmetros de análises estão detalhados na Tabela 3. A programação analítica do PreCon aparece na Figura 37.

Tabela 3 Parâmetros analíticos para a determinação da razão isotópica do metano no equipamento PreCon

Volume de injeção	2, 5 mL
Programação de Temperatura	40°C Isoterma
Fluxo gás arraste (He) no cromatógrafo	1.5 mL/min
Fluxo gás arraste (He) no PreCon	20 mL/min
Temperatura de combustão	1000°C
Tempo de análise	2000s

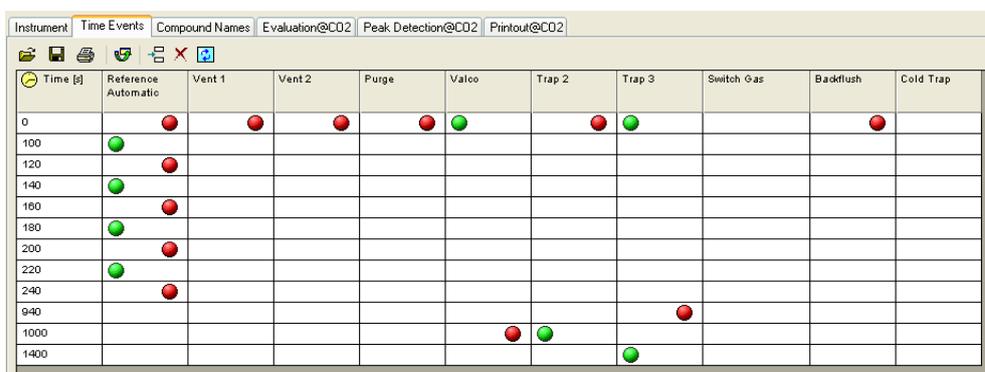


Figura 37 Programação analítica na determinação de C₁ no PreCon

3.2.4.2. Determinação dos C₂₊ pré-concentrados

O PreCon não permite realizar uma combustão seletiva de analitos, apenas permite separar o CH₄ dos condensáveis antes da combustão. Para analisar os C₂₊ foi necessário empregar um sistema de combustão alternativo e suprimir a oxidação feita no dispositivo de pré-concentração. Inicialmente, na armadilha T1 submersa em nitrogênio líquido, foram concentrados os C₂₊ mediante a injeção de 2-5 mL de gás diluído, permitindo a análise normal do C₁ (com queima no reator do PreCon). Em uma sequência posterior, os C₂₊ foram liberados e analisados usando o reator de combustão do GC-Isolink, deixando o forno do PreCon em 200°C e a armadilha T1 fora do nitrogênio líquido (temperatura ambiente).

3. Metodologia

Nesta estratégia, na etapa de pré-concentração dos C_{2+} , o metano foi oxidado pelo PreCon e após o resfriamento do reator do PreCon, a armadilha T1 foi liberada para oxidar na interface Isolink os C_{2+} coletados.

3.2.5. Quantificação de padrões diluídos

O padrão de gás natural diluído foi quantificado por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo UltraTrace da Thermo Scientific equipado com um sistema de detecção duplo DIC-DCT (detector de ionização de chama ligado em série a um segundo detector de condutividade térmica) que permitiu a análise simultânea de CO_2 e hidrocarbonetos. Os C_1 - C_5 foram separados mediante uma programação de temperatura e fluxo que aparecem nas Tabelas 5 e 6. Na Tabela 4 são especificadas as condições cromatográficas convencionais na determinação de gases (CO_2) e hidrocarbonetos em amostras gasosas.

Tabela 4 Condições analíticas usadas na análise de gases e hidrocarbonetos

Volume de injeção	500 μL	
Temperatura do injetor	200°C	
Tipo de injeção	Split, fluxo 12 mL/min, Ratio 3	
FID	Temperatura	250°C
	O ₂	350 mL/min
	H ₂	35 mL/min
	N ₂ (make-up)	30 mL/min
TCD	Temperatura	200°C
	Referência	25 mL/min
	N ₂ (make up)	25 mL/min
Tempo de análise	1200s	
Valco 6-vias	5.0 min On, 21.0 min Off	

Tabela 5 Programação de fluxo na análise de gases e hidrocarbonetos.

mL/min/min	mL/min	Tempo
	4.0	7.00
2.0	8.0	10.00
3.0	4.0	2.80

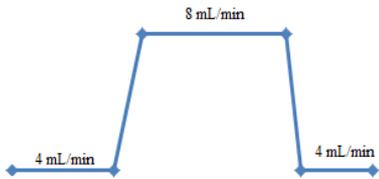
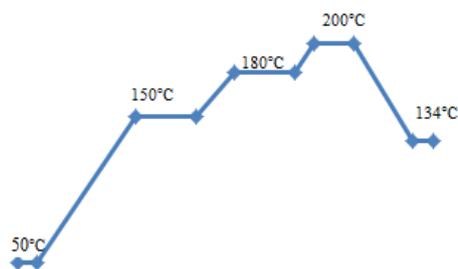


Tabela 6 Programação de temperatura na análise de gases e hidrocarbonetos.

Rampa (°C/min)	Temperatura °C	Tempo (min)
	50.0	1.0
20	150.0	3.5
20	180.0	3.0
40	200.0	2.8
20	134.0	0.5



3.2.6. Modificações feitas no sistema analítico

A verificação do desempenho e funcionamento do sistema foi feita mediante algumas modificações na configuração física e na programação analítica sugerida pelo fabricante (para a análise isotópica de metano). As alterações foram realizadas com o objetivo único de condicionar o equipamento para a análise completa dos n-alcanos C₁-C₅. A introdução de uma fase estacionária nas armadilhas criogênicas, a oxidação fora do pré-concentrador, a instalação de uma armadilha de limpeza do gás de arraste e a introdução do oxidante I₂O₅ foram algumas das modificações testadas.

3.2.6.1. Coluna PLOT nas armadilhas T1 e T2

A maioria dos artigos consultados durante este estudo usa uma armadilha de Hayesep-D para coletar hidrocarbonetos quantitativamente. A resina Hayesep-D é uma fase estacionária de 100% divinilbenzeno, que neste estudo, foi substituída por uma coluna tipo PLOT a Rt-Q BOND da Restek. Esta fase estacionária apresenta uma forte retenção de hidrocarbonetos e de CO₂. A introdução desta coluna pretendia simular a armadilha empregada pela maioria dos autores na coleta quantitativa de CH₄.

Inicialmente, a armadilha manual T1 foi substituída por um tubo de aço inoxidável contendo 50 cm de coluna Rt-Q BOND (0.53mm de diâmetro, 20µm película de 100% divinilbenzeno) para verificar a separação do metano dos C₂₊. Posteriormente, o tubo contendo coluna Rt-Q BOND foi trocado pela armadilha original T1 e a armadilha T2 foi substituída por um tubo de aço contendo 60 cm

3. Metodologia

de coluna Rt-Q-BOND. A figura 38 ilustra a coluna inserida no lugar das armadilhas T1 e T2.

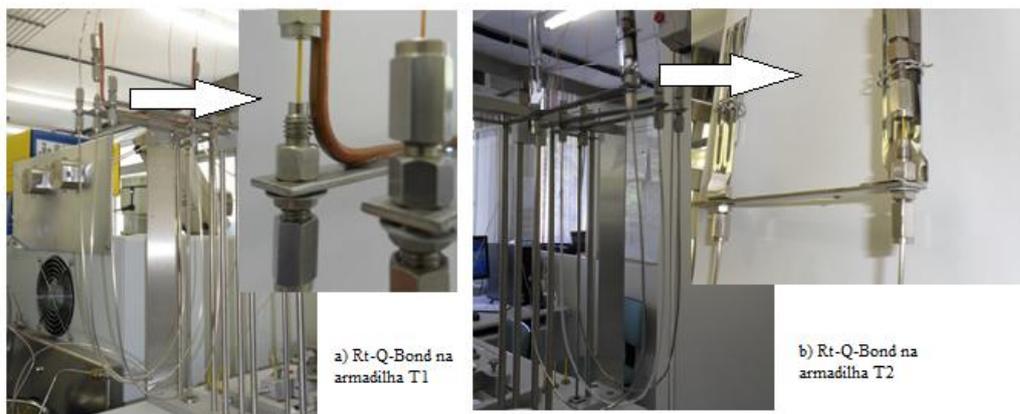


Figura 38 Coluna Rt-Q-Bond inserida nas armadilhas T1 e T2

Padrões diluídos foram injetados nas duas configurações e as razões isotópicas foram verificadas mediante as duas estratégias analíticas (oxidação do C_1 no PreCon com combustão dos C_2 - C_5 no IsoLink, e oxidação dos C_1 - C_5 no Isolink).

3.2.6.2.

Reagente I_2O_5 na armadilha química e armadilha de limpeza do gás de arraste

A introdução do oxidante I_2O_5 permitiu eliminar a interferência do CO na análise de CH_4 por co-eluição (este gás não é coletado na armadilha T1). Igualmente este reagente permitiu eliminar as possíveis olefinas presentes nas amostras. Um tubo oco de aço inoxidável, submerso em N_2L , foi instalado na linha do gás de arraste antes da entrada no dispositivo pré-concentrador. Neste caso, novamente, padrões diluídos foram injetados após as duas modificações para avaliar o efeito destas.

3.2.6.3.

Banhos Criogênicos

Em técnicas criogênicas de concentração de gases geralmente é usado um banho de nitrogênio líquido. No entanto, neste banho podem ser coletadas quantidades consideráveis de N_2 e O_2 . Esta coleta é crítica em amostras gasosas atmosféricas onde estes gases majoritários podem ser fortes

3. Metodologia

interferentes na fonte de ionização. Uma tentativa de minimizar esta interferência, reportada por vários pesquisadores, foi usar um banho de maior temperatura (-140°C , n-pentano/ N_2 líquido 1:1). A Figura 39 demonstra a pressão de vapor de gases inorgânicos a temperaturas criogênicas.

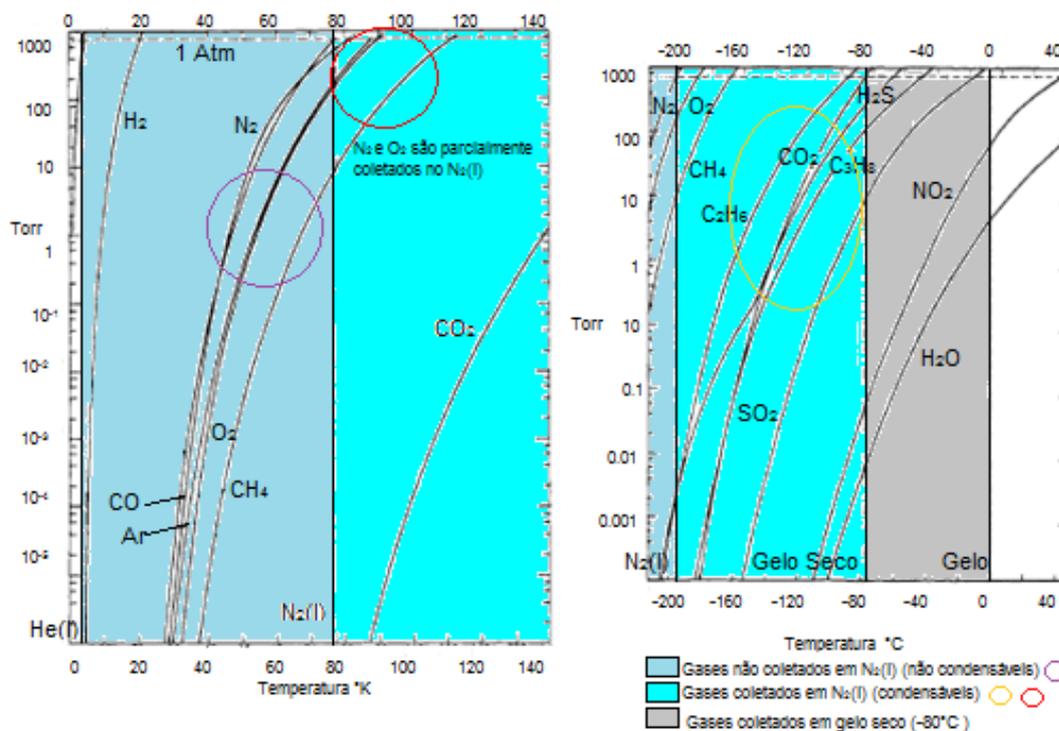


Figura 39 Pressão de vapor de gases inorgânicos a temperaturas criogênicas (Pebler *et al.*, 1973)

3.2.7. Estratégias de Análises Consolidadas

3.2.7.1. PreCon 1000°C

Para realizar a análise isotópica completa dos C_1 - C_5 foram necessárias duas sequências analíticas, na primeira foi analisado o C_1 e na segunda foram analisados os C_2 - C_5 . Na primeira sequência, a amostra diluída foi injetada no PreCon e passou através da armadilha química para eliminar H_2O e CO_2 . Após a limpeza química, os condensáveis (C_{2+} , CO_2 , N_2O , etc.) foram coletados em nitrogênio líquido (em fluxo alto de He), enquanto o C_1 foi oxidado pelo reator do pré-concentrador (1000°C). Durante esta etapa os compostos não condensáveis foram expulsos pelo respiradouro.

3. Metodologia

Após 1000s de pré-concentração, a válvula de 6-vias foi acionada e o fluxo de He do cromatógrafo transportou o CO_2 coletado na armadilha T2 e crio-focalizou este na armadilha T3. Quando a válvula Valco foi acionada, a temperatura do reator do PreCon foi levada a 200°C , enquanto o gás crio-focalizado foi direcionado até o sistema CG-EMRI onde ocorreu a separação a 40°C e a análise isotópica do C_1 . O reator de combustão do sistema CG-EMRI permaneceu ligado a 1030°C durante as duas sequências analíticas.

Na segunda sequência analítica, com o reator do PreCon a 200°C , a armadilha T1 foi retirada do banho de N_2 líquido e os C_{2+} foram liberados. Após a coleta na armadilha T2 durante 1000s a válvula Valco foi acionada e os gases foram crio-focalizados e direcionados até o CG-EMRI. No cromatógrafo de gases os $\text{C}_2\text{-C}_5$ foram separados pela coluna Carbonplot (programação de temperatura na Tabela 2), o efluente entrou no reator de combustão da interface Isolink (1030°C) e os analitos foram oxidados até CO_2 . O CO_2 produzido foi purificado (eliminando a água por permeação em membrana de Nafion) e direcionado até o sistema EMRI onde foi determinada a razão isotópica de cada componente. A Figura 40 ilustra esta metodologia analítica.

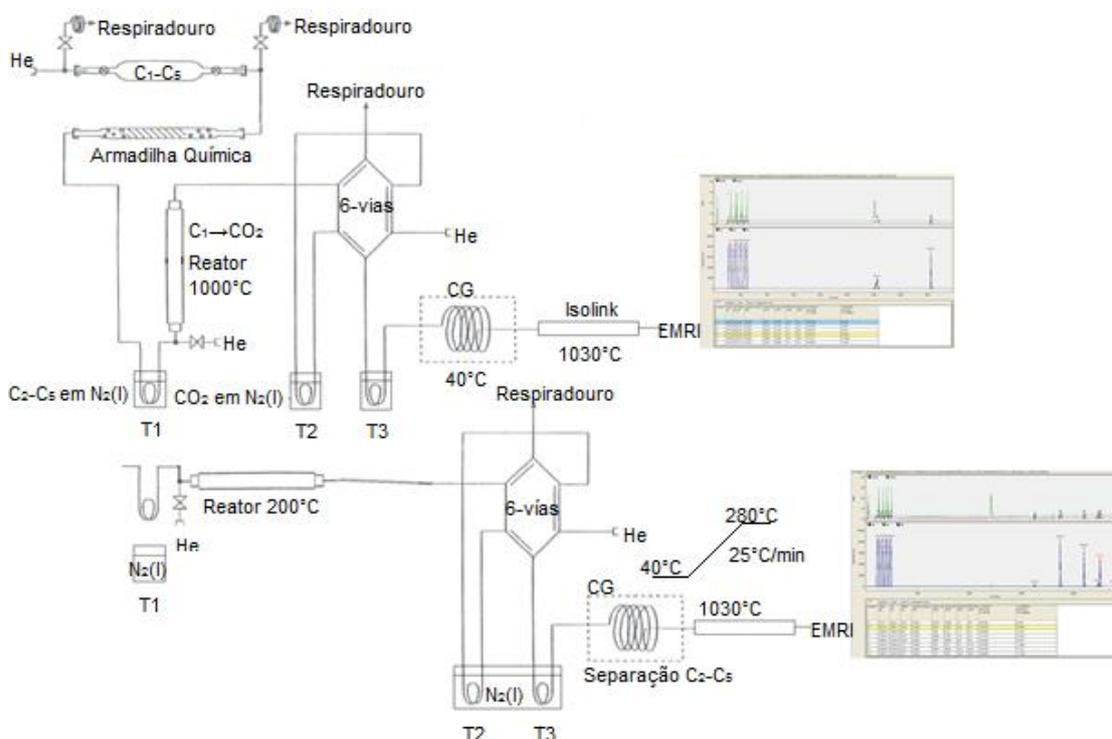


Figura 40 Estratégia analítica usando o reator de oxidação do PreCon

3.2.8. Coleta de amostras: Isotube e Isojar

Durante a perfuração, amostragens de gás são realizadas a diferentes profundidades mediante um regulador de pressão (*manifold*) ligado a um amostrador tipo Isotube®. Este amostrador de 110 mL é fabricado com 99% de materiais reciclados e sua estrutura rígida minimiza possíveis vazamentos. O *manifold* é um conector com dois medidores de pressão (entrada e saída) que permite o preenchimento de gás através de uma válvula de três posições. Inicialmente, o *manifold* é ligado ao ponto de amostragem na linha de gás, e a pressão de entrada é verificada abrindo lentamente a válvula de controle. Após, o Isotube é inserido no mandril de conexão e lentamente é preenchido com gás abrindo a válvula até a posição vertical. Durante a amostragem deve ser mantida uma pressão de saída menor que 100 psi. A Figura 42 ilustra o uso do Isotube® na sonda de perfuração e o regulador de pressão usado na amostragem.

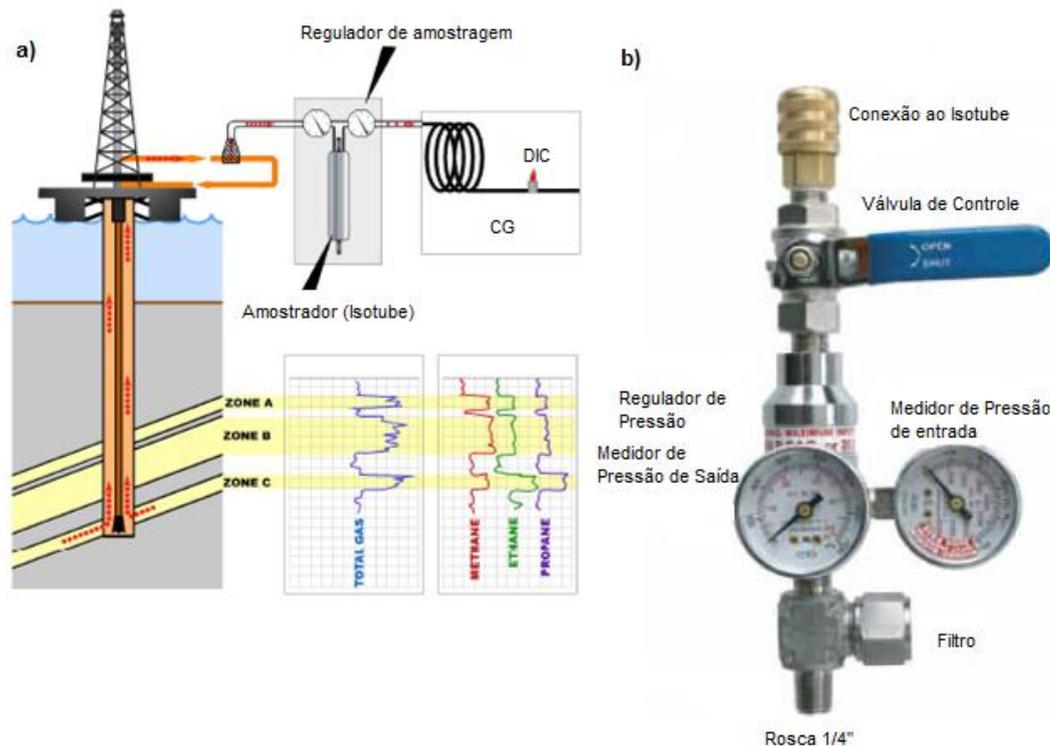


Figura 42 Dispositivo *manifold* para coleta de amostras gasosas no Isotube®

Foram analisadas uma amostra de gás coletada em um Isotube® e quatro amostras de sedimento coletadas no amostrador tipo Isojar. Neste amostrador, o sedimento foi armazenado e preenchido com água até o nível sugerido no frasco (mínimo uma polegada livre de *headspace*). Algumas gotas do bactericida

3. Metodologia

Zephiran (cloreto de benzalcônio) foram adicionadas e o frasco foi fechado com uma tampa hermética. Na parte superior da tampa há um septo que facilita a injeção da amostra. O recipiente Isojar foi usado para analisar cortes de sedimento (procedentes de operações de perfuração) de diferentes profundidades.

O gás coletado no Isotube® foi analisado com o auxílio de uma válvula pré-evacuada contendo um septo de injeção. As amostras de sedimento foram agitadas por 10 minutos e o gás do *headspace* foi analisado. Todas as amostras foram quantificadas no sistema CG-DIC-DCT e, conhecendo a concentração, foram ajustados os volumes de injeção adequados para o sistema PreCon-CG-EMRI. A razão isotópica das amostras foi determinada oxidando o C₁ no PreCon e os C₂-C₅ no GC-Isolink. A figura 43 ilustra as amostras analisadas (a e c) e a válvula (b) usada para a extração de gás a partir do amostrador Isotube®.

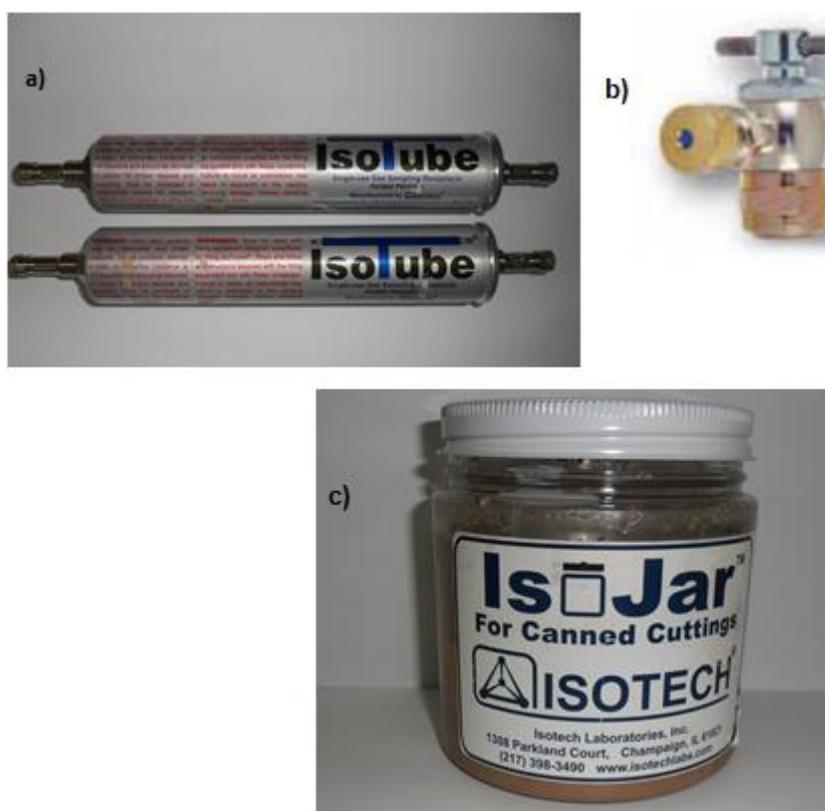


Figura 43 Amostras analisadas usando o sistema PreCon-CG-EMRI