



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE TESTE LABORATORIAL E
METODOLOGIA PARA CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A
DESSORVEDOR TÉRMICO E USO DO OCTAFLUOROPROPANO
COMO TRAÇADOR GASOSO PARA CO₂.**

MARCELO JARDIM CONSTANT

GEOGRAFO LICENCIADO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Novembro, 2015



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE TESTE LABORATORIAL E
METODOLOGIA PARA CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A
DESSORVEDOR TÉRMICO E USO DO OCTAFLUOROPROPANO
COMO TRAÇADOR GASOSO PARA CO₂.**

MARCELO JARDIM CONSTANT

GEOGRAFO LICENCIADO

ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO MARCELO MEDINA KETZER

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Novembro, 2015

*“Lute com determinação,
abraça a vida com paixão,
perca com classe e vença
com ousadia, porque o
mundo pertence a quem se
atreve e a vida é muito para
ser insignificante”.*

Charles Chaplin

DEDICATÓRIA

Dedico a minha família. Meus pais e irmãos pela compreensão, apoio, e carinho nesta trajetória. Dedico em especial ao meu querido avô que compartilhou ao meu lado neste projeto resistindo bravamente neste período.

Dedico ainda este trabalho a todos que me auxiliaram nesta conquista. Agradecimentos a todos por fazerem parte dessa conquista. Obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a minha família, por me incentivar a sempre buscar mais abrangendo o meu conhecimento e sempre tentarem de alguma forma me ajudar e motivar.

Agradeço a todos os Professores do PGETMA pela atenção com que sempre me receberam.

Agradeço aos meus fiéis e inseparáveis amigos que sempre estiveram do meu lado, torcendo por mim. Aos meus queridos colegas de aula que fizeram parte dessa trajetória.

Agradeço ao meu Orientador Dr. João Marcelo Ketzer, a Dra. Clarissa Lovato Melo, a Dra. Lia Weigert Bressan, Ms. Fernanda Roehe, Eng. Cristiane Romio, Ms. Martimiano Moraes, Claudia Meira e Silva, Lennon Claas, Ana Paula Moraes de Andrade e Dra. Juliane Bernardes Marcolino.

Agradeço à Petróleo Brasileiro S.A (PETROBRÁS).

Agradeço ao LAMAM (Laboratório de Monitoramento Ambiental) pelo apoio.

Agradeço ao LAG (Laboratório de Análises Geoquímicas) pelo apoio.

Agradeço aos meus inestimáveis amigos e colegas do IPR pela honra em me receber como um dos seus.

O presente resultado dessa dissertação foi alcançado em cooperação com a Hewlett-Packard Brasil Ltda. e com recursos provenientes da Lei de Informática (Lei nº 8.248, de 1991).

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE QUADROS.....	14
LISTA DE SÍMBOLOS.....	15
RESUMO	17
ABSTRACT.....	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivos Específicos	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. Efeito Estufa	25
3.2. Captura e Armazenamento de Carbono (CCS)	27
3.3. Monitoramento do Armazenamento de CO₂	29
3.4. Traçadores gasosos como ferramenta para monitoramento de CO₂.....	31
3.5. Estudos em laboratório de traçadores gasosos	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Traçador Químico Gasoso	39
4.2. Aparato experimental.....	40
4.2.1. Construção do sistema para estudo de traçadores	41
4.2.2. Reservatório, válvulas para injeção de gases e filtro.....	41
4.2.3. Tubo de percolação	43
4.2.4. Câmara para coleta de gases	45
4.3. Tubos de adsorção capilar (CAT's)	46

4.4. Parâmetros experimentais	47
4.5. Teste de percolação.....	48
4.6. Caracterização do traçador químico gasoso e caracterização do CO₂.....	49
4.6.1. Dessorvedor Térmico TD 20 Shimadzu	50
4.6.2. Análise com cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2010 ECD ...	51
4.6.3. Análise com cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2014	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1. Resultados	56
5.1.1. Resultados do experimento 1 (teste de percolação de 1 minuto).	57
5.1.2. Resultados do experimento 2 (teste de percolação de 2 minutos). ...	58
5.1.3. Resultados do experimento 3 (teste de percolação de 4 minutos). ...	59
5.1.4. Resultados do experimento 4 (teste de percolação de 5 minutos). ...	60
5.1.5. Resultados do experimento 5 (teste de percolação de 10 minutos). .	61
5.1.6. Resultados do experimento 6 (teste de percolação de 30 minutos). .	62
5.1.7. Resultados do experimento 7 (teste de percolação de 60 minutos). .	63
5.2. Discussões	64
6. CONCLUSÕES	67
7. ROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	69
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXOS	77
Anexo I	77
Anexo II	78
APÊNDICES	80

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Diagrama de fases apresentando as transformações de fase CO_2 , mostrando o ponto Crítico da fase supercrítica e ainda o ponto triplo onde ele pode ser caracterizado em qualquer estado. Essa figura apresenta as quatro fases possíveis para o CO_2 estado sólido, líquido, gasoso e supercrítico, nas condições de pressão, temperatura e profundidade indicado na figura. Adaptado de van der Meer (2005).28
- Figura 3.2. Área onde se realizaram os testes do projeto ZERT, desenvolvido em Bozeman, Montana, EUA. Este *site* piloto foram testados diversos equipamentos e técnicas de monitoramento: (A) câmaras acumuladoras de fluxo, (B) packers (sistema digital para controlar as zonas que devem ter vazamento de CO_2). (C) torre de Eddy Covariance e (D) planta de injeção de CO_2 para monitorar vazamentos CO_2 33
- Figura 3.3. Sistema de poço horizontal para liberação controlada de CO_2 no Projeto ZERT. O poço desenvolvido tem 70 metros de comprimento colocado no *site* com fenda dividida em seis zonas, ele foi instalado na subsuperfície rasa. A escala e as taxas de liberação do CO_2 foram escolhidos para ser relevante para o desenvolvimento de estratégias de monitoramento para o armazenamento geológico de carbono. Na figura acima os packers são representados por um retângulo branco, sendo esses componentes do experimento monitorados por um sistema digital em uma área externa para controlar as zonas que devem ter vazamento de CO_2 . Adaptado de Spangler (2009). 34
- Figura 3.4. (A) Localização da área de estudo do projeto Ressacada na ilha de Florianópolis/SC, Brasil, colocando em uso equipamento como (B) câmaras de fluxo, (C) torre de eddy covariance para se detectar o CO_2 .36
- Figura 3.5. Perfil construtivo do poço de injeção de CO_2 . O poço foi perfurado até 3 metros de profundidade e revestido com tubo de PVC, com diâmetro interno de 1" polegada com 3 metros de profundidade.....37
- Figura 3.6. Exemplo de equipamento para teste de bancada com traçadores gasosos. No centro da imagem observa-se o tubo de aço inoxidável envolto na manta de aquecimento (cor marrom). À direita da figura observa-se o cromatografo gasoso com detector ECD, e à esquerda o sistema controlador de fluxo, válvula controladora do fluxo, seringa de injeção de traçador e o cilindro de CO_2 . Adaptado de BEG (2012).38
- Figura 4.1. Sistema de injeção dividido em três seções. No início do experimento, o gás ($\text{C}_3\text{F}_8 + \text{CO}_2$) sairá do reservatório (1) assim que se abrir a válvula de

injeção, passando pelo filtro e abrindo a válvula micrométrica que estará acoplada ao tubo de percolação (2) que possui lã de vidro em suas duas extremidades. O gás passará pelo tudo de 1m preenchido com areia, passando em seguida por outra válvula micrométrica e um filtro, acoplado a câmara de coleta de gás contendo um tubo de adsorção térmica (CAT) em seu interior (3).....40

- Figura 4.2. Sistema para estudo de traçadores em uma bancada do laboratório do Instituto do Petróleo e Recursos Naturais (IPR). Todas as peças estão suspensas por quatro suportes universais e agarradores duplos.41
- Figura 4.3. Cilindro utilizado como reservatório para o traçador gasoso (octafluoropropano) e CO₂ (1) e válvula modelo LFD-40 com sistema de duplo estágio com um corpo de latão forjado (2).42
- Figura 4.4. Válvula micrométrica Swagelok® com pressão máxima de até 700 psi ou 48,2 bar e faixa de temperatura de -28°C a 482°C. É produzida em aço 316 inoxidável. Uma válvula foi conectada em cada extremidade do tubo de percolação.....43
- Figura 4.5. Filtro em linha de aço inox série F Swagelok®, para utilização com gases e líquidos, retém partículas finas de alta densidade (esse filtro auxilia na segurança para que nenhum material particulado passe pelo tubo de percolação e pela câmara de coleta e se encontra nas extremidades do tubo de percolação).43
- Figura 4.6. Tubo de percolação produzido em Aço inoxidável AISI 304, com 1 m de comprimento, preenchido com areia por onde o gás com o traçador irá passar do reservatório em uma extremidade até a câmara de coleta na outra extremidade. Nas suas extremidades foram colocadas buchas de lã de vidro.....44
- Figura 4.7. Câmara de coleta de gases. A tampa e o corpo formam o conjunto de peças da câmara de coleta.45
- Figura 4.8. Outra perspectiva da câmara de coleta mostrando o gancho interno para acomodar os tubos de adsorção.46
- Figura 4.9. Tubo de adsorção térmica (CAT) com fibra Carbosieve™ SIII N9307003 para detecção de compostos orgânicos de n-C3 até n-C6. Esses tubos podem ser tanto de vidro (esquerda) como de aço inox (direita), podem ser pré-condicionado ou acondicionado, a escolha do seu modelo depende da análise a que se quer realizar ver anexo II.47
- Figura 4.10. Esquema simplificado de funcionamento do TD-20. O CAT é colocado no carrossel de distribuição assim que ativado o equipamento. No estágio 1 ele é levado para a linha de amostragem onde sofrerá aquecimento para liberar o traçador. Assim que o traçador entrar na

linha ocorre a mudança da válvula de distribuição levando o analito para a armadilha, sendo liberado. O estágio 2 passa para a coluna capilar para a leitura no detector ECD. Fonte: Shimadzu (2012).51

Figura 4.11. Cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2010(1) disponível para este estudo no IPR. O equipamento apresenta uma CPU (2) com software para funcionamento do cromatógrafo, carrossel(3) na parte superior para os CATs, Dessorvedor térmico (4) com a célula de níquel na parte inferior a direita, no centro display (5) com informações do CG, a esquerda forno (6) com a coluna e o detector ECD. As quatro linhas de gases na cor amarela (7), abastecem o cromatógrafo com: gás hélio (5.0) gás de arraste, hidrogênio (5.0) gás de queima da chama do FID, ar comprimido para ajudar na queima do FID e nitrogênio (5.0) que mantém a célula TD reativa. Na figura temos o TD acoplado ao detector ECD para análises dos CATs e utilizando uma Supel-Q Coluna Plot®. 52

Figura 4.12. Exemplo de cromatogramas com coluna Porapak Q utilizando diversos PFCs, incluído o octafluoropropano (C_3F_8). Os picos apresentados nesse cromatograma são trifluoreto de nitrogênio (NF_3), tetrafluorometano (CF_4), hexafluoretano (C_2F_6), hexafluoreto de enxofre (SF_6) e o C_3F_8 . Fonte: (Yang, et al., 2014).52

Figura 4.13. Cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2014 (1) disponível para este estudo no IPR. O equipamento apresenta uma CPU (2) com software para funcionamento do cromatógrafo, no centro display (3) com informações do CG, a esquerda forno (4) com a coluna e o detector FID e TCD. As linhas de gás (5) abastecem o cromatógrafo com: gás hélio (5.0) gás de arraste, hidrogênio (5.0) gás de queima da chama do FID, ar comprimido para ajudar na queima do FID e nitrogênio (5.0) e a esquerda metanador (6).....53

Figura 4.14. Configuração do CG-2014 em três retângulos com cores diferentes. Cada cor representa um caminho possível que a amostra de gás será direcionada até que a sua detecção. A posição de carga é mostrada na figura, onde os gases estão enchendo os loops para a amostragem. No Caminho 1 - retângulo vermelho a válvula 93 permite que 250 μ L da amostra a ser levada até a Haysep Q (coluna 1) e analisado no detector FPD. No caminho 2 - retângulo verde (engloba o vermelho) a válvula 93 também permite que a amostra para o ciclo com 500 mL e, por conseguinte, o gás hélio leva a amostra a coluna de Q Hayesep (coluna 2) e depois disso para a coluna de peneira molecular embalado (coluna 3) levado para o detector TCD. No caminho 3 - retângulo azul a 91 permite que 100 μ L da amostra a ser levado para o carboxen 1006 (coluna 4). Há duas direções principais controladas pela válvula 94, para o detector FID (C1-C5 em que será detectado por detector FID) ou para o metanador (tracejado retângulo azul) (onde após metanação, CO e CO_2 será detectada pelo detector FID). Adaptado de Rodrigues (2014).54

- Figura 4.15. Exemplo de cromatograma gerado no CG-2014 detectado o gás CO₂ no detector FID.55
- Figura 5.8. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 11, percolação de 1 minuto, demonstrando um pico no tempo de retenção do octafluoropropano (C₃F₈). Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,723 minutos apresentado um pico não definido com uma área de 1254,8 U.A.57
- Figura 5.9. Cromatograma apresentado acima, teste P01B, percolação de 1 minuto, demonstrando um pico do CO₂. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado um pico definido com uma área de 10908438,4 U.A e concentração de 36467,05ppm.57
- No teste de 2 minutos o cromatogramas do CAT 14 (Figura 5.10.) exhibe um pico C₃F₈ com uma área muito mais expressiva demonstrando a passagem do gás traçador pelo sistema, já o cromatogramas P02B (Figura 5.11.), comprovado que o CO₂ também passou pelo sistema, contudo cabe ressaltar que não se tem fatos concretos para afirmar que o C₃F₈ percolou simultaneamente junto ao CO₂.....58
- Figura 5.10. Cromatograma teste CAT 14, percolação de 2 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano. Cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,767 minutos apresentado uma área de 61274,9 U.A. 58
- Figura 5.11. Cromatograma apresentado acima, teste P02B, percolação de 2 minutos, demonstrando um pico do CO₂. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado um pico definido com uma área de 67343671,1U.A e concentração de 225130,7710ppm.....58
- Figura 5.12. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 17, percolação de 4 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano (C₃F₈). Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,742 minutos apresentado um pico definido com uma área de 174577,7 U.A.59
- Figura 5.13. Cromatograma apresentado acima, teste P03B, percolação de 4 minutos, demonstrando um pico do CO₂. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado um pico definido com uma área de 24569358,6 U.A e concentração de 82135,68642ppm.....59
- Figura 5.14. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 20, percolação de 5 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano. Este

cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,743 minutos apresentado um pico definido com uma área de 101770,8 U.A. 60

Figura 5.15. Cromatograma apresentado acima, teste P04B, percolação de 5 minutos, demonstrando um pico do CO₂. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado uma área de 10761675,7 U.A e concentração de 35976,42241ppm. 60

Figura 5.16. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 33, percolação de 10 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,732 minutos apresentado um pico definido com uma área de 102316,8 U.A. 61

Figura 5.17. Cromatograma apresentado acima, teste P05B, percolação de 10 minuto, demonstrando um pico do CO₂. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado uma área de 34692173,3 U.A e concentração de 115976,38795 ppm..... 61

Figura 5.18. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 36, percolação de 30 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano (C₃F₈). Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,727 minutos apresentado um pico definido com uma área de 148260,2 U.A. 62

Figura 5.19. Cromatograma apresentado acima, teste P06B, percolação de 30 minuto, demonstrando um pico do CO₂. Cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado uma área de 53217391,2 U.A e concentração de 177906,4329 ppm..... 62

Figura 5.20. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 39, percolação de 60 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,725 minutos apresentado um pico definido com uma área de 133911,1 U.A. 63

Figura 5.21. Cromatograma apresentado acima, teste P06B, percolação de 30 minuto, demonstrando um pico do CO₂. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado uma área de 65091943,3 U.A e concentração de 217603,21542 ppm..... 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Propriedades químicas do octafluoropropano, contendo a fórmula molecular, massa molecular, ponto de fusão, ponto de ebulição e a densidade do gás na CNTP, utilizando a nomenclatura IUPAC.	39
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Parâmetros Experimentais.....	48
-------------------------------------------	----

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>ABNT</i>	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
<i>AISI</i>	Instituto Americano do Ferro e Aço (do inglês, <i>American Iron and Steel Institute</i>).
<i>AISI 304</i>	Tipo de aço formado pelo ^{24}Cr e pelo ^{26}Fe .
<i>ALC</i>	Cilindro de Alumínio de alta pressão.
C_3F_8	Octafluoropropano ou perfluoropropano.
<i>CATs</i>	Tubo de adsorção capilar (do inglês, <i>Capillary adsorption tubes</i>).
<i>CCS</i>	Captura e Armazenamento de Carbono (do inglês, <i>Carbon Capture and Storage</i>).
<i>CGA</i>	Associação de Gás Comprimido (do inglês, <i>Compressed Gas Association</i>).
<i>CRDS</i>	Sem tradução para a língua portuguesa (do inglês, <i>Cavity Ring - Down Spectroscopy</i>)
<i>DIN</i>	Normas industriais alemãs (do alemão, <i>Deutsche Industrie Normen</i>).
<i>ECD</i>	Detector de captura de elétrons (do inglês, <i>Electron capture detector</i>).
<i>EOR</i>	Recuperação avançada de petróleo (do inglês, <i>Enhanced oil recovery</i>).
<i>FID</i>	Detector de Ionização de Chama (do inglês, <i>Flame Ionization Detector</i>).
<i>GEE</i>	Gases do Efeito Estufa
<i>IEA</i>	Agencia Internacional de Energia (do inglês, <i>International Energy Agency</i>).
<i>IPCC</i>	Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (do inglês, <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>).
<i>IPR</i>	Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais
<i>LFD-40</i>	Válvula de duplo estágio - Latão Forjado e Cromado 40
<i>MMV</i>	Monitoramento, medição e Verificação

<i>MPa</i>	Mega Pascal
<i>NPT</i>	Rosca americana cônica para tubos (do inglês, <i>National Pipe Thread Taper</i>).
<i>OD</i>	Diâmetro da tubulação de Saída (do inglês, <i>Outside Pipe Diameter</i>).
<i>PFC</i>	Perfluorocarbono.
<i>pH</i>	Potencial Hidrogeniônico.
<i>PMCH</i>	Perfluorometilciclohexano.
<i>PMCP</i>	Perfluorometilciclopentano.
<i>QCL</i>	Sem tradução para a língua portuguesa (do inglês, <i>Quantum Cascade Lasers</i>).
<i>TCD</i>	Detector de condutividade térmica (do Inglês, <i>Thermal conductivity detector</i>).
<i>TD</i>	Dessorvedor térmico (do inglês, <i>Thermal desorption</i>).
<i>TEC</i>	Torre de Eddy Covariance.
<i>TFP</i>	Traçadores perfluorocarbonos.
<i>VOCs</i>	Compostos orgânicos voláteis (do inglês, <i>Volatile organic compounds</i>).
<i>ZERT</i>	Centro de Pesquisa e Tecnologia Emissões Zero (do inglês, <i>Zero Emission Reserch and Technology Center</i>).

RESUMO

CONSTANT, Marcelo Jardim. **Desenvolvimento de Sistema de Teste Laboratorial e Metodologia para cromatografia gasosa acoplada a dessorvedor térmico e uso do octafluoropropano como traçador gasoso para o CO₂**. Porto Alegre. 2015. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Traçadores de gás são amplamente utilizados para efeitos de controle em várias áreas de investigação, mas sua implementação ainda precisa ser comprovada especificamente no caso de monitorização de CO₂ em locais de armazenamento geológico, para isso o sistema de percolação de gases foi desenvolvido para testar a viabilidade do uso de traçadores gasosos como indicadores de CO₂ em projetos de armazenamento geológico de carbono. O sistema de injeção de traçadores gasosos é um conjunto de conexões de aço inox onde ocorre a percolação do traçador gasoso (octafluoropropano) misturado ao dióxido de carbono, por dentro de uma estrutura porosa, simulando em bancada a migração desse gás no conjunto. Os traçadores gasosos são marcadores que permitem obter informações sobre a migração do CO₂ em meios porosos. Os perfluorocarbonos são traçadores gasosos utilizados em experimentos de armazenamento de CO₂. O octafluoropropano (C₃F₈) é um fluorocarbono não inflamável é comumente utilizado na indústria em semicondutores, mas aqui neste trabalho foi testado como um traçador para o CO₂. O sistema de injeção de bancada para teste de traçadores gasosos se apresentou como uma ferramenta para uma compreensão preliminar do gás marcador C₃F₈ para o CO₂. Os gases no estudo foram injetados em um tubo que continha um meio poroso, areia de granulometria média, para testar a função marcadora do C₃F₈. Diferentes tempos de injeção foram testados e coletados em tubos de dessorção térmica (CATs). Os gases de saída desse tubo foram coletados e analisados por cromatografia gasosa com um detector de captura de elétrons (ECD) acoplado a um dessorvedor térmico. Tanto o C₃F₈ quanto o CO₂ foram detectados em todos os experimentos, indicando a possibilidade do C₃F₈ ter atravessado o meio poroso junto ao CO₂. As conclusões

desse trabalho e as sugestões feitas baseadas nele auxiliarão em novos trabalhos relacionados com o monitoramento do CO₂ e armazenamento geológico de carbono.

Palavras-Chaves: Armazenamento geológico de carbono, traçadores, octafluoropropano, perfluorcarbono.

ABSTRACT

CONSTANT, Marcelo Jardim. **Development of Laboratory Test System and Methodology for gas chromatography coupled to thermal Desorption and octafluoropropane the use as tracer gas for CO₂**. Porto Alegre. 2015. Dissertation. Graduate Program in Engineering and Materials Technology, Catholic University of RIO GRANDE DO SUL.

Gas tracers are widely used to control effects in various areas of research, but its implementation has yet to be proven specifically in the case of CO₂ monitoring in geological storage sites, so that the gas percolation system is designed to test the feasibility the use of gas tracers as indicators of CO₂ in geological storage of carbon projects. The tracer gas injection system is a set of stainless steel connections, which occurs percolation of the tracer gas (octafluoropropane), mixed with carbon dioxide within a porous structure bench simulating the migration of this gas in the assembly. The gaseous tracers are markers that allow information about the migration of CO₂ in porous media. Perfluorocarbons are gas tracers used in CO₂ storage experiments. The octafluoropropane (C₃F₈) is a nonflammable fluorocarbon is commonly used in the semiconductor industry, but here in this paper was tested as a tracer for CO₂. The bench injection system for gaseous tracer test was presented as a tool for a preliminary understanding of C₃F₈ tracer gas for CO₂. The gases in the study were injected into a tube containing a porous medium, medium sand, to test the marker function of C₃F₈. Different injection times were tested and collected in thermal desorption tubes (CATs). The gas outlet of this tube were collected and analyzed by gas chromatography with an electron capture detector (ECD) coupled to a heat Desorption. Both C₃F₈ as CO₂ were detected in all experiments indicating the possibility of C₃F₈ have passed through the porous medium with the CO₂. The findings of this study and suggestions made based on it will help in further work related to the monitoring of CO₂ and geological storage of carbon.

Key Words: Geological carbon storage, plotters, octafluoropropane, perfluorocarbon.

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global é um fenômeno natural que ocorre devido a presença dos gases de efeito estufa na atmosfera, como o vapor de água, o dióxido de carbono e o metano (Acot, 2007). Esses gases são emitidos principalmente através da queima de combustíveis fósseis, o uso de fertilizantes o desmatamento, a ação desses gases age obstruindo a dissipação do calor terrestre no espaço (IPCC, 2014). Dentre as principais consequências do aquecimento global, pode-se citar: derretimentos de geleiras; elevação do nível médio dos mares; aumento de água nas bacias oceânicas; expansão térmica da água do mar; e, a extinção de espécies na natureza (Ketzer, et al., 2012). O aumento da temperatura global constatado por diversos centros de pesquisas alerta para os problemas gerados por estes fenômenos (Ketzer, et al., 2012).

Muitas alternativas estão sendo desenvolvidas para mitigação do impacto do aquecimento global assim novas ideias surgem para reduzir as emissões dos gases de efeito estufa. O armazenamento geológico de carbono surge como uma destas alternativas para a redução das emissões de dióxido de carbono na atmosfera, baseado no princípio de devolver o CO₂ gerado na superfície para o subsolo (Bowen, et al.,2011). Três tipos de reservatórios geológicos que se destacam como alvos para o armazenamento geológico de carbono são: campos de petróleo, aquíferos salinos e camadas de carvão (Ketzer, et al., 2012). Estes reservatórios geológicos são alternativas viáveis para o armazenamento de carbono, devido à possibilidade de grande quantidade de dióxido de carbono ser injetada (dezenas de milhões de toneladas) e a permanência ser estimada alongo prazo (estima-se um período mínimo de 1000 anos) (Ketzer, et al., 2012). Faz-se necessário, então, nesses reservatórios o monitoramento, a medição e a verificação (MMV) do CO₂ que

será armazenado. O MMV se propõe a melhorar a segurança de reservatórios geológicos, quantificar o CO₂ e determinar os diversos locais de possíveis fugas do CO₂ injetado no reservatório (Jensen et al., 2009); (Rostron, et al., 2011). Dentre as principais técnicas de MMV estão: sensoriamento remoto passivo, podendo ser óptico, acústico e químico; FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrometer*); DIAL (*Differential Absorption Lidar*), CRDS (*Cavity Ring - Down Spectroscopy*); e, QCL (*Quantum Cascade Lasers*), torre de Eddy Covariance (TEC), IRGA (infrared gas analyzer), modelagem numérica, câmaras de fluxo de solo, análise de pH do lençol freático, análises de gases do solo/zona vadosa, a utilização de traçadores gasosos, sísmica 2D, 3D e 4D, (NETL,2009);. Muitos projetos estão se destacando no estudo das melhores técnicas de monitoramento do CO₂, como o projeto ZERT (*Zero Emission Research and Technology Center*) com a função de testar ferramentas para monitoramento de CO₂ (Spangler, et al., 2009).

As técnicas de monitoramento, medição e verificação (MMV) vem evoluindo os estudos com as práticas em laboratório, em campo e com a utilização de traçadores químicos gasosos como uma ferramenta viável para a identificação de vazamento de campos de armazenamento de CO₂, devido a sua fácil detecção em baixas concentrações. Alguns autores discutem a funcionalidade e os motivos de se utilizar os traçadores para o MMV na indústria do petróleo (Wells, et al., 2007). A interpretação dos dados adquiridos em projetos de injeção de traçadores é fundamental para que os pesquisadores tomem importantes decisões sobre como utilizar essa ferramenta melhorando suas aplicabilidades, confirmando a existência ou não de falhas geológicas, estudando os traços dessas falhas e detectando os diversos caminhos preferências de deslocamento do CO₂ pela formação (Zhong, et al., 2014).

Os traçadores gasosos para CO₂, objeto de estudo deste trabalho, tem por objetivo identificar vazamentos de CO₂ armazenado em reservatórios geológicos. Os traçadores químicos gasosos são ditos marcadores, ou seja, são compostos químicos que apresentam comportamento similar ao dióxido de carbono, principalmente em relação ao tempo de retenção no solo, além de sua concentração atmosférica ser insignificante, o que os tornam detectores ou indicadores

inequívocos. Os traçadores têm por característica marcar outras substâncias sem causar alterações físicas e/ou químicas no material definido para ser marcado (Martins, 2005). Os perfluorocarbonos são um exemplo de traçadores químicos para CO₂, pois consistem em compostos moleculares com baixa concentração (ppt) na atmosfera (Lagomarsino, 1996). Dessa forma, traçadores químicos gasosos da família dos perfluorocarbonos como o octafluoropropano (C₃F₈), perfluorometilciclohexano (PMCH), perfluorometilciclopentano (PMCP), ortoperfluorodimetilciclohexano (orto-PDCH), e o perfluorotrimetilciclohexano (PTCH) são qualificados para serem usados como indicadores de fuga de CO₂ em projetos de monitoramento de superfície (Cooke, et al., 2001).

Os perfluorocarbonos são moléculas muito estáveis, devido à força da ligação de carbono com o flúor, o que dificulta a sua dissociação em meios gasosos. Além disso, segundo a regra do octeto de Lewis, essa molécula apresenta alta afinidade eletrônica entre o flúor e o carbono, sendo necessária muita energia para remover os elétrons dessa estrutura, isso acontece devido à sua estrutura molecular e também pelo número de átomos de flúor em sua cadeia, sendo detectáveis em níveis de fg=10-18 kg (femtograma), característica essa notável com a utilização de um desorvedor térmico (Cooke, et al., 2001).

Muitos experimentos com traçadores gasosos acima mencionados vêm sendo desenvolvidos pelo mundo com intuito de monitorar possíveis vazamentos de CO₂ em poços de armazenamento de carbono, entre estes, podem ser citados os trabalhos realizados em West Pearl Queen, no Novo México, e ainda o projeto ZERT em Montana (Wells, et al., 2013). O presente estudo visa, então, contribuir nesse cenário com a introdução de um traçador químico inédito para essa finalidade.

O estudo irá utilizar o traçador octafluoropropano (C₃F₈) em um sistema de bancada desenvolvido para simular a percolação de CO₂ em meio poroso, usando como meio sedimento ou solo. O C₃F₈ foi escolhido para essa finalidade devido à facilidade de encontrá-lo no mercado brasileiro. Nesse sistema o traçador será percolado e caracterizado pela técnica de cromatografia a gás acoplada a um

dessorvedor térmico ao final do processo. O objetivo é verificar se o gás não ser adsorvido pelo meio, garantindo dessa forma uma boa performance do método desenvolvido.

Conforme comentado anteriormente, há uma crescente preocupação relacionada às emissões de gases de efeito estufa e, isso tem aberto caminho para o surgimento de diversas alternativas como a de armazenamento geológico de CO₂. Desse modo, ferramentas que garantam a integridade de poços de armazenamento são de total importância. E, é neste contexto que o trabalho proposto se insere, tendo como objetivo ser uma nova e promissora possibilidade para o monitoramento de superfície em projetos de armazenamento de CO₂, no que concerne o uso de traçadores.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente estudo é desenvolver um sistema de bancada para estudo da migração de traçadores químicos gasosos e CO₂ em meios porosos. Além disso, este trabalho também visa verificar o desempenho do octafluoropropano como traçador gasoso para aplicação em futuros projetos de monitoramento de CO₂ em projetos de armazenamento geológico de carbono.

2.1. Objetivos Específicos

1º. Construir um aparato para avaliação do desempenho de traçadores gasosos para CO₂ em meios porosos;

2º. Adaptar e desenvolver metodologia para teste de traçadores gasosos para CO₂ em laboratório usando o aparato construído neste trabalho;

3º. Utilizar e testar o octafluoropropano como um traçador químico gasoso para o gás CO₂ e validação do aparato construído;

4º. Desenvolver metodologia para utilização da cromatografia gasosa acoplada a dessorvedor térmico como técnica de análise de gás traçador;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Efeito Estufa

O efeito estufa é um processo onde uma parte da radiação infravermelha, oriunda do sol, é refletida pela superfície terrestre sendo absorvida por determinados gases presentes na atmosfera (Jones, et al., 2013). Os principais gases geradores do efeito estufa são: vapor de água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), clorofluorcarbonetos (CFCs), hidrofluorcarbonetos (HFCs), perfluorocarbonetos (PFTs) e o hexafluoreto de enxofre (SF₆) (Amponsah, et al., 2014). As alterações geradas pelo aumento da concentração desses gases na atmosfera fazem com que parte do calor que seria devolvido ao espaço se mantenha retida na atmosfera e aumente a temperatura da superfície do planeta.

O efeito estufa dentro de uma determinada faixa é de vital importância para o planeta, pois mantém o equilíbrio natural, ou seja, os ecossistemas mantendo a vida das espécies que habitam o planeta. O problema são as constantes alterações nesse equilíbrio devido ao aumento da concentração de GEE, por ações antrópicas, consequentemente mudando o clima no planeta (Jones, et al., 2013). Essas mudanças no equilíbrio natural ocasionam alterações em diferentes áreas do planeta Terra, como a elevação do nível médio dos mares, por exemplo (Jones, et al., 2013). Estas alterações podem ser causadas por processos internos ao sistema Terra-atmosfera, por exemplo, erupções vulcânicas, ou por forças externas como, por exemplo, variações na atividade solar ou, mais recentemente, pelo resultado da atividade humana. Portanto, entende-se que a mudança climática pode ser tanto um efeito de processos naturais como decorrentes da ação humana (Acot, 2007).

O crescimento populacional obrigou a humanidade a aumentar o consumo de energia. No contexto histórico, a Revolução Industrial é um divisor de águas no processo de utilização de energia proveniente dos combustíveis fósseis notadamente o carvão (Wennersten, et al., 2014). Os combustíveis fósseis representam hoje cerca de 85% da demanda global de energia, sendo que o petróleo, o carvão e o gás natural continuarão como fonte principal de energia do mundo nas próximas décadas (Wennersten, et al., 2014).

Gerado pela queima dos combustíveis fósseis, o CO₂ é o gás que representa o maior problema ambiental para a nossa geração e para as futuras gerações. O CO₂ pode ser gerado em larga escala pela produção de energia em termelétricas e em motores a combustão interna (Lichtfouse, et al., 2002). As emissões de CO₂ também resultam da exploração de petróleo, bem como do desmatamento (Lichtfouse, et al., 2002). Houve um aumento significativo nas concentrações de CO₂ da atmosfera, de 280 ppm antes da Revolução Industrial (Ambrizzi, et al., 2007), para 400 ppm nos dias atuais (Wennersten, et al., 2014).

O IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) é um órgão estabelecido em 1988 pela organização Meteorológica Mundial e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) para avaliar as mudanças climáticas ocorridas no planeta Terra com aumento da geração de gases do efeito estufa. Se as emissões GEE se mantiverem aos níveis atuais, calcula-se que a concentração de CO₂ na atmosfera passará dos 500 ppm no final deste século, provocando um aumento de no mínimo 2°C na temperatura média da Terra, variação similar à ocorrida na última era glacial até os dias de hoje (Parry, et al., 2007). No entendimento de muitos autores o aquecimento gerado por toda essa emissão de GEE causará problemas em escala global, contudo o reflexo dessa alteração será sentido pela população em escalas regionais, tendo variações de efeitos de um determinado local para outro (Ambrizzi, et al., 2007), (Parry, et al., 2007) e (Lichtfouse, et al., 2002).

O IPCC fixou uma meta para manter a concentração global de CO₂ inferior a 400 ppm em seu último relatório oficial 2014, para isso, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), teríamos que reduzir as emissões globais dos atuais

8 GtC/ano para 2 GtC/ano (Wennersten, et al., 2014). Essa proposição feita pelo IPCC visa a redução significativa do uso de combustíveis fósseis estimulando com isso várias tecnologias que garantam eficiência energética e ao mesmo tempo sejam menos agressivas ao meio ambiente (IPCC, 2014), como por exemplo a desenvolvimento de novas fontes de energia como solar e eólica, e ainda a captura e o armazenamento geológico de carbono como forma de retirar o CO₂ da atmosfera (Wennersten, et al., 2014).

3.2. Captura e Armazenamento de Carbono (CCS)

O Armazenamento Geológico de Carbono é uma das alternativas mais promissoras para a redução substancial de emissões de gases do efeito estufa (GEE), causadores das mudanças climáticas (Olson, et al., 2013). A Captura e o Armazenamento Geológico de Carbono constituem um conjunto de tecnologias para capturar o CO₂ produzido nas diversas fontes emissoras estacionárias de grande porte, onde o CO₂ será transportado para um local de armazenamento apropriado, e armazenado em um reservatório geológico por um período não inferior a 1000 anos em profundidades maiores do que aproximadamente 800 metros, essa profundidade garante, a temperatura do local é em média 31°C e apresenta uma pressão de 7Mpa, o estado supercrítico mantendo o CO₂ em condições perfeitas para o armazenamento (Einloft, et al., 2012).

O CO₂ capturado é comprimido passando para o estado supercrítico na fonte injetora (Iglesias, et al., 2009), o que ocorre quando o CO₂ se encontra em temperatura e pressão maiores que 31,1°C e 7,38 Mpa segundo o diagrama de fases do CO₂ (Figura 3.1.). Nestas condições ele apresenta característica tanto de líquido quanto de vapor (Figura 3.1.), ele se torna um fluido que se comporta como um gás-líquido em termos de viscosidades, porém com elevada densidade. A operação de injeção é economicamente viável, se respeitar duas condições básicas ser injetado no estado supercrítico o que garante a injeção de grandes quantidades de gás e a distância máxima de 300km da fonte emissora ao campo de armazenamento (Ketzer, et al., 2012).

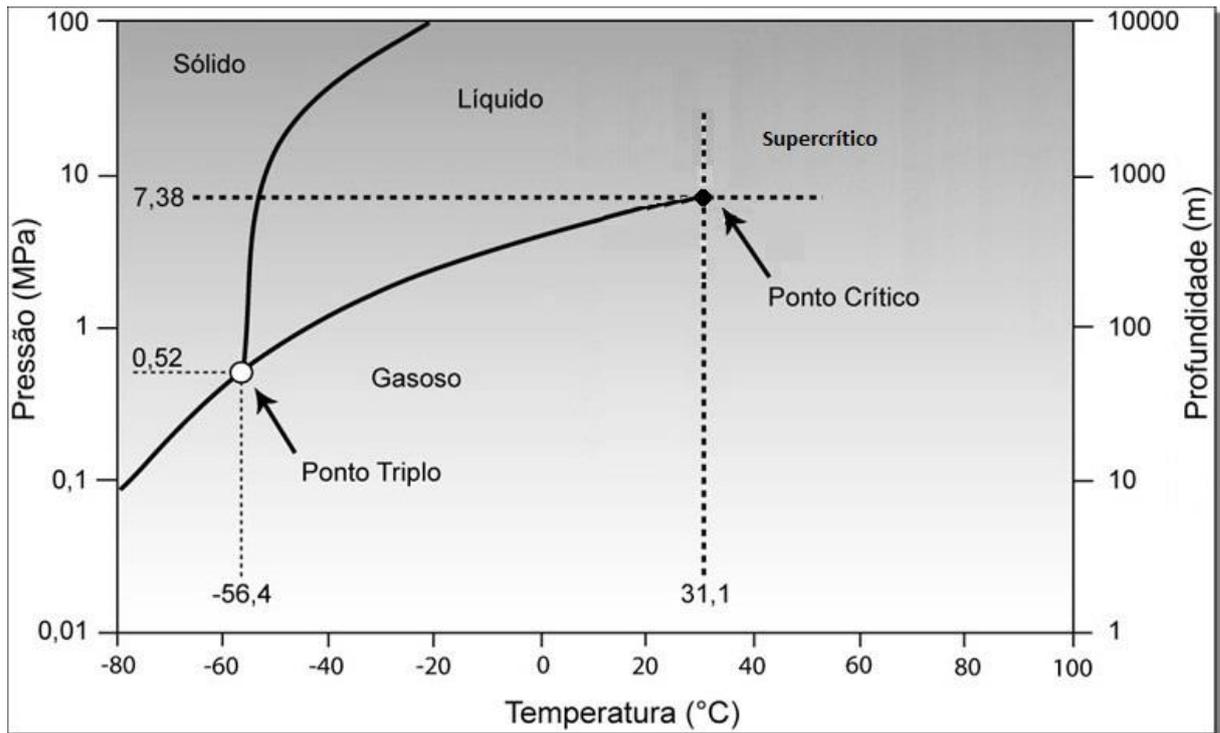


Figura 3.1. Diagrama de fases apresentando as transformações de fase CO₂, mostrando o ponto Crítico da fase supercrítica e ainda o ponto triplo onde ele pode ser caracterizado em qualquer estado. Essa figura apresenta as quatro fases possíveis para o CO₂ estado sólido, líquido, gasoso e supercrítico, nas condições de pressão, temperatura e profundidade indicado na figura. Adaptado de van der Meer (2005).

Para ser elegível para o armazenamento de CO₂, um reservatório geológico deve apresentar uma rocha selo (*caprock*) sobreposta, com baixa permeabilidade, sendo contínua e com quantidades mínimas de falhas e fraturas em toda a região de armazenamento estimada. Além disso, esta formação deve resistir a sobrepressão hidráulica imposta durante e após a fase de injeção (Ketzer, et al., 2012).

O CO₂ injetado irá deslocar o fluido original (água, gás e óleo), e, em virtude dessa situação um reservatório com baixa permeabilidade pode sofrer entupimento, aumentando a pressão sobre o poço e sobre o reservatório o que pode resultar em fraturas hidráulicas. Por isso a escolha do local para o armazenamento é muito importante. Durante a fase de injeção, as interações físico-químicas entre CO₂, rocha reservatório e fluido não devem prejudicar a qualidade do reservatório (Ketzer, et al., 2012).

A escolha adequada de reservatórios geológicos é fundamental para garantir a segurança do armazenamento do CO₂ (Wells, et al., 2007). Existem vários tipos de reservatórios geológicos, mas os mais apropriados para armazenagem do CO₂ são os reservatórios de petróleo, aquíferos salinos, e depósitos de carvão

Várias razões fazem dos reservatórios de petróleo um local apropriado para o armazenamento do CO₂. A capacidade de aprisionar hidrocarbonetos por milênios em sua estrutura, porosidade e permeabilidade suficientemente elevadas que garantiram a migração de óleo e/ ou gás de modo a assegurar a injeção constante de CO₂ durante o tempo de duração do projeto em dezenas de anos (Ketzer, et al., 2012). Ao mesmo tempo a indústria do petróleo possui muitas informações e estudos sobre essas formações geológicas (Ketzer, et al., 2012).

Aquíferos salinos são estruturas geologicamente análogas aos campos de petróleo e gás, com a diferença de que seus poros são preenchidos principalmente com água altamente salina. A grande vantagem dos aquíferos salinos em relação a outros reservatórios de armazenamento é a sua enorme disponibilidade mundial e na capacidade teórica de armazenar do CO₂ (Ketzer, et al., 2012).

Jazidas de carvão são capazes de reter o CO₂ por adsorção, o CO₂ ao ser injetado deslocará o metano que ocorre naturalmente na matriz do carvão (Ketzer, et al., 2012). O armazenamento do CO₂ será realizado em camadas não mineráveis, que são economicamente rentáveis para a exploração, uma grande vantagem para a utilização dessa área de armazenamento está no conhecimento da maioria dos recursos de carvão mundiais serem catalogados, uma vez que o carvão foi a principal fonte de energia dos séculos XVII e XIX, (Ketzer, et al., 2012).

3.3. Monitoramento do Armazenamento de CO₂

O monitoramento de locais onde se armazena o CO₂ é fundamental para o CCS, pois este permite avaliar se o reservatório está retendo de forma adequada o CO₂. Por meio desse controle pode-se verificar possíveis fugas de CO₂ (Wennersten, et al., 2012), o que o torna importante para o armazenamento

geológico, sendo responsável pela segurança antes, durante e após um do carbono em profundidade (Wolaver, et al., 2013), (Kharaka, et al., 2009).

O monitoramento do local para armazenamento é dividido em quatro fases. A primeira é a fase de levantamento de base, na qual se caracteriza o local de injeção e levantam-se dados de possíveis riscos do processo; a segunda fase é caracterizada pelo monitoramento da distribuição do CO₂ no reservatório, pelo potencial de migração e ocorrência de vazamentos; a terceira fase corresponde ao término da injeção responsável por monitorar a ocorrência de vazamentos da área; e, a quarta e última fase é a de monitoramento periódico e permanente após o encerramento da fase de injeção (Wells, et al., 2007).

Além das ferramentas já existentes e utilizadas, existe uma variedade de técnicas promissoras para o monitoramento do CO₂ que estão sendo estudadas e desenvolvidas em sites pilotos existentes pelo mundo, para o monitoramento do CO₂ no subsolo raso (10 metros), solo e atmosfera, como no caso do projeto ZERT em Montana (Spangler, et al., 2009) e no Projeto Ressacada, no Brasil (Melo, et al., 2014). Esses testes-piloto são extremamente importantes para o avanço da compreensão do comportamento subterrâneo e em superfície do CO₂. O objetivo principal destes projetos é estabelecer limites de detecção para vários métodos, determinando a eficácia de estratégias de monitoramento, e compreender os fluxos de CO₂ entre zona saturada, zona vadosa e atmosfera (Spangler, et al., 2009). As técnicas de monitoramento para essas zonas podem incluir:

- Geofísica: O método geofísico utilizado com vistas à caracterização geológica e hidrogeológica foi o da eletrorresistividade por meio das técnicas de Sondagem Elétrica Vertical e Imageamento Elétrico 2D.
- Monitoramento em poços de água: análise de água subterrânea, para avaliar alterações de pH.
- Câmara de fluxo de CO₂: este sistema automático para determinação do fluxo de CO₂ no solo.

- Método de covariância de vórtices turbulento ou Eddy Covariance: essa metodologia apresenta uma medida direta da troca líquida, ou seja, da quantidade absorvida ou emitida de CO₂, pelo vapor d'água e o calor entre uma superfície e a atmosfera.
- Análise de isótopos estáveis: as análises de isótopos de carbono fornecem uma informação mais precisa sobre a origem do CO₂ em subsuperfície. A análise isotópica dos gases coletados no solo pode ser usada para avaliar se o CO₂ foi produzido em profundidade e se é derivado de fontes fósseis.
- Uso de traçadores químicos gasosos: traçadores são utilizados para detectar fuga de CO₂.

Dentre todas as técnicas mencionadas acima, os traçadores vêm ganhando destaque nas últimas décadas (Watson, et al., 2007) e serão alvo deste trabalho.

3.4. Traçadores gasosos como ferramenta para monitoramento de CO₂

Os traçadores são substâncias químicas que servem para “marcar” ou tornar mais identificável uma fase específica ou parte de um sistema denominado material “marcado” (Martins, 2005). Os traçadores têm por objetivo marcar ou identificar a substância de interesse de forma inequívoca. É possível estudar os efeitos físicos e químicos, como dispersão de gases de ações ambientais, biológicas e industriais fazendo o uso de traçadores (Martins, 2005). Os traçadores são distribuídos em dois grandes grupos: traçadores químicos e físicos (ou de fase). Os traçadores físicos não serão aqui discutidos, pois não fazem parte do objeto do presente estudo.

Os traçadores químicos gasosos apresentam algumas propriedades importantes como, por exemplo, a sua detecção em baixíssima concentração, e a não-perturbação no sistema de injeção já que ele se comporta igual ao material marcado (Martins, 2005). Os traçadores são eficientes para marcar materiais em qualquer tipo de processo e não devem sofrer interação com o ambiente em que

percolam. Em reservatórios de petróleo, por exemplo, os traçadores possuem alta solubilidade em fase aquosa e um coeficiente de partição nulo, ou seja, a molécula não se quebra, e ainda continua inalterada com a variação de temperatura (Martins, 2005). Acrescido a isso, devem ter o mesmo comportamento físico similar ao objeto a ser marcado nos processos de transporte de massa (Martins, 2005). Fundamentado nas informações acima os perfluorocarbonos se apresentam como candidatos a teste para traçar o CO₂.

A utilização de perfluorocarbonos como traçadores gasosos adicionados ao CO₂ é uma ferramenta de monitoramento empregada em alguns projetos de CCS para controlar a migração do CO₂ injetado em reservatório (Nazzari, et al., 2013), (Kharaka, et al., 2009) e (Wells, et al., 2007). O emprego dos perfluorocarbonos como traçadores gasosos para CO₂ teve início na década de 70, com o intuito de traçar rotas para dispersão de gases na atmosfera. A utilização dos PFCs como traçadores químicos gasosos está ligada as seguintes características: atoxicidade; baixa reatividade química e baixa solubilidade em água. As propriedades físicas e químicas se assemelham as do CO₂, e no estado gasoso, ambos possuem densidades muito próximas (Nodop, Connolly e Girardi, 1998). Os principais traçadores da família dos perfluorocarbonos são: perfluorometilciclohexano (PMCH), perfluorometilciclopentano (PMCP), ortoperfluorodimetilciclohexano (orto-PDCH), perfluorotrimetilciclohexano (PTCH) e o octafluoropropano (C₃F₈) (Zhong, et al., 2014).

Muitos relatos descrevem a utilização desses traçadores para estudos atmosféricos (Lagomarsino, 1996), e para monitoramento de CO₂ em subsuperfície, identificando a origem de vazamentos em locais de armazenamento geológico (Martins, 2005). O principal estudo realizado com traçadores gasosos está relacionado ao trabalho realizado no Mar do Norte em um reservatório de óleo chamado *Gullfaks* onde pela primeira vez o PMCP e PMCH foram utilizados para monitorar o CO₂ (Ljosland, et al., 1993). A tecnologia de traçadores também foi utilizada para estimar a taxa de vazamento de CO₂ no campo de West Pear Queen, no Novo México, EUA. As taxas verificadas foram de aproximadamente de 0,0085 % do volume armazenado ao ano (Wells, et al., 2007). Esses dados são importantes

ao testar o uso de traçadores, pois validam os mesmos como ferramentas de monitoramento.

Um projeto que também utilizou traçadores gasosos para monitoramento de CO₂ foi o projeto ZERT (*Zero Emission Research and Technology Center*) realizado na Universidade Estadual de Montana, em Bozeman, (Montana, EUA). O projeto ZERT testou alguns tipos de traçadores gasosos como ferramenta de monitoramento em superfície rasa (10 metros abaixo do solo) em campo (Figura 3.2.). Os testes foram realizados em um sistema de poço horizontal (Figura 3.3.), liberando de forma controlada o gás CO₂ em diferentes partes do *site* para para investigar o fluxo de CO₂ através do solo, água, plantas e ar. Esse projeto foi desenvolvido pela Universidade Estadual de Montana em parceria com a Universidade de West Virginia e Universidade da Califórnia - Santa Cruz, além da com a colaboração de seis laboratórios nacionais norte-americanos no período de 2007 - 2008 (Spangler, et al., 2009).

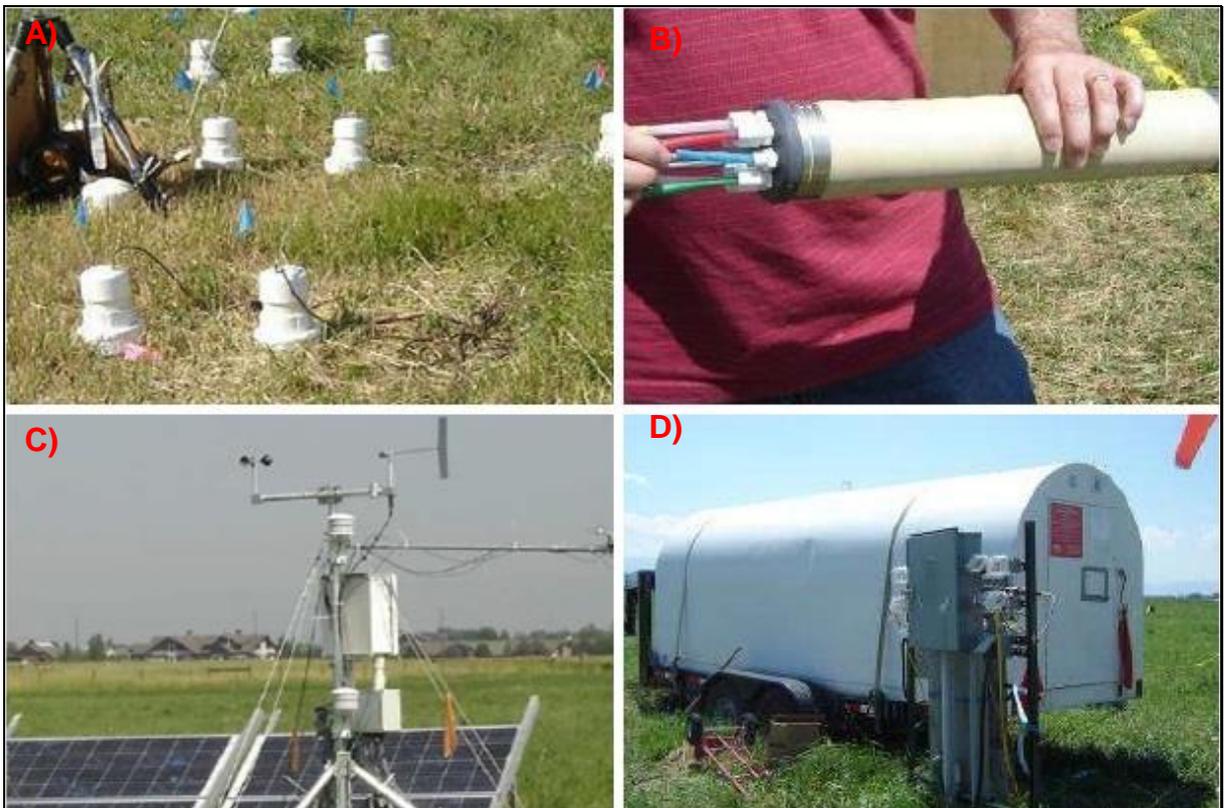


Figura 3.2. Área onde se realizaram os testes do projeto ZERT, desenvolvido em Bozeman, Montana, EUA. Este *site* piloto foram testados diversos equipamentos e técnicas de monitoramento: (A) câmaras acumuladoras de fluxo, (B) packers (sistema digital para controlar as zonas que devem ter

vazamento de CO₂). (C) torre de Eddy Covariance e (D) planta de injeção de CO₂ para monitorar vazamentos CO₂.

Nos primeiros testes realizados em Bozeman (2007-2008), utilizaram-se os traçadores gasosos perfluorometilciclohexano (PMCH) e o perfluorometilciclopentano (PMCP). Construiu-se um poço horizontal de 70 metros de comprimento dividido em 6 zonas na área de estudo (Figura 3.3.). Nestes testes procurou-se detectar traços de perfluorocarbono co-injetado entre as diversas zonas distribuídas pelo poço de monitoramento (Strazisar, et al., 2009). Os testes com esses compostos ocorreram em uma área específica dentro do poço, que em seu interior possuía um sistema de zonas subdivididas por *packers*. Os *packers* possuem conexões individuais que distribuem o CO₂ pelo poço, determinando em qual lugar ou área do poço deseja-se fazer o vazamento (Spangler, et al., 2009).

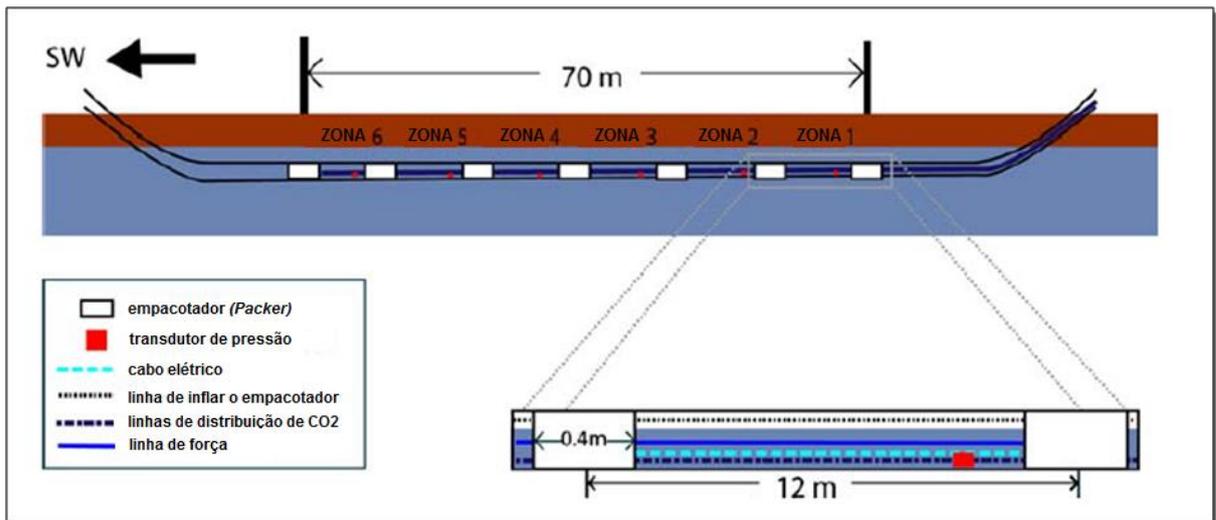


Figura 3.3. Sistema de poço horizontal para liberação controlada de CO₂ no Projeto ZERT. O poço desenvolvido tem 70 metros de comprimento colocado no *site* com fenda dividida em seis zonas, ele foi instalado na subsuperfície rasa. A escala e as taxas de liberação do CO₂ foram escolhidos para ser relevante para o desenvolvimento de estratégias de monitoramento para o armazenamento geológico de carbono. Na figura acima os *packers* são representados por um retângulo branco, sendo esses componentes do experimento monitorados por um sistema digital em uma área externa para controlar as zonas que devem ter vazamento de CO₂. Adaptado de Spangler (2009).

Estudos com o CO₂ utilizando várias ferramentas de monitoramento incluindo o uso dos traçadores gasosos atualmente estão sendo objeto de pesquisas também no Brasil em projetos com parceria da PETROBRAS (CENPES) e outras 4

instituições: UNESP-RC / LEBAC (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho/ Laboratório de Análises de Bacias); PUCRS / IPR (Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul/ Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais); UFSC / REMA (Universidade do Estado de Santa Catarina/ Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente) e UFSC-CCA (Universidade do Estado de Santa Catarina/ Departamento de Ciências Agronômicas da UFSC). Um destes projetos está sendo desenvolvido na Fazenda Ressacada (Figura 3.4.), Florianópolis/SC (desde 2012) sob a responsabilidade da UFSC. No projeto estão sendo testados diversos equipamentos e técnicas para monitoramento de vazamento de CO₂, como por exemplo: câmara de fluxo de CO₂, *Eddy covariance*, resistividade elétrica do solo, LIDAR (do inglês, *light detection and ranging*), entre outras (Melo, et al., 2014). Os atuais dados dos testes de monitoramento de CO₂ foram realizados por meio da injeção de CO₂ em poço vertical (Figura 3.5.), sendo extravasado para a superfície (Melo, et al., 2014).

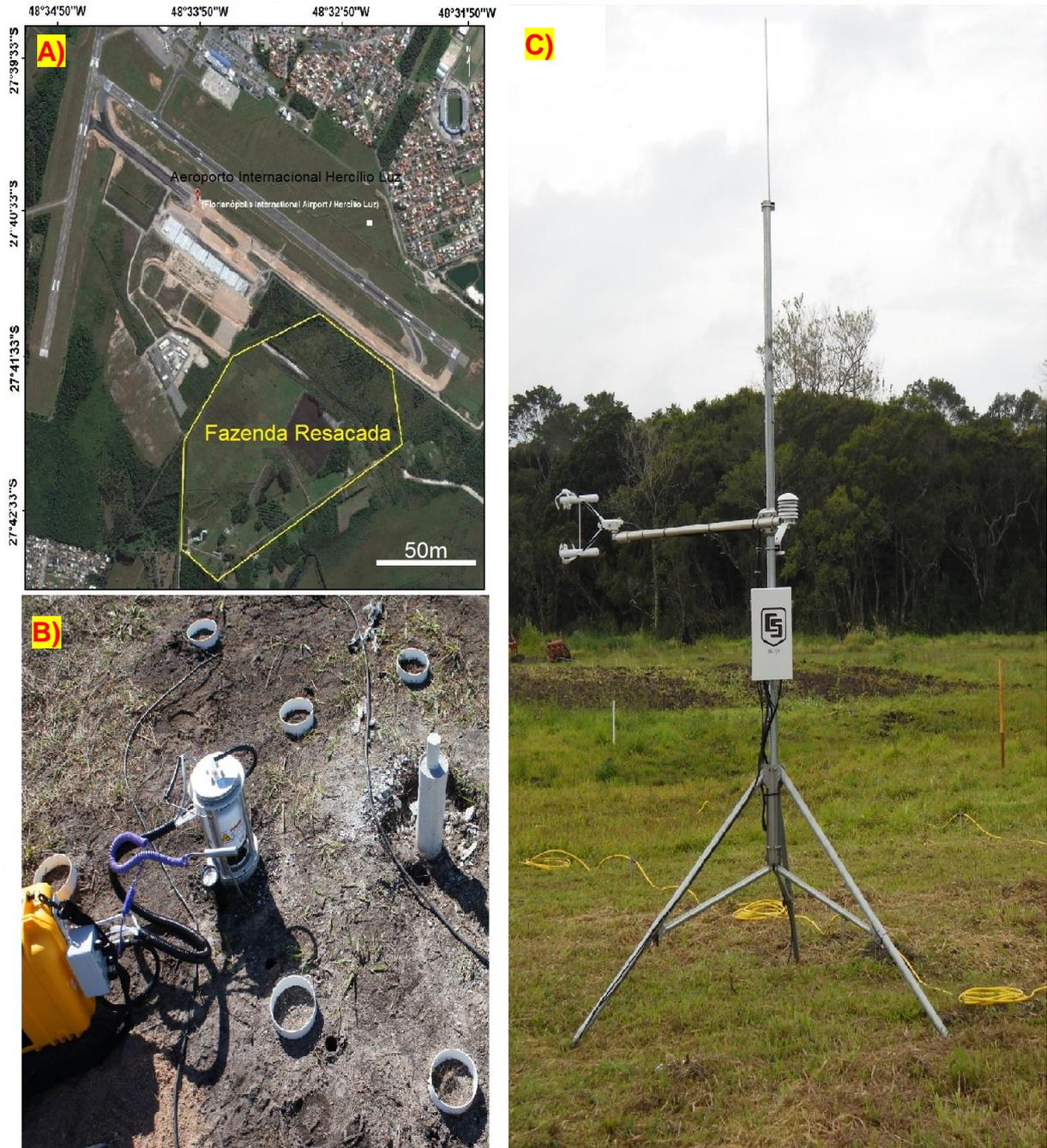


Figura 3.4. (A) Localização da área de estudo do projeto Ressacada na ilha de Florianópolis/SC, Brasil, colocando em uso equipamento como (B) câmaras de fluxo, (C) torre de eddy covariance para se detectar o CO₂.

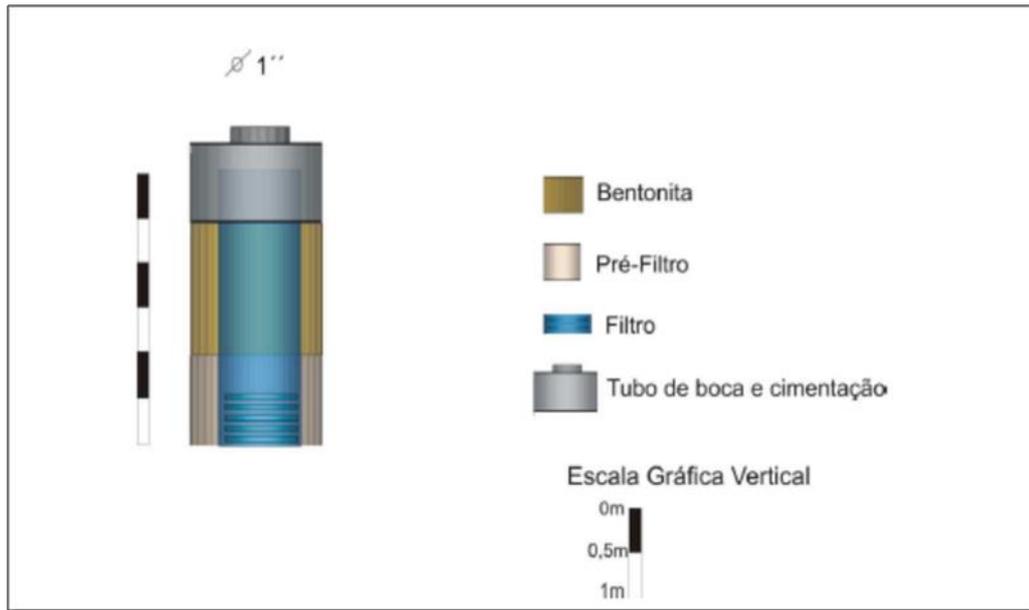


Figura 3.5. Perfil construtivo do poço de injeção de CO₂. O poço foi perfurado até 3 metros de profundidade e revestido com tubo de PVC, com diâmetro interno de 1" polegada com 3 metros de profundidade.

3.5. Estudos em laboratório de traçadores gasosos

Pesquisadores do *Bureau of Economic Geology* (BEG-UT) da Universidade do Texas - Austin (EUA), desenvolveram estudos em laboratório para entender o comportamento de traçadores gasosos quando em contato com diferentes tipos de solo. Experimentos de bancada comumente empregados nesse tipo de estudo consistem em um tubo horizontal (de aço inoxidável com diâmetro ¼ NPT), preenchido com sílica (representando o meio poroso) e com um controlador de fluxo, que serve para regular a quantidade de gás que está fluindo pelo meio, segue junto ao tubo uma manta de aquecimento para variar a temperatura do meio por onde o gás passará. A outra extremidade desse tubo é conectada a um cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons (ECD) que analisa o efluente gasoso (Figura 3.6.).

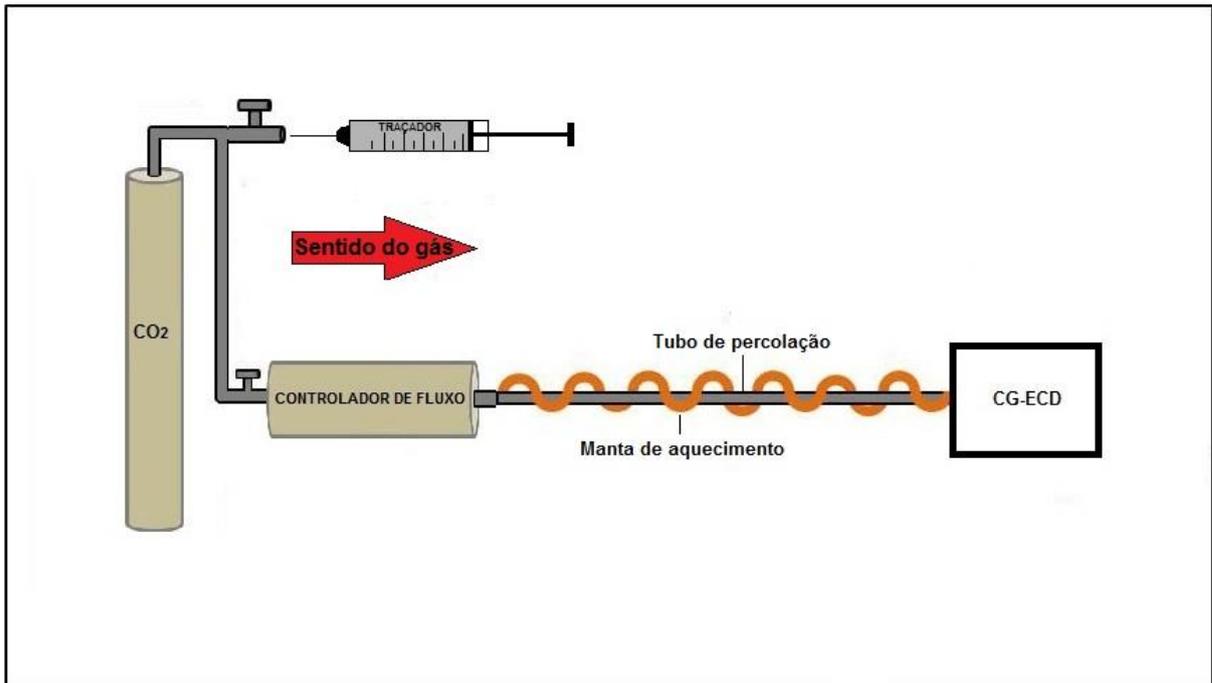


Figura 3.6. Exemplo de equipamento para teste de bancada com traçadores gasosos. No centro da imagem observa-se o tubo de aço inoxidável envolto na manta de aquecimento (cor marrom). À direita da figura observa-se o cromatógrafo gasoso com detector ECD, e à esquerda o sistema controlador de fluxo, válvula controladora do fluxo, seringa de injeção de traçador e o cilindro de CO₂. Adaptado de BEG (2012).

Outro estudo laboratorial com traçadores gasosos foi publicado no *International Journal of Greenhouse Gas Control* (Nazzari, et al., 2013). Nesse experimento foi utilizado um amostrador automático de dessorção térmica (TD) acoplado a um cromatógrafo a gás equipado com um detector ECD para qualificar e quantificar os gases traçadores (Nazzari, et al., 2013). Três traçadores gasosos foram testados para avaliar a funcionalidade de captura dos tubos de adsorção térmica (CAT's), dispositivos específicos para capturar voláteis como os PFCs. Esse arranjo experimental foi adaptado do experimento do BEG-UT e de outros experimentos desenvolvidos por (Nazzari, et al., 2013) e (Zhong, et al., 2014) para a identificação de PFC's. Além do mais, esse experimento é reprodutível em banca para trabalhar com esses gases, junto a esse fato a detecção em baixas concentrações dos PFC's auxilia nas respostas para o provável uso de pequenas quantidades desses traçadores gasosos como uma possível ferramenta de monitoramento de vazamento de CO₂ (Nazzari, et al., 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos que foram desenvolvidos e utilizados neste trabalho, bem como o aparato de teste de traçadores gasosos em bancada.

4.1. Traçador Químico Gasoso

O traçador químico gasoso utilizado foi o octafluoropropano, cujas características e propriedades básicas se encontram na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Propriedades químicas do octafluoropropano, contendo a fórmula molecular, massa molecular, ponto de fusão, ponto de ebulição e a densidade do gás na CNTP, utilizando a nomenclatura IUPAC.

Nomenclatura IUPAC	Fórmula Molecular	Massa Molecular	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade CNTP
octafluoropropano	C ₃ F ₈	188,02 g/mol	-183 °C	-36,7 °C	8,17 g/L, de gás

O octafluoropropano é um gás comumente utilizado em remoção de impurezas em semicondutores (Yang, et al., 2014). Outros artigos de traçadores gasosos para o CO₂ descrevem a utilização de outros traçadores químicos como o PMCP e o PMCH. Não há registro de estudos até o momento da utilização do octafluoropropano como um traçador gasoso em projetos de CCS (Nodop, et al., 1998).

A escolha do octafluoropropano para ser utilizado nesse trabalho como um traçador químico gasoso foi motivada pela inexistência de estudos sobre a utilização desse gás para monitoramento de CO₂ e pela dificuldade de encontrar o PMCP e

outros gases traçadores similares na indústria nacional. O C_3F_8 foi a única opção de gás produzido no Brasil. A única empresa com disponibilidade de fornecimento em cilindro do octafluoropropano 100 ppm diluído ao dióxido de carbono (com certificado de garantia da qualidade nº 41002247) foi a Empresa White Martins Gases Industrial Ltda.

4.2. Aparato experimental

Para simular a percolação do C_3F_8 junto ao CO_2 em laboratório, desenvolveu-se um sistema de bancada, com o intuito de estudar como esse gás se comportaria em um meio poroso controlado, aparato similar ao desenvolvido pelo BEG-UT (2012). O sistema de injeção utilizado nesse trabalho foi todo desenvolvido em aço inox AISI 304 liga de ferro e cromo. Este sistema é composto por três partes (Figura 4.1.):

1. Reservatório e válvula para injeção de gases;
2. Tubo de percolação;
3. Câmara de coleta de gases;

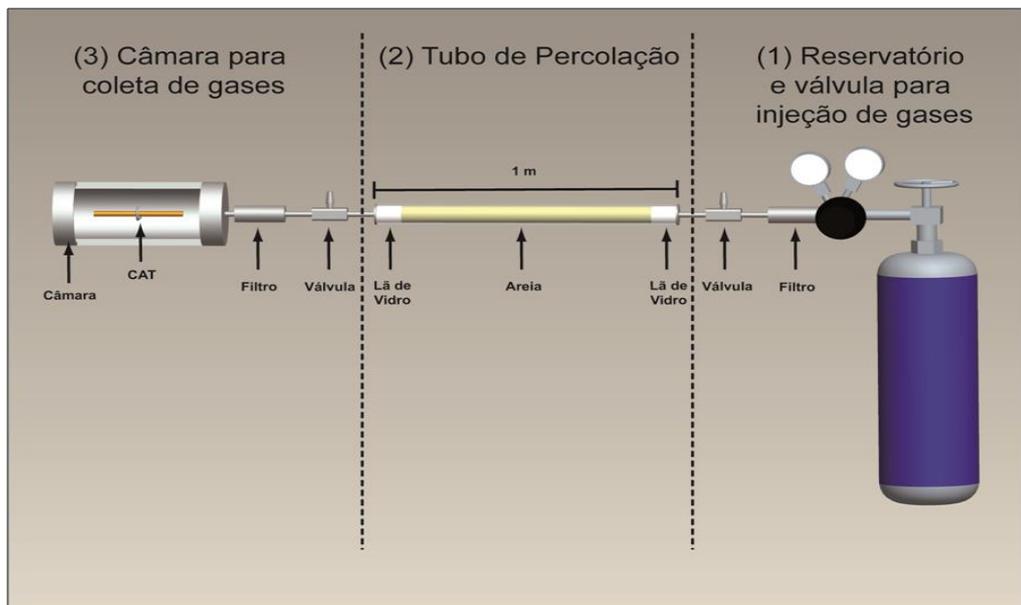


Figura 4.1. Sistema de injeção dividido em três seções. No início do experimento, o gás ($C_3F_8 + CO_2$) sairá do reservatório (1) assim que se abrir a válvula de injeção, passando pelo filtro e abrindo a válvula micrométrica que estará acoplada ao tubo de percolação (2) que possui lâ de vidro em suas duas extremidades. O gás passará pelo tudo de 1m preenchido com areia, passando em seguida por outra válvula micrométrica e um filtro, acoplado a câmara de coleta de gás contendo um tubo de

adsorção térmica (CAT) em seu interior (3).

4.2.1. Construção do sistema para estudo de traçadores

O sistema construído para estudo de traçadores (Figura 4.2.) será apresentado em suas três partes constituintes: reservatório e válvulas para injeção (reguladora e micrométrica), tubo de percolação e câmara de coleta de gases.

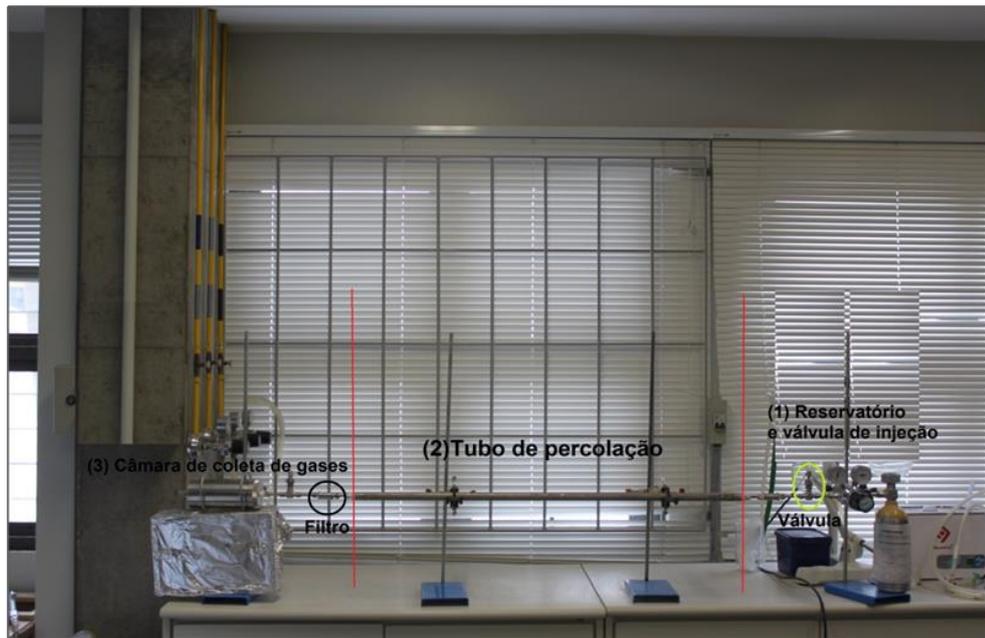


Figura 4.2. Sistema para estudo de traçadores em uma bancada do laboratório do Instituto do Petróleo e Recursos Naturais (IPR). Todas as peças estão suspensas por quatro suportes universais e agarradores duplos.

4.2.2. Reservatório, válvulas para injeção de gases e filtro

O reservatório (Figura 4.3.) é o recipiente que armazena a mistura de C_3F_8 com CO_2 na fase gasosa consiste em um cilindro da White Martins de alta pressão em alumínio (ALC) que possui dimensões de 80 mm de diâmetro e 310 mm de comprimento com peso médio de 1,0 kg, com pressão de cilindro de 41,00 Kgf/cm^2 e conexão de entrada e saída de $\frac{1}{4}$ " NPT White Martins® (ver anexo I).

A válvula reguladora (Figura 4.3.), modelo LFD-40 White Martins®, utilizada para liberar a entrada do gás no sistema, trabalha na faixa de temperatura de -40 a

60°, possui corpo de latão forjado e cromado White Martins®. Essa válvula é conectada a uma válvula micrométrica, ligada por uma conexão de cilindro projetada para uma pressão máxima de 3000 psi. Tanto a válvula como a conexão do cilindro seguem as normas de especificações nacionais da ABNT e internacionais, como a *Deutsche Industrie Normen* (DIN) e a *Compressed Gas Association* (CGA).

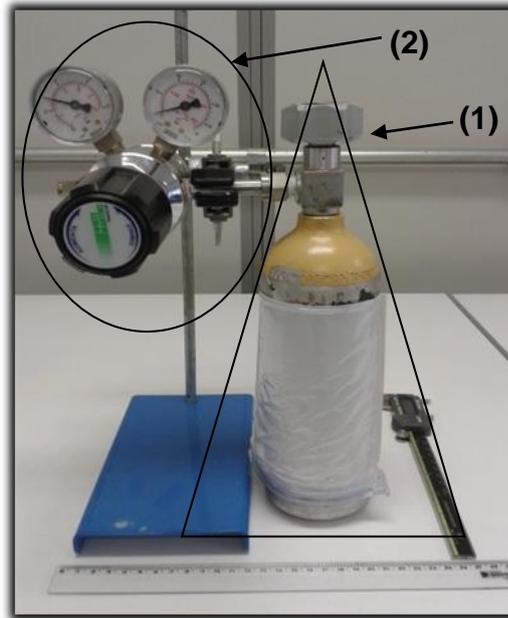


Figura 4.3. Cilindro utilizado como reservatório para o traçador gasoso (octafluoropropano) e CO₂ (1) e válvula modelo LFD-40 com sistema de duplo estágio com um corpo de latão forjado (2).

A válvula micrométrica (Figura 4.4.) foi introduzida na saída da válvula reguladora para garantir uma maior segurança e controle na passagem do gás pelo tubo de percolação, e trabalha em alta pressão. Na extremidade de saída da válvula está acoplado um filtro em linha de aço inox série F Swagelok® rosca NPT ¼ de polegada, para retenção de partículas que possuem tamanho acima de 0,5 micra, OD (Figura 4.5.).



Figura 4.4. Válvula micrométrica Swagelok® com pressão máxima de até 700 psi ou 48,2 bar e faixa de temperatura de -28°C a 482°C. É produzida em aço 316 inoxidável. Uma válvula foi conectada em cada extremidade do tubo de percolação.



Figura 4.5. Filtro em linha de aço inox série F Swagelok®, para utilização com gases e líquidos, retém partículas finas de alta densidade (esse filtro auxilia na segurança para que nenhum material particulado passe pelo tubo de percolação e pela câmara de coleta e se encontra nas extremidades do tubo de percolação).

4.2.3. Tubo de percolação

O tubo de percolação (Figura 4.6.) é constituído de aço inoxidável AISI 304, rosca NPT ¼ de polegada OD. Nele ocorre a passagem da mistura CO₂ mais

traçador, através do meio para atingir os CATs posicionados no interior da câmara de coletas de gases. Nas extremidades do tudo foi colocado buchas de lã de vidro para cria uma barreira inerte para o gás evitando a passagem de materiais particulados para outras partes do sistema. A parte interna do tubo foi preenchida com areia oriunda da praia de Garopaba/SC, quartzosa de granulometria fina, bem selecionada, textualmente madura e constituída por estimativa visual de 90% de quartzo (SiO_2) e 10% de minerais pesados, grãos arredondados, subarredondados e subangulares. O tubo de percolação possui 1 m de comprimento, um diâmetro interno de 26 mm e largura da parede de 3 mm. No trabalho realizado por Zhong (2014) para avaliar traçadores, foi utilizado tubo de PVC de 1,50 m de comprimento, já no trabalho realizado pelos pesquisadores do BEG utilizou-se um tubo de aço inox de 1 metro. Nos ensaios deste trabalho foi utilizado um tubo de 1 m visando reproduzir reconfigurar o sistema de injeção do BEG-UT (2012), sendo o diferencial a utilização dos CAT's.

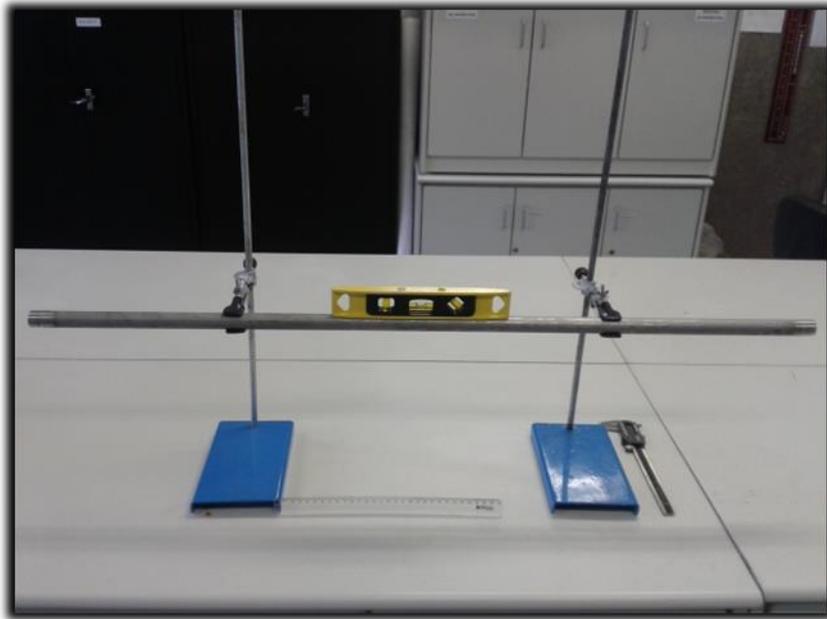


Figura 4.6. Tubo de percolação produzido em Aço inoxidável AISI 304, com 1 m de comprimento, preenchido com areia por onde o gás com o traçador irá passar do reservatório em uma extremidade até a câmara de coleta na outra extremidade. Nas suas extremidades foram colocadas buchas de lã de vidro.

4.2.4. Câmara para coleta de gases

A câmara para coleta de gases (Figuras 4.7. e 4.8.) constitui-se de um cilindro de aço inoxidável AISI 304 com conexões rosca NPT $\frac{1}{8}$ de polegada OD. Nesta câmara foram inseridos os tubos adsorvedores (CAT's) e o gás resultante da passagem pelo tubo. Essa câmara foi adaptada com uma haste (gancho) interna para suspender o tubo dessorvedor. A conexão da câmara de coleta com a outra extremidade de saída do tubo de percolação ocorre através de uma válvula micrométrica e de um filtro (Figura 5.4.).

A câmara é dividida em duas partes: tampa e corpo da câmara. A tampa possui 21 mm de espessura, diâmetro externo de 76 mm, diâmetro interno de 68 mm, rosca métrica-passo com 1,5 mm e 12 mm de altura, conexão rosca NPT $\frac{1}{4}$ de polegada. O corpo possui 162,3 mm de altura com rosca métrica-passo 1,5 mm, diâmetro externo de 76 mm, diâmetro interno de 68 mm e uma entrada de 11,4 mm rosca NPT $\frac{1}{8}$ de polegada.



Figura 4.7. Câmara de coleta de gases. A tampa e o corpo formam o conjunto de peças da câmara de coleta.

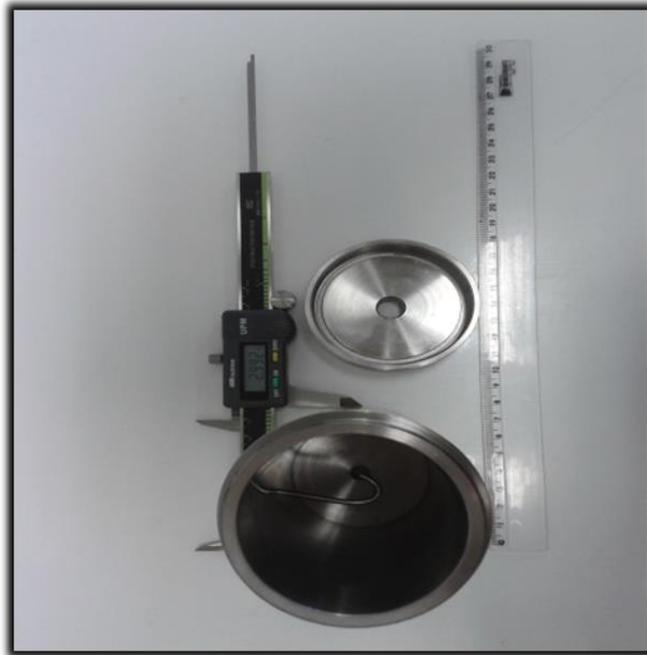


Figura 4.8. Outra perspectiva da câmara de coleta mostrando o gancho interno para acomodar os tubos de adsorção.

4.3. Tubos de adsorção capilar (CAT's)

Os tubos de adsorção capilar (CAT's do inglês, *Capillary adsorption tubes*) (Figura 4.9.) foram utilizados para a coleta do gás traçador percolado pelo meio do aparato construído nesse trabalho. Os CAT's são tubos de amostragem que possuem em seu interior fibras capazes de adsorver seletivamente compostos, que podem variar sua faixa de massa atômica entre $n\text{-C}_3$ até $n\text{-C}_{30}$. Para o uso com os perfluorocarbonos desse estudo, utilizou-se a fibra Carbosieve™ SIII N9307003 que possui características adequadas para a captura do octafluoropropano. A faixa de volatilidade dessa fibra é de $n\text{-C}_3$ até $n\text{-C}_6$ (ver anexo II). Esse modelo de tubo já vem pré-condicionado do próprio fabricante, ou seja, pode ser utilizado direto sem sofrer qualquer tratamento térmico. Existem duas apresentações desse modelo de CAT, vidro ou aço inox. A função é a mesma, ambos possuem a fibra para capturar os voláteis, a escolha depende de onde ele vai ser manipulado (ver anexo II).

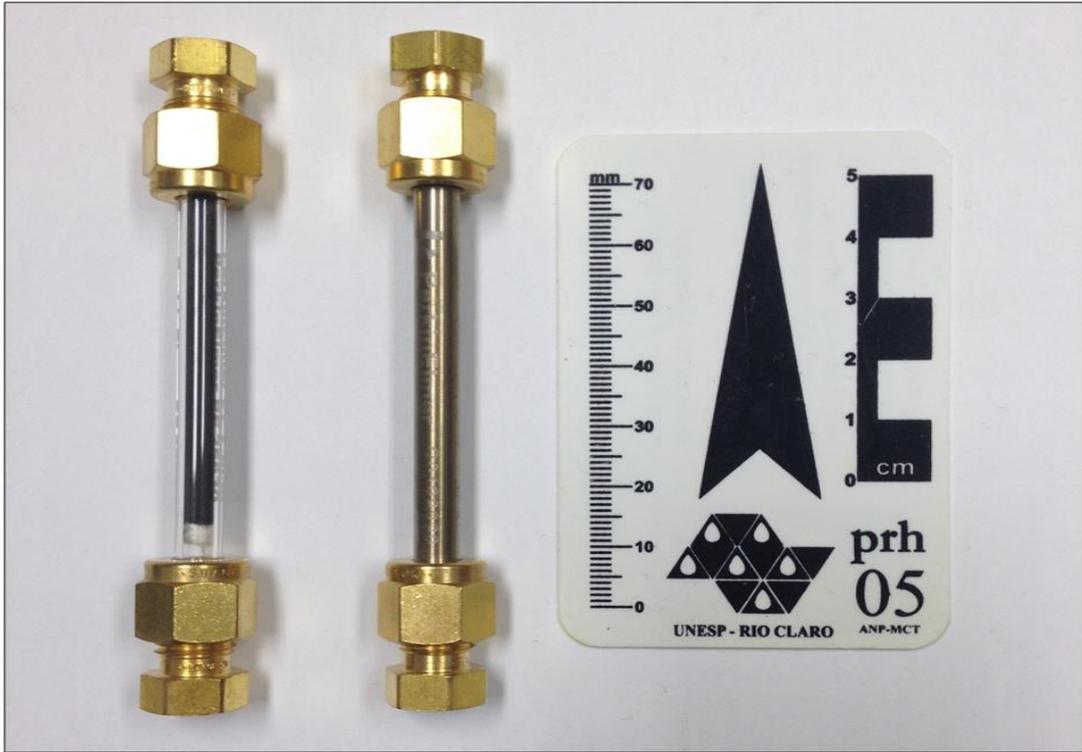


Figura 4.9. Tubo de adsorção térmica (CAT) com fibra Carbosieve™ SIII N9307003 para detecção de compostos orgânicos de n-C3 até n-C6. Esses tubos podem ser tanto de vidro (esquerda) como de aço inox (direita), podem ser pré-condicionado ou acondicionado, a escolha do seu modelo depende da análise a que se quer realizar ver anexo II.

4.4. Parâmetros experimentais

Os parâmetros experimentais utilizados nos testes de percolação são descritos a seguir.

A pressão de saída do gás do cilindro é de 15,00 psi, controlada pela válvula de injeção, visando reproduzir a velocidade de propagação da mistura em uma determinada área sem interação de alguma força de compressão no sistema. Os 250,00 gramas de areia, selecionada para representar o meio poroso, era a quantidade necessária para preencher o tubo de percolação. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente entre 20 e 25°C. Já a temperatura para o uso do detector ECD no CG teve obrigatoriamente que variar de 20°C a 25°C, que é a temperatura ideal para o uso do injetor no cromatógrafo. O tempo de teste foi

considerado desde o início da injeção da mistura traçador/CO₂ até a coleta no CAT, que ocorreu em tempos pré-determinados, que serão detalhados a seguir.

Quadro 4.1. Parâmetros Experimentais.

Parâmetros Experimentais			
Pressão de gás ¹ traçador/ CO ₂	Quantidade de areia no tubo ²	Temperatura ambiente ³	Tempo de teste ⁴
15,00 psi	250,00 gramas	20°C à 25°C	214 minutos

¹Pressão de saída do octafluoropropano para percolar pelo sistema de injeção.

² Quantidade de areia necessária para preencher a parte interna do tubo de percolação.

³ Temperatura do laboratório no momento do experimento.

⁴ Tempo do desenvolvimento do teste.

4.5. Teste de percolação

O teste de percolação é uma forma de testar a aptidão de gases traçadores como marcadores do gás CO₂. A ideia básica desse experimento é percolar o gás traçador por uma estrutura porosa (areia) junto com o CO₂.

Como anteriormente citado, o teste de percolação foi adaptado dos experimentos realizados pelo BEG-UT (Nazzari, et al., 2013) e (Zhong, et al., 2014). Ambos os experimentos testaram mais de um traçador e apresentaram variações no tempo na percolação em seus ensaios.

Os ensaios com a passagem da mistura C₃F₈ + CO₂ pelo sistema de injeção foram realizados com diferentes durações. Os tempos de provas controladas foram de 1, 2, 4, 5, 10, 30 e 60 minutos de injeção, cada tempo foi verificado em triplicas para cada experimento. A codificação dos 21 CAT's manteve a mesma numeração de uso na rotina do laboratório: CAT 11, CAT 12, CAT 13, CAT 14, CAT 15, CAT 16, CAT 17, CAT 18, CAT 19, CAT 20, CAT 31, CAT 32, CAT 33, CAT 34, CAT 35, CAT 36, CAT 37, CAT 38, CAT 39, CAT 40 e CAT 41. Os CAT's foram retirados da câmara de coleta e levados para detecção no CG-ECD a fim de verificar o aprisionamento do C₃F₈.

Após a passagem da mistura pelo sistema, a mesma foi coletada por septo adaptado na câmara de coleta com uma seringa de 10 mL, sendo armazenada em tubos com vácuo (*vacutainer*) em duplicata, para ser levada para detecção do CO₂ no CG-FID. A codificação dos tubos com vácuo: P01A, P01B, P02A, P02B, P03A, P03B, P04A, P04B, P05A, P05B, P06A, P06B, P07A, P07B.

Na realização do experimento foi utilizado um sensor indicador de CO₂ marca *vaisala* e espuma oriunda de sabão líquido para perceber qualquer tipo de vazamento no sistema de injeção ao perceber qualquer vazamento o teste deve para e assim que resolvido o problema de vazamento, antes de retornar os experimentos.

Ao final de cada teste, foi realizada a limpeza do tubo de percolação por arraste com o argônio 99,999 % e comprovada a inexistência de qualquer resíduo de traçador, conforme os passos abaixo:

- 1º. Passagem de Argônio 99,999%, da Air Liquide, com pressão de saída de 15 psi pelo sistema de injeção, com o sistema contendo os 03 CAT's na câmara de coleta de gás;
- 2º. Coletas de CAT's para análises no CG-ECD para determinar se não há resíduos de perfluorocarbonos (contaminante) no sistema;
- 3º. Coleta de gás no septo da câmara de coleta de gás, para garantir que não haja CO₂ no sistema (análise por CG-FID);
- 4º. Teste de percolação, após determinar que o sistema de injeção e os CAT's não apresentam interferentes para o CO₂ e para C₃F₈. No caso de algum CAT apresentar resultado positivo o teste deve ser repetido;
- 5º. Repetição dos passos 1º ao 5º para cada intervalo de tempo de teste realizado.

4.6. Caracterização do traçador químico gasoso e caracterização do CO₂

O octafluoropropano coletado nos CAT's foi analisado por cromatografia a gás com um detector de captura de elétrons (ECD) e acoplado ao dessorvedor

térmico (TD). Já o CO₂ coletado no tubo com vácuo foi analisado por cromatografia a gás com detector FID e TCD acoplado a um metanador, processo que será explicado abaixo (Nazzari, et al., 2013) , (Rodrigues, et al., 2014).

4.6.1. Dessorvedor Térmico TD 20 Shimadzu

A dessorção térmica (DT) é uma alternativa confiável aos procedimentos de coleta de amostras convencionais de compostos voláteis e semi-voláteis (Ren, Schlager e Martin, 2014), por ser um sistema altamente sensível com limites de detecção significativamente baixos (Ren, Schlager e Martin, 2014). Possui maior eficiência do que outros métodos de dessorção, trabalhando em faixa de sinal de parte por bilhão (ppb) (Zhong, et al., 2014). Essa característica permite que a concentração seletiva da amostra alvo torne-se ideal para a análise de gases voláteis. A dessorção térmica pode ser um processo físico em que a amostra retida no CAT é dessorvida com incremento da temperatura do adsorvente (filamento internos do CAT) e o adsorvato (C₃F₈) reagem por interação de van der Waals, ou seja, utiliza calor com um fluxo de gás inerte para separar o adsorvente do adsorvato (Nazzari, et al., 2013).

A dessorção térmica é realizada em um processo de dois estágios (Figura 4.10.). No estágio 1, os tubos são aquecidos a 200°C durante 5 minutos no bloco de aquecimento. Assim, os compostos voláteis serão dessorvidos pelo aquecimento e pelo arraste por hélio (He), com um fluxo controlado de 6 mL/minuto. Esses voláteis serão arrastados para um *trap* (armadilha) arrefecido a -20°C. Logo após o aprisionamento do gás na armadilha, instantaneamente ela é aquecida a 200°C, liberando o composto. No estágio 2, o composto passará pela coluna capilar do cromatógrafo, até atingir o detector ECD para leitura.

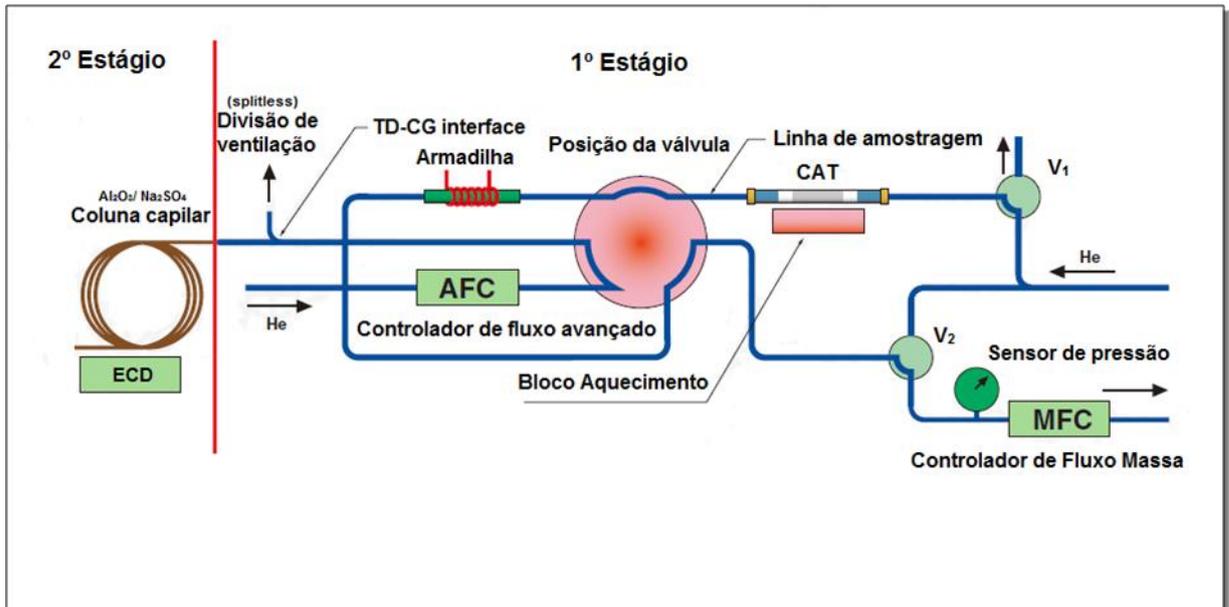


Figura 4.10. Esquema simplificado de funcionamento do TD-20. O CAT é colocado no carrossel de distribuição assim que ativado o equipamento. No estágio 1 ele é levado para a linha de amostragem onde sofrerá aquecimento para liberar o traçador. Assim que o traçador entrar na linha ocorre a mudança da válvula de distribuição levando o analito para a armadilha, sendo liberado. O estágio 2 passa para a coluna capilar para a leitura no detector ECD. Fonte: Shimadzu (2012).

4.6.2. Análise com cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2010 ECD

A cromatografia a gás, com o detector de captura de elétrons (ECD) (Figura 4.11.) é utilizada como técnica para a identificação de traçadores químicos gasosos do tipo traçadores perfluorocarbonos (PFCs) (Nodop, Connolly e Girardi, 1998), (Nazzari, et al., 2013). e (Yang, et al., 2009). O detector de captura de elétrons é um dos detectores mais usados para amostras ambientais pela sua seletividade em detectar halogênios contidos em compostos (Skoog, Holler e Nieman, 1998). Esse detector funciona como um contador para medidas de radiação, na qual um elétron emissor ioniza o gás de arraste e causa uma dispersão de elétrons pelo sistema, que são detectados pelo equipamento (Skoog, Holler e Nieman, 1998). A coluna capilar Porapak Q, similar a Supel-Q Coluna Plot® ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$), apresenta um cromatograma com picos bem definidos para os PFCs (Figura 4.5.) (Yang, et al., 2009).

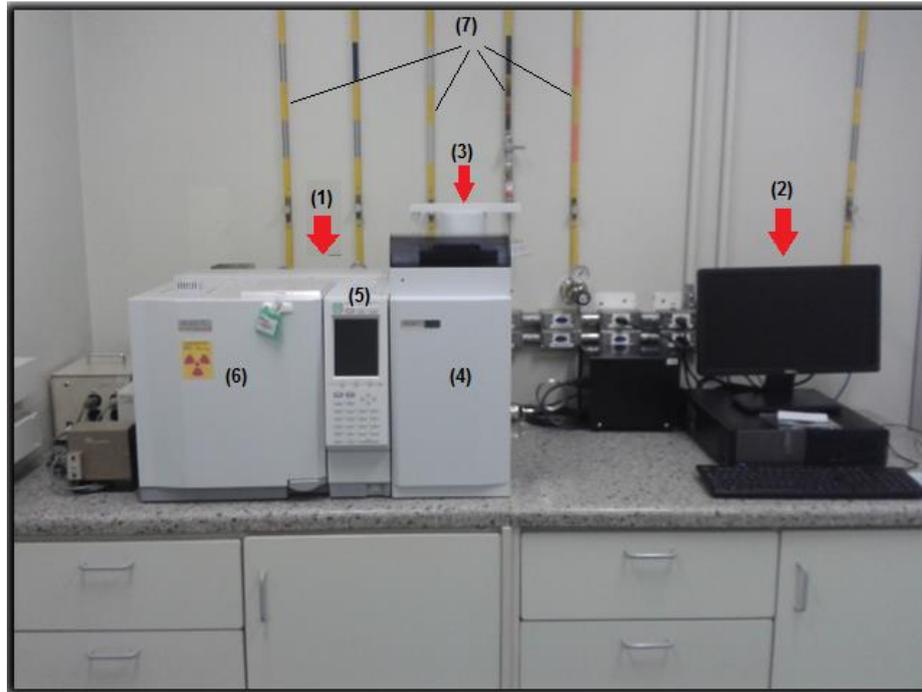


Figura 4.11. Cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2010(1) disponível para este estudo no IPR. O equipamento apresenta uma CPU (2) com software para funcionamento do cromatógrafo, carrossel(3) na parte superior para os CATs, Dessorvedor térmico (4) com a célula de níquel na parte inferior a direita, no centro display (5) com informações do CG, a esquerda forno (6) com a coluna e o detector ECD. As quatro linhas de gases na cor amarela (7), abastecem o cromatógrafo com: gás hélio (5.0) gás de arraste, hidrogênio (5.0) gás de queima da chama do FID, ar comprimido para ajudar na queima do FID e nitrogênio (5.0) que mantém a célula TD reativa. Na figura temos o TD acoplado ao detector ECD para análises dos CATs e utilizando uma Supel-Q Coluna Plot®.

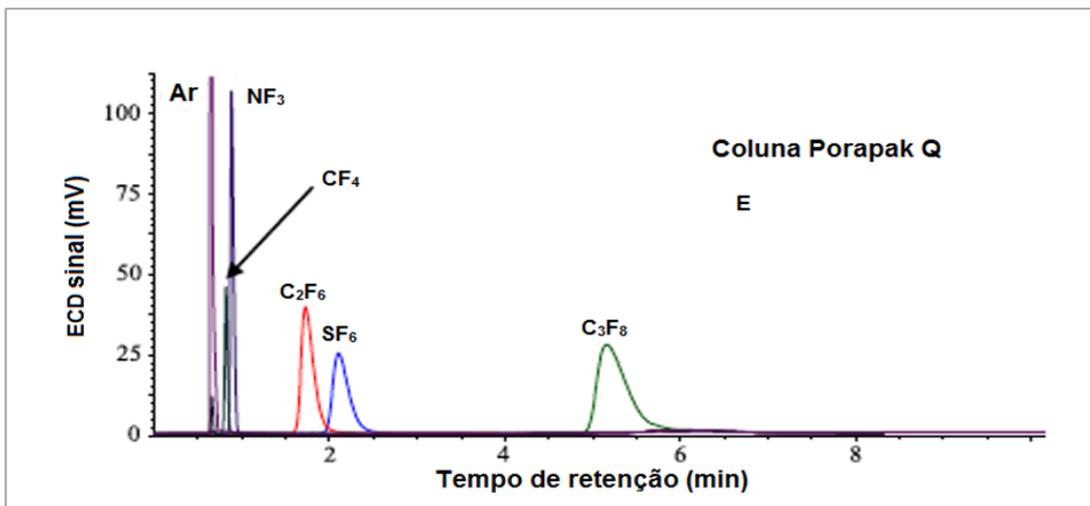


Figura 4.12. Exemplo de cromatogramas com coluna Porapak Q utilizando diversos PFCs, incluído o octafluoropropano (C_3F_8). Os picos apresentados nesse cromatograma são trifluoreto de nitrogênio (NF_3), tetrafluorometano (CF_4), hexafluoretano (C_2F_6), hexafluoreto de enxofre (SF_6) e o C_3F_8 . Fonte: (Yang, et al., 2014).

Após dessorção completa do gás do CAT, esse gás é encaminhado para a linha de injeção a 200°C onde o analito, no caso o C_3F_8 , será injetado em uma Supel-Q Coluna Plot®, sendo captado o sinal no detector ECD nessa mesma temperatura por um período de 5 minutos. O resultado apresentado no cromatógrafo a gás possui uma resposta mais rápida e eficiente que em outros tipos de cromatografia tradicionais, o ECD apresenta picos simétricos dos gases voláteis a serem analisados.

4.6.3. Análise com cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2014

O cromatógrafo a gás modelo CG-2014, marca Shimadzu (Figura 4.13.) e foi o equipamento utilizado para a análise do CO_2 percolado no sistema de injeção. A metodologia analítica está fundamentada em Rodrigues (2014). Este dispositivo está equipado com detector FID e TCD acoplado a um metanador, para quantificar principalmente hidrocarbonetos leves (C_1 - C_5), CO e CO_2 . Para de detecção do CO_2 , é utilizado um detector TCD a 200°C (Rodrigues, et al., 2014).

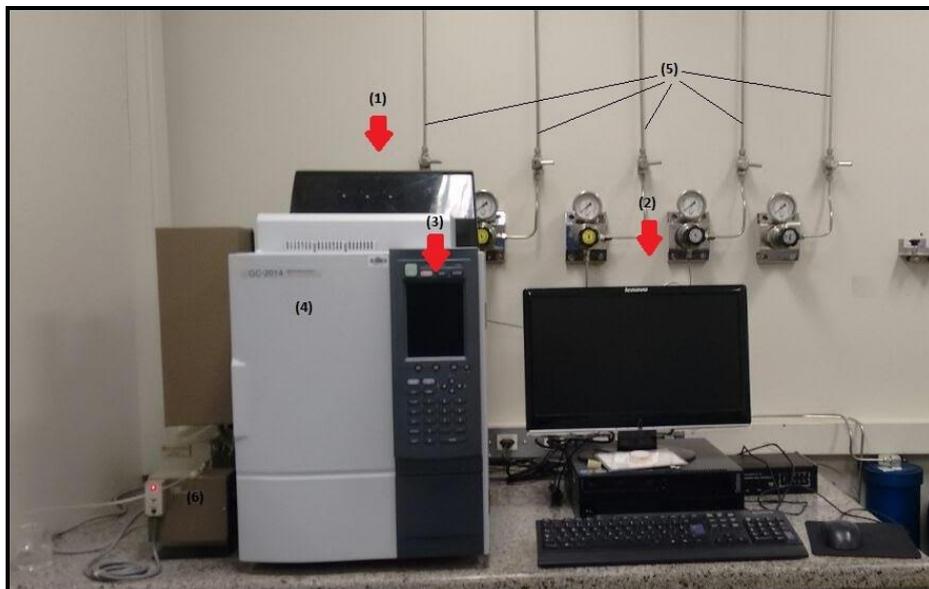


Figura 4.13. Cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2014 (1) disponível para este estudo no IPR. O equipamento apresenta uma CPU (2) com software para funcionamento do cromatografo, no centro display (3) com informações do CG, a esquerda forno (4) com a coluna e o detector FID e TCD. As linhas de gás (5) abastecem o cromatógrafo com: gás hélio (5.0) gás de arraste, hidrogênio (5.0) gás de queima da chama do FID, ar comprimido para ajudar na queima do FID e nitrogênio (5.0) e a esquerda metanador (6)

O cromatógrafo a gás está equipado com uma coluna capilar carboxen (30 m de comprimento com 0,53 mm de diâmetro), duas colunas Hayesep Q (2 m comprimento com 3,0 mm de diâmetro) e uma coluna de peneira molecular (3 m de comprimento com 3,0 mm de diâmetro) como mostra o esquema da Figura 4.14. O cromatógrafo gasoso deve estar com a temperatura do forno de 80°C (mantido durante 3,5 minutos) rampa de 8°C por minutos sendo elevado de 1 até 170°C. O sistema de injeção é equipado com três circuitos diferentes. Em uma injeção única, a amostra de gás é distribuída nas alças e para os detectores específicos. O detector FID tem um loop de 100 mL, enquanto que o TCD e detectores FPD têm volumes de loop de 500 e 250 mL, respectivamente (Rodrigues, et al., 2014).

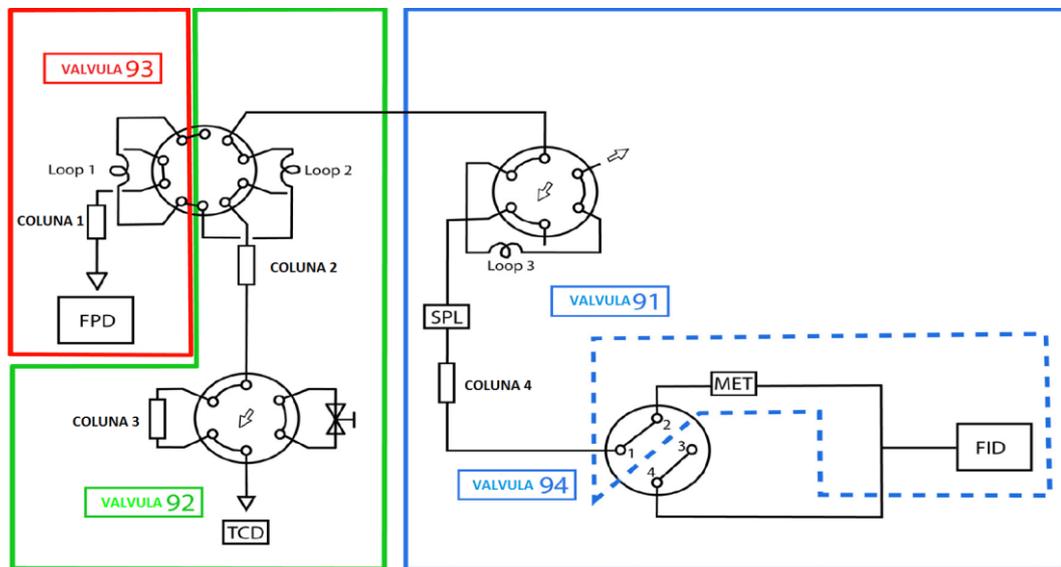


Figura 4.14. Configuração do CG-2014 em três retângulos com cores diferentes. Cada cor representa um caminho possível que a amostra de gás será direcionada até que a sua detecção. A posição de carga é mostrada na figura, onde os gases estão enchendo os loops para a amostragem. No Caminho 1 - retângulo vermelho a válvula 93 permite que 250 μ L da amostra a ser levada até a Haysep Q (coluna 1) e analisado no detector FPD. No caminho 2 - retângulo verde (engloba o vermelho) a válvula 93 também permite que a amostra para o ciclo com 500 mL e, por conseguinte, o gás hélio leva a amostra a coluna de Q Hayesep (coluna 2) e depois disso para a coluna de peneira molecular embalado (coluna 3) levado para o detector TCD. No caminho 3 - retângulo azul a 91 permite que 100 μ L da amostra a ser levado para o carboxen 1006 (coluna 4). Há duas direções principais controladas pela válvula 94, para o detector FID (C1-C5 em que será detectado por detector FID) ou para o metanador (tracejado retângulo azul) (onde após metanação, CO e CO₂ será detectada pelo detector FID). Adaptado de Rodrigues (2014).

A injeção do CO₂ é feita utilizando seringas de BD PrecisionGlide™ acoplados a uma torneira de rotação três vias e BD PrecisionGlide™ junto a uma

agulha hipodérmica. Os resultados serão apresentados como a figura 4.15. modelo de cromatograma para CO₂ analisado no CG-2014.

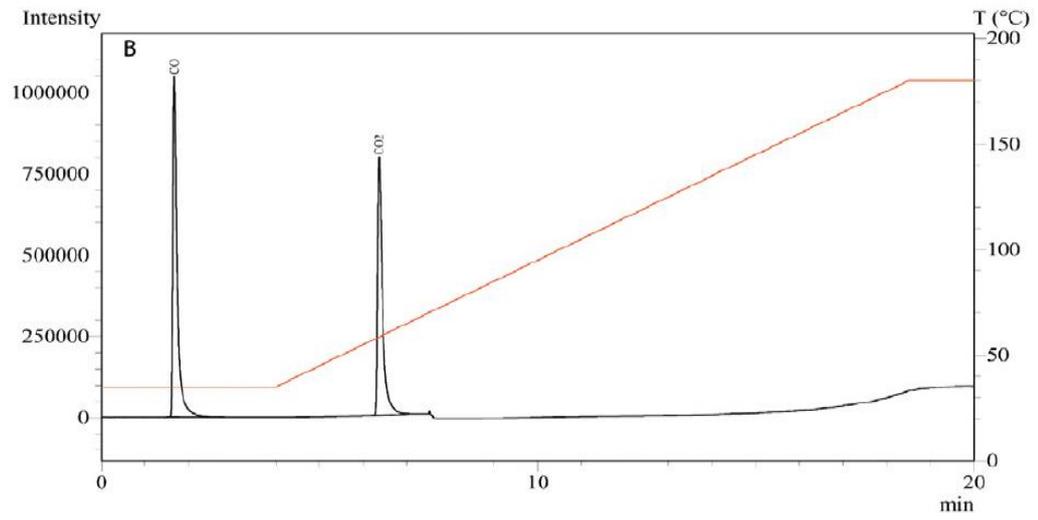


Figura 4.15. Exemplo de cromatograma gerado no CG-2014 detectado o gás CO₂ no detector FID.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Resultados

O resultado gerado no sistema para estudos de traçadores do C_3F_8 foi detectado no CG-ECD e o CO_2 no CG-FID.

Foram realizados sete testes com o C_3F_8 nas condições descritas na metodologia (capítulo 4.), para definir as melhores condições para o desenvolvimento do experimento final. Nos resultados são apresentados os cromatogramas com áreas e tempo de retenção do C_3F_8 . A forma do pico octafluoropropano mostra uma cauda acentuada com o uso da coluna Supel-Q Coluna Plot® escolhida para este estudo. É importante ressaltar que o dessorvedor térmico acoplado ao cromatógrafo gasoso com detector ECD em vez de acoplado a um espectrômetro de massas possui uma limitação: não fornece áreas no cromatograma proporcionais às concentrações do C_3F_8 . Portanto, os resultados a seguir apresentados são apenas qualitativos: indicam se o C_3F_8 fluiu ou não pelo tubo de percolação nos diferentes tempos de experimento. Os tempos de retenção no cromatógrafo de 4,72 a 4,76 minutos indicam que os picos detectados são do C_3F_8 . Resultados não analisados neste capítulo está no apêndice no final desta dissertação.

Nos sete testes realizados com o $C_3F_8 + CO_2$ nas condições descritas na metodologia (capítulo 4.) foram coletadas 14 amostras do gás. Com os resultados apresentados nos cromatogramas com áreas e tempo de retenção do CO_2 podemos afirmar que o CO_2 percolou pelo sistema confirmando a passagem do gás.

5.1.1. Resultados do experimento 1 (teste de percolação de 1 minuto).

Na figura 5.8. há uma possível indicação da detecção do octafluoropropano o não se pode afirmar que o gás traçador desempenhou o seu papel, mas o sinal indica o C_3F_8 foi aprisionado e detectado no CAT 11. Na figura 5.9. percebemos que o gás CO_2 percolou pelo sistema apresentada concentração aproximada de 36.000,00 ppm. A análise dos dois cromatogramas reflete que há um indicativo de que o gás C_3F_8 junto ao CO_2 percorreu o sistema de injeção.

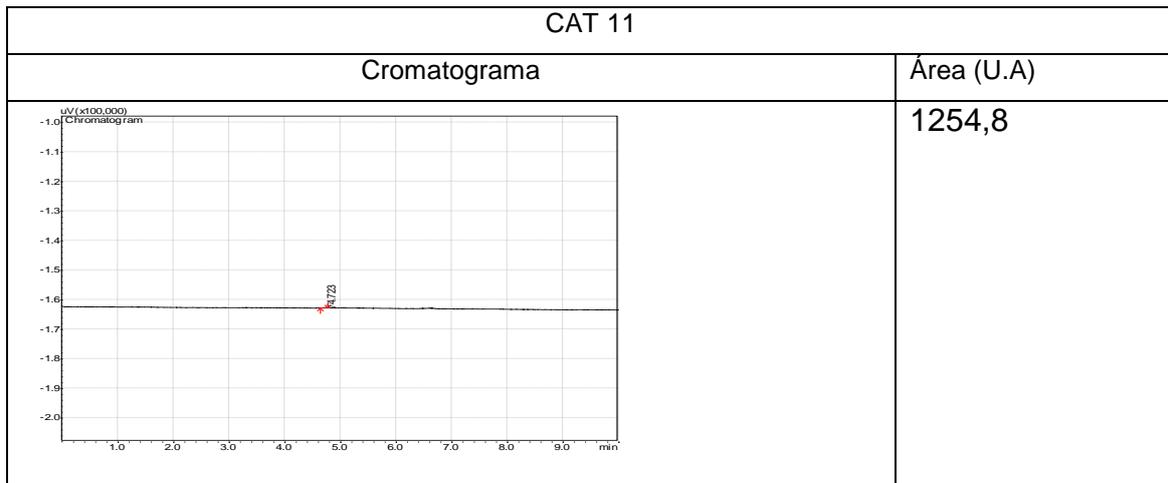


Figura 5.8. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 11, percolação de 1 minuto, demonstrando um pico no tempo de retenção do octafluoropropano (C_3F_8). Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,723 minutos apresentado um pico não definido com uma área de 1254,8 U.A.

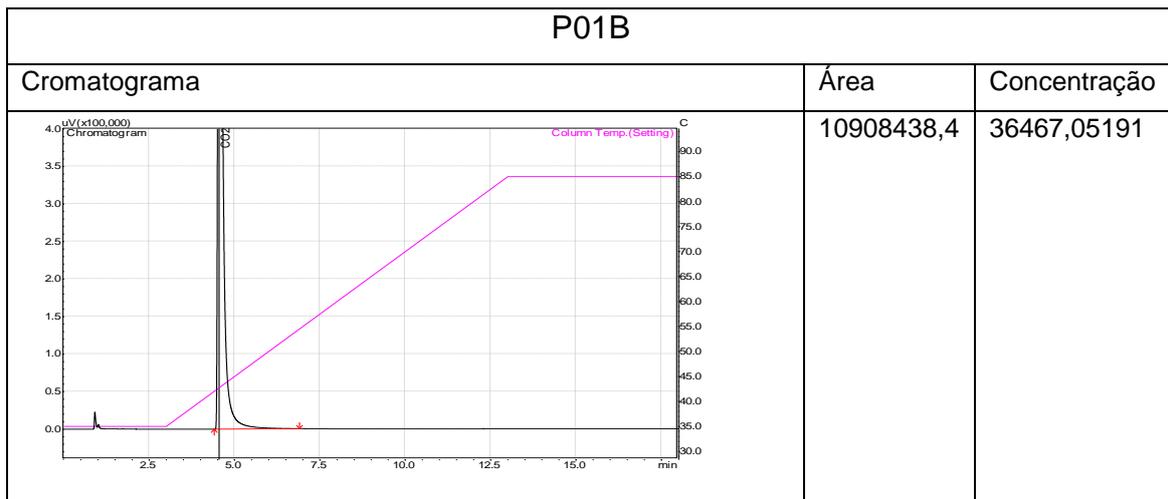


Figura 5.9. Cromatograma apresentado acima, teste P01B, percolação de 1 minuto, demonstrando um pico do CO_2 . Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado um pico definido com uma área de 10908438,4 U.A e concentração de 36467,05ppm.

5.1.2. Resultados do experimento 2 (teste de percolação de 2 minutos).

No teste de 2 minutos o cromatogramas do CAT 14 (Figura 5.10.) exibe um pico C_3F_8 com uma área muito mais expressiva demonstrando a passagem do gás traçador pelo sistema, já o cromatogramas P02B (Figura 5.11.), comprovado que o CO_2 também passou pelo sistema, contudo cabe ressaltar que não se tem fatos concretos para afirmar que o C_3F_8 percolou simultaneamente junto ao CO_2 .

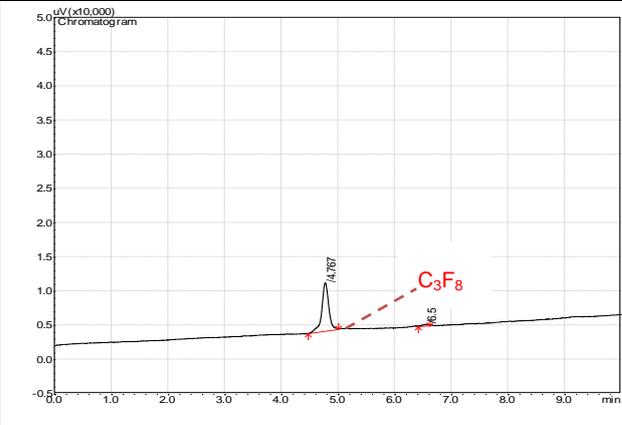
CAT 14	
Cromatograma	Área (U.A)
	61274,9

Figura 5.10. Cromatograma teste CAT 14, percolação de 2 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano. Cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,767 minutos apresentado uma área de 61274,9 U.A.

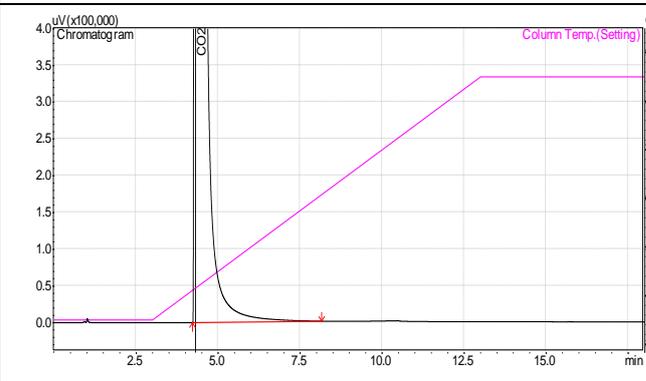
P02B		
Cromatograma	Área	Concentração
	67343671,1	225130,77108

Figura 5.11. Cromatograma apresentado acima, teste P02B, percolação de 2 minutos, demonstrando um pico do CO_2 . Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado um pico definido com uma área de 67343671,1U.A e concentração de 225130,7710ppm.

5.1.3. Resultados do experimento 3 (teste de percolação de 4 minutos).

O cromatogramas do teste 3 (Figura 5.12.), além de apresentar o pico do C_3F_8 , identificou mais dois picos ao qual não consta no relatório técnico da coluna cromatográfica, sem essa informação só podemos suspeitar qual o tipo de gás apresentado no cromatograma.

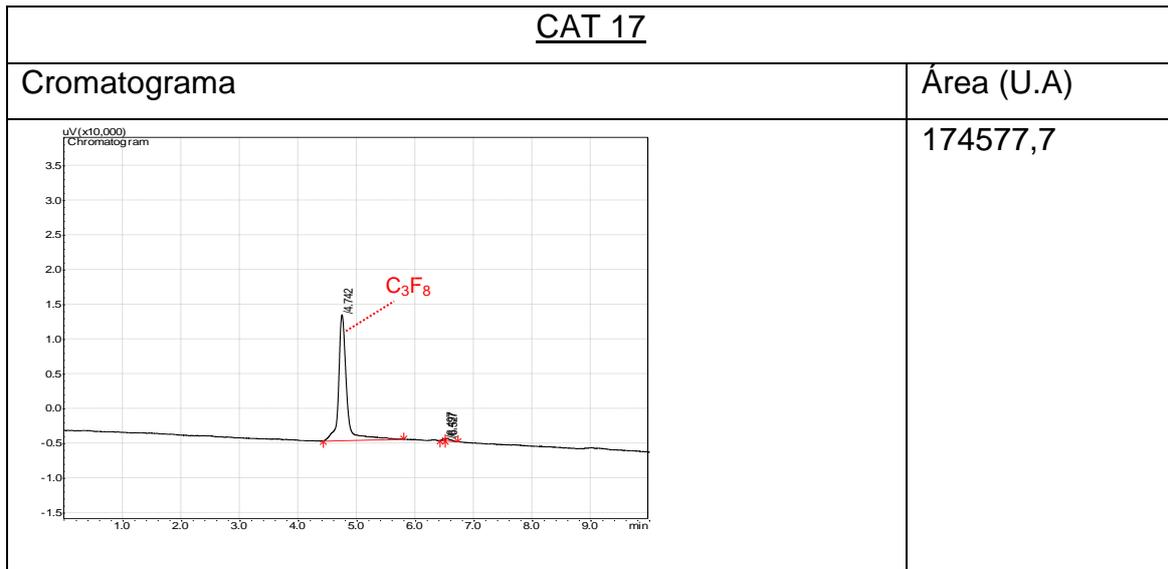


Figura 5.12. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 17, percolação de 4 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano (C_3F_8). Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,742 minutos apresentado um pico definido com uma área de 174577,7 U.A.

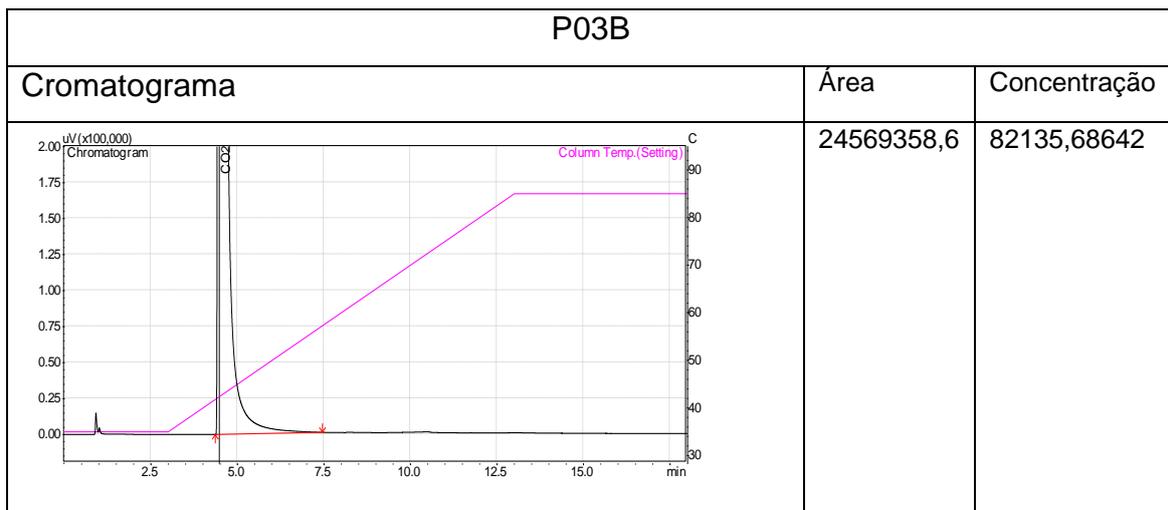


Figura 5.13. Cromatograma apresentado acima, teste P03B, percolação de 4 minutos, demonstrando um pico do CO_2 . Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado um pico definido com uma área de 24569358,6 U.A e concentração de 82135,68642ppm.

5.1.4. Resultados do experimento 4 (teste de percolação de 5 minutos).

O cromatogramas do teste 4 (Figura 5.14.), apresentou o pico do C₃F₈ e identificou mais dois picos que também não consta no relatório técnico da coluna cromatográfica, sem essa informação só podemos suspeitar qual o tipo de gás apresentado no cromatograma.

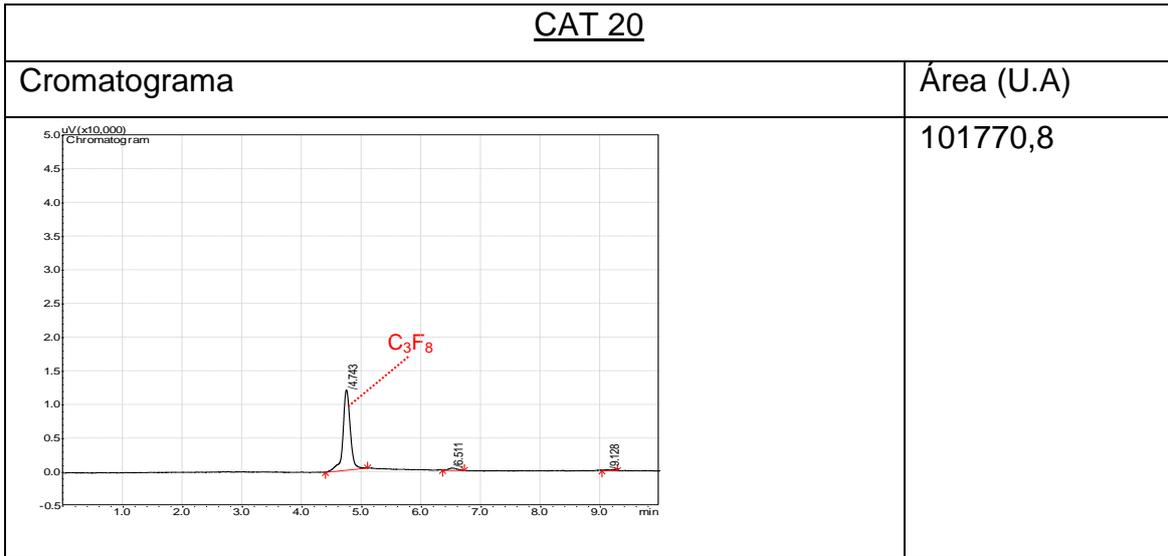


Figura 5.14. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 20, percolação de 5 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,743 minutos apresentado um pico definido com uma área de 101770,8 U.A.

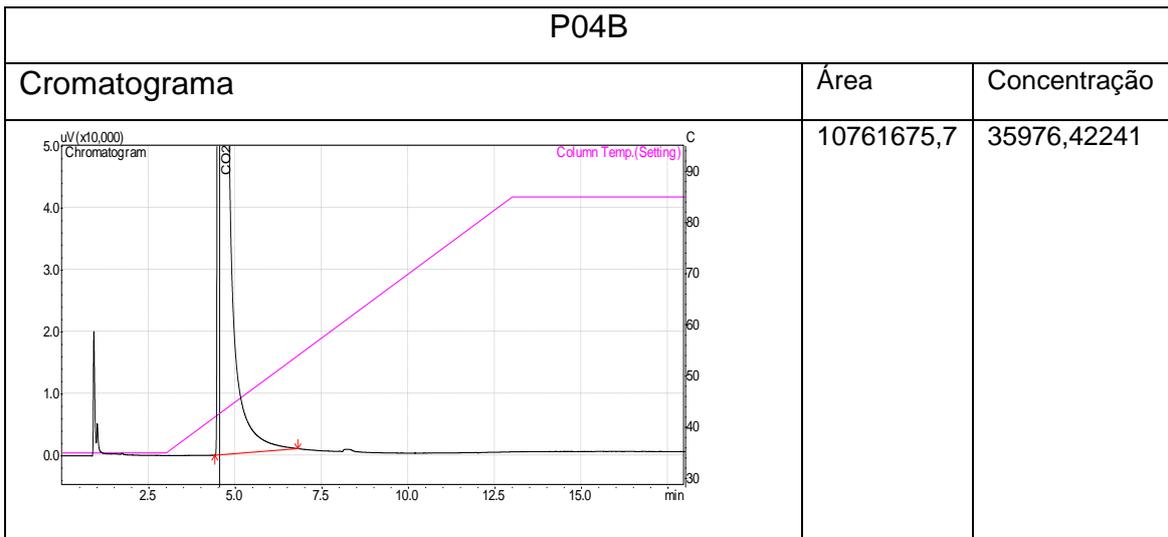


Figura 5.15. Cromatograma apresentado acima, teste P04B, percolação de 5 minutos, demonstrando um pico do CO₂. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado uma área de 10761675,7 U.A e concentração de 35976,42241ppm.

5.1.5. Resultados do experimento 5 (teste de percolação de 10 minutos).

O cromatogramas do teste 5 (Figura 5.16.), apresentou o pico do C_3F_8 e identificou mais três picos que também não consta no relatório técnico da coluna cromatográfica.

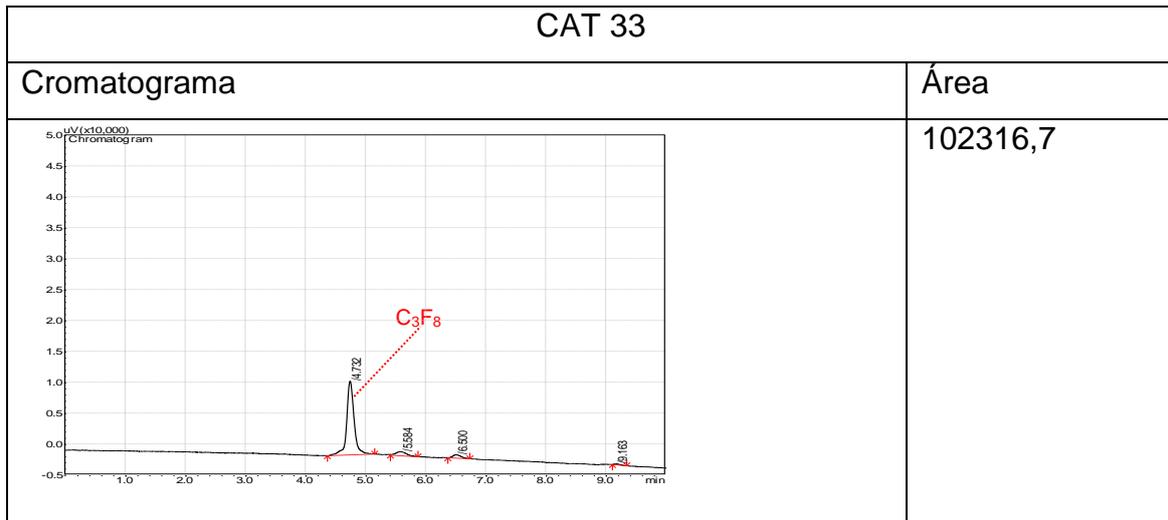


Figura 5.16. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 33, percolação de 10 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,732 minutos apresentado um pico definido com uma área de 102316,8 U.A.

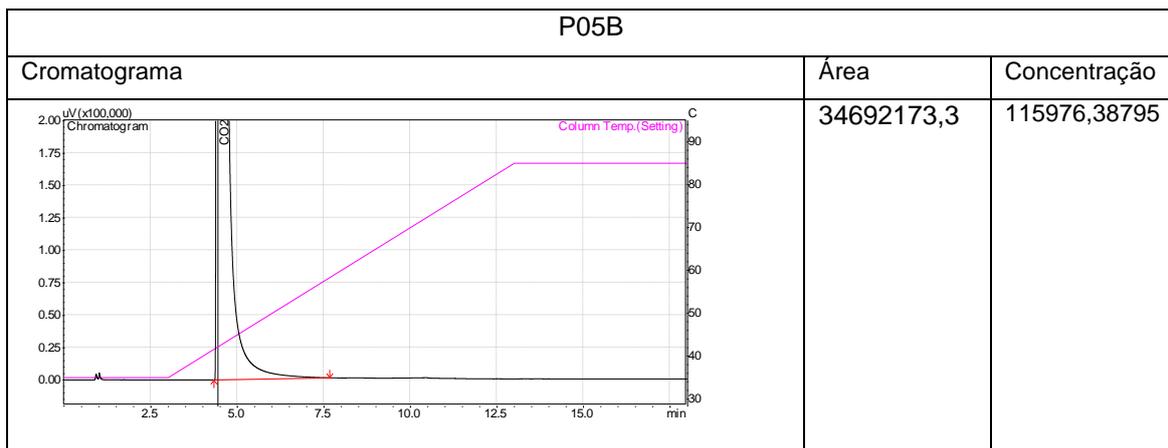


Figura 5.17. Cromatograma apresentado acima, teste P05B, percolação de 10 minuto, demonstrando um pico do CO_2 . Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado uma área de 34692173,3 U.A e concentração de 115976,38795 ppm.

5.1.6. Resultados do experimento 6 (teste de percolação de 30 minutos).

O cromatogramas do teste 6 (Figura 5.18.), apresentou o pico do C_3F_8 e identificou mais um pico que também não consta no relatório técnico da coluna cromatográfica.

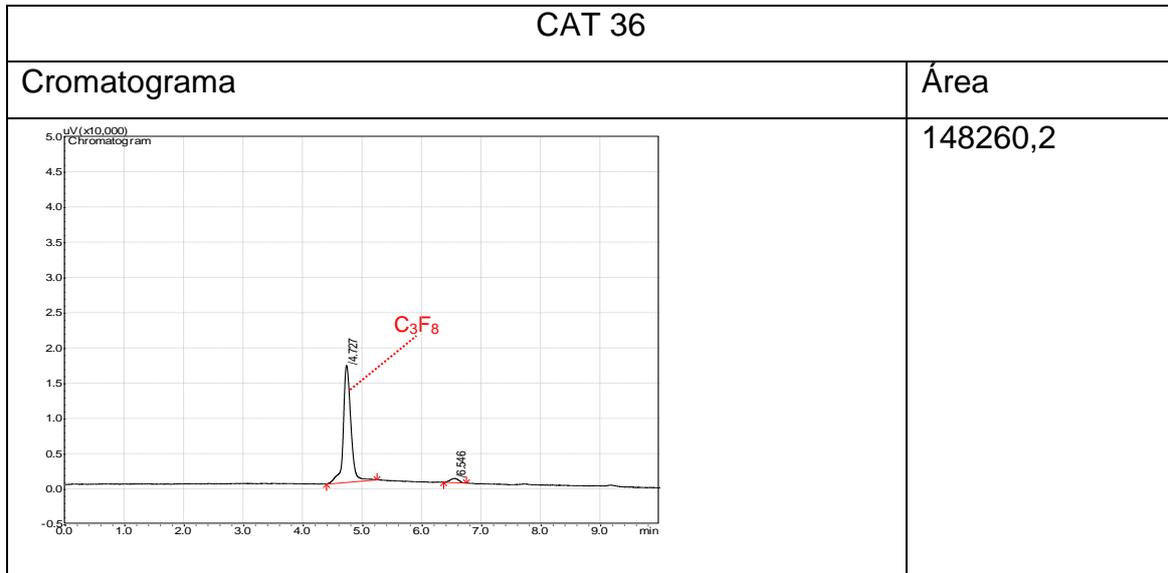


Figura 5.18. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 36, percolação de 30 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano (C_3F_8). Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,727 minutos apresentado um pico definido com uma área de 148260,2 U.A.

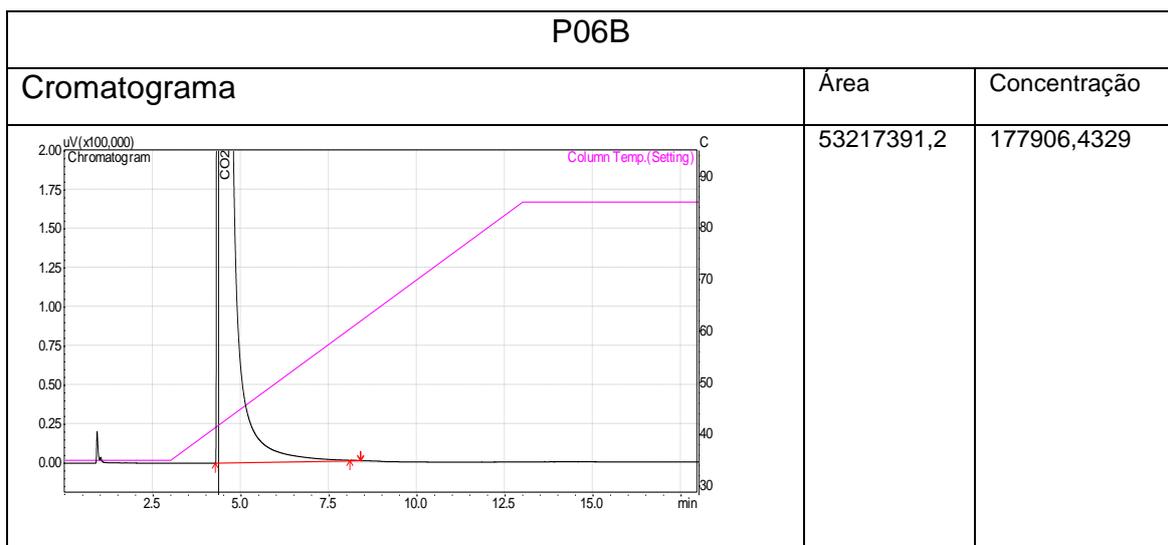


Figura 5.19. Cromatograma apresentado acima, teste P06B, percolação de 30 minuto, demonstrando um pico do CO_2 . Cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado uma área de 53217391,2 U.A e concentração de 177906,4329 ppm.

5.1.7. Resultados do experimento 7 (teste de percolação de 60 minutos).

O cromatogramas do teste 6 (Figura 5.18.), apresentou o pico do C_3F_8 e identificou mais dois que também não consta no relatório técnico da coluna cromatográfica.

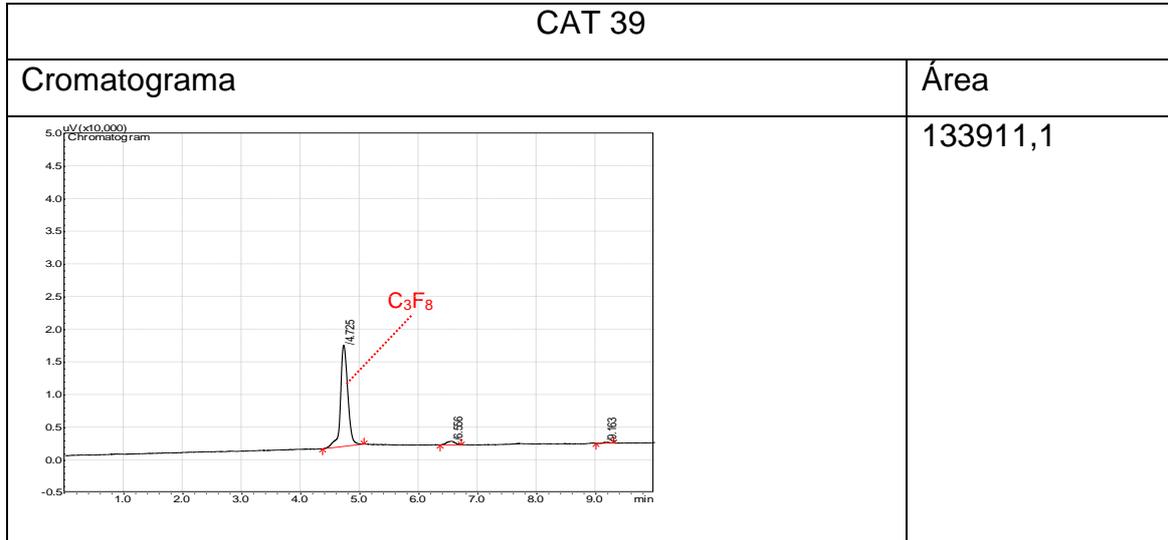


Figura 5.20. Cromatograma apresentado acima, teste CAT 39, percolação de 60 minutos, demonstrando um pico relevante do octafluoropropano. Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG ECD, o tempo de retenção foi de 4,725 minutos apresentado um pico definido com uma área de 133911,1 U.A.

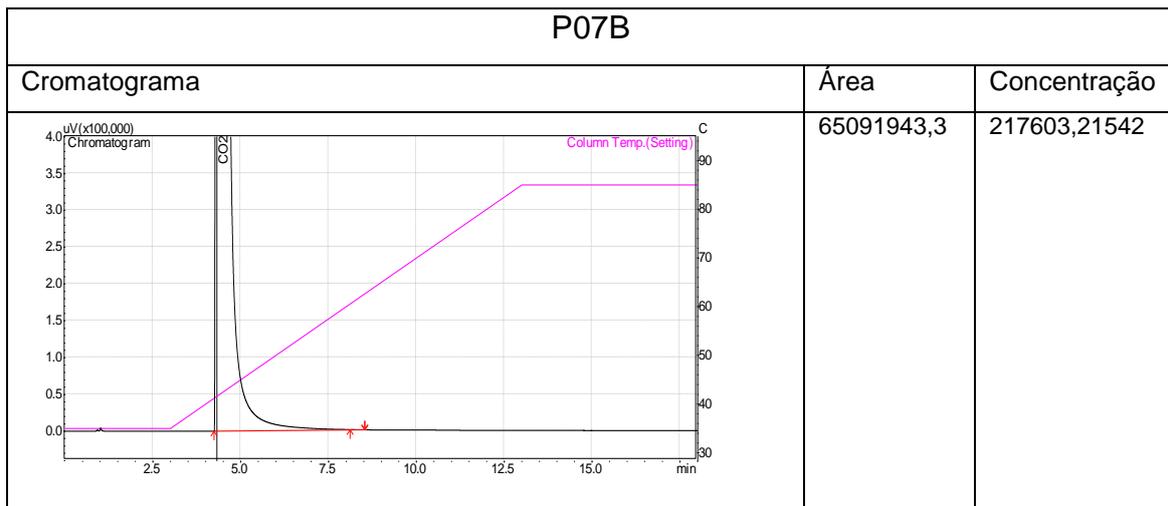


Figura 5.21. Cromatograma apresentado acima, teste P06B, percolação de 30 minuto, demonstrando um pico do CO_2 . Este cromatograma foi fornecido pelo software da Shimadzu, pós detecção no CG FID, apresentado uma área de 65091943,3 U.A e concentração de 217603,21542 ppm

5.2. Discussões

O sistema de injeção de bancada para testes de traçadores gasosos se apresentou como uma ferramenta válida para indicar se o traçador e o CO_2 transpõem os poros do meio de percolação. No caso estudado, o resultado para o C_3F_8 foi positivo, pois o traçador percolou através da areia e pode ser detectado pelo cromatógrafo, a partir do experimento com duração de 1 minuto. Os resultados até aqui apresentados tiveram respostas similares ao tempo de passagem de outros experimentos como os do BEG-UT (Nazzari, et al., 2013), onde se testou outros traçadores como PMCP, neste experimento de bancada o gás passa por um tubo de aço inoxidável preenchido com sílica (representando o meio poroso). A diferença no experimento realizado nesta dissertação em relação ao do BEG-UT está na utilização dos CAT's para a captura do traçador gasoso, mas os resultados tanto de tempo de percolação como os cromatogramas apresentados são equivalentes. Já em outro experimento realizado de bancada com traçadores (Zhong, et al., 2014) a diferença está na utilização de outros traçadores gasosos com o PMCH, PTCH, PMCP e SF_6 sem a utilização dos CAT's e com o tubo de percolação de 1,5 metros e os diferentes meio porosos úmidos e não úmidos, não apresenta resultados para uma comparação, mas esse experimento tem uma relevância muito importante para o desenvolvimento do trabalho realizado.

Para ser um bom traçador, o C_3F_8 deve possuir tempo de retenção no meio poroso menor ou próximo ao do CO_2 , de modo a indicar em tempo real que o CO_2 está vazando ou está prestes a vazar (Martins, 2005). Baseado nos estudos, os presentes resultados não indicam a possibilidade da utilização de C_3F_8 como um traçador para o CO_2 (Martins, 2005), já que os resultados no sistema de injeção estão não testemunham este fato, esses resultados só indica que houve a passagem do gás.

A proposição do sistema de injeção da maneira em que foi projetado é única, pois apresenta a coleta do gás traçador pelos CAT's em um experimento de bancada hermeticamente fechado e livre de qualquer contato com o ambiente externo, livrando de qualquer fundo atmosférico que poderia contaminar os CATs. Todos os outros experimentos de bancada variam os traçadores e meio de

percolação apresentando resultados positivos para seus testes, mas não representam a realidade de fuga de CO₂ sendo detectada em um experimento de campo, por exemplo, com o uso dos tubos dessorvedores térmicos. A comparação entre os traçadores revela a influência da estrutura por onde os traçadores devem percolar. No experimento realizado por Zhong, o aumento de umidade retarda a maioria dos gases traçadores e o CO₂. o comportamento muda por causa da sua estrutura mineralógica apresentada pelo meio de percolação (Zhong, et al., 2014). Já no experimento com o sistema de injeção proposto, nessa dissertação, não se leva em consideração a variação de umidade, pela dificuldade em retirar o sedimento pelo qual os gases percolariam no tubo de injeção.

A fim de fazer interpretações sobre a migração do traçador C₃F₈ junto ao CO₂ no sistema de injeção, se visualizou que os tempos de análises propostos na metodologia para a passagem pelo meio poroso atingiram os objetivos finais. O meio poroso, o qual deve ser percolado, tem que ser analisado para saber sua granulometria, para se compreender o comportamento do gás. Esse material coletado e colocado dentro do tubo representa a zona vadosa, camada mais próxima da superfície (Melo, et al., 2014).

No trabalho realizado no Novo México utilizou para monitoramento de CO₂ uma proporção de 500 ml de traçador para 20 toneladas de CO₂ (Wells, et al., 2007), esse dado ajuda a na concepção do experimento, indicando que as quantidades de traçadores para o transporte junto ao CO₂ são muito pequenas para o monitoramento. Já no sistema de injeção foi utilizado o C₃F₈ em uma concentração de 100ppm diluídos em uma concentração média de 100.000 ppm.

A relevância dos estudos apontados em artigos científicos com o uso dos PFCs em experimentos de traçadores para o CO₂, em que esses dados são de extrema importância, esclarecendo a influência do peso molecular no transporte do traçador, onde os marcadores com peso molecular como uma maior massa apresentar um retardo em relação aos PFCs de massa menor (Zhong, et al., 2014). Este aspecto agrega informações importantes para o uso do C₃F₈ em experimento com o objetivo de marcar o CO₂, pois esse PFCs apresentam pesos moleculares

menores do que todos os PFCs utilizados em experimentos de bancada divulgados no meio científico (Zhong, et al., 2014).

O C_3F_8 é um gás traçador que respondeu aos testes de laboratório em bancada, mas para realizar experimento em ambientes abertos seriam necessários mais testes, para tentar determinar a quantidade de traçador para o CO_2 , não houve qualquer indicação de fuga do gás do sistema de injeção, fato esse alegado pelo uso de um método antigo e prático usando de água e sabão nas conexões para ver se há vazamento no sistema. Essa prática é funcional para a percepção de fuga de gás não tóxica em sistemas fechados, e, ainda, a utilização de um sensor de CO_2 marca *vaisala* que foi utilizado no momento do experimento.

A forma como o sistema de injeção de traçadores está disposta, não pode informar sobre a quantidade de gás que foi aprisionada no CAT. Contudo não podemos afirmar que o traçador alcançou a sua função de acompanhar o CO_2 no aparato. Uma possibilidade para tentar ampliar a forma de detecção do gás traçador seria adaptar um cromatógrafo gasoso acoplado ao tubo de percolação para indicar os tempos efetivos em que o CO_2 e o C_3F_8 ficaram sendo retidos na areia até a chegada aos tubos dessorvedores, como nos experimentos do BEG-UT (Nazzari, et al., 2013).

Com a utilização do C_3F_8 não se testou no sistema de injeção algumas variáveis como aumento e redução de temperatura, e a relação da retenção como o aumento e a redução da umidade, já que o grau de atraso do gás pode variar nessas condições apresentadas acima e que no momento do atual experimento não foi testado ou direcionado devido a não fazer parte do objetivo desse trabalho experimental. Esses dados poderão fornecer parâmetros relevantes para as pesquisas relacionadas com a migração do CO_2 com o uso desse traçador em projetos de CCS. Apesar de todo o empenho em tentar viabilizar e comprovar o uso do C_3F_8 como um traçador gasoso para o CO_2 , não podemos garantir que esse gás possua essa qualidade com os atuais dados gerados nesta pesquisa.

6. CONCLUSÕES

1. O presente trabalho conclui que a ferramenta produzida para teste de gases traçadores para o CO₂, pelas suas dimensões, consegue reproduzir em laboratório a percolação do traçador e do CO₂ em meios porosos.

2. O C₃F₈ teve auxiliou na investigação do funcionamento do sistema, apresentando resultados positivos para experimento. Mostrou alguns requisitos para ser um traçador eficiente, não se perdeu na interação com as propriedades do meio de percolação chegando ao CAT resultados verificados nos cromatogramas apresentados no item 5.1.

3. Dentro do possível, pode-se considerar que a metodologia desenvolvida para qualificar o C₃F₈ através do CG-ECD resultou em um método possível já que os resultados foram reproduzidos e repetidos inúmeras vezes para atingir a melhor técnica para a condução do experimento de bancada.

4. Os estudos desenvolvidos aqui possuem relevância para futuros projetos de monitoramento de CO₂ em projetos de CCS. Analisado os resultados obtidos em laboratório e com os estudos na literatura pode-se afirmar que esse experimento, realizado com o traçador C₃F₈ em bancada, pode ser reproduzido em laboratório de campo com potencialidade de obter resultado positivo em futuros experimentos.

5. Testes devem ser realizados com C₃F₈ em laboratório de campo, para ter um comparativo entre os resultados. O que pode se apresentar como uma dificuldade está relacionado a concentração atmosférica do C₃F₈, o que pode ocasionar algum problema em novos projetos. Por esse motivo, deve-se analisar a

concentração atmosférica da área em que se pretende usar o PFC traçador para depois fazer o seu uso no teste.

6. O sistema de injeção pode ser utilizado em outros testes com traçadores como PMCP, PMCH, PTCH, pode-se abrir essa hipótese para novas pesquisas na área de traçadores. Com a proposição de criar um sistema hermeticamente fechado para evitar qualquer contaminação atmosférica nos tubos de adsorção térmica, possibilitando comprovar a possível utilização de outros PFCs nesse sistema.

7. Uma grande vantagem no uso do C_3F_8 é que ele tem um peso molecular de 188,02 g/mol, essa massa é quase duas vezes menor do que os outros PFC testados em diferentes experimentos como, por exemplo, o PMCP (300,06 g/mol), o PMCH (350,07 g/mol), o PDCH (400,07g/mol), e o PTCH (450,08 g/mol).

8. A diferença de peso molecular ajudaria ao C_3F_8 a percolar com mais facilidade por dentro do sistema, esse fato se comprova com o uso do SF_6 (que não é um PFC), que é um gás traçador bem estudado na literatura, que possui um peso molecular de 146,06 g/mol, apresentou uma eficiência significativa na marcação CO_2 .

9. Usar o traçador no estado gasoso apresentou-se como uma vantagem por ser mais fácil sua manipulação junto ao sistema de injeção, isso tudo em relação ao uso do traçador no estado líquido, e, quase todos experimentos realizados com traçadores como PMCP, PMCH, PDCH e PTCH realizaram a ebulição desses traçadores para injetar no sistema. Já C_3F_8 se apresenta na temperatura ambiente no estado gasoso dentro do cilindro misturado ao CO_2 .

7. ROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Na busca de aprimorar os estudos já desenvolvidos, pretendemos adicionar novos equipamentos e testes para superar as dificuldades aqui encontradas, como por exemplo:

1º. Novos testes no sistema de injeção devem ser realizados com outros traçadores como SF₆, PMCP e PMCH, testando a metodologia para o CG-ECD acoplado ao dessorvedor térmico.

2º. A utilização de um controlador de fluxo o que permitirá setar o fluxo do gás dentro do sistema de injeção, podendo calcular a quantidade de gás que passa pelo sistema.

3º. Adaptação do dessorvedor térmico ao espectrofotômetro de massas para poder calcular a concentração dos traçadores.

4º. Adaptar o sistema de injeção ao CG-ECD para obter dados de concentração dos gases traçadores.

5º. Analisar os CAT's em projetos de dispersão de gases traçadores na atmosfera em laboratório de campo.

6º. Realizar outros testes com unidades porosas diferentes, variando a temperatura do tubo de percolação e variando a umidade desse meio poroso.

7º. Ajustar tempos de percolação e retenção para verificar a compatibilidade do traçador e do CO₂.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOT, P. As mudanças climáticas "naturais". **Ciência e Meio Ambiente**. Santa Maria/RS: Delmar Antonio Bressan. 34: 182 p. 2007.

AMBRIZZI, T. et al. Cenários regionalizados de clima no Brasil para o século XXI: projeções de clima usando três modelos regionais. **Ministério do meio ambiente**, s. D. B. E. F., diretoria de conservação da biodiversidade - mudanças climáticas globais e efeitos sobre a biodiversidade – sub projeto: caracterização do clima atual e definição das alterações climáticas para o território brasileiro ao longo do século XXI. Brasília 2007.

AMPONSAH, N. Y. et al. Greenhouse gas emissions from renewable energy sources: A review of lifecycle considerations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, n. 0, p. 461-475, 11// 2014. ISSN 1364-0321.

ANDERSON, D. E.; FARRAR, C. D. Eddy covariance measurement of CO₂ flux to the atmosphere from an area of high volcanogenic emissions, Mammoth Mountain, California. **Chemical Geology**, v. 177, n. 1–2, p. 31-42, 7/15/ 2001. ISSN 0009-2541.

BEAUBIEN, S. E. et al. The impact of a naturally occurring CO₂ gas vent on the shallow ecosystem and soil chemistry of a Mediterranean pasture (Latera, Italy). **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 3, p. 373-387, 7// 2008. ISSN 1750-5836.

BOWEN, F. Carbon capture and storage as a corporate technology strategy challenge. **Energy Policy**, v. 39, n. 5, p. 2256-2264, 5// 2011. ISSN 0301-4215.

CHADWICK, R. A. 10 - Offshore CO₂ storage: Sleipner natural gas field beneath the North Sea. In: GLUYAS, J. e MATHIAS, S. (Ed.). Geological Storage of Carbon Dioxide (CO₂). **Woodhead Publishing**, 2013. p.227-253e. ISBN 978-0-85709-427-8.

COOKE, K. M. et al. Use of Capillary Gas Chromatography with Negative Ion-Chemical Ionization Mass Spectrometry for the Determination of Perfluorocarbon Tracers in the Atmosphere. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 17, p. 4295-4300, 2001/09/01 2001. ISSN 0003-2700.

DOE, NETL . Monitoring, Verification, and Accounting of CO₂ Stored in deep geologic formations, EUA. 132 (2009).

IEA, Energy policies of countries : **Norway 2005 review**. Paris: OECD/IEA, 2005. ISBN 9264109358 (pbk.).

FUJIHARA, A. M.; LOPES, G. F. Sustentabilidade e mudanças climáticas: guia para o amanhã. 1. São Paulo/SP: 2000. 170.

HOUGHTON, J. T. Global warming : the complete briefing. 2nd ed. Cambridge: **Cambridge University Press**, 1997. ISBN 0521620899 : No price 0521629322 (pbk).

JENSEN, G. K. S. et al. Geological model and hydrogeological framework of an active CO₂ sequestration project in the Weyburn–Midale area, Saskatchewan: Leading to a further understanding of possible CO₂ migration. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 2983-2989, 2// 2009. ISSN 1876-6102.

JONES, P. D. Greenhouse Effect and Climate Data. In: (Ed.). Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences: **Elsevier**, 2013. ISBN 978-0-12-409548-9.

KETZER, J. M.; IGLESIAS, R.; EINLOFT, S. Reducing Greenhouse Gas Emissions with CO₂ Capture and Geological Storage. In: CHEN, W.-Y.;SEINER, J., et al (Ed.). **Handbook of Climate Change Mitigation**: Springer US, 2012. cap. 37, p.1405-1440. ISBN 978-1-4419-7990-2.

KHARAKA, Y. K. et al. Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: Geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. **Applied Geochemistry**, v. 24, n. 6, p. 1106-1112, 6// 2009. ISSN 0883-2927.

LAGOMARSINO, R. J. An Improved Gas Chromatographic Method for the Determination of Perfluorocarbon Tracers in the Atmosphere. **Journal of Chromatographic Science**, v. 34, n. 9, p. 405-412, 1996.

LICHTFOUSE, E.; LICHTFOUSE, M.; JAFFRÉZIC, A. $\delta^{13}\text{C}$ Values of Grasses as a Novel Indicator of Pollution by Fossil-Fuel-Derived Greenhouse Gas CO₂ in Urban Areas. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 1, p. 87-89, 2003/01/01 2002. ISSN 0013-936X.

LITYNSKI, J. T. et al. The United States Department of Energy's Regional Carbon Sequestration Partnerships Program Validation Phase. **Environment International**, v. 34, n. 1, p. 127-138, 1// 2008. ISSN 0160-4120.

LJOSLAND, E. Perfluorocarbon tracer studies at the Gullfaks field in the North Sea. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 10, n. 1, p. 27-38, 10// 1993. ISSN 0920-4105.

MARTINS, P. F. Desenvolvimento de traçadores ativáveis para aplicação em recuperação secundária de reservatórios de Petróleo. 2005. 101 (Mestre em Ciências na Área de Ciência e Tecnologia das Radiações Minerais e Materiais– Meio Ambiente com Aplicações de Técnicas Nucleares.). **CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR**, UFMG, 2005.

MELO, C. L. et al. Study of Gas Tracers for CO₂ monitoring. **Energy Procedia**, v. 63, p. 3864-3868, // 2014. ISSN 1876-6102.

MORRIS, J. P. et al. A study of injection-induced mechanical deformation at the In Salah CO₂ storage project. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 2, p. 270-280, 3// 2011. ISSN 1750-5836.

NAZZARI, M.; SCIARRA, A.; QUATTROCCHI, F. A simple and sensitive gas chromatography–electron capture detection method for analyzing perfluorocarbon tracers in soil gas samples for storage of carbon dioxide. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 14, n. 0, p. 60-64, 5// 2013. ISSN 1750-5836.

NODOP, K.; CONNOLLY, R.; GIRARDI, F. The field campaigns of the European Tracer Experiment (ETEX): overview and results. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 24, p. 4095-4108, 12/1/ 1998. ISSN 1352-2310.

OLSON, H. C. CO₂ Injection for Geological Storage: A series of Activities for Training Professionals and Educating Students in Geological Carbon Storage. **Energy Procedia**, v. 37, n. 0, p. 7257-7264, // 2013. ISSN 1876-6102.

OSBORNE, D. G.; GUPTA, S. K. 1 - Industrial uses of coal. In: OSBORNE, D. (Ed.). The Coal Handbook: Towards Cleaner Production: **Woodhead Publishing**, v.1, 2013. p.3-30. ISBN 978-0-85709-422-3.

OU YANG, C.-F. et al. Assessment of removal efficiency of perfluorocompounds (PFCs) in a semiconductor fabrication plant by gas chromatography. **Chemosphere**, v. 76, n. 9, p. 1273-1277, 8// 2009. ISSN 0045-6535.

PARRY, M. L. et al. Climate change 2007 : impacts, adaptation and vulnerability : summary for policymakers, a report of Working Group II of the Intergovernmental Panel on Climate Change and technical summary, a report accepted by Working Group II of the IPCC but not yet approved in detail : part of the Working Group II

contribution to the fourth assessment report of the **Intergovernmental Panel on Climate Change**. S.I.: WMO : UNEP, 2007. 93 p. ISBN 9291691216.

IGLESIAS, R.S.; BRESSAN, L.W.; KETZER, J.M. Armazenamento Geológico de Carbono em Aquíferos Salino e Campos de Petróleo: Geoquímica do sistema CO₂-Água-Rocha através de experimento de modelagem numérica. **Mudanças Climáticas, sequestro e mercado de carbono no Brasil**. Curitiba Brasil, 2009. 368p. ISBN 9788590856023.

REN, Y.; SCHLAGER, H.; MARTIN, D. The Application of TD/GC/NICI-MS with an Al₂O₃-PLOT-S Column for the Determination of Perfluoroalkylcycloalkanes in the Atmosphere. **Chromatographia**, v. 77, n. 3-4, p. 309-316, 2014/02/01 2014. ISSN 0009-5893.

RODRIGUES, L.F.; GOUDINHO, F.S.; LAROQUE, D.O.; LOUREGA, L.V.; HEEMANN, R.; KETZER, J.M. An Alternative Gas Chromatography Setting for Geochemical Analysis. **Chemical Engineering & Process Technology**. Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul-PUCRS, Center of Excellence in Research and Innovation in Petroleum, Mineral Resources and Carbon Storage-CEPAC, Brazil, 2014.

ROSTRON, B.; WHITTAKER, S. 10+ years of the IEA-GHG Weyburn-Midale CO₂ monitoring and storage project: Successes and lessons learned from multiple hydrogeological investigations. **Energy Procedia**, v. 4, n. 0, p. 3636-3643, // 2011. ISSN 1876-6102.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principles of instrumental analysis. 5th. Philadelphia Orlando, Fla.: Saunders College Pub. ; **Harcourt Brace College Publishers**, 1998. ISBN 0030020786.

SPANGLER, L. H. et al. A controlled field pilot for testing near surface CO₂ detection techniques and transport models. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 2143-2150, // 2009. ISSN 1876-6102.

STRAZISAR, B. R. et al. Near-surface monitoring for the ZERT shallow CO₂ injection project. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 6, p. 736-744, 12// 2009. ISSN 1750-5836.

VANDEWEIJER, V. et al. Monitoring the CO₂ injection site: K12-B. **Energy Procedia**, v. 4, n. 0, p. 5471-5478, // 2011. ISSN 1876-6102.

WATSON, T. B. et al. The Atmospheric Background of Perfluorocarbon Compounds Used as Tracers. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 20, p. 6909-6913, 2007/10/01 2007. ISSN 0013-936X.

WELLS, A. W. et al. The use of tracers to assess leakage from the sequestration of CO₂ in a depleted oil reservoir, New Mexico, USA. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 5, p. 996-1016, 5// 2007. ISSN 0883-2927.

WELLS, A. W., DIEHL, J.R., STRAZISAR, B. R., WILSON, T. H., STANKO, D. C., Atmospheric and soil-gas monitoring for surface leakage at the San Juan Basin CO₂ pilot test site at Pump Canyon New Mexico, using perfluorocarbon tracers, CO₂ soil-gas flux and soil-gas hydrocarbons. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 14, n. 0, p. 227-238, 5// 2013. ISSN 1750-5836.

WENNERSTEN, R.; SUN, Q.; LI, H. The future potential for Carbon Capture and Storage in climate change mitigation – an overview from perspectives of technology, economy and risk. **Journal of Cleaner Production**, n. 0, p., 5//2014. ISSN 0959-6526.

WHITE, C. M. Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations--coalbeds and deep saline aquifers. n. 1096-2247 (Print), 20030627 DCOM- 20030724 2003.

WOLAVER, B. D.; HOVORKA, S. D.; SMYTH, R. C. Greensites and brownsites: Implications for CO₂ sequestration characterization, risk assessment, and monitoring.

International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 19, n. 0, p. 49-62, 11// 2013. ISSN 1750-5836.

YANG, Q. et al. Groundwater hydrogeochemistry in injection experiments simulating CO₂ leakage from geological storage reservoir. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 26, n. 0, p. 193-203, 7// 2014. ISSN 1750-5836.

ZHONG, L. et al. Transport of perfluorocarbon tracers and carbon dioxide in sediment columns – Evaluating the application of PFC tracers for CO₂ leakage detection. **Applied Geochemistry**, v. 45, n. 0, p. 25-32, 6// 2014. ISSN 0883-2927.

ZHONG, L. CANTRELL, D. H., BACON, J. S,. Transport of organic contaminants mobilized from coal through sandstone overlying a geological carbon sequestration reservoir. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 21, n. 0, p. 158-164, 2// 2014. ISSN 1750-5836.

ANEXOS

Anexo I



White Martins Gases Industriais Ltda. - Laboratório de Controle da Qualidade Gases Especiais
 Av. dos Autonomistas, 4332 - Osasco - São Paulo - CEP 06090-015
 Telefone: (11) 3685-7729 - Fax: (11) 3685-7852 - E-mail: eliane_sakuda@praxair.com



CERTIFICADO DE GARANTIA DA QUALIDADE

Número da Ordem: 41778447 Certificado Nº: 41032247 Pedido Nº: Página 1 de 1
 Cilindro Nº: 936670 Conexão SAWM Nº: 20 ABNT: .
 Cliente: 49608131 UNIAO BRASILEIRA DE EDUCACAO E
 Endereço: AV IPIRANGA, 6681 CEPAC PREDIO DAR
 PORTO ALEGRE RS BRA

Composição da Mistura		Nome do Produto:		Mist Padrao Primario Cil ALC	
Componentes	Método de Verificação	Requisitado	Reportado	Incerteza de Medição	
Perfluoropropano	P	100 micromol / Mol	102,3 Micromol / Mol	+/- 1,89 %	
Dioxido Carbono	BALANÇO				

Tipo de Cilindro: ALC Padrão: Primário
 Pressão: 41,00 kgf/cm2 ou 4.020,73 kPa
 Volume: ,040 m3 @ 21,1 °C e 101,32 kPa ou 1atm

Método de Confeção: Método Gravimétrico Data de Confeção: 27/05/13 Data de Validade: 27/05/18
 Rastreável a massas padrões conforme certificado de calibração da RBC-INMETRO nº M-40370/12. A incerteza expandida relatada é baseada em uma incerteza padrão combinada, multiplicada por um fator de abrangência k=2, para um nível de confiança de 95%. Atenção: neste certificado é reportada a incerteza relativa. Para os cálculos de incerteza, deve-se multiplicar o valor reportado pela concentração para obter o valor de incerteza absoluta.

Data: 28/05/13 Analista: 42549319 Responsável Oliveira, Guilherme Maia de

Eliane M. Sakuda Talra
 Gerente de Controle de Qualidade de Gases Especiais

Observações

Métodos de Verificação

-	H - Quimiluminescência	P - Gravimétrico
A - Cromatografia Gasosa (ECD)	I - Emissão Óptica	Q - FID + Metanador
B - Cromatografia Gasosa (TCD)	J - Condutividade Térmica	R - Fotoionização (PID)
C - Eletrolítico	K - Paramagnetismo	S - Obtido por diferença de 100%
D - Cromatografia Gasosa (FID)	L - Fluorescência de Ultravioleta	T - Especificação do Fornecedor
E - Ionização de Chama	M - Ionização de Hélio	
F - Infra-Vermelho	N - Célula de Cristal Higroscópico	
G - Célula Eletroquímica	O - Tubo Dräger	

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam somente ao(s) cilindro(s) referido(s).
 A reprodução do documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.
 Estabilidade garantida, desde que o cilindro seja armazenado em local seco, ventilado, ao abrigo de intempéries, e entre as temperaturas de 10 a 35° C.

Equivalência de Unidades	
%	% mol / mol
ppm	micromol / mol
ppb	nanomol / mol

Telefone de Emergência:
0800 709 9000

Anexo II



This Data Sheet Contains Important Information About The Product.

User's Guide for PerkinElmer Thermal Desorption Tubes

Tube Description	Preconditioned TD Tubes		Unconditioned TD Tubes	
	Stainless Steel	Glass	Stainless Steel	Glass
Carbotrap™ 300*	<input type="checkbox"/> N9307000	<input type="checkbox"/> N9307007	<input type="checkbox"/> N9307056	<input type="checkbox"/> N9307064
Air Toxics™	<input type="checkbox"/> N9307001	<input type="checkbox"/> N9307008	<input type="checkbox"/> N9307050	<input type="checkbox"/> N9307058
Carbopack™ B	<input type="checkbox"/> N9307002	<input type="checkbox"/> N9307009	<input type="checkbox"/> N9307051	<input type="checkbox"/> N9307059
Carbosieve™ SIII	<input type="checkbox"/> N9307003	<input checked="" type="checkbox"/> N9307010	<input type="checkbox"/> N9307052	<input type="checkbox"/> N9307060
Tenax® GR	<input type="checkbox"/> N9307004	<input type="checkbox"/> N9307011	<input type="checkbox"/> N9307053	<input type="checkbox"/> N9307061
Tenax TA	<input type="checkbox"/> N9307005	<input type="checkbox"/> N9307012	<input type="checkbox"/> N9307054	<input type="checkbox"/> N9307062
Chromosorb® 106	<input type="checkbox"/> N9307006	<input type="checkbox"/> N9307013	<input type="checkbox"/> N9307055	<input type="checkbox"/> N9307063
Carbotrap 349 [▲]	<input type="checkbox"/> N9307038	<input type="checkbox"/> N9307037	<input type="checkbox"/> N9307057	—
Carbotrap 202 [■]	<input type="checkbox"/> N9307026	Inquire	Inquire	<input type="checkbox"/> N9307065
Carbotrap B & C	<input type="checkbox"/> N9307089	Inquire	Inquire	Inquire

w/pesticide grade wool

*Carbotrap-300 tubes contain Carbopack C, B, and Carbosieve SIII
[▲]Carbotrap-349 tubes contain Carbopack Y, B, and Carboxen-1003
[■]Carbotrap-202 tubes contain Carbotrap C, B

Lot Number 47100

Tube Serial Numbers

1. <u>PE 25326</u> *	6. <u>PE 25300</u>
2. <u>PE 26361</u>	7. <u>PE 25410</u>
3. <u>PE 26306</u>	8. <u>PE 26179</u>
4. <u>PE 26247</u>	9. <u>PE 26708</u>
5. <u>PE 26241</u>	10. <u>PE 25209</u>

*QA Tube applies (ONLY applies to Preconditioned Tubes)

Preconditioned Tubes

The PerkinElmer® preconditioned tubes are thermally conditioned before shipment. For most applications, they can be used without additional conditioning. If your application requires lower background levels- additional conditioning may be required. See Table 1 for the recommended conditioning temperatures. Preconditioned tubes are sealed with reusable PTFE ferrules and brass endcaps.

Analytical Parameters for Testing Background of Preconditioned Tubes

Testing Instrument: PerkinElmer TurboMatrix™ Thermal Desorber

External Standard: 50 ng hexane	Trap Low Temp.: -20 °C
Desorb Time: 5 min.	Trap High Temp.: 330 °C
Desorb Flow: 20 mL/min.	Valve Temp.: 175 °C
Inlet Split: 5 mL/min.	Transfer Line Temp.: 175 °C
Outlet Split: 5 mL/min.	

Pass/Fail Criteria for Preconditioned Tubes

No single peak in test chromatogram may exceed 20% (10 ng) of external standard peak of Hexane **. One tube tested per box of 10.
 ** Limit for Chromosorb 106 adsorbent is 100% (50 ng).
 ** Limit for Tenax adsorbents is 40% (20 ng).

PerkinElmer Clarus® 500 GC

Column: SPB™-1: 60 m x 0.53 mm x 3.0 µm
 GC Oven Program: 35 °C for 5 min., 10 °C/min. to 200 °C for 4 min.
 Detector: FID @ 230 °C, Range 1

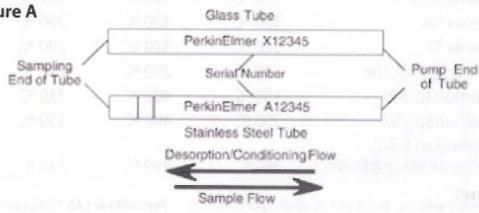
Unconditioned Tubes

These tubes must be thermally conditioned before use. See Table 1 for the recommended conditioning temperatures. Conditioning times of 2 to 8 hours are required depending on your desired application. Unconditioned tubes include a PTFE cap to prevent dust particles from entering the tube and to protect the ends of the glass tubes. These caps do not provide sufficient sealing capabilities to keep vapor contaminants from entering the tube during storage. To maintain the integrity of the tube after conditioning, brass endcaps with PTFE ferrules should be installed.

How to Condition Tubes

The conditioning temperature should be 10 to 20 °C above the desired desorption temperature; however, never exceed the maximum temperature for the least stable adsorbent when conditioning multi-bed tubes. See Figure A for the proper flow direction through the tube during conditioning. See Table 1 for the adsorbent(s) maximum temperature. Below are the recommended parameters for conditioning the tube using the TurboMatrix.

Figure A



T711069

Tube Conditioning Recommendations (PerkinElmer TurboMatrix Desorber)

1. Remove the brass end caps, and install the PTFE analytical end caps (Cat. No. N6200119).
2. Place the tubes in the TurboMatrix carousel so the "P" in PerkinElmer is pointing UP.
3. Use the tube conditioning mode in the options tab of the TurboMatrix.
4. Set the following parameters:

Temperature:

- Tube Oven Temp*: Set 10 to 20 °C above the desired desorption temperature unless this temperature exceeds the maximum allowable temperature of the adsorbent. See Table 1 for the adsorbent (s) maximum temperature.
- Valve: 175°C

Timing:

- Purge: 1 minute
- Desorb: 30 to 60 minutes for previously conditioned tubes
- Desorb: 120 minutes for unconditioned tubes

Options:

- Injections: 1
- Inlet Split: Checked
- Mode: Tube Condition

Pneumatics:

- Desorb: 50 to 100 mL/min.
- Inlet Split: 100 mL/min.
- Outlet Split: N/A in Tube Condition Mode
- Column Flow/Pressure: Same as used in your analytical method

In Tube Condition Mode the trap and flow from sample tube is diverted away from the trap.
*In models TMX 100, 150, 300, 350 and 650, the tube conditioning temperature and flow is located in the set button on the "Options" page.

Sample Collection

Samples should always be collected through the end of the tube nearer to the "P" in PerkinElmer (see Figure A). While sampling, the tube must be protected from extreme weather conditions and must not be allowed to come into contact with aerosol or particulate material without appropriate filters.

For storage and transport, always recap the tubes using the brass end caps and PTFE ferrules. Store the tubes in as clean an atmosphere as possible. If possible, large glass jars or vessels filled with pure nitrogen, with sealed lids, are recommended for storage and transport containers.

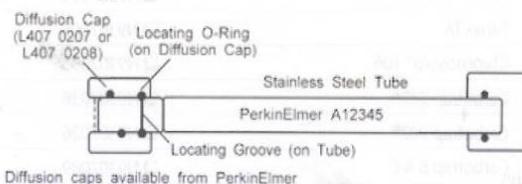
NOTE: Do not over tighten the brass end caps because this can damage the tubes. When the PTFE ferrules are new, the caps should be tightened by hand until they touch the ferrule. Tighten a further 1/2 to 3/4 of a turn. The ferrules may be re-used, but the required rotation of the cap will be less the more times the ferrules are used.

Diffusive (Passive) Sampling

Stainless steel sampling tubes may be used as diffusive samplers (sometimes called passive samplers) if they are packed with a single adsorbent. For diffusive sampling, a standard diffusion cap (PerkinElmer # L4070207) or a diffusion cap with membrane (PerkinElmer # L4070208) must be

fitted to the grooved end of the tube. The latter is recommended when hydrophilic adsorbents are used, or for sampling in high humidity atmospheres. To ensure that the diffusion cap is set correctly, the first (locating) o-ring in the diffusion cap must engage in the first (locating) groove on the tube (Figure B). This sets the diffusive path length to 15 mm. Diffusive sampling cannot be used when the tube is packed with more than one adsorbent. Diffusive uptake rates for some common analytes are available from the "the diffusive monitor" published by the UK Health and Safety Executive: [HTTP://www.hsl.gov.uk/publications/diffuse-monitor.htm](http://www.hsl.gov.uk/publications/diffuse-monitor.htm). The principles of diffusive sampling with the stainless steel tubes can be found in the PerkinElmer TurboMatrix User's Guide.

Figure B. Schematic Showing Locating O-Ring and Groove for Diffusion Caps



Pumped (Active) Sampling

Stainless steel and glass tubes may be used for pumped sampling. The pump should be attached to the end closest to the serial number (see Figure A) and the sample collected at the end closest to the ("P") in PerkinElmer. The pump flow rate should be measured with the tube attached before sampling commences. Pump sampling can be performed with tubes that are packed with just a single bed, or multiple beds of adsorbents. Further details for pumped sampling are given in the PerkinElmer TurboMatrix User's Guide.

Analysis of Sample Tubes

To reduce chromatographic interference from adsorbent artifacts, wherever possible, use lower desorption temperatures for sample analysis than those used for tube conditioning. Always desorb the tubes in the back flush mode, that is, with the carrier gas flow in the opposite direction from that used during sampling. This is achieved by placing the tubes on the carousel in the orientation described earlier for tube conditioning. After analysis, the tubes can be re-analyzed to ensure they are clean and/or to ensure complete recovery. When you know that the tubes are clean, they can be used again for sampling. Cap the tubes with the brass end-caps and PTFE ferrules until they are to be used again. If care is taken with the sample tubes, they should be capable of at least 100 cycles of sample collection and thermal desorption before the adsorbent material needs changing. Adsorbent degradation is usually indicated by a reduced retention volume for one or more analytes. For guidance on sample collection procedures, (pumped or diffusive), system calibration, tube packing and practical aspects of ATD operation, please consult, the TurboMatrix User's Manual or the ATD 400 User Guide.

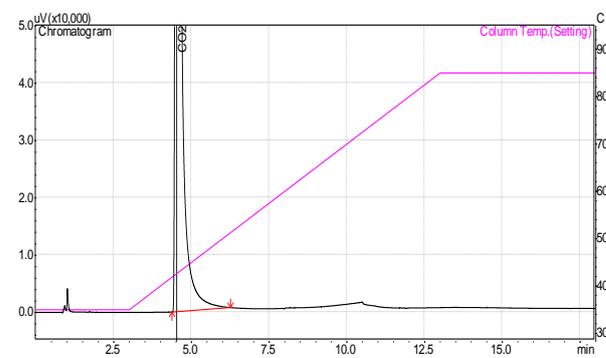
Sample Tube	Conditioning Temp.	Maximum Temp.	Desorption Temp.	Approx. Analyte Volatility Range	Typical Analysis
Carbotrap 300	350 °C	400 °C	330 °C	n-C3 to n-C26	EPA TO-1, TO-2, TO-17
Air Toxics	350 °C	400 °C	330 °C	n-C3 to n-C12	Air Toxics; EPA TO-15/TO-17
Carbopack B	350 °C	400 °C	330 °C	n-C5 to n-C12	Wide range of VOCs
Carbosieve SIII	350 °C	400 °C	330 °C	n-C2 to n-C6	Very volatile compounds
Tenax GR	320 °C	320 °C	290 °C	n-C7 to n-C30	Aromatics except benzene, apolar compounds (BP >100 °C)
Tenax TA	320 °C	320 °C	290 °C	n-C7 to n-C26	Aromatics except benzene, apolar compounds (BP >100 °C)
Chromosorb 106	240 °C	250 °C	220 °C	n-C5 to n-C12	Wide range of VOCs; Volatile oxygenated compounds
Carbotrap 349	350 °C	400 °C	330 °C	n-C3 to n-C16	NIOSH 2549 VOC Screening
Carbotrap 202	350 °C	400 °C	330 °C	n-C5 to n-C30	IDEMA Standard M11-99 Outgassing of Hard drives
Carbotrap B & C w/pesticide grade wool	350 °C	350 °C	330 °C	n-C3 to n-C30	Offgassing of polymers

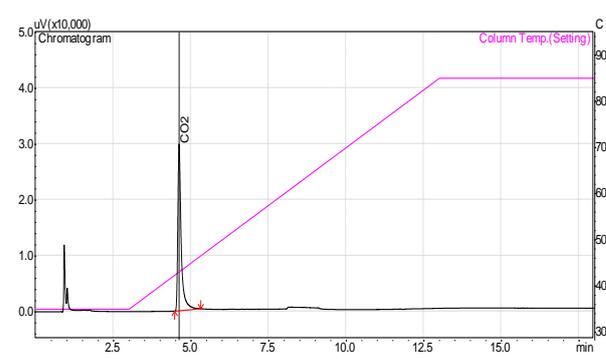
Trademarks: Air Toxics and SVI (Soil Vapor Intrusion) — PerkinElmer LAS; Carbopack, Carbotrap, Carbosieve, SPB — Sigma-Aldrich Co. LLC; Chromosorb — Celite Corp.; Tenax — Buchem B.V.

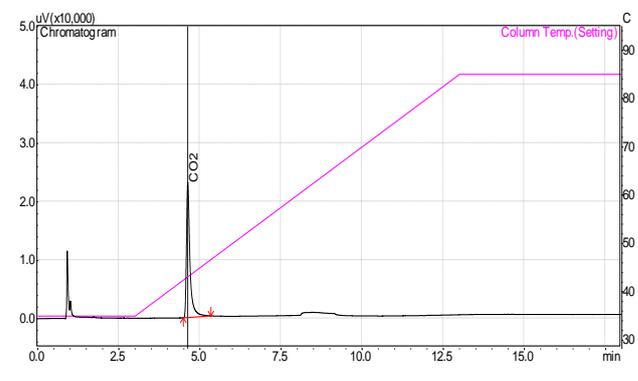
APÊNDICES

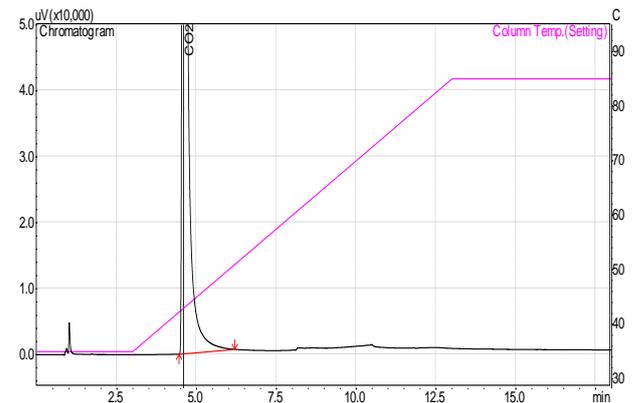
P01A		
Cromatograma	Área	Concentração
	219660,6	734,32822
Cromatograma apresentado acima, teste P01A, percolação de 1 minuto CO ₂ .		

P02A		
Cromatograma	Área	Concentração
	782960,7	2617,44777
Cromatograma apresentado acima, teste P02B, percolação de 2 minutos CO ₂ .		

P03A		
Cromatograma	Área	Concentração
	4532195,9	15151,18987
<p>Cromatograma apresentado acima, teste P03A, percolação de 4 minutos CO₂.</p>		

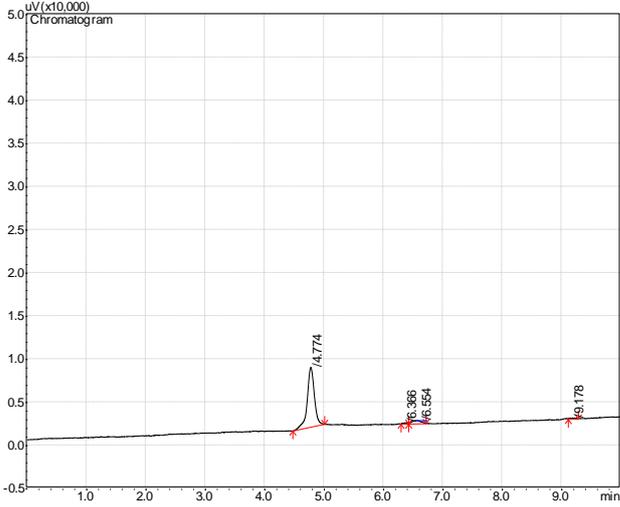
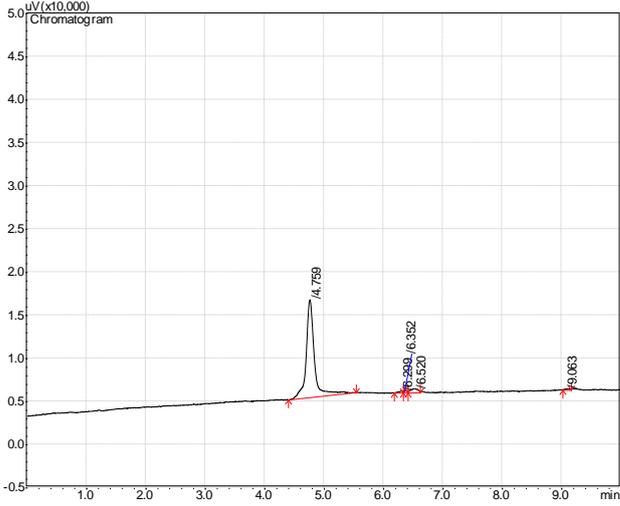
P04A		
Cromatograma	Área	Concentração
	228126,3	762,62909
<p>Cromatograma apresentado acima, teste P04A, percolação de 5 minutos CO₂.</p>		

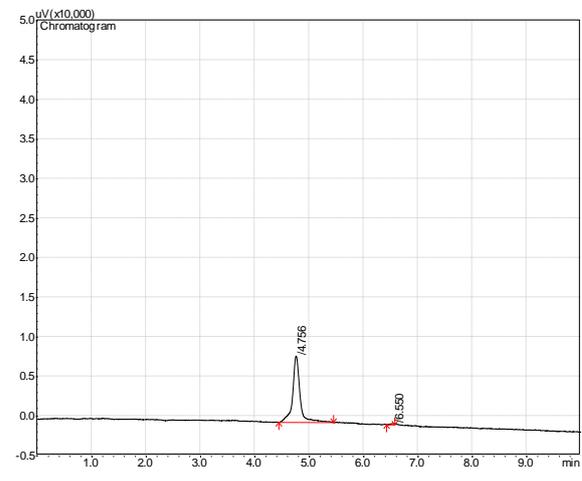
P05A		
Cromatograma	Área	Concentração
	176730,3	590,81175
Cromatograma apresentado acima, teste P05A, percolação de 10 minutos CO ₂		

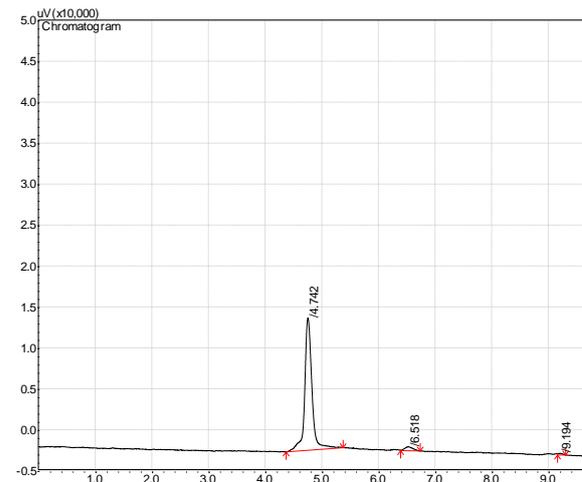
P06A		
Cromatograma	Área	Concentração
	2826529,2	9449,12388
Cromatograma apresentado acima, teste P06A, percolação de 30 minutos CO ₂		

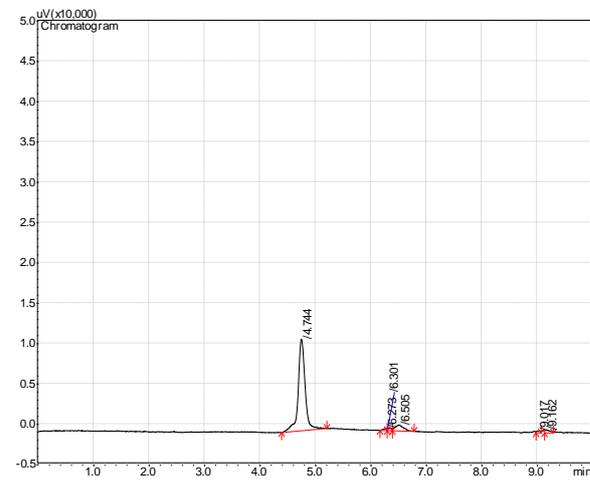
P07A		
Cromatograma	Área	Concentração
	3622055,3	12108,57801
<p>Cromatograma apresentado acima, teste P07A, percolação de 60 minutos CO₂</p>		

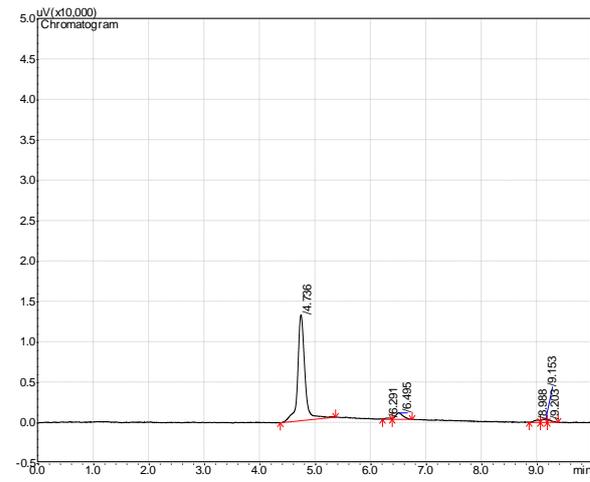
CAT 12	
Cromatograma	Área
	3436,5
<p>Cromatograma apresentado acima, cat 12, percolação de 1 minuto C₃F₈</p>	

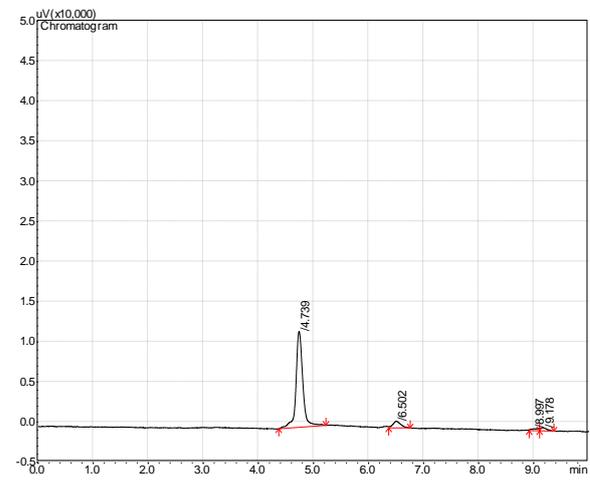
CAT 13	
Cromatograma	Área
 <p>Chromatogram showing a major peak at 4.774 min and minor peaks at 6.365, 6.554, and 9.178 min. The y-axis is labeled uV(x10,000) and the x-axis is labeled min.</p>	<p>58447,1</p>
<p>Cromatograma apresentado acima, CAT 13, percolação de 1 minutos C₃F₈</p>	
CAT 15	
Cromatograma	Área
 <p>Chromatogram showing a major peak at 4.759 min and minor peaks at 6.299, 6.332, 6.520, and 9.063 min. The y-axis is labeled uV(x10,000) and the x-axis is labeled min.</p>	<p>108327,0</p>
<p>Cromatograma apresentado acima, CAT 15, percolação de 2 minutos C₃F₈</p>	

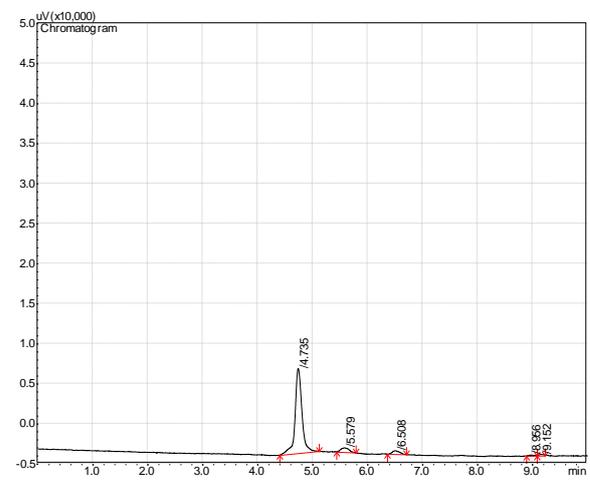
CAT 16	
Cromatograma	Área
	79914,5
Cromatograma apresentado acima, CAT 16, percolação de 2 minutos C ₃ F ₈	

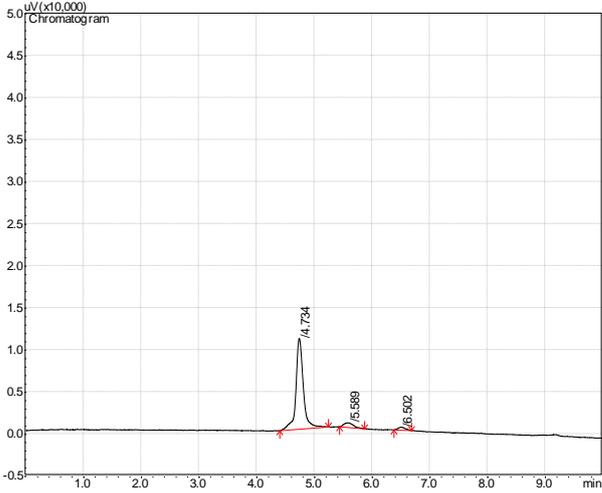
CAT 18	
Cromatograma	Área
	143832,2
Cromatograma apresentado acima, CAT 18, percolação de 4 minutos C ₃ F ₈	

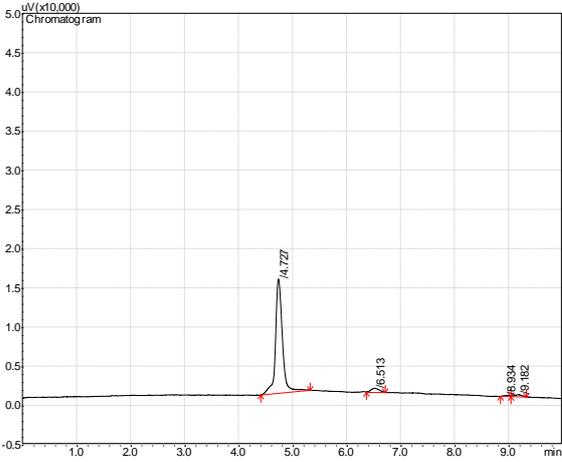
CAT 19	
Cromatograma	Área
 <p>Chromatogram showing a major peak at 4.744 minutes and minor peaks at 6.272, 6.301, 6.505, and 8.912 minutes. The y-axis is labeled uV/(x10.000) and the x-axis is labeled min.</p>	99508,3
<p>Cromatograma apresentado acima, CAT 19, percolação de 4 minutos C₃F₈</p>	

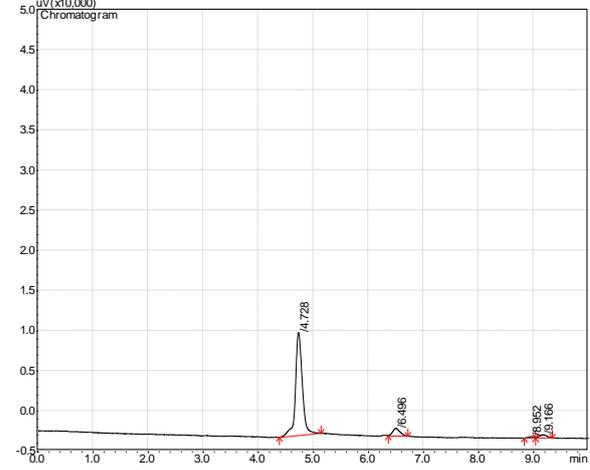
CAT 31	
Cromatograma	Área
 <p>Chromatogram showing a major peak at 4.736 minutes and minor peaks at 6.291, 6.465, 8.388, and 8.153 minutes. The y-axis is labeled uV/(x10.000) and the x-axis is labeled min.</p>	117660,6
<p>Cromatograma apresentado acima, CAT 31, percolação de 5 minutos C₃F₈</p>	

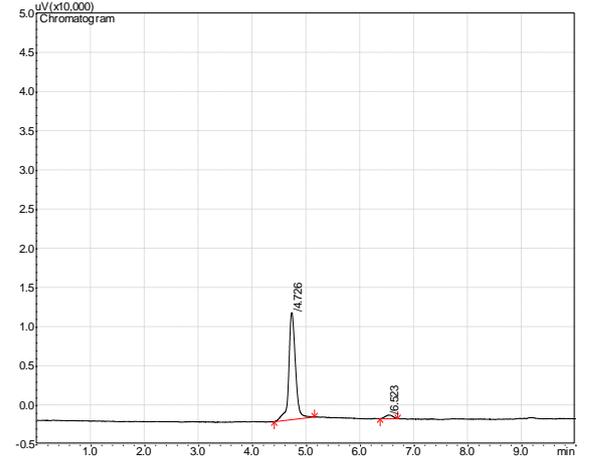
CAT 32	
Cromatograma	Área
	103382,2
Cromatograma apresentado acima, CAT 32, percolação de 5 minutos C ₃ F ₈	

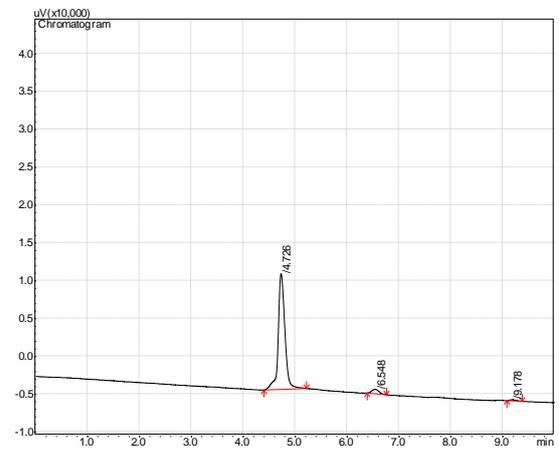
CAT 34	
Cromatograma	Área
	93410,4
Cromatograma apresentado acima, CAT 34, percolação de 10 minutos C ₃ F ₈	

CAT 35	
Cromatograma	Área
	97087,5
Cromatograma apresentado acima, CAT 35, percolação de 10 minutos C ₃ F ₈	

CAT 37	
Cromatograma	Área
	130671,2
Cromatograma apresentado acima, CAT 37, percolação de 30 minutos C ₃ F ₈	

CAT 38	
Cromatograma	Área
 <p>Chromatogram showing a major peak at 4.728 min and minor peaks at 6.486, 8.652, and 9.166 min. The y-axis is uV (x10,000) and the x-axis is time in minutes.</p>	112039,0
<p>Cromatograma apresentado acima, CAT 38, percolação de 30 minutos C₃F₈</p>	

CAT 40	
Cromatograma	Área
 <p>Chromatogram showing a major peak at 4.726 min and a minor peak at 6.523 min. The y-axis is uV (x10,000) and the x-axis is time in minutes.</p>	118322,0
<p>Cromatograma apresentado acima, CAT 40, percolação de 60 minutos C₃F₈</p>	

CAT 43	
Cromatograma	Área
 <p>Chromatogram</p> <p>uV(x10.000)</p> <p>4.728</p> <p>6.548</p> <p>9.178</p> <p>min</p>	137569,7
Cromatograma apresentado acima, CAT 43, percolação de 60 minutos C_3F_8	