

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PASSIVO DE AMOSTRAGEM QUÍMICA  
DE ÁGUA SUBTERRÂNEA POR MEMBRANAS (SPAM)**

Aline Ansara Stefani

Orientador: Prof.Dr. Ricardo Hirata  
Co-orientadora: Profa.Dra. Cathryn Ryan

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-2016 / 02)**

SÃO PAULO  
2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PASSIVO DE AMOSTRAGEM QUÍMICA DE  
ÁGUA SUBTERRÂNEA POR MEMBRANAS (SPAM)**

Aline Ansara Stefani



Orientador: Prof.Dr. Ricardo Hirata

Co-orientadora: Profa.Dra. Cathryn Ryan

O CD-Rom encontra-se no setor de referência

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA**

**(TF-2016 / 02)**

IGc-Instituto de Geociências



Desenvolvimento de sistema passivo de amostragem  
química de água subterrânea por membranas (SPAM)

M27122

**SÃO PAULO**

**2016**



TF  
S816  
AA CL

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PASSIVO DE AMOSTRAGEM QUÍMICA DE  
ÁGUA SUBTERRÂNEA POR MEMBRANAS (SPAM)



Aline Anes de Freitas

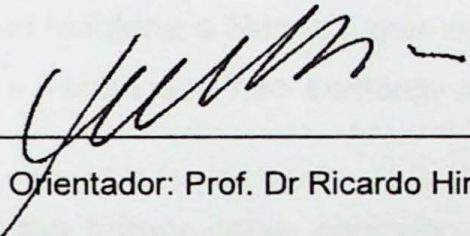
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Horta  
Co-orientador: Profa. Dra. Celynn Ryan

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-2016/02)

SÃO PAULO  
2016

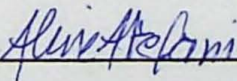
# DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PASSIVO DE AMOSTRAGEM QUÍMICA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA POR MEMBRANAS (SPAM)

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA



---

Orientador: Prof. Dr Ricardo Hirata



---

Aluna: Aline Ansara Stefani

07 de novembro de 2016



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado a vida, saúde e força. À minha família, especialmente aos meus pais, Mario e Marlene, e minha irmã Marina, que sempre me incentivaram em minhas escolhas, deram base para meu aprendizado e suporte em todas as etapas escolares.

Às minhas tias Magali, Soraia e meu tio Arnaldo por acompanharem tão de perto minha vida acadêmica, dando apoio, ensinando, dando conselhos e suporte financeiro desde a matrícula na minha primeira escola de inglês à garantia do macarrão vietnamita de cada dia, em tempos de dolar alto no Canadá. Ao tio Luiz e à parte italiana da família, em especial ao casal Marilena e Narcizo, que me trouxeram o gosto à geologia. Aos Ansara, Stefani, Calil e Tacon que não somente são minha origem, como minha base.

À USP, não só por me formar como geóloga, mas por fazer de mim alguém melhor para a sociedade. E à USP, por me dar a oportunidade de conhecer meu “príncipe” Heitor, que me apoiou, ensinou, corrigiu, encorajou, acalmou, divertiu e tanto acrescentou do meu 2º ano até a revisão desta monografia.

Agradeço aos grandes amigos que fiz e mantenho até hoje do JCC, Colégio Conceição Andrade, Stella Rodrigues e Miranda, especialmente aos que fizeram as “APS” serem para sempre mesmo e a “Família Problema” ser um berço de soluções.

Aos amigos da faculdade – que posso chamar de anjos - Come-come e Julio (mapgranito), Maritaca (irmã), Free, Kideo e Bukake, que fizeram dos 40°C de MG, da chuva de SC, de noites sem dormir e trabalhos infinitos momentos memoráveis que deixarão saudades. Ao Biska, meu herói, que está sempre pronto pra me salvar, seja com um ombro amigo ou na eminência de qualquer explosão. Ao Mete, companheiro de risadas e volta pra casa na saudosa (só que não) Linha Rubi. Aos formandos 2016, que procuram uns aos outros em busca de alguém em uma situação pior como consolo – em especial Rô, Avatar, Vagi, Ariadna, Ameba, Bundinha, Yaki e Xucruts. Aos queridos da 55 que quiseram curtir a Geo mais um pouquinho – Melô, Mic, Lys, Cruz, Gui (Aloka), Arregão, Tênia, Pepê, Manja, Gi (musa da formatação), Consti, Akira e Vera (senhor da lama) e àqueles que saíram da geo, mas não saem de nós (Vads e cilada).



Aos carneiros, pelas risadas, aos companheiros de academia de campo Hugo, Bolket, Café e Sapata. Aos veteranos, pela ajuda, amizade e companheirismo e enfim, à todos aqueles que a geologia me apresentou que fizeram dos meus dias tão especiais.

À geoatlética e as geoatletas do folei, futsal (finalmente temos um time) e tenis (eternas Xica e Tati) com as quais compartilhei os momentos de maior emoção (jogos “guenta coração”) que a USP poderia ver - VAI XEO!

Um muito obrigada aos professores, monitores, motoristas e funcionários que ofereceram aulas e campos de qualidade. Obrigada também ao IPT e Enfil, por me proporcionarem experiência que eu jamais teria na Universidade e pela compreensão pela minha ausência. Agradecimentos especiais à Anne Takamori, por acender a faísca daquilo que se tornou o tema do meu TF.

Agradeço especialmente ao meu orientador Ricardo Hirata por ter me confiado um projeto complexo e inovador e me indicado para o Canadá, onde conheci minha co-orientadora Profa. Dra. Cathryn Ryan, a atenciosa Msc. Bethany Ladd e absorvi os conceitos fundamentais para realização deste trabalho. Agradeço também aos amigos que lá fiz e vou levar para sempre: Taisa, Julia, Alejandra Maria, Yumi, Denisson, Thiago, Robert, Hend, Cal, Hernan, Muddy e Jane (obrigada pelo natal mais lindo da minha vida). Agradeço em especial à família Gomez-Silva, minha 2º família.

Por último, porém não mais importante, agradeço a todos aqueles que contribuíram diretamente com este trabalho: Prof. Dr. José Carlos Mierzwa e Ivanildo Hespanhol e o Dr. Raphael Rodrigues (CIRRA – Poli USP); os Engºs Marcos e Clineu (Oficina Central - IF USP); à Agencia USP de Inovação; ao Prof. Dr. Reginaldo Bertolo, Engº Sérgio, Mariana, Sílvia, Rafael e ao técnico Paulinho (CEPAS); ao Arthur (SHRIMP); à Profa. Dra. Juliana, Prof. Dr. Thomas Fairchild, Gustavo, Luana, Gisele e Cleber (Laboratório de estudos Paleobiológicos); ao Prof. Dr. André Sawakuchi e ao Msc Dailson Bertassoli (Legal); às químicas Alyne (CPGeo), Audrey, Marinês, Vinícius (Laboratório de Química) e Lúcia (LAQUA); ao Ernesto (GEQUIM); Farzin, Randol, Laura, Courtney, Jessica e Jason (Universidade de Calgary) e, por fim, aos seguranças do Igc, ao meu pai Mario e meu namorado Heitor pelo auxílio, companhia e proteção prestados durante as noites passadas no laboratório.



Este trabalho de graduação tem como objetivo analisar a atuação da mulher no mercado de trabalho brasileiro, com ênfase na região de São Paulo. A pesquisa foi realizada por meio de uma abordagem qualitativa, utilizando-se de entrevistas semiestruturadas com profissionais que atuam em diferentes setores da economia. O estudo busca compreender as dificuldades enfrentadas pelas mulheres no acesso a oportunidades de emprego, bem como as estratégias adotadas para superar essas barreiras. Os resultados indicam que a discriminação de gênero ainda é uma realidade, especialmente em termos de salários e oportunidades de crescimento profissional. No entanto, a maioria das participantes relatou que a educação e a qualificação profissional são fatores determinantes para a inserção no mercado de trabalho. A pesquisa também destacou a importância da rede de apoio familiar e social para a conciliação entre a vida profissional e a vida pessoal. As conclusões sugerem que políticas públicas voltadas para a capacitação profissional e a promoção da igualdade de gênero são essenciais para melhorar a situação das mulheres no mercado de trabalho.

*Dedico esta monografia às minhas queridas avós  
Amélia Tacon Stefani (in memoriam) e Salime Calil Ansara,  
meus exemplos de garra, dedicação, amor à família e à vida.*



## RESUMO

Os estudos de gases dissolvidos em água subterrânea são ferramentas essenciais para a compreensão de processos geoquímicos no solo. Entretanto, características como volatilidade e solubilidade são dependentes da pressão e temperatura, os quais dificultam sua amostragem, transporte, manuseio e análise. Os métodos de amostragem de voláteis existentes envolvem custos elevados de aquisição e operação. Sistemas passivos de amostragem por difusão solucionam esse problema por sua fácil operação, redução de custos e maior acurácia, quando utilizados com medidores de pressão de gás dissolvido e obturadores hidráulicos. O amostrador-modelo para o presente estudo consiste em uma seringa impermeável a gás prolongada por uma cápsula envolta por uma membrana. Este é mantido no nível desejado do poço até que a concentração de gás dissolvido na água e no interior do amostrador se equilibrem, por difusão. O amostrador é então retirado do poço e seu conteúdo, armazenado na seringa graças à uma válvula, é analisado em cromatógrafo a gás por injeção direta. Como a eficiência do método é baseada na membrana, sistemas de teste de permeabilidade a gás de membranas planares foram projetados. Duas membranas planares, produzidas a partir dos polímeros fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polisulfona (PS), foram testadas no sistema. Ambas mostraram-se impermeáveis a água e permeáveis a gás em períodos inferiores a 20h, com resistência suficiente para serem submetidas a pressões de 200 e 380 mca (2,0 e 3,8 MPa), respectivamente. PVDF foi eleita a melhor membrana para a aplicação em amostradores passivos devido à maior taxa de difusão de  $\text{CH}_4$  (81,6 %), contra 51,3% da PS, sendo  $\text{CH}_4$  o gás de menor coeficiente de difusão em água. O amostrador passivo para aplicação da PVDF deve ser prismático, com faces onduladas e canalículos conectores dos poros à seringa, garantindo a difusão e suporte da membrana.



## ABSTRACT

Understanding dissolved groundwater gases is essential for the study of most geochemical soil processes. Since dissolved gas solubility and volatility are a function of temperature and water pressure, groundwater sampling, sample transportation, manipulation and analyses, are challenging. Dissolved gas sampling approaches that overcome these challenges are expensive or require advance equipment. Passive diffusion samplers were developed as a solution that provides a low cost approach with increased sampling accuracy when used in tandem with total dissolved pressure monitoring. One sampling approach consists of a gas-filled and gastight syringe attached to a 'diffusion barrel' that supports a specific membrane. The passive gas diffusion sampler is deployed downhole in a well until diffusion causes the gas inside the sampler to be in equilibrium with the groundwater. The sampler is then removed from the well, and the gas sample is contained in the gas-tight syringe by means of a valve prior to being directly injected into a gas chromatograph (GC). Ideal membranes are water impermeable, but permit rapid gas diffusion to facilitate rapid equilibrium. This study seeks to evaluate various membrane materials for use in passive gas diffusion samplers. Two planar membranes, polyvinylidene fluoride (PVDF) and polysulfone (PS) polymers, were tested using a specifically designed apparatus. Both of the membranes are water impermeable and gas permeable membranes within a 20 h deployment. The water pressure resistance of the PVDF and PS membrane is 200 and 380 mwc (2.0 and 3.8 MPa), respectively. Observed CH<sub>4</sub> diffusion time (the common groundwater gas with the lowest diffusion coefficient) were shorter for the PVDF, where 81,6% of the CH<sub>4</sub> dissolved in water diffuses through the membrane in 8h (compared to while 51,3% for PS). The diffusion membrane barrel requires an uneven surface in order to provide a connected porespace to permit diffusion between the membrane and syringe, while still supporting the membrane.



## SUMÁRIO

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	2
3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
3.1 Parâmetros que influenciam na eficiência de sistemas passivos de amostragem .....	4
3.1.1 Relativos à membrana .....	4
3.1.2 Relativos ao amostrador .....	6
3.2 Amostrador passivo modelo .....	7
3.3 Aplicação <i>in situ</i> de amostradores passivos de gás dissolvido .....	9
3.4 Importância do estudo de metano dissolvido .....	10
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	11
6.1. Características das membranas .....	11
6.2 Sistema de teste de membranas tubulares (STMT) .....	13
6.2.1 Materiais e configuração do STMT .....	13
6.2.2 Metodologia do STMT .....	15
6.3 Sistema para teste de permeabilidade e resistência de membranas planares - STMP .....	16
6.3.1 Primeiro Sistema – STMP .....	16
6.3.2 Segundo Sistema – STMP .....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	30
5.1 STMT - Difusão em membranas tubulares .....	30
5.2 STMP - Permeabilidade e velocidade de difusão .....	36
5.3 O amostrador passivo de gás dissolvido por PVDF .....	42
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS .....	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	44

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Gráfico temperatura (T) x Solubilidade (S) .....	3
Figura 2 – Simulação de dinâmica molecular da trajetória de um átomo de He, O <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> num período de 200 ps em matriz polimérica de silicone .....	5
Figura 3- Esboço do amostrador passivo por difusão PGDS .....	8



Figura 4 – Sistema PGDS completo .....	8
Figura 5 - Membranas planares produzidas pelo CIRRA .....	12
Figura 6 - Acessórios utilizados nos testes de membranas tubulares .....	13
Figura 7- Coluna de 2m para teste de velocidade de equilíbrio de gases em silicone e teflon. .	14
Figura 8 – Esquema de funcionamento do teste de tempo de equilíbrio de membranas tubulares .....	15
Figura 9 - Coluna de teste de permeabilidade de membranas .....	17
Figura 10 - Materiais utilizados para amostragem, armazenamento e aplicação de headspace	18
Figura 11 - Equipamentos utilizados na preparação e análise de amostras gasosas.....	18
Figura 12 - Peças reprojadas do Membrane Tester com bombeamento. ....	23
Figura 13 - Sistema de saída de água Sa para amostragem a partir do T .....	23
Figura 14 – Extremidade do tubo denylon condutor de metano conectado à pedra abrasiva (dispersador de gás).....	24
Figura 15 - Pinça de Mohs – utilizada para interromper o fluxo de água da mangueira conectada em Sg. ....	24
Figura 16 – Sistema para recarga de N <sub>2</sub> para a seringa.....	25
Figura 17 – Seringas utilizadas no método .....	25
Figura 18 - Equipamentos utilizados na preparação e análise de amostras gasosas.....	26
Figura 19 - Representação geral do sistema “Membrane Tester com bombeamento” durante preparação. ....	27
Figura 20 - Representação do sistema "Membrane Tester com bombeamento" no decorrer do experimento.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 21 - Representação do sistema “Membrane Tester com bombeamento” durante amostragem. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 22- Amostragem de água no Sistema “Membrane Tester com bombeamento”.....	29
Figura 23 – Posicionamento das perfurações nos septos de vials para headspace .....	30
Figura 24 - Resultado de teste de tempo de difusão de He em silicone. ....	31
Figura 25 - Resultado de teste de tempo de difusão de N <sub>2</sub> em silicone.....	31
Figura 26 - Resultado de teste de tempo de difusão de CO <sub>2</sub> em silicone.....	32
Figura 27- Resultado de teste de tempo de difusão de CH <sub>4</sub> em silicone .....	32
Figura 28 - Gráficos tempo x $P_{tdg}/P_{TOTAL}$ dos experimentos STMT com os gases He, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> em silicone. ....	33
Figura 29 - Resultado de teste de tempo de difusão de He em teflon. ....	35
Figura 30 - Formação de gotículas de água na cavidade Cg .....	36



Figura 31 - Gotículas de água na superfície da membrana PVDF após 72h.....	37
Figura 32 - Gráfico tempo x $T_d$ CH <sub>4</sub> nas membranas PVDF e PS. ....	38
Figura 33 – Gráfico tempo x $T_d$ gás CH <sub>4</sub> nas membranas PVDF e PS.....	40
Figura 34 – Gráficos de correlação das $T_d$ obtidas no teste STMP da PVDF .....	40
Figura 35 - Variação nas concentrações de Cw nas primeiras (1), segundas (2) e terceiras (3) amostras coletadas em cada experimento (Exp 1, 2, 3, 4, 5 e 6).....	41
Figura 36 – Desenho técnico do Membrane Holder – Câmara de água.....	1
Figura 37 – Desenho técnico do Membrane Holder – Câmara de gás .....	1
Figura 38 – Desenho Técnico do filtro do Membrane Holder, com definição do espaçamento de cristas e padrão de furação.....	1
Figura 39 - Gráfico de calibração de N <sub>2</sub> do Cromatógrafo Hewlet Packard (Canadá). ....	1
Figura 40 – Gráfico de calibração de CO <sub>2</sub> do Cromatógrafo Hewlet Packard (Canadá).....	1
Figura 41 - Gráfico de calibração para CH <sub>4</sub> do Cromatógrafo Hewlet Packard (Canadá).....	2
Figura 42 - Gráfico de calibração para CH <sub>4</sub> do Cromatógrafo Thermo (Brasil).....	2



## 1. INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos subterrâneos assumem importantes proporções no abastecimento de diversas cidades brasileiras. Entretanto, a deterioração das águas subterrâneas nas cidades é crescente, como verificado no Estado de São Paulo, pela rede de monitoramento da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). A análise da qualidade das águas é atividade imprescindível para a identificação de áreas contaminadas.

É interessante para a CETESB, órgão governamental com competência legal para a qualidade ambiental, contar com novos métodos de avaliação de gases em água e de geração de vapores em subsuperfície para melhorar a elaboração de análises de risco à saúde humana. Os estudos de gases dissolvidos em água subterrânea são ferramentas essenciais para a compreensão de processos geoquímicos no solo (Spalding e Watson, 2008) e com as recentes descobertas dos problemas ambientais de vapores de metano advindos da exploração de gases de folhelhos (Osborn et al., 2011), o monitoramento de gases ganha maior importância. Entretanto, características como volatilidade e solubilidade são dependentes da pressão e temperatura a qual os gases estão submetidos e dificultam sua amostragem, transporte, manuseio e análise, quando comparado com contaminantes não voláteis.

Apesar de o país já contar com vários tipos de amostragem de águas subterrâneas, quase a totalidade fazem uso de equipamentos importados e todos eles apresentam limitações ou envolvem custos elevados de aquisição e operação. Outro problema é que a grande maioria deles tem procedimentos complexos que frequentemente geram erros. Sistemas passivos, como sistemas de amostragem que utilizam membranas, tem se tornado mais populares, embora muito pouco utilizados no Brasil.

O tema deste trabalho foi o desenvolvimento de um método passivo de amostragem de vapores nas águas subterrâneas. O trabalho foi iniciado a partir de uma parceria do CEPAS|USP com o grupo de hidrogeologia da Universidade de Calgary, no Canadá, liderado pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cathryn Ryan, que estuda há 8 anos o desenvolvimento de sistemas passivos de amostragem e já possui um método que foi testado durante o estágio da candidata no Canadá em 2015-2016. Após o seu retorno, iniciou-se o desenvolvimento de um outro amostrador, testando-se membranas semipermeáveis desenvolvidas no CIRRA-USP (Centro Internacional de Referência em Reuso de Água da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), parceiro deste projeto. Assim, este trabalho descreve ambas as atividades que levam ao mesmo objetivo que é o de criar, em um futuro próximo, um novo equipamento de amostragem de gases nas águas subterrâneas.



## **2. OBJETIVOS**

O objetivo principal do projeto consistiu em testar materiais para serem utilizados em um novo equipamento de amostragem passiva de gases nas águas subterrâneas, baseado no uso de membranas semipermeáveis planares (PVDF e PS).

O objetivo secundário foi o de definir e quantificar as características hidráulicas (seletividade da membrana para separar água e gás) e de difusão de gases através da membrana, para definir o melhor material para constituir a membrana que comporá um novo amostrador de gases nas águas subterrâneas.

## **3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

Gases podem ser encontrados em aquíferos em fase dissolvida ou livre. Gases dissolvidos são produzidos e consumidos em diversas reações biogeoquímicas nas águas subterrâneas. Esses gases ( $N_2$ ,  $OS$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $N_2O$ ,  $H_2$  etc.) são muito úteis para datação de águas subterrâneas, geoquímica, sismologia, paleoclimatologia, interpretação de processos biogeoquímicos de subsuperfície e medição de contaminação de aquíferos por compostos orgânicos voláteis (VOC).

Gases livres, por outro lado, são aqueles que rapidamente exsolvem da solução sob pressão atmosférica (Coleman et al., 1988) por suas concentrações excederem a de seus pontos de saturação. O ponto de saturação do metano à pressão atmosférica e temperatura ambiente varia de 22 mg/L a 28 mg/L (Yager e Fountain, 2001; Walsh e McLaughlan, 1999). Portanto, nunca existirá amostras de metano livre com concentrações abaixo de 22 mg/L já que, abaixo dessa concentração, o gás estará em sua forma dissolvida.

A solubilidade dos gases diminui com o aumento da temperatura (figura 1) e a diminuição da pressão.

Sistemas de amostragem de gás livre contam com a captura de gás deste quando exsolvido do sistema por bombeamento (Aravena e Wassenaar, 1993) ou por sistemas de células de fluxo (Browne, 2004). Sistemas de células de fluxo geralmente contêm componentes internos para degaseificar a água por redução da pressão hidrostática, ao invés de contar com degaseificação induzida por mudança de pressão dentro e fora do poço.

A agitação da água e o rebaixamento do nível d'água provocado pela purga diminui as condições de pressão do sistema. É esperado, portanto, que numa rotina de amostragem de gás livre sempre haja degaseificação do sistema (e liberação de gás livre para amostragem).



Entretanto, esse procedimento proporciona a exsolução de metano para fase livre mesmo em condições subsaturadas, o que dificulta a distinção entre a quantidade de gás livre e dissolvido originais do aquífero (Browne, 2004). Por outro lado, se o conteúdo de gás em um poço é baixo e a diferença de pressão do ponto de amostragem à superfície é pequena, não haverá liberação de gás livre para coleta.

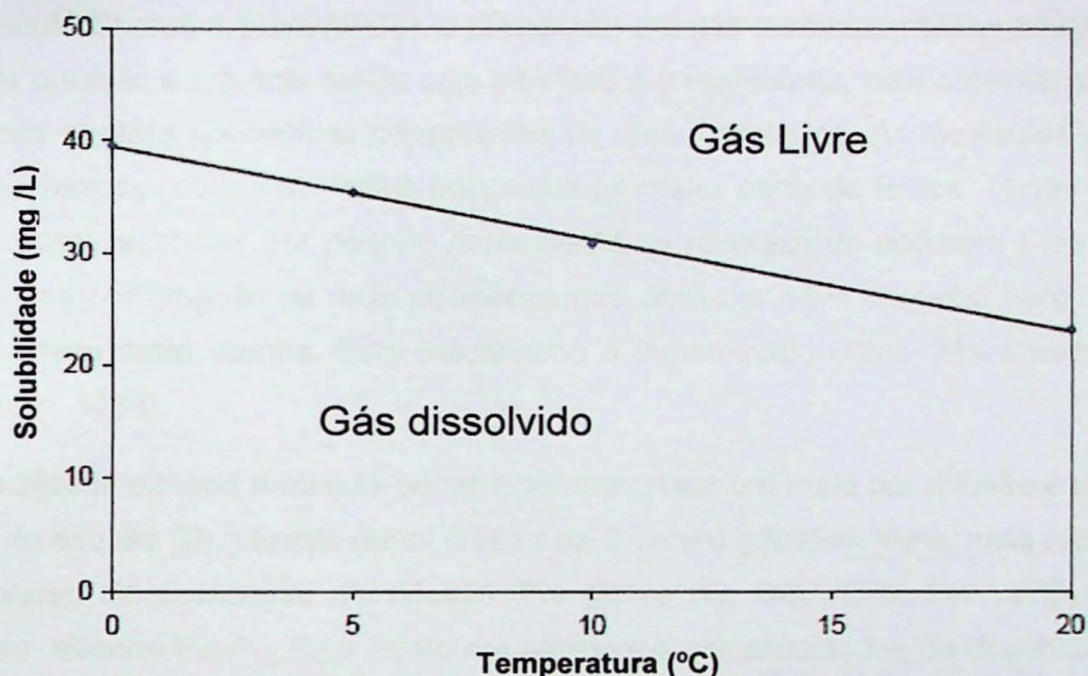


Figura 1- Gráfico temperatura (T) x Solubilidade (S) – indica que a solubilidade do gás em água diminui com o aumento da temperatura. Fonte: Yalowsky e He (2003)

A amostragem por extração faz-se uma alternativa à amostragem de gás livre. Esta consiste na extração de uma amostra de água, da qual o gás dissolvido é extraído em laboratório. Apesar de obter sucesso, a técnica apresenta como problemas (Gardner e Solomon, 2009):

- a rápida exsolução de gases de baixa solubilidade durante bombeamento;
- contaminação atmosférica;
- a extração no laboratório aumenta o número de procedimentos e pode causar contaminação ou perda de conteúdo gasoso; e
- a coleta de gases altamente solúveis, como CO<sub>2</sub>, enquanto amostradores passivos coletam apenas o volume de gás em equilíbrio no *headspace* (menor quantidade de gás é altamente solúvel).

A extração passiva de gás *in situ* evita muitos desses problemas. A amostragem passiva é realizada através do equilíbrio entre a concentração do gás dissolvido na água e no espaço vazio (*headspace*) do amostador por difusão. A vantagem da realização de análises de gás



dissolvido é a possibilidade de obtenção de informações químicas e isotópicas a baixas concentrações (Hirsche e Mayer, 2007).

### 3.1 Parâmetros que influenciam na eficiência de sistemas passivos de amostragem

#### 3.1.1 Relativos à membrana

Segundo Charati e Stern (1998), a difusão de um gás numa membrana se dá a partir da diferença de pressão entre dois meios cuja interface é a membrana, pelo movimento deste nas vacâncias das cadeias poliméricas constituintes de uma membrana. As moléculas penetrantes residem nas microcavidades da matriz polimérica na maior parte do tempo. O gás mantém-se em agitação nas vacâncias por período dependente da natureza do polímero e do penetrante até causar uma perturbação na rede polimérica que abra um novo caminho para seu avanço (pulo) à cavidade vazia vizinha. Este mecanismo é denominado como “Mecanismo *Hopping*” (Frisch e Stern, 1983).

A facilidade de uma molécula penetrante atravessar um meio por difusão é medida pelo coeficiente de difusão ( $D$ ). Quanto maior o valor de  $D$  de um gás num meio, mais rápida é a sua difusão. Valores de coeficiente de difusão dos gases  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $He$  e  $O_2$  em quatro polímeros de silicone  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  e  $P_D$  foram estimados por simulações de dinâmica molecular (DM) por Charati e Stern (1998) (Tabela 1).

Tabela 1 – Coeficientes de Difusão determinados por simulações DM a 300 K para  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $He$  e  $O_2$  em quatro polímeros de silicone  $PA$ ,  $PB$ ,  $PC$  e  $PD$ . Modificado de Charati e Stern (1998).

Gás	$P_A$	$P_B$	$P_C$	$P_D$
He	119	95	54	13
O <sub>2</sub>	18	16	6,7	1,1
N <sub>2</sub>	12	15	4,7	1,4
CO <sub>2</sub>	11	12	3,2	0,8
CH <sub>4</sub>	9,4	13	2,3	0,5

As membranas foram apresentadas na tabela em ordem decrescente de tamanho da cadeia polimérica e temperatura de transição vítrea  $T_g$ . Entende-se por temperatura de transição vítrea a propriedade que define o estado de um material amorfo entre vítreo (*glassy*) e elástico (*rubbery*) (Debenedetti e Stillinger, 2001). Ao estar sob temperaturas inferiores à sua  $T_g$ , uma membrana apresenta-se rígida e tem sua estrutura facilmente rompida devido ao comportamento vítreo. Por outro lado, se a temperatura do ambiente ( $T_{amb}$ ) é maior que  $T_g$ , as cadeias poliméricas possuem maior mobilidade e a membrana assume comportamento elástico, sendo flexível.



A análise comparativa dos coeficientes de difusão obtidos revelou que os valores diminuem quanto maior é a  $T_g$  das membranas, maior o tamanho da cadeia polimérica e das moléculas penetrantes, visto que a  $T_g$  e a cadeia polimérica de  $PA < PB < PC < PD$  e o tamanho da molécula de  $He < O_2 < N_2 < CO_2 < CH_4$ . A diminuição da difusividade dos gases em membranas mais rígidas se dá pelo fato da taxa de difusão de uma molécula penetrante depender do movimento cooperativo e da mobilidade das cadeias poliméricas adjacentes, como previsto pelo Mecanismo *Hopping*.

A diminuição do coeficiente de difusão de um gás num meio é reflexo da diminuição da frequência de pulos da molécula penetrante e a distância do deslocamento em cada pulo. A trajetória de uma molécula e o número de pulos dos gases He,  $O_2$  e  $CH_4$  foi registrada por simulações DM num período de 200 ps (figura 2). A representação destaca a discrepância entre a distância de deslocamento de uma molécula de He e  $CH_4$ , justificando seu coeficiente de difusão significativamente maior.

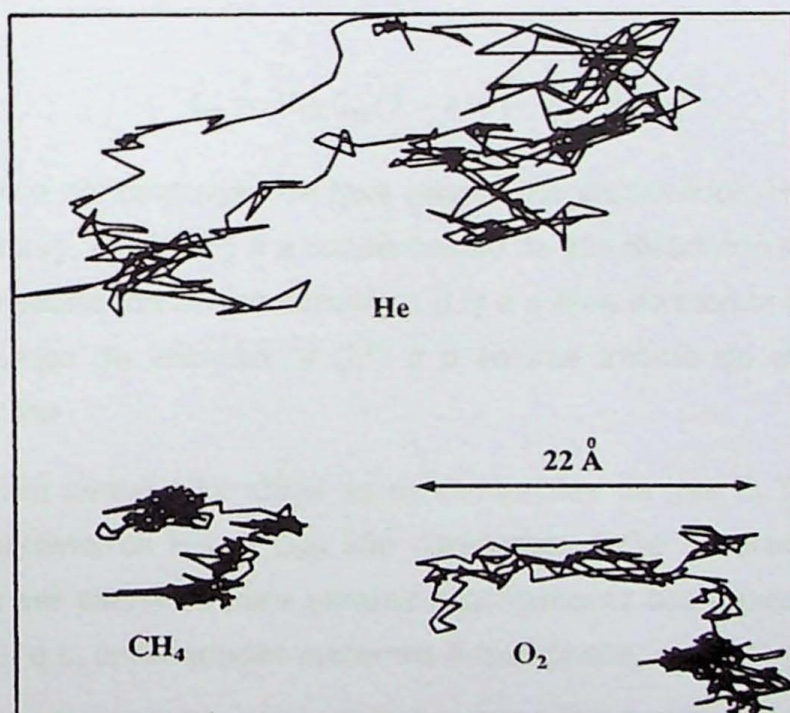


Figura 2 – Simulação de dinâmica molecular da trajetória de um átomo de He,  $O_2$  e  $CH_4$  num período de 200 ps em matriz polimérica de silicone. A flecha indica a distância em angstrom. Fonte: Charati e Stern (1998)

Quando um amostrador passivo é imerso no local de estudo, a difusão ocorre até que o equilíbrio entre a concentração do gás dissolvido na água  $C_w$  ( $M.L^{-3}$ ) e a pressão parcial  $P_i$  do gás  $i$  no interior da cápsula (atm) seja alcançado. A pressão parcial do gás  $i$  no espaço vazio durante o equilíbrio  $P_i$  é controlada pela lei de Henry (Sanford et al, 1996; Jacinthe e Groffman, 2001; Manning et al., 2003; McLeish et al., 2007; Gardner e Solomon, 2009), qual seja:

$$P_i = \frac{C_w}{H_{CC}(T,S)} \quad [1]$$



Onde  $H_{CC}$  (adimensional) é a constante da Lei de Henry (tabela 2), em função da temperatura  $t$  e salinidade  $S$ . Por ser função da temperatura, a constante de Henry não se trata de um valor absoluto e universal (Smith e Harvey, 2007), podendo ser aplicada em diversas unidades.

Tabela 2 - Constantes de Henry para os gases  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $He$  a  $25^\circ C$ . Fontes: <sup>1</sup>Wilhelm et al., 1977; <sup>2</sup>Smith e Harvey (2007); <sup>3</sup> Conversão do dado de Lide e Frederikse (1995)

Gas	$N_2$	$CH_4$	$CO_2$
H (atm)	95,411 <sup>1</sup>	39,769 <sup>1</sup>	44,01 <sup>1</sup>
H (atm L/mol)	1639,34 <sup>2</sup>	714 <sup>3</sup>	29,41 <sup>2</sup>

O tempo necessário para se atingir o equilíbrio entre a concentração do gás no interior da cápsula e o meio pode ser controlado pela forma e características da membrana. A segunda Lei de Fick (Sanford et al., 1996), descreve as variáveis que afetam o tempo de imersão necessário para atingir o equilíbrio por difusão em amostradores passivos de gás em sistemas advectivos, a partir da equação:

$$C_g = H_{CC}C_w(1 - \exp\left[\frac{-D_{SM}At}{VL}\right]) \quad [2]$$

Onde  $C_g$  ( $M.L^{-3}$ ) é a concentração da fase gasosa no amostrador,  $H_{CC}$  (adimensional) é a constante da lei de Henry,  $C_w$  ( $M.L^{-3}$ ) é a concentração de gás dissolvido na água,  $D_{SM}$  ( $L^2.T^{-1}$ ) é o coeficiente de permeabilidade da membrana,  $A$  ( $L^2$ ) é a área da membrana exposta à solução aquosa,  $t$  (T) é o tempo de imersão,  $V$  ( $L^3$ ) é o volume interno do amostrador e  $L$  (L), a espessura da membrana.

É desejável que um amostrador atinja as concentrações de gás  $C_g$  do aquífero no menor tempo  $t$ . Como os parâmetros  $H_{CC}$  e  $D_{SM}$  são constantes e  $C_w$  é característica do meio, as variáveis que podem ser alterados para garantir o atingimento das concentrações do meio no menor tempo são  $A$ ,  $V$  e  $L$ , propriedades inerentes à membrana.

Sendo assim, quanto maior a área de membrana em contato com a água, menor o volume interno do amostrador e menor a espessura da membrana, menor será o tempo de imersão necessário para atingir o equilíbrio e, portanto, mais rápida e barata será a campanha de amostragem.

### 3.1.2 Relativos ao amostrador

Segundo McLeish et al., (2007), o período de imersão de um amostrador passivo em ambientes puramente advectivos (fluxo darciniano  $> 6$  m/ano) (Harrington et al., 2000) é



limitado pelo tempo necessário para difusão dos gases através da membrana. Já em meios controlados por difusão (fluxo darciniano  $< 0,2$  m/ano) (Harrington et al., 2000), o tempo de equilíbrio é controlado unicamente pela reposição dos solutos gasosos apenas por difusão. Nesses casos, dependendo das características do amostrador, o tempo de equilíbrio pode chegar a anos.

Já em ambientes onde advecção e difusão são importantes (fluxo darciniano  $< 6$  m / ano e  $> 0,2$  m / ano), o tempo de equilíbrio é controlado pelo tempo de reposição dos solutos gasosos do poço. Nesse caso, o tempo de equilíbrio é relacionado ao volume do amostrador, volume e geometria da perfuração do poço, velocidade do fluxo darciano e o coeficiente de difusão do soluto na água. Logo, bem como determinado para a membrana pela Lei de Fick para redução do tempo de amostragem, o volume interno do amostrador deve ser mínimo.

Além das dimensões do amostrador, um importante parâmetro a se considerar é o fluido que preenche a seringa anteriormente à inserção do amostrador no poço. Watson e Spalding (2008) fizeram um estudo comparativo entre dois amostradores passivos em forma de seringa com fluidos diferentes em seu interior: um preenchido por ar e outro por gás hélio (He). Descobriu-se, ao final, que 99,93% do He foi substituído por gases que não estavam presentes anteriormente e que, apesar de o tempo de imersão necessário para se atingir o equilíbrio nos dois amostradores ser similar, amostradores passivos preenchidos por He (técnica da saturação em He) são extremamente úteis para determinar a cinética de transferência de massa entre gases dissolvidos em água subterrânea ou em formações de solo, e o *design* da geometria de amostradores passivos.

O amostrador deve ser projetado com materiais de densidade suficiente para garantir sua imersão mesmo quando preenchido por gás e deve evitar a desgaseificação da amostra no trajeto até a superfície (McLeish et al., 2007).

### **3.2 Amostrador passivo modelo**

Um sistema integrado de amostragem e análise de gases dissolvidos biogeoquímicos e permanentes de baixo custo e simples operação foi apresentado em McLeish et al. (2007), intitulado *Passive gas diffusion sampler* (PGDS). Trata-se de um sistema que utiliza uma seringa impermeável a gás do tipo *Hamilton Sample Lock* com capacidade de 1 mL adaptada como amostrador passivo. A adaptação da seringa se faz com a anexação de cápsula (cápsula de difusão) envolta por uma membrana tubular de silicone (fixada por roscaas de nylon), como uma extensão do corpo da seringa (Figura 1). O êmbolo original foi adaptado para o novo comprimento da seringa.



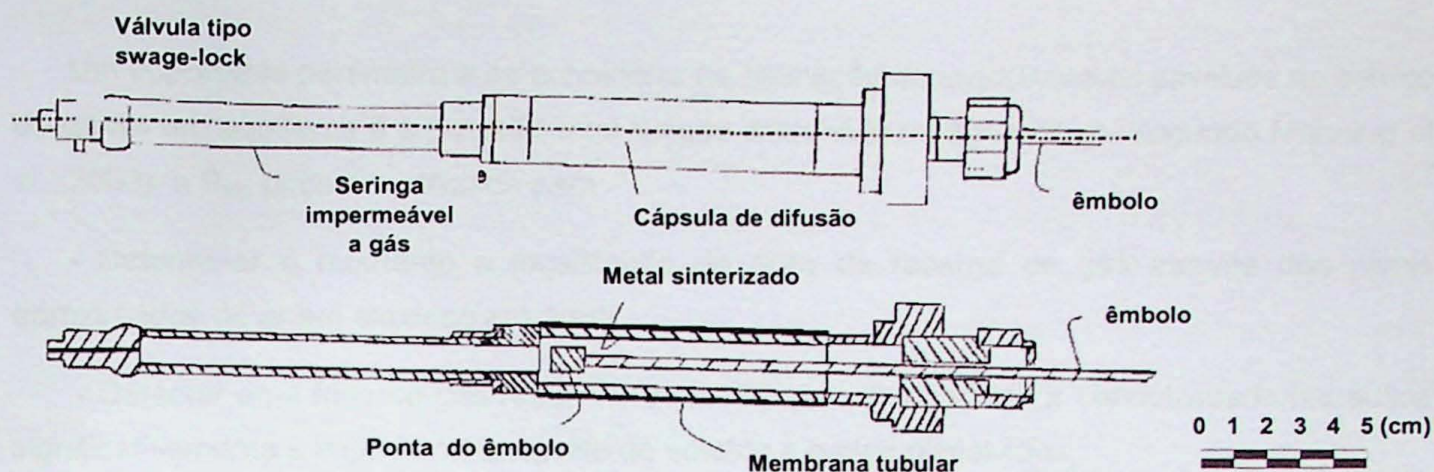


Figura 3- Esboço do amostrador passivo por difusão PGDS - Vista externa e em seção transversal. Modificado de McLeish et al. (2007)

A seringa apresentada pelo estudo de McLeish et al. (2007) obedeceu às premissas da segunda Lei de Fick, possuindo volume mínimo ( $4,5 \text{ cm}^3$ ), máxima área ( $38 \text{ cm}^2$ ) e espessura de membrana mínima ( $0,16 \text{ cm}$ ). A interação do gás com os materiais (adsorção) foi evitada com a utilização de materiais inertes, como aço inoxidável, vidro e vedações de nylon.

O amostrador é inserido no poço no interior de uma armação (gaiola) de aço inoxidável que confere maior peso ao sistema e proteção contra possíveis ranhuras na membrana por atrito com a parede do poço. O êmbolo é deslocado para a cápsula de difusão anteriormente à imersão permitindo passagem da amostra da cápsula à seringa e, ao ser retirado do poço, é deslocado para o interior da seringa, confinando a amostra de gás (figura 4).

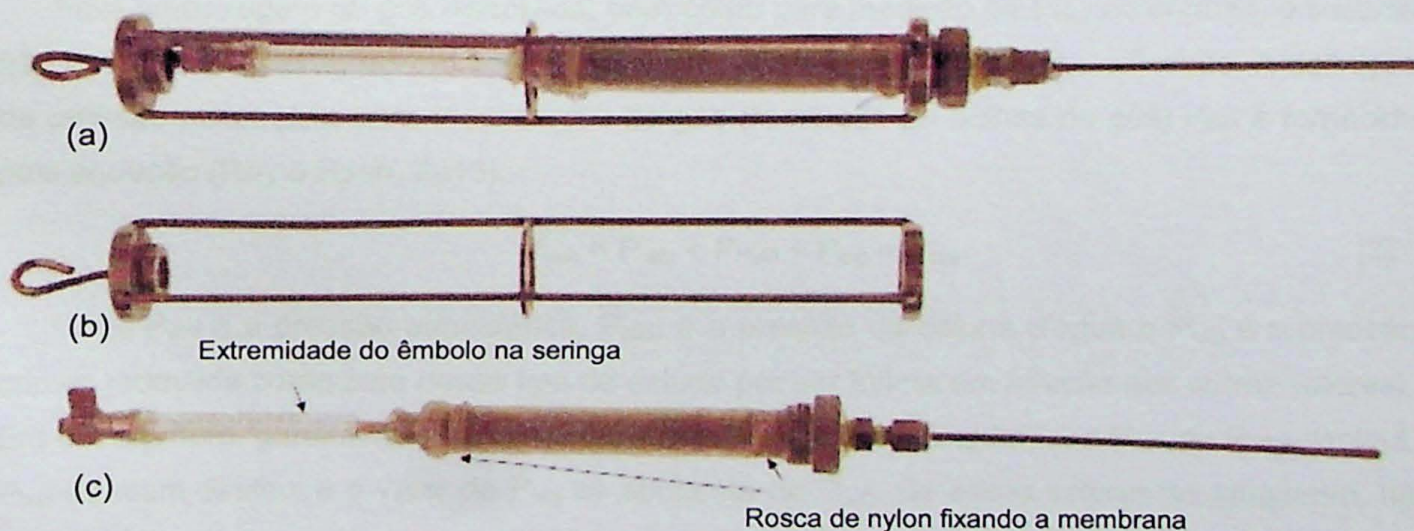


Figura 4 – Sistema PGDS completo. (a) Amostrador e gaiola preparados para imersão. Extremidade do êmbolo na cápsula de difusão; (b) Gaiola de proteção; e (c) Posição do êmbolo para trapeamento da amostra



### 3.3 Aplicação *in situ* de amostradores passivos de gás dissolvido

Um importante parâmetro a se considerar na aplicação de amostradores passivos no estudo de gases em aquíferos é a pressão total de gás dissolvido na água ( $P_{tdg}$ ). Segundo Manning et al. (2003), a  $P_{tdg}$  pode ser utilizada para:

- Determinar o momento e localização de área de recarga de gás através dos níveis aproximados de ar em excesso em água;
- Detectar uma fase de gás retida no subsolo, que pode reduzir a condutividade hidráulica significativamente e impedir o transporte de solutos e gases dissolvidos;
- Determinar concentrações relativas de  $CH_4$  e  $CO_2$ ; e
- Determinar condições ideais de coleta de gás dissolvido.

A  $P_{tdg}$  é medida por transdutores de pressão cujo sensor é conectado a um tubo de silicone ou teflon com extremidade fechada. O processo, também descrito por Manning et al. (2003), é baseado no equilíbrio entre a concentração dos gases dissolvidos na água do poço com o espaço vazio existente no interior do tubo.

Os gases aplicam pressão ao sensor do transdutor ao atravessarem a parede do tubo por difusão. Esse valor de pressão é fornecido em mmHg por um *datalogger*, que se mantém conectado com o transdutor, registrando os dados medidos de minuto em minuto durante todo o experimento.

Para amostragem de gás dissolvido, bem como para medição de  $P_{tdg}$ , no entanto, o sistema não pode sofrer alterações induzidas de pressão, visando evitar a desgaseificação. A definição da pressão necessária para a exsolução do gás (formação de bolhas de gás)  $P_{bub}$  é fornecida pela equação (Roy e Ryan, 2013):

$$P_{bub} = P_{atm} + P_{H_2O} + P_{tdg} + P_{cap} \quad [3]$$

Onde  $P_{atm}$  é a pressão atmosférica,  $P_{H_2O}$  é a pressão da coluna d'água e  $P_{cap}$  é a pressão capilar (admitida como zero nesse tipo de estudo por ser ínfima em relação aos outros valores). Em um aquífero, geralmente  $P_{tdg}$  é menor que  $P_{bub}$ . Quando, no entanto, a  $P_{atm}$  ou  $P_{H_2O}$  diminui,  $P_{bub}$  também diminui e o valor de  $P_{tdg}$  se aproxima de  $P_{bub}$ . Se esses valores se igualarem, há desgaseificação.

Amostras de gases dissolvidos podem ser coletadas na superfície a partir de água bombeada (Loose et al., 2009) ou em profundidade, a partir da seção filtrante do poço (Spalding



e Watson, 2006; McLeish et al., 2007). A amostragem de poços de monitoramento para gases dissolvidos pode ser realizada simultaneamente à purga, após purga (geralmente retirando 3 a 8 vezes o volume do poço), utilizando o protocolo *low-flow* ou *no-flow*.

Nos estudos de Roy e Ryan (2010), entretanto, concluiu-se que nenhum dos métodos realiza uma coleta fiel das condições dos poços. O estudo consistiu em um monitoramento da  $P_{tdg}$  em poços inicialmente abertos à atmosfera que foram selados com um obturador hidráulico sem a realização de purga. Quando selados, os poços apresentaram um aumento substancial da  $P_{tdg}$ . Posteriormente, realizou-se bombeamento e retirada do obturador, e a  $P_{tdg}$  diminuiu substancialmente em cada um dos processos.

Segundo Roy e Ryan (2010), a desgaseificação de poços abertos afeta aproximadamente todos os métodos existentes de determinação de gás dissolvido em água subterrânea. A variável  $P_{tdg}$  é a mais importante para gases dissolvidos, bem como o pH para estudos hidrogeoquímicos (Roy e Ryan, 2013).

É aconselhável, portanto, que em estudos de longa duração envolvendo medidas de  $P_{tdg}$ , um obturador hidráulico seja utilizado para evitar desgaseificação do poço. Já para amostragens pontuais, purga ou bombeamento são as práticas ideais. Entretanto, é importante monitorar a  $P_{tdg}$  durante a purga não somente para garantir que a vazão de bombeamento é suficientemente baixa para evitar desgaseificação induzida pelo rebaixamento do nível d'água, mas para garantir que um valor constante de  $P_{tdg}$  seja obtido (Roy e Ryan, 2010).

Importantes considerações acerca do levantamento de  $P_{tdg}$  são apresentadas por Solomon et al. (2011): o tempo necessário para o transdutor alcançar o equilíbrio é maior quanto maior for a pressão do fluido, o que se torna fator limitante para a aplicação da técnica. Além disso, o sensor é demasiadamente frágil para a aplicação em poços de bombeamento ativos. A concentração de gás e composição isotópica pode variar, também, sazonalmente, com as variações de temperatura e precipitação.

Além de selecionar a melhor técnica e o melhor amostrador, é necessário seguir adequadamente os procedimentos de armazenamento, manuseio e transporte de amostras.

### **3.4 Importância do estudo de metano dissolvido**

A necessidade do estudo da quantidade de gás metano ( $CH_4$ ) dissolvido em água deve-se à crescente exploração de gás de folhelho nos Estados Unidos e Canadá. Concentrações elevadas de  $CH_4$  dissolvido (até 23 vezes mais altas que a concentração média esperada) foram detectadas em poços de abastecimento de água que distam até 1 km de campos de extração nos EUA (Jackson et al., 2012).



Estas altas concentrações do gás em água decorrem do fraturamento hidráulico (*fracking*) do folhelho reservatório, processo inerente a exploração de metano. Tal procedimento é capaz de conectar fraturas produzidas no folhelho às fraturas das rochas subjacentes, servindo de conduto do gás à atmosfera ou à aquíferos superficiais (Northrup, 2010).

Este fato torna possível a acumulação do gás em áreas de extração ou locais fechados, como porão de casas, e pode causar incêndio ou explosão (Osborn et al., 2011). O metano pode também causar asfixia por substituir o  $O_2$  nas hemácias, quando acumulado em locais fechados e vindo a ser aspirado por animais ou ser humano (MDH, 2015).

Frente a esse problema, a amostragem e análise de gás tornou-se obrigatória em diversas regiões, como por exemplo na província de Alberta (Canadá), em que o documento *Standard for Baseline Water Well Testing for Coalbed Methane Operations* torna obrigatória a amostragem de gás livre (AENV, 2006).

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Dois tipos de experimentos foram executados para se testarem as membranas semipermeáveis tubulares e planares. No primeiro experimento foi desenvolvido um Sistema de teste de membranas tubulares (STMT) que permitiu avaliar a pressão de gases específicos dissolvidos na água ( $P_{tdg}$ ). Já para o segundo, um Sistema de teste de membranas planares (STMP) foi construído e este permitiu mensurar a eficiência das membranas na difusão de gases.

O primeiro experimento, que utilizou o STMT, foi conduzido inteiramente no Canadá (Laboratório de Hidrogeologia do Instituto de Ciências da Terra da Universidade de Calgary) e o segundo, com uso do STMP, foi feito em duas etapas, uma no Canadá, quando as membranas foram testadas para vários gases, e outro, no Brasil (CEPAS|USP), onde metano foi definido como alvo único.

Para a avaliação das membranas planares, o primeiro STMP construído (detalhes construtivos no anexo I) e levado ao Canadá era bastante rudimentar. O seu uso permitiu desenvolver e construir um novo, bem mais adequado ao experimento para utilização na segunda etapa. Como ambos são baseados nas mesmas características físicas, os resultados podem ser comparáveis.

##### **6.1. Características das membranas**

As membranas tubulares testadas apresentavam duas composições: teflon (PTFE), de especificação Cole-Parmer 96000-02; e silicone, ambas com 3/32" de diâmetro. As membranas



planares foram sintetizadas através dos polímeros inertes de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polisulfona (PS) pelo CIRRA-USP (tabela 3 e figura 5).

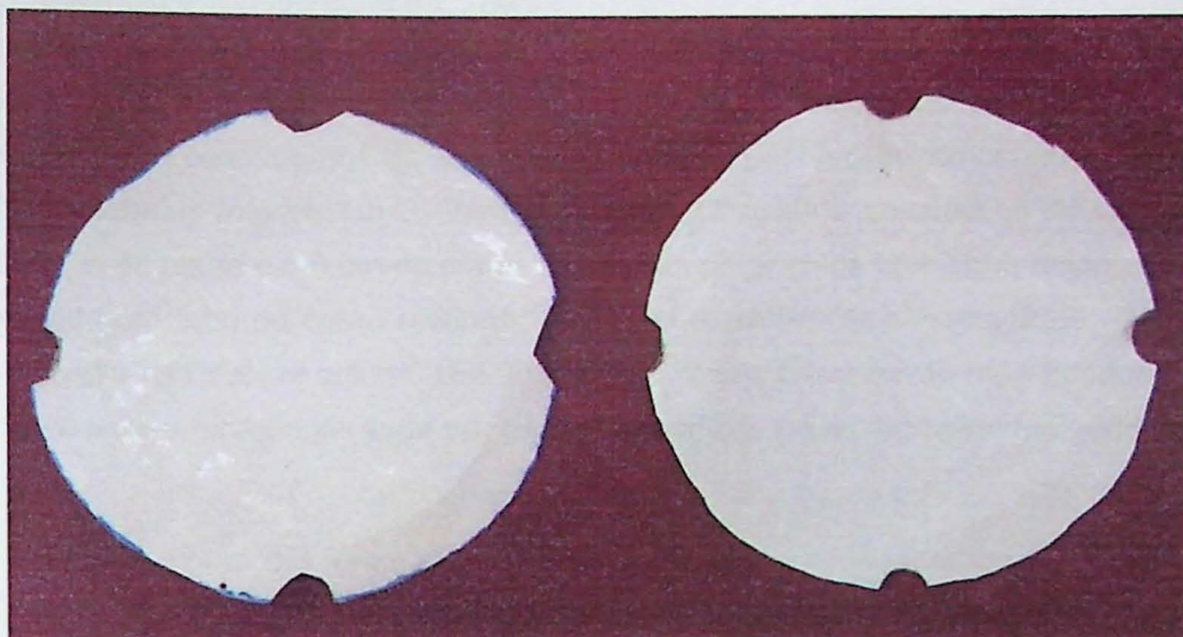


Figura 5 - Membranas planares produzidas pelo CIRRA: PVDF à esquerda e PS à direita

Tabela 3 - Unidade de repetição básica dos polímeros PVDF e PS

Membrana	Unidade de repetição básica
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{F} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{F} \end{array} \right]_n$
Polisulfona (PS)	$\left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$

Tabela 4 - Propriedades das membranas planares de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polisulfona (PS). Dados não publicados cedidos por e-mail pelo Dr. Raphael Rodrigues, do CIRRA USP

Propriedades	PVDF	PS
Permeabilidade média <sup>1</sup>	13,27 ± 1,2 L/m <sup>2</sup> .h.bar	15 ± 2 L/m <sup>2</sup> .h.bar
Espessura média	32,0 ± 2,2 µm	59 ± 1 µm
Rugosidade	15,3 nm	50,4 nm
Ângulo de contato médio	91,2 ± 3,1 °	78 ± 5°
Porosidade média	81,4 ± 1,8%	61 ± 2%
Módulo de Young médio	47,1 ± 1,3 MPa	58,3 ± 3,2 MPa
Tensão de ruptura média	2,0 ± 0,15 MPa	3,80 ± 0,2 MPa
Deformação de ruptura média	157 ± 4,6 %	11,4 ± 1,1%
Temperatura de transição vítrea <sup>2</sup>	-35°	185°C

<sup>1</sup> Permeabilidade referente à água deionizada; <sup>2</sup> Fonte: Debenedetti e Stillinger, 2001



## 6.2 Sistema de teste de membranas tubulares (STMT)

### 6.2.1 Materiais e configuração do STMT

O sistema STMT, que simula um poço com águas saturadas em gás, foi projetado obedecendo aos procedimentos de segurança previstos pela legislação canadense (*Workplace Hazardous Materials Information System* - WHIMS). O sistema constitui-se de uma coluna de vidro de 2,0 m de altura e 6,0 cm de diâmetro interno, preenchida com água deionizada, na qual foi introduzido um tubo de cobre retilíneo, com uma extremidade conectada ao cilindro do gás do teste e outra na base da coluna. Um fluxo constante de baixa vazão (não inferida) de gás foi responsável pela saturação da água por gases específicos (hélio, nitrogênio, dióxido de carbono e metano).

Transdutores (figura 6a) foram utilizados para medir a pressão total de gás dissolvido ( $P_{tdg}$ ) na água em conjunto com um barômetro (*Levelogger*, figura 6b), posicionado no mesmo nível, visando a medição da pressão absoluta (Manning et al., 2003).

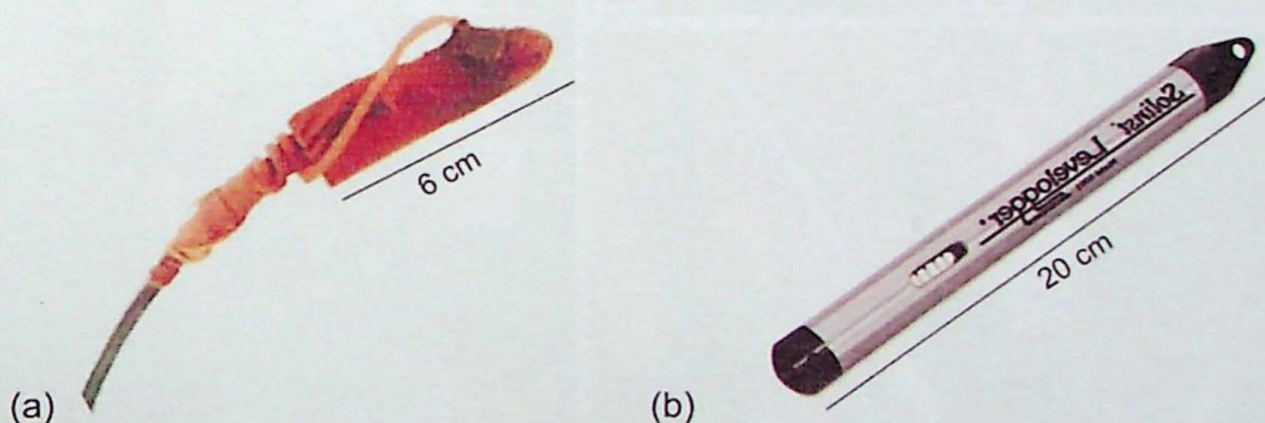


Figura 6 - Acessórios utilizados nos testes de membranas tubulares. A - Transdutor revestido por Epoxi com tubo de silicone ao redor; B - *Levelogger* Solinst

Os transdutores utilizados foram os da "Druck PDCR 830 Series", GE Imagination at work, que tem uma acurácia de  $\pm 0.1\%$ , conectados a um *datalogger*. Os transdutores foram revestidos com *Epoxi* para que pudessem ser submergidos em água, e seus sensores foram conectados a um tubo de silicone ou teflon (enrolado ao redor da camada de Epoxi).

As medidas provenientes dos transdutores foram atribuídas à difusão do gás dissolvido na água para o interior do tubo. A visualização dos dados em tempo real se deu através do aplicativo PC200W (Campbell).



Os barômetros (*Leveloggers*) utilizados eram da Solinst, e mediram a temperatura e condutividade elétrica, além da pressão atmosférica local.

Adaptações foram realizadas para garantir a execução segura do sistema, já que dois gases utilizados no experimento foram classificados como de risco de asfixia e explosividade pelo WHMIS:  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Sendo a coluna de teste maior que a capela, um sistema de exaustor foi adaptado na parte superior da coluna e sua saída dirigida para dentro da capela (figuras 7a, b, c e d) por um tubo de alumínio.

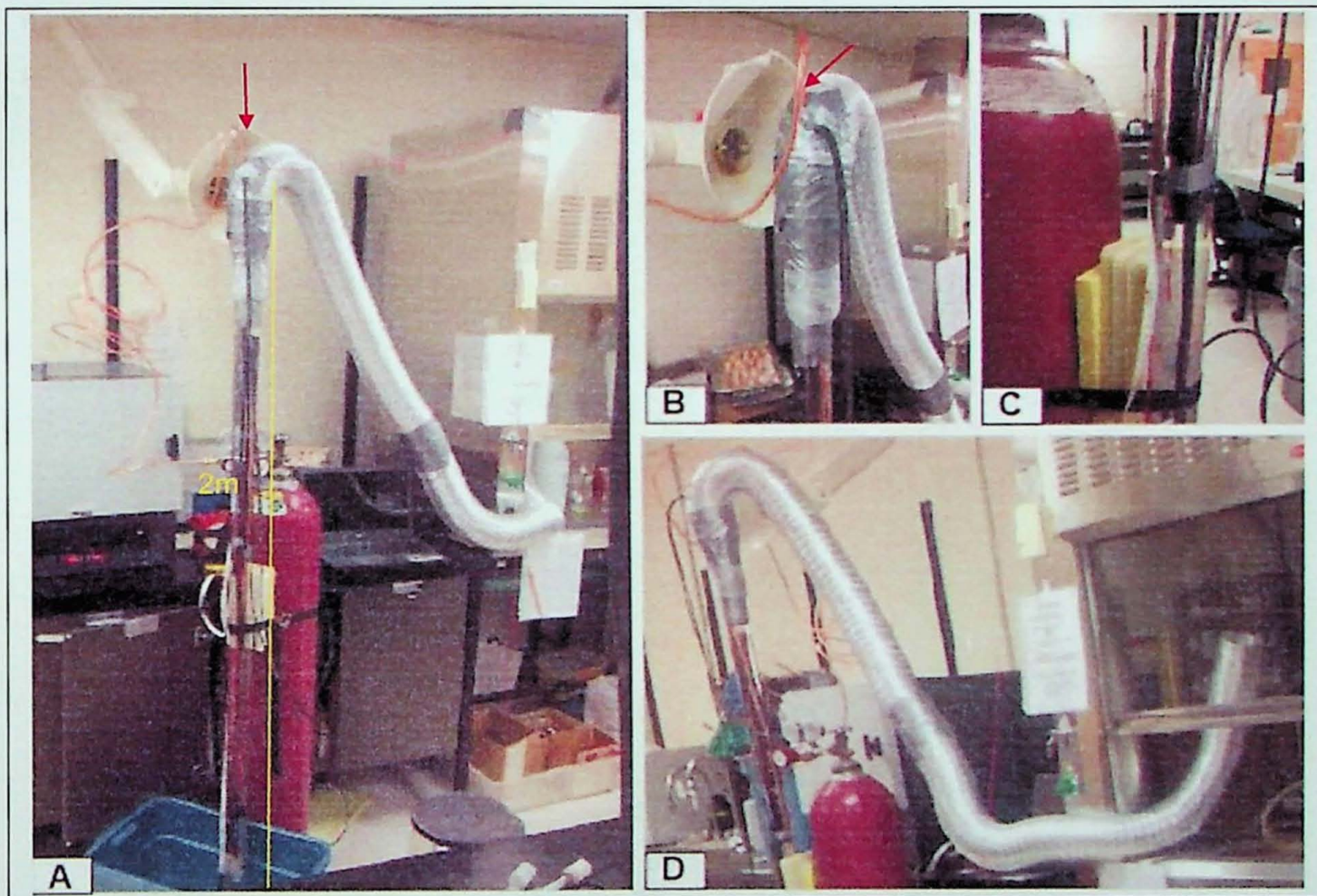


Figura 7- Coluna de 2m para teste de velocidade de equilíbrio de gases em silicone e teflon. **A** – Visão geral do equipamento; **B** – Exaustor para captar eventual vazamento de gás da conexão entre a coluna e a porção por onde se insere os cabos dos transdutores e o tubo de cobre, com o tubo selado por argila, *silver tape* e filme de parafina (*Parafilm*); **C** – Espumas apoiadas no cilindro de gás para garantir verticalidade à coluna; e **D** – Terminação do tubo de alumínio no interior da capela, para conduzir gases para fora do ambiente de sala com segurança. Setas vermelhas apontam o orifício do tubo de alumínio

Um orifício de 3 cm de diâmetro na porção superior do tubo de alumínio permitiu a entrada do *levelogger*, dos dois transdutores e do tubo de cobre, que conduzia o gás à base da coluna. Uma vez posicionados os equipamentos na coluna, o orifício era vedado com argila industrial, seguido de camadas de *silver tape* cruzadas.



Todas as demais conexões do sistema foram seladas com fita de parafina (*parafilm*) e *silver tape*. Além disso, um exaustor foi posicionado próximo ao topo da coluna, para captar gases provenientes de eventuais vazamentos no orifício do tubo de alumínio

### 6.2.2 Metodologia do STMT

O experimento (figura 8) foi iniciado com o posicionamento de dois transdutores e do *Levellogger* na base da coluna preenchida por água e o borbulhamento do gás no interior do tubo. Os dados de  $P_{tdg}$  foram monitorados até que o equilíbrio entre a concentração de gás na água e no interior do tubo fosse atingida, ou seja, até que os dados de  $P_{tdg}$  fossem constantes por um período igual ou superior a 30 minutos.

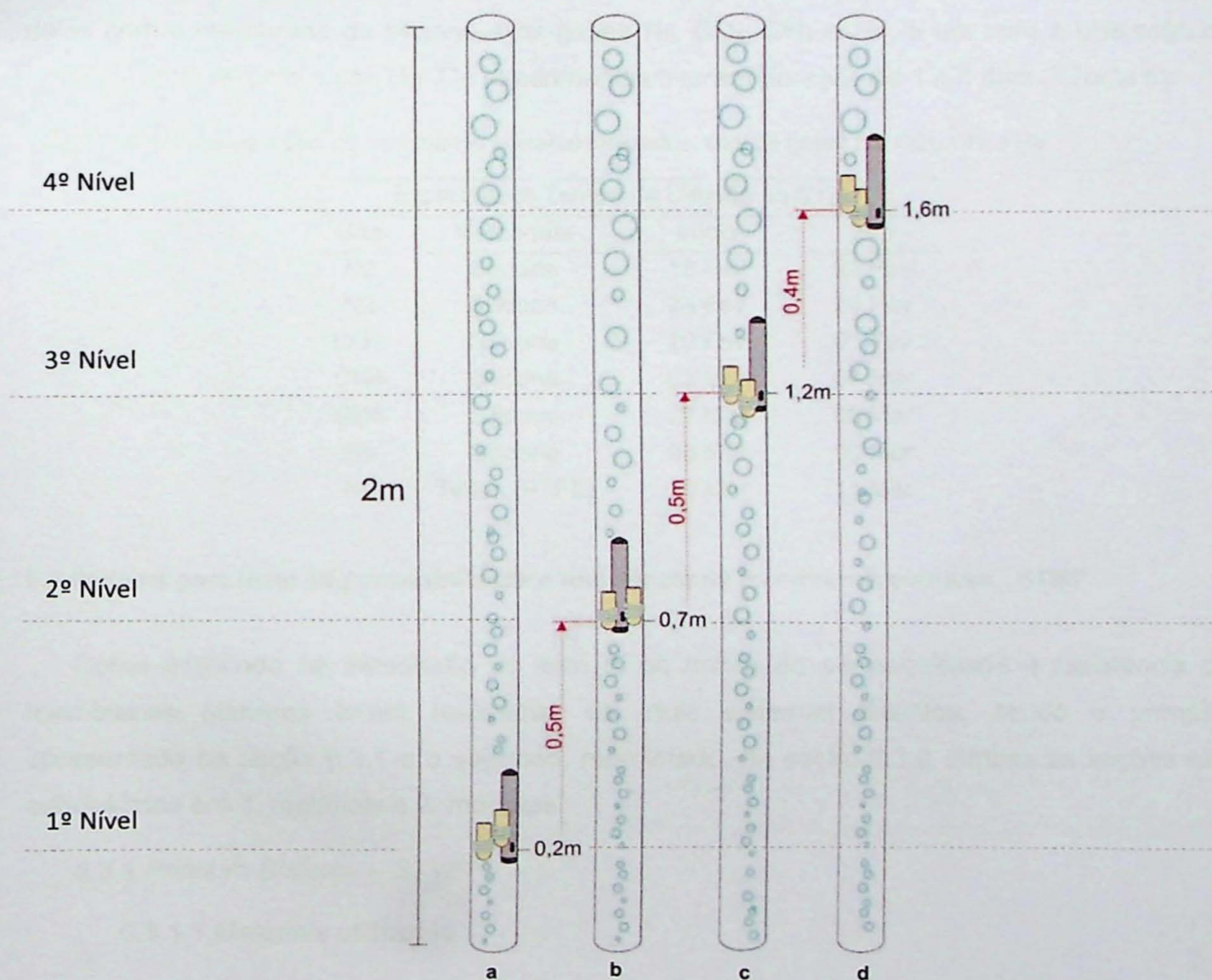


Figura 8 – Esquema de funcionamento do teste de tempo de equilíbrio de membranas tubulares. Os cilindros amarelados correspondem aos transdutores 1 e 2, e o cinza ao *Levellogger*. A etapa inicial é representada pela coluna **a** e, à direita, são apresentadas as condições dos níveis seguintes, em que os medidores são elevados paulatinamente



Atingindo-se o equilíbrio, o conjunto era movido para um segundo nível, 50 cm acima e esperava-se atingir o equilíbrio novamente. O experimento foi conduzido em 5 etapas, nomeadas de **a** a **d** (figura 8), consistentes na observação do tempo necessário para equilíbrio de cada um dos quatro gases testados, em quatro diferentes níveis.

Os dados de  $P_{tdg}$  medidos pelos transdutores foram submetidos a correções de voltagem do *datalogger*. Os dois transdutores apresentaram medidas de  $P_{tdg}$  deslocadas em ~12 mmHg. A correção reduziu essas diferenças e, para análise gráfica dos dados, foi feita uma única curva com a média dos valores de ambos. As medidas de  $P_{H_2O}$  obtidas a partir do *Levellogger* foram convertidas para mmHg, afim de serem comparadas aos dados de  $P_{tdg}$ .

No sistema de teste de membranas tubulares, 7 experimentos foram realizados, sendo 6 deles com a membrana de silicone e os gases  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e He, e um com a utilização da membrana de teflon e o gás He. Os experimentos tiveram duração de 1 a 4 dias (Tabela 5).

Tabela 5 - Controle de testes de membranas planares realizados, com os gases  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e He

Experimento Tempo de Difusão no STMT			
Gás	Membrana	Início	Fim
$N_2$	Silicone	18 Fev	22 Fev
$N_2$	Silicone	24 Fev	26 Fev
$CO_2$	Silicone	29 Fev	01 Fev
$CH_4$	Silicone	03 Mar	04 Mar
$CH_4$	Silicone	07 Mar	08 Mar
He	Silicone	08 Mar	09 Mar
He	Teflon (PTFE)	10 Mar	11 Mar

### 6.3 Sistema para teste de permeabilidade e resistência de membranas planares - STMP

Como explicado na introdução do item 6, os testes de permeabilidade e resistência de membranas planares foram realizadas em dois sistemas distintos, sendo o primeiro apresentado na seção 6.3.1 e o segundo, reprojeto, na seção 6.3.2. Ambas as seções são subdivididas em 1. materiais e 2. métodos.

#### 6.3.1 Primeiro Sistema – STMP

##### 6.3.1.1 Materiais utilizados

A montagem do primeiro STMP foi realizada no Canadá e constitui-se de uma coluna de vidro de 1 m de altura e 5 cm de diâmetro com saída horizontal de 1 cm de diâmetro conectada ao *membrane holder*, fabricado pela *Whatman Schleicher & Schuell*. O *membrane holder* é uma peça cilíndrica em acrílico de 8 cm de diâmetro que fixa a membrana planar em posição vertical por rosqueamento, separando duas



cavidades Ca e Cg de volume de 10 mL (figura 9). A membrana é apoiada em um filtro de 5 cm de diâmetro que separa a cavidade Ca, conectada à coluna e preenchida por água, de Cg, preenchida por ar atmosférico e lacrada por um septo.

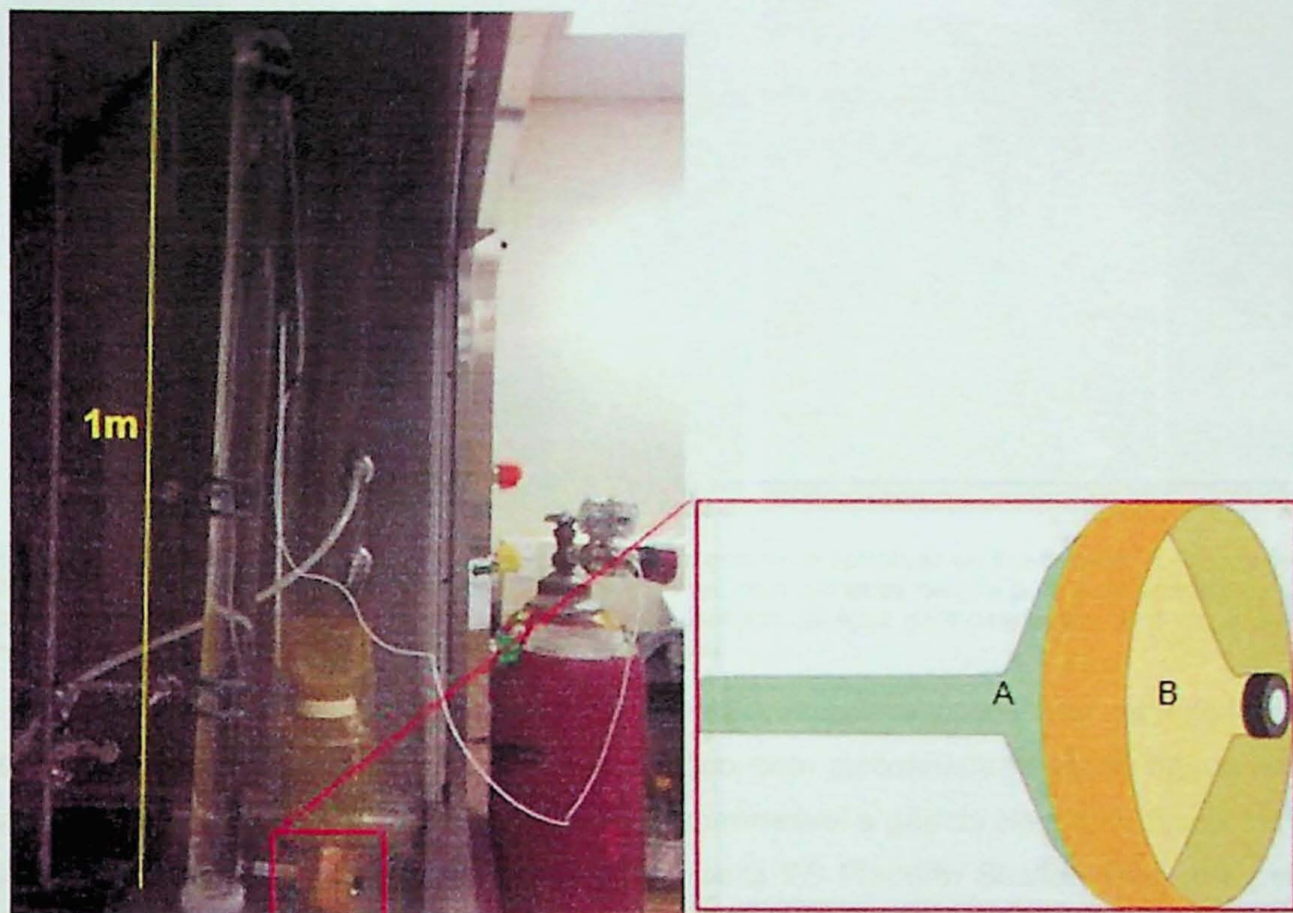


Figura 9 - Coluna de teste de permeabilidade de membranas – detalhe para o membrane holder (peça amarelada) e as cavidades Ca (preenchida por água saturada em gás) e Cg (preenchida por ar atmosférico)

A coluna foi preenchida por água deionizada, e os gases nitrogênio ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e metano ( $CH_4$ ) foram borbulhados à base da coluna através de um tubo de nylon de 5 mm de diâmetro interno conectado ao cilindro,

Uma seringa *Hamilton Sample Lock* de 1 mL, de aço inoxidável, impermeável a gás e com válvula para aprisionamento da amostra gasosa foi responsável pela amostragem do gás da Cg. *Vials* para *headspace* de 12ml de tampas rosqueáveis e septos de teflon (PTFE) foram utilizados para a amostragem de água, realizado com auxílio de uma pinça tenaz para cadinhos (figura 10a) para se evitar o contato manual.

As amostras coletadas em *vials* e seringas foram armazenadas em potes plásticos de 500 mL (figura 10b) com tampas rosqueáveis preenchidos por água deionizada, mantidas a uma temperatura de 3°C.



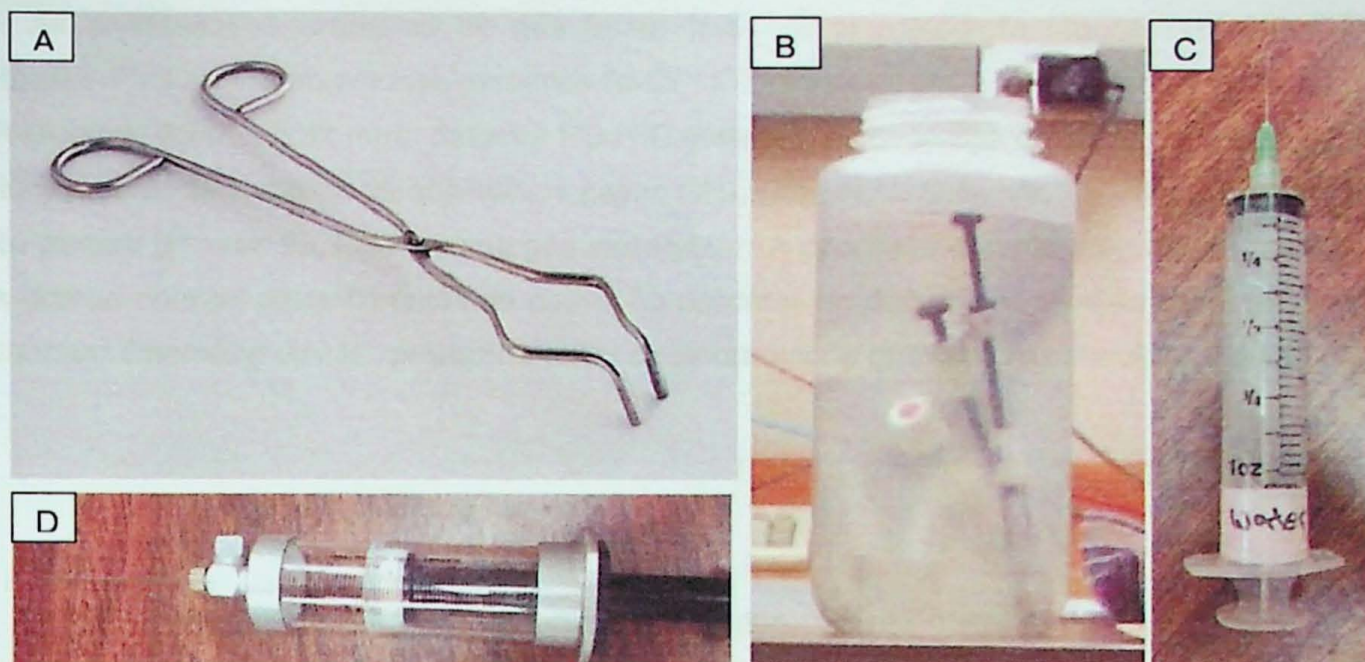


Figura 10 - Materiais utilizados para amostragem, armazenamento e aplicação de headspace: A - Pinça tenaz para cadinho; B - Armazenamento seringas Sample Lock de 1 mL com amostras de gás e vials de headspace de 12 mL com amostras de água em pote plástico de 500 mL; C - Seringa de água para headspace de 1 oz; e D - Seringa Hamilton Sample Lock de 25 mL para aplicação de headspace

O processo de preparação das amostras de *headspace* (detalhado na seção 6.3.1.2), contou com a utilização de uma seringa de plástico, com aproximadamente 30 mL de volume (1 oz) (figura 10c), e outra do tipo Sample Lock, impermeável a gás da Hamilton (figura 10d). Uma balança analítica e a mesa agitadora orbital Excella ES Platform Shaker, fabricado pela New Brunswick Scientific (figura 11a) foram utilizadas na preparação das amostras.

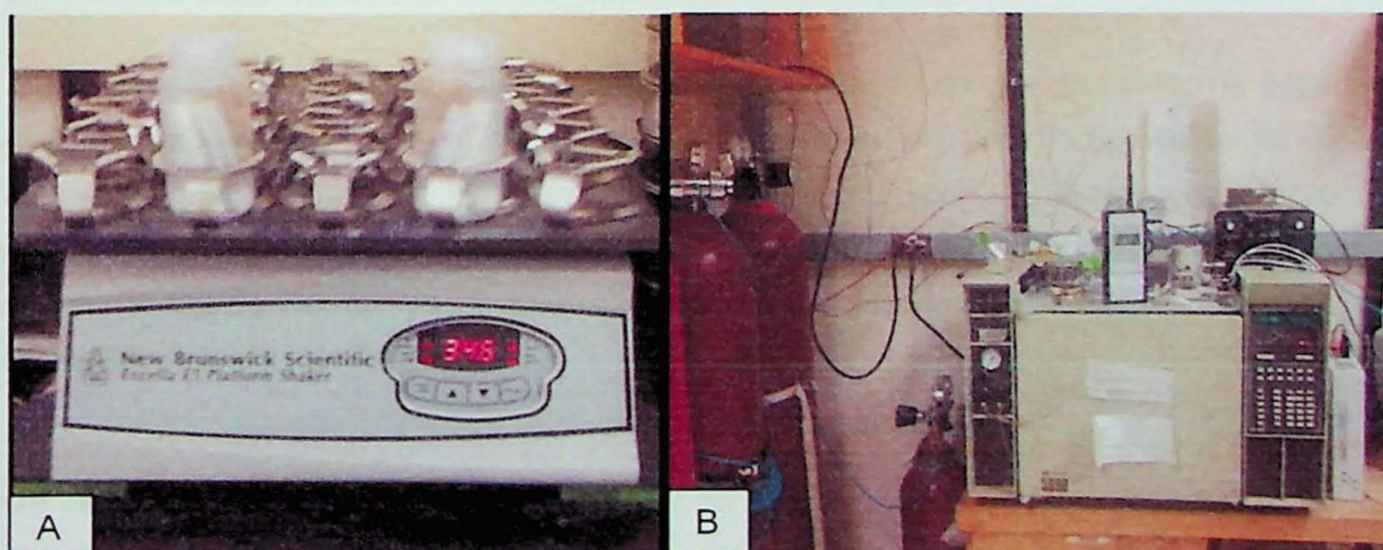


Figura 11 - Equipamentos utilizados na preparação e análise de amostras gasosas. A - agitadora orbital Excella ES Platform Shaker; da New Brunswick Scientific e B - Cromatógrafo a gás tipo HP 5890, fabricado pela Hewlett-Packard.



As análises das amostras de gás foram feitas no cromatógrafo (figura 11b) HP 5890 (Hewlett-Packard), com colunas paralelas Rt-QPLOT (Restek, 30 m x 0,53 mm) e Rt-Molsieve 5A (Restek, 30 m x 0,32 mm), detector PD-HID (detector de descarga de pulso de ionização de hélio) modelo D-1, capaz de analisar os gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Ar, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, tendo He de alta pureza (Praxair 99,999%) como gás carregador. A operação do cromatógrafo foi realizada de acordo com os procedimentos de operação descritos no documento “*A Gas Chromatograph Standard Operating Guide*”, produzido pelos doutorandos do grupo de hidrogeologia da UC.

#### 6.3.1.2. Metodologia aplicada

Experimentos de 24h e 72h foram conduzidos com as membranas PS e PVDF e os gases N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O sistema foi montado dentro de capela de aço inox, que era mantida semi-aberta durante a realização dos experimentos.

Os gases foram borbulhados através de um tubo com terminação na base da coluna. Passado o período, o gás da cavidade foi amostrado com uso de uma seringa de 1ml de capacidade, de aço inoxidável, impermeável a gás e com válvula para impedir escape de gás após amostragem (*Hamilton Sample Lock Gastight Syringe*). Em seguida, duas amostras da água foram retiradas da coluna a partir da submersão de dois *vials* com o auxílio da pinça tenaz para cadinhos e refrigeradas. As amostras foram retiradas da refrigeração e, após atingirem temperatura ambiente, deu-se início à preparação do *headspace*.

O processo de *Headspace Extraction* permitiu a extração do gás dissolvido na água para análise composicional em cromatógrafos a gás (McLeish et al., 2007). O processo foi iniciado com a inserção de 9 mL de He através do septo por uma seringa (Sample Lock de 25 mL) enquanto outra (seringa de plástico de 30 mL) removeu a água simultaneamente. O exato volume de água e *headspace* foi determinado através de pesagem em balança analítica antes e depois da aplicação do *headspace*.

Os *vials* foram então posicionados com a tampa para baixo em potes plásticos preenchidos por papel e agitados por 12 minutos a 400 rpm na agitadora orbital para partição do gás da fase aquosa para a gasosa. As amostras foram analisadas (resultados no Anexo II) mediante a extração de 1 mL do *headspace* pela seringa Sample Lock de 1 mL e injetada no cromatógrafo a gás.



O cromatógrafo foi calibrado com a utilização do padrão 5% CH<sub>4</sub>, 5%CO<sub>2</sub>, 0.43% N<sub>2</sub>O, 1% Ar, 5% O<sub>2</sub> e 5% N<sub>2</sub> (Anexo III) em equilíbrio em hélio, fornecido pela Praxair. As amostras foram inseridas no cromatógrafo sob uma vazão de 200ml/min, com o forno mantido a temperatura de 30 C. Os dados foram adquiridos a partir do integrador HP 3396 Series II Integrator (Hewlett-Packard) e os resultados finais (pressões parciais e concentrações) a partir de cálculos descritos por McLeish et al. (2007), adaptado do manual publicado por Hudson (2004).

A pressão de gás dissolvido nas amostras de gás e concentração de gás dissolvido nas amostras de *headspace* foram calculadas utilizando a Lei de Henry. As constantes de Henry foram obtidas em Wilhelm (1997).

Os cálculos para obtenção de concentrações de gás dissolvido em uma amostra de *headspace* foram realizados segundo métodos pré estabelecidos (Kampbell e Vandegrift, 1998; Walsh, 1999), aplicados em Mcleish et al. (2007).

A pressão parcial (P<sub>g</sub>), determinada pelo GC, é:

$$P_g = \% \text{ volume} \times P_{\text{lab atm}} - \text{vapor de pressão de água}, \quad [4]$$

Onde P<sub>lab atm</sub> e vapor de pressão de água foram determinados em atmosferas (atm). O valor de pressão utilizado no cálculo de *headspace* corresponde à pressão atmosférica do laboratório, corrigindo-se pela cota topográfica. O número de mols de *headspace* n<sub>g</sub> foi determinado a partir da equação:

$$n_g = \frac{P_g V_h}{RT} \quad [5]$$

Onde V<sub>h</sub> é o volume do *headspace* (L), R é a constante ideal dos gases (8,206 x 10<sup>-2</sup> L atm/mol K) e T é a temperatura (°K). A temperatura usada para as amostras de *headspace* corresponde à temperatura ambiente no momento da partição (25 °C ~ 298 ° K).

O número de mols do gás no *headspace* foram convertidos em concentração de gás (mg/L) e a fração molar do gás na fase líquida é calculada pela Lei de Henry:

$$x = \frac{P_g}{H} \quad [6]$$

Onde H é a Constante de Henry para o gás (atm), selecionada com base na temperatura de partição da amostra. A fração molar do gás na fase líquida também pode ser determinada pela equação:



$$x = \frac{n_L}{(n_W + n_L)} \quad [7]$$

Onde  $n_L$  é o número de mols do gás no líquido e  $n_W$  é o número de mols de água. Se  $n_W \gg n_L$ , a fração molar do gás no líquido pode ser aproximada por  $x = n_L/n_W$ . Combinando as equações (8) e (9), obtém-se:

$$n_L = P_g \times n_W \times \frac{V_W}{H} \quad [8]$$

Onde  $V_W$  é o volume da água. Os número de mols de gás no líquido foram convertidos em concentração (mg/L). A concentração do gás antes do equilíbrio ( $C_T$ ) é igual à soma das concentrações do gás no *headspace*  $C_H$  e na água  $C_L$ .  $C_T = C_H + C_L$  [9]

### Cálculos de concentração da amostra de gás

A pressão parcial ( $P_g$ ) é determinada pelo GC (6). O número de mols do gás na água é diretamente calculado a partir da Lei de Henry (Eq. 6):

$$x = \frac{P_g}{H} \quad [6]$$

Onde  $x$  é o número de mols de gás por litro de água e  $H$  é a constante de Henry para o gás ( $L \times atm \times mol^{-1}$ ). A molaridade do gás é posteriormente convertida para concentração (mg/L), obtendo  $C_i$ .

### Cálculos para interpretação

A interpretação dos resultados obtidos  $C_T$  e  $C_i$  foi realizada a partir da avaliação da taxa de difusão  $T_d$  (%), calculada pela razão:

$$T_d = \frac{C_i \times 100}{C_w} \quad [7]$$

Onde  $C_i$  é a concentração do gás (mg/L) na câmara gasosa e  $C_w$  é:

- a média das concentrações do gás na água  $C_T$  obtidas nas duplicatas  $C_T'$  e  $C_T''$  de cada experimento, se  $1 - C_T'/C_T'' \leq 10\%$ ; ou
- a  $C_T$  que se encaixa ao campo de amostras  $C_w$ , definindo pela distribuição das amostras no gráfico de calibração, apresentadas no Anexo III.

$T_d$  corresponde a quanto, em %, a concentração de gás em  $C_g$  representa a concentração de gás na água  $C_w$ .



### 6.3.2 Segundo Sistema – STMP

O segundo sistema foi elaborado no Brasil e executado no Instituto de Geociência da USP, em capela do Laboratório de Estudos Paleobiológicos, e os equipamentos utilizados eram dos Laboratórios de Análises Químicas de Água (LAQUA) e de Química e o cromatógrafo a gás do Laboratório de Gama-espectrometria.

#### 6.3.2.1 Materiais utilizados

A primeira fase de testes de membranas planares, realizada no Canadá, revelou potenciais melhorias a serem feitas no sistema. As novas peças foram desenhadas no Instituto de Geofísica da USP (IAG-USP) e usinadas na Oficina Central do Instituto de Física – USP.

O *STMP* com bombeamento constitui-se de uma coluna de PVC com altura de 1,0 m e diâmetro interno de 2" (4,58 cm) com extremidade inferior selada por *cap* de PVC. A coluna foi cortada na altura dos 10 cm para anexação de peças usinadas em acrílico que consistem em uma luva de 5 cm de altura com saída lateral em T rosqueada ao novo *membrane holder*, com 5 saídas (figura 12).

O novo *membrane holder* possui 11 cm de diâmetro e fixa a membrana por pressão em posição vertical (plano delimitado por pontilhado vermelho na figura 12), separando cavidades de água (Ca) e de gás (Cg), ambas com volume de 5 mL. A Ca é conectada à coluna pelo T e possui um canalículo para retirada de ar atmosférico (Sg), onde uma mangueira de silicone de 20 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro interno é encaixada e apertada por uma braçadeira fina de plástico.

A saída de água do T (Sa) foi conectada à uma mangueira de nylon de 8 mm de diâmetro interno e 5 cm de comprimento. A outra terminação desta foi adicionada a um sistema de conexões de latão para ar comprimido composto por uma conexão macho-macho e uma válvula de duas vias de regulação de ar comprimido, encaixadas com veda rosca. Outra mangueira de nylon, de 8 cm de comprimento e mesmo diâmetro, deformada à quente em um ângulo de 90°, liga a saída macho da válvula à extremidade arredondada de um *niple* de acrílico com outra extremidade cônica, para permitir o encaixe da agulha convencional (figura 13).



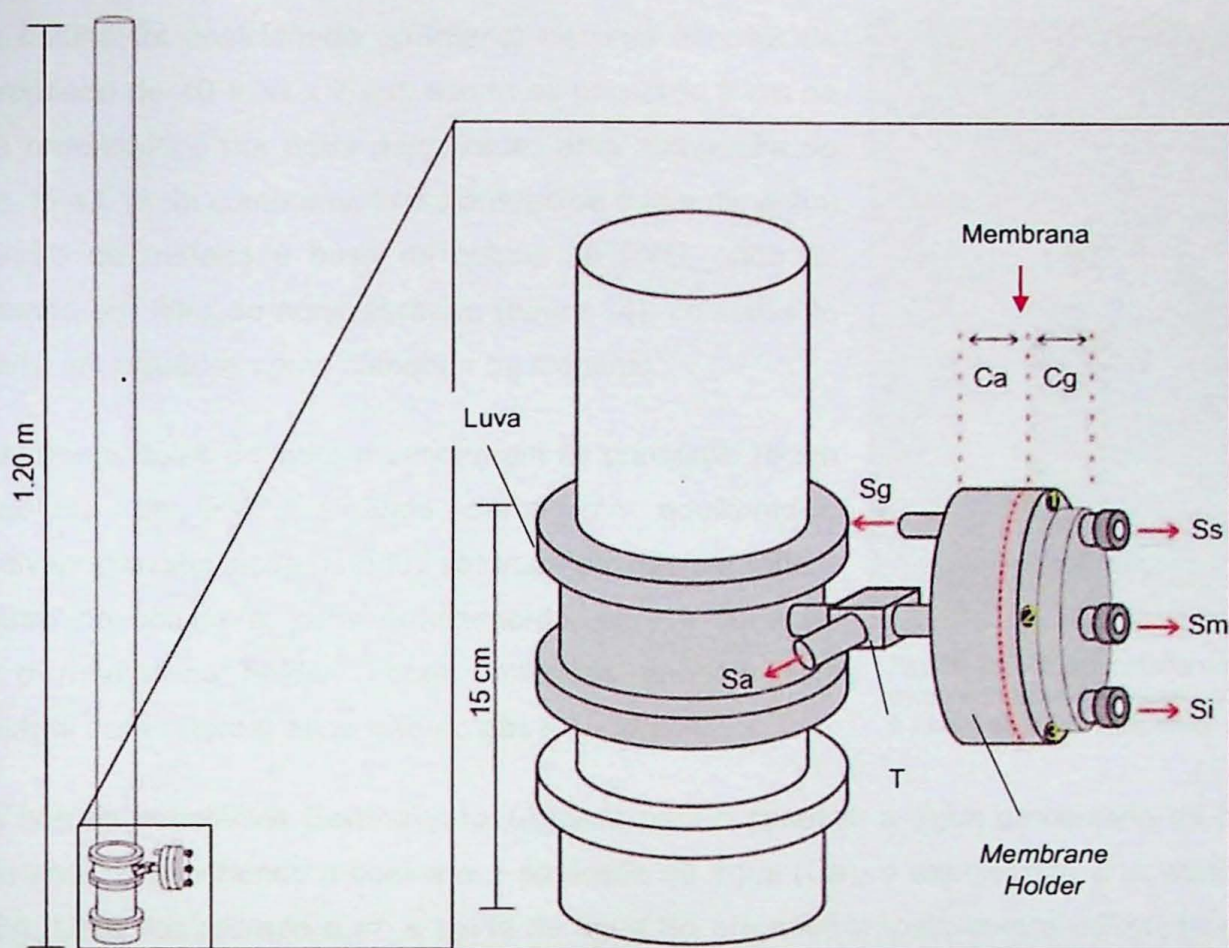


Figura 12 - Peças reprojetadas do *Membrane Tester* com bombeamento. À esquerda, esquema geral da coluna. À direita, ampliação dos primeiros 25cm da coluna. Cap de pvc na base; em cinza, peças usinadas em acrílico: luva, conexão em T e o novo *membrane holder*, com plano de posicionamento da membrana pontilhado em vermelho. **Sa** - saída para amostragem de água; **Sg** - Saída para retirada de bolhas de gás da cavidade da água; **Ca** - Cavidade de água; **Cg** - Cavidade de gás; **Ss** - Septo Superior; **Sm** - Septo intermediário; **Si** - Septo inferior; e 1, 2 e 3, em amarelo - entradas para parafusos para fixar a membrana por pressão.

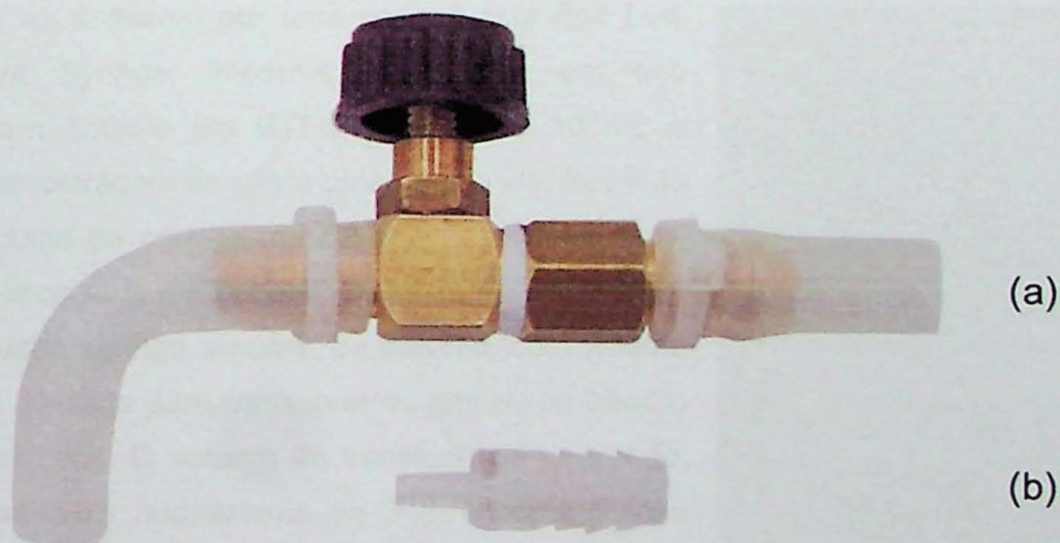


Figura 13 - Sistema de saída de água **Sa** para amostragem a partir do T. (a) Válvula para ar comprimido conectada à mangueiras de nylon fixadas por braçadeiras; e (b) *Nipple* usinado em acrílico com extremidade em cone para encaixe de agulha e em arredondada para encaixe na mangueira de nylon.



A coluna foi posicionada no interior de uma bandeja de polipropileno de 40 x 30 x 7 cm, sendo os primeiros 5 cm de altura preenchidos por água deionizada. Uma mangueira de Nylon de 4,5 m de comprimento e diâmetro de 8 mm conectou o cilindro de metano à base da coluna de PVD, onde foi encaixado um filtro de areia abrasiva (figura 14), comumente utilizada em aquários como dispersor de oxigênio.

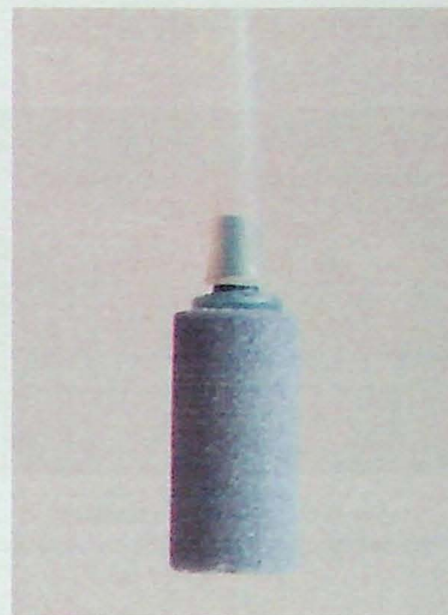


Figura 14 – Extremidade do tubo de nylon condutor de metano conectado à pedra abrasiva (dispersor de gás).

Quarenta bolas de vidro preencheram os primeiros 15 cm da coluna de PVC, atuando como um equilibrador, incentivando a circulação da água saturada em gás por todo o diâmetro da coluna e, conseqüentemente, para a conexão com o *membrane holder*. Foram utilizadas também como estratégia para retardar ascensão do gás à superfície.

A bomba peristáltica GeoPump foi utilizada para o conduzir a água deionizada da bandeja ao sistema, preenchendo a coluna e a cavidade de água (Ca), e expulsando o ar atmosférico por Sg. Uma vez retirado o ar, a saída de água Sg era interrompida com a utilização de uma Pinça de Mohs (figura 15) na mangueira de silicone. A bomba era desligada assim que houvesse transbordamento da coluna. Um termômetro foi posicionado ao lado da capela e utilizado para monitorar a temperatura ambiente durante o experimento.

A cavidade de gás (Cg), por sua vez, era lacrada por três septos: septo superior (Ss), intermediário (Sm) e inferior (Si) e deve ser preenchida por N<sub>2</sub> (gás carreador do cromatógrafo utilizado para as análises) por uma seringa *Hamilton Luer Lock Gastight Syringe*, impermeável a gás, em aço inoxidável, com êmbolo em PTFE, volume de 10 mL e válvula para amostragem de gás e uma agulha idêntica à da seringa. A agulha da seringa, de 51 mm de comprimento, padrão 22, é encaixada por conexão Kel-F Hub



Figura 15 - Pinça de Mohs – utilizada para interromper o fluxo de água da mangueira conectada em Sg.

Uma segunda seringa simples, de plástico, com volume de 50 mL, foi utilizada para transporte do gás N<sub>2</sub> do cilindro à seringa Luer Lock. O sistema de transferência de gás foi vedado por válvulas hospitalares de 3 (branca) e 2 vias (azul), conectada à uma seringa de plástico de 5 mL cortada, na qual dois septos de PTFE foram posicionados (figura 16) de forma a permitir a inserção da seringa para



captação de gás sem a ocorrência de vazamentos.



Figura 16 – Sistema para recarga de  $N_2$  para a seringa. A – Sistema completo, com válvula hospitalar de 3 vias (branca) é conectada a outra de 2 vias (azul) e dispositivo de entrada da agulha. B – Detalhe para o dispositivo de entrada de agulha, composto por uma seringa por 5 mL cortada e dois septos.

Vials para *headspace* de 20ml de vidro transparente, fundo chato (para injeção manual) e tampa rosqueável com septo de PTFE, da Sun Sri, foram utilizados para amostragem de água a partir de Sa. Para o processo de *Headspace Extraction* (descrito no item 6.3.1.2), uma seringa de plástico de 20 mL encaixada a uma agulha convencional e a seringa Luer Lock, com agulha Kel-F, foram utilizadas (figura 17).

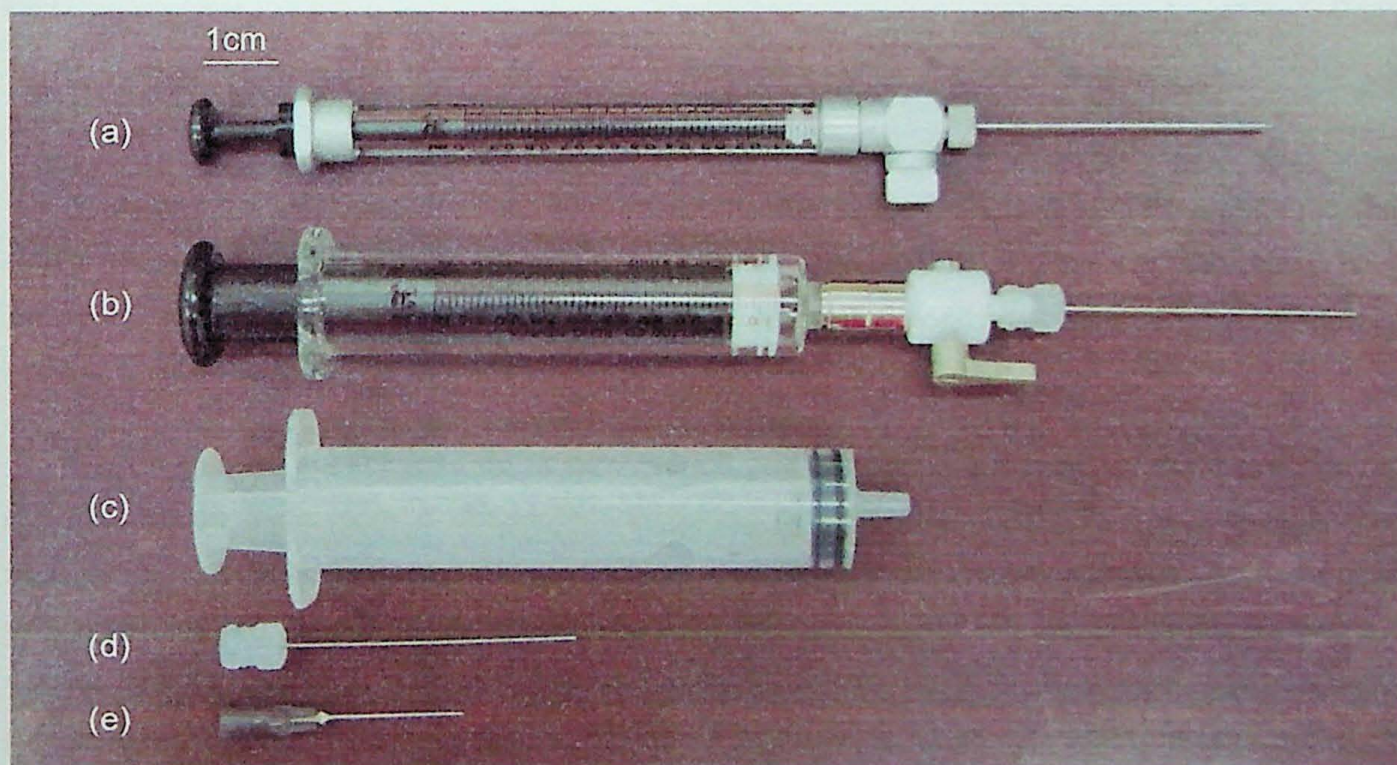


Figura 17 – Seringas utilizadas no método: (a) Seringa Hamilton Sample Lock (1 mL), para preparação dos padrões de calibração do GC; (b) Seringa Luer Lock (10 mL) para preenchimento da Cg por  $N_2$ , amostragem de gás e aplicação de *headspace*; (c) Seringa de plástico (20 mL) para aplicação de *headspace*; (d) agulha Kel-F e (e) agulha simples para seringas de plástico

Na preparação das amostras de água para análise no cromatógrafo, foram utilizadas uma balança analítica e a mesa agitadora microprocessada, fabricada pela Quimis (figura 18a).



As análises foram realizadas pelo cromatógrafo gasoso da Thermo Scientific, modelo Trace GC 1310 (figura 18b), de coluna microempacotada Restek Shincarbon ST 100/200 e detector FID (detector por ionização de chama), capaz de analisar os gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , tendo  $\text{N}_2$  como gás de arraste e injeção manual (injetor Split/splitless). Os resultados são obtidos a partir do software Chromeleon 7.

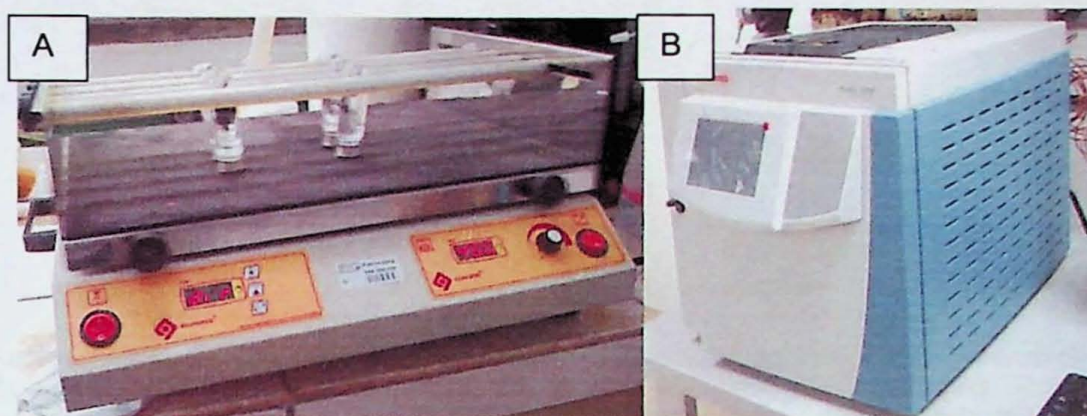


Figura 18 - Equipamentos utilizados na preparação e análise de amostras gasosas. A - Mesa agitadora microprocessada da quimis realizando agitação das triplicatas dos experimentos 6 e 7 a 400 rpm; e B - Cromatógrafo gasoso Trace GC 1310.

#### 6.3.2.2 Metodologia aplicada

Testes com duração de 8, 16 e 24 horas foram conduzidos exclusivamente com gás metano ( $\text{CH}_4$ ) nas membranas PS e PVDF. A preparação do sistema (figura 19) se deu com o preenchimento da coluna e câmara de água Ca com água deionizada, e da câmara de gás Cg por  $\text{N}_2$ , com a utilização da seringa *Hamilton Luer Lock*.

O processo de substituição do ar atmosférico presente em Cg no momento da preparação do sistema se inicia com a descontaminação da seringa *Luer Lock*. Esta é realizada com nitrogênio, sendo completamente preenchida e esvaziada três vezes consecutivas. Após a descontaminação, a seringa era preenchida por 5 mL de  $\text{N}_2$  e inserida em Si simultaneamente à agulha em Ss. Durante a injeção de  $\text{N}_2$  na cavidade por Si, o ar atmosférico previamente presente sai da cavidade pela agulha Ss, que é retirada no exato momento de finalização da injeção pela seringa no Si. O processo foi repetido três vezes, para garantir a completa substituição do ar atmosférico por  $\text{N}_2$ .



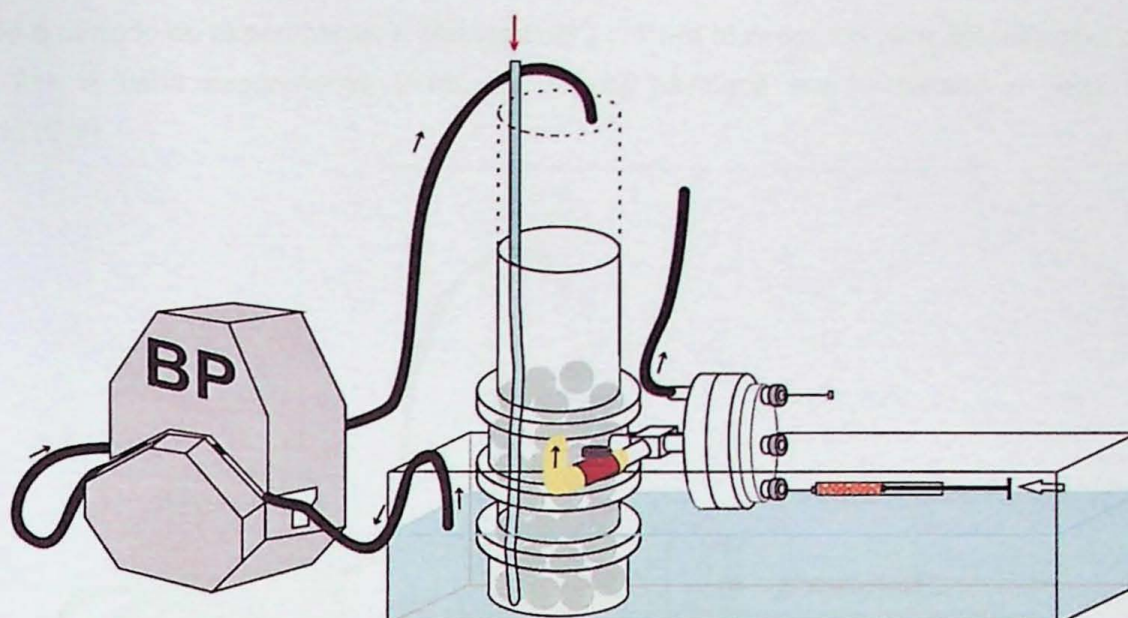


Figura 19 - Representação geral do sistema STMP reprojeto durante preparação: coluna preenchida por bolas de gude, entrada de metano no sistema por tubo azul. Em preto, mangueiras responsáveis pela circulação da água. Setas pretas indicam o sentido de movimento da água nas mangueiras: de Sg para a bandeja de base e bombeada para o topo da coluna. Em amarelo, mangueira de nylon com válvula para amostragem de água ligada em Sa. **BP** – Bomba peristáltica.

O início do experimento (figura 20) se dá ao primeiro pulso de  $\text{CH}_4$  e, a cada duas horas, a bomba é ligada novamente até a ocorrência de transbordamento. Tal medida garante a manutenção do nível d'água na coluna e, conseqüentemente, da pressão impedindo degaseificação ao longo do experimento. A temperatura ambiente, monitorada de 2 em 2 horas também foi mantida constante ( $22^\circ \text{C}$ ) por ar condicionado, visando evitar a exsolução de gás dissolvido.

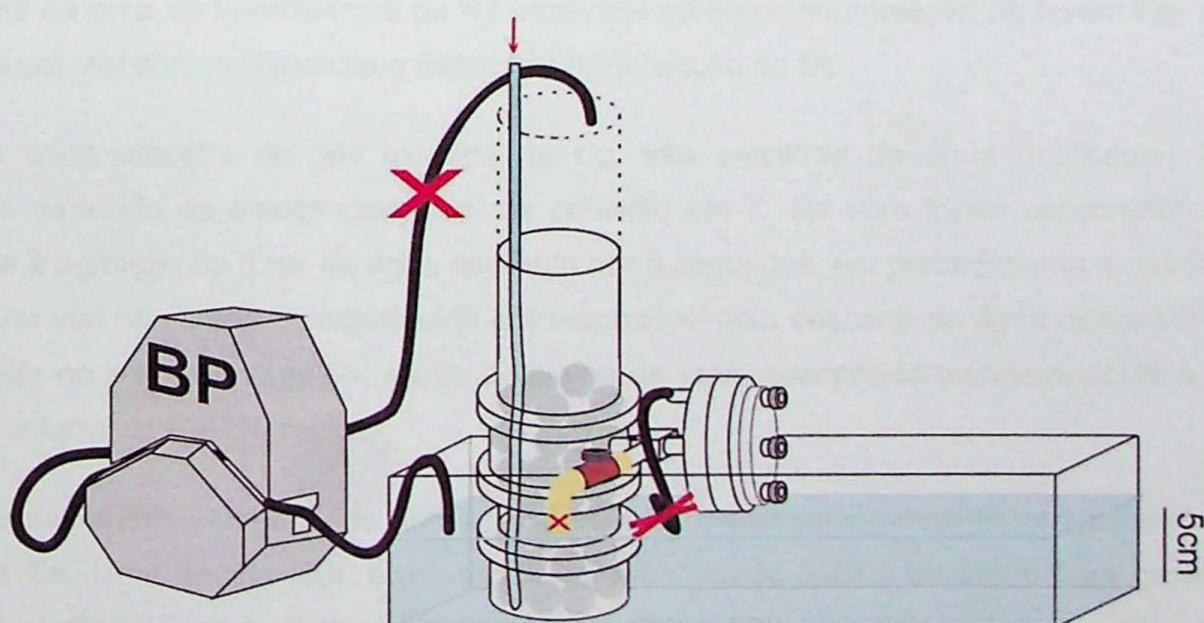


Figura 20 - Representação do sistema STMP reprojeto no decorrer do experimento. Todas as saídas de água são mantidas seladas, e não há bombamento. Há apenas entrada de metano.



Passado o período do experimento, a seringa *Luer Lock* era esterelizada para amostragem do gás de Cg (figura 21). A cada experimento, 2 mL do gás da cavidade era amostrado a partir do septo intermediário (Sm).

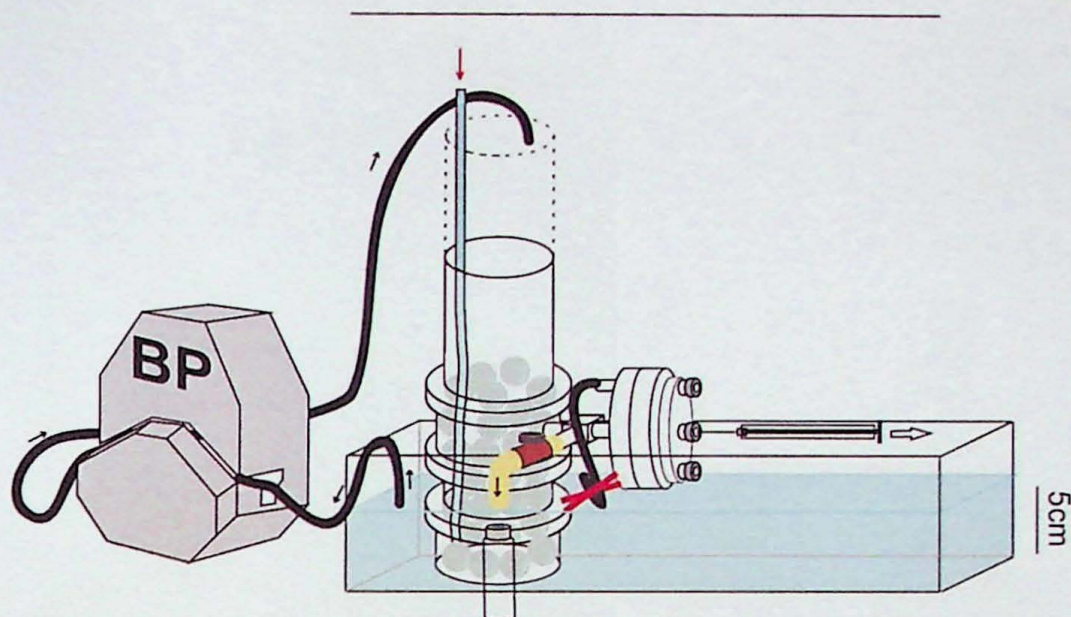


Figura 21 - Representação do sistema STMP reprojeto durante amostragem. Não há saída de água por Sg e há bombeamento a cada amostra coletada. A seta larga representa o movimento a ser realizado pelo êmbolo para amostragem.

A limpeza da seringa foi realizada mediante ao preenchimento e descarte total de seu conteúdo com  $N_2$ , repetindo o procedimento três vezes. Após o terceiro descarte, a válvula da seringa é fechada, sendo aberta novamente apenas ao ser inserida no septo do *membrane holder* para amostragem. A mesma descontaminação é realizada previamente à inserção da agulha no sistema de transferência de  $N_2$  para recarga e posterior injeção de  $N_2$  em Cg, ou no septo de um *vial* após o *Headspace Extraction* para injeção no GC.

Para cada amostra de gás extraída de Cg, três amostras de água (triplicatas) foram extraídas da saída de amostragem (Sa) da conexão em T. Os *vials* foram descontaminados mediante à agitação de 5 mL de água destilada por 5 segundos, em procedimento repetido três vezes. Um *vial* não limpo e destampado era reponsável pelo descarte da água desgaseificada acumulada no sistema de saída, sendo o volume de água descartada correspondente à duas vezes o volume do *vial* (20 mL).

Na amostragem, cada um dos *vials* permaneceu tampado, sendo inserido na agulha simples da saída Sa. Uma agulha NDL era inserida na extremidade oposta do septo para garantir a saída de ar atmosférico durante a entrada da água (figura 22).



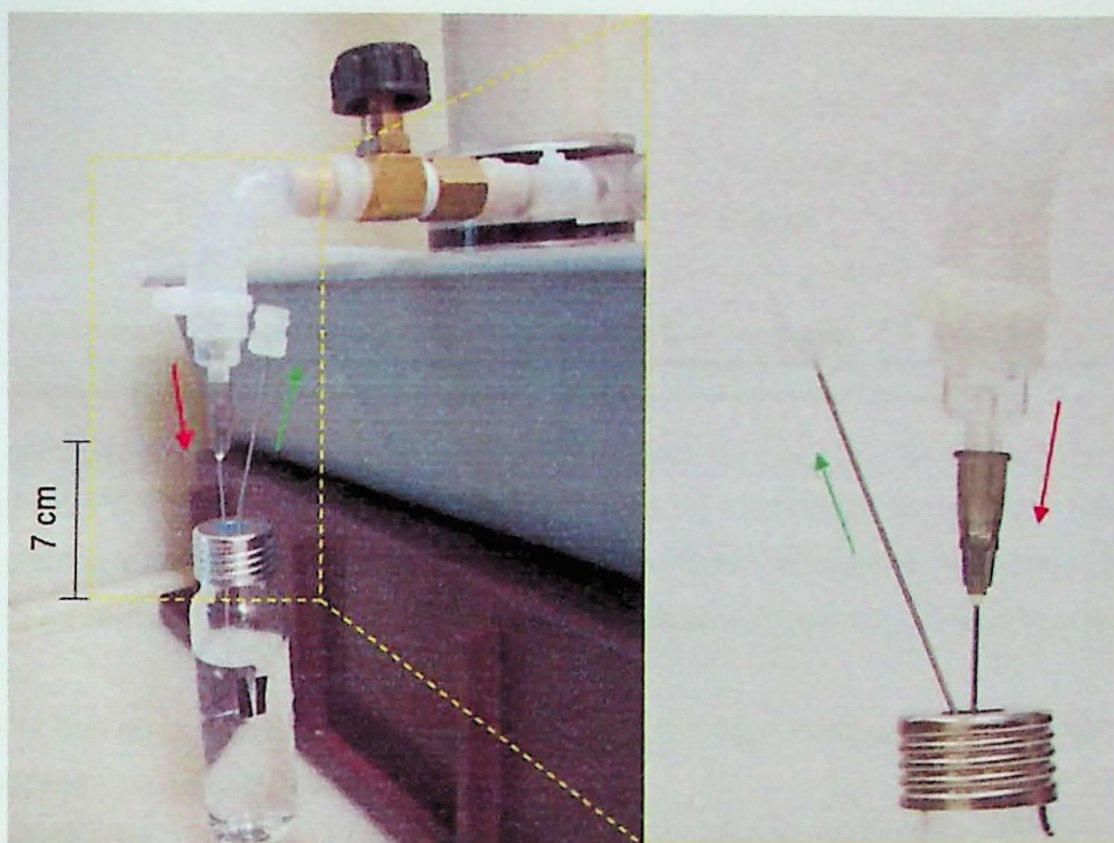


Figura 22- Amostragem de água no Sistema "Membrane Tester com bombeamento" – Entrada de água no vial por agulha simples (seta vermelha) e saída de ar proporcionada pela agulha para gás (seta verde). Elevação do sistema em 7 cm foi necessária para garantir posicionamento do vial perfeitamente vertical.

As agulhas deveriam perfurar as extremidades opostas do *vial*, evitando a perda de analitos ou contaminação do sistema por entrada de gás decorrente do alargamento de um furo causado por um furo vizinho muito próximo.

Uma vez coletadas, as amostras de água passam pelo mesmo processo de *Headspace Extraction* descrito em 6.2.2 (McLeish et al., 2007). Há diferença nos materiais utilizados (seringa Luer Lock de 20 mL, seringa de plástico de 20 mL e *vials* de 20 mL), no volume do *headspace* (2 mL, 10% do volume do *vial*) e nas condições de agitação dos *vials* para partição do gás (5 minutos a 400rpm), realizadas nessa etapa de acordo com a metodologia de Hudson (2004). A perfuração realizada em cada etapa deve ser posicionada em extremidades opostas do septo, ortogonalmente ao par de furos anterior, realizado na amostragem (figura 23). A amostra do *headspace*, com volume de 2 mL, era extraída a partir de um furo central e injetada no CG por meio da seringa Luer Lock.

O cromatógrafo foi calibrado para padrões de 5, 10, 25, 50, 75 e 100%, preparados pelo preenchimento da seringa Sample Lock com volumes selecionados de metano e diluídas por nitrogênio. Os padrões foram determinados com base na faixa de resultados obtidos nas análises dos experimentos de metano realizadas no Canadá.



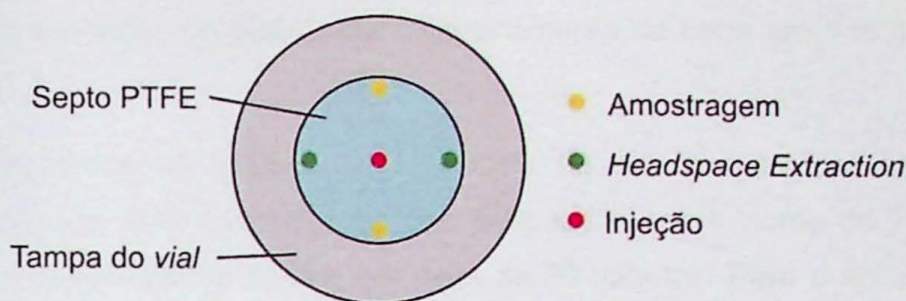


Figura 23 – Posicionamento das perfurações nos septos de vials para *headspace*. Par de perfurações realizados para amostragem da água saturada (amarelo) e injeção de *headspace* (verde) em extremidades opostas e ortogonais do septo; perfuração para coleta da amostra de gás para injeção no centro do septo.

A concentração  $C_T$  de  $CH_4$  dissolvido em água (mg/L), do gás  $i$  ( $C_i$ ) na câmara de gás e da Taxa de difusão  $T_d$  (%) foram determinadas por meio da sequência de cálculos descrita em 6.2.2. Os passos para a obtenção de  $C_w$ , no entanto, foram diferentes, uma vez que nesse experimento foi realizada a amostragem de água três vezes (triplicatas). A determinação de  $C_w$  deu-se pela:

- Média das duas amostras de valores mais semelhantes, desde que  $1 - C_w \geq 20\%$ ; ou
- Aplicação da amostra de maior valor.

Foram realizados, no total, 16 testes válidos (sem rompimento da membrana). Esse número inclui testes das duas membranas e dos três gases  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  na etapa realizada no Canadá (CA) e de  $CH_4$  na etapa realizada no Brasil (BR) (Tabela 6).

Tabela 6 - Tabela controle do número de experimentos de permeabilidade de membranas planares no STMP na primeira etapa (Canadá) e segunda (Brasil). (BR) – Testes realizados no Brasil.

Membrana	Tempo	$N_2$	$CO_2$	$CH_4$	$CH_{4(BR)}$
PVDF	8h	-	-	-	1
	16h	-	-	-	1
	24h	2	1	1	1
	72h	1	1	-	-
PS	8h	-	-	-	1
	16h	-	-	-	1
	24h	-	1	1	1
	72h	1	-	1	-

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 STMT - Difusão em membranas tubulares

A difusão de gases em membranas tubulares comprovou-se muito dependente da composição química do gás analisado, como relatado em Charati e Stern (1998). Os dados coletados durante a realização do experimento  $P_{tdg}/min$  e  $P_{H_2O}/min$  foram analisados em gráficos tempo x  $P_{tdg}$  sobrepostos à curva tempo x  $P_{H_2O}$  (Figuras 24, 25, 26 e 27). A observação



deste permite a comparação do padrão de comportamento de cada um dos gases estudados durante a difusão.

É comum entre todos os gráficos a ocorrência de um pico de pressão no início do experimento seguida de uma estabilização dos dados. Deu-se o nome de Patamar (P) aos intervalos de dados estabilizados de  $P_{tdg}$  por mais de 30 minutos. Para a análise do tempo de difusão dos gases, os dados mais interessantes são os intervalos de difusão ( $D_1$ ,  $D_2$  e  $D_3$ ). Estes correspondem à intervalos com decréscimos atenuados (não abruptos) de  $P_{tdg}$ , de início sinalizado por uma quebra na curva de  $P_{H_2O}$  (momento da troca de nível dos transdutores e *Levellogger*) e final demarcado por um novo patamar.

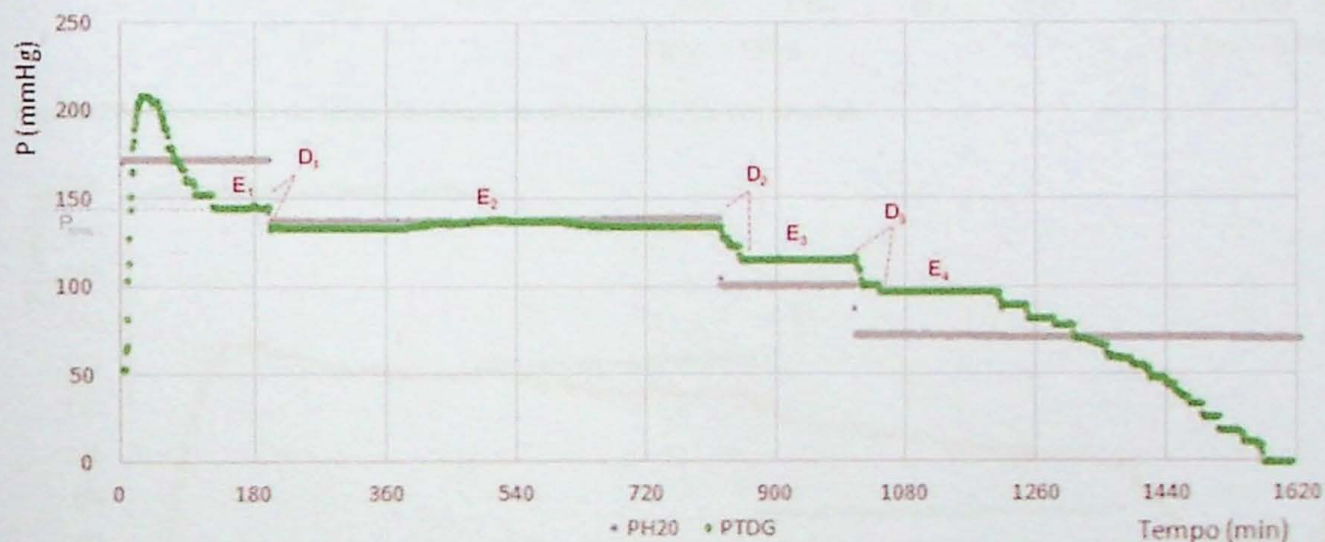


Figura 24 - Resultado de teste de tempo de difusão de He em silicone. As etapas do experimento são divididas em: patamares (P), que correspondem aos momentos de equilíbrio de  $P_{tdg}$ ; e intervalos de difusão (D), que corresponde ao tempo necessário para a  $P_{tdg}$  retornar ao estado de equilíbrio (formar um novo patamar).

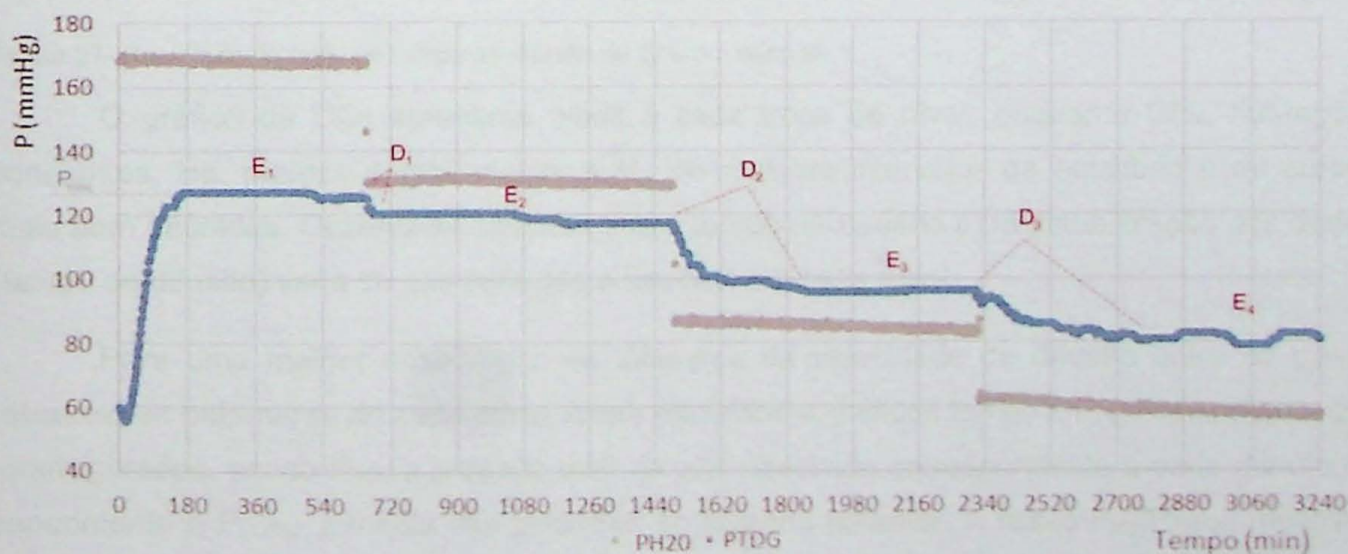


Figura 25 - Resultado de teste de tempo de difusão de  $N_2$  em silicone.



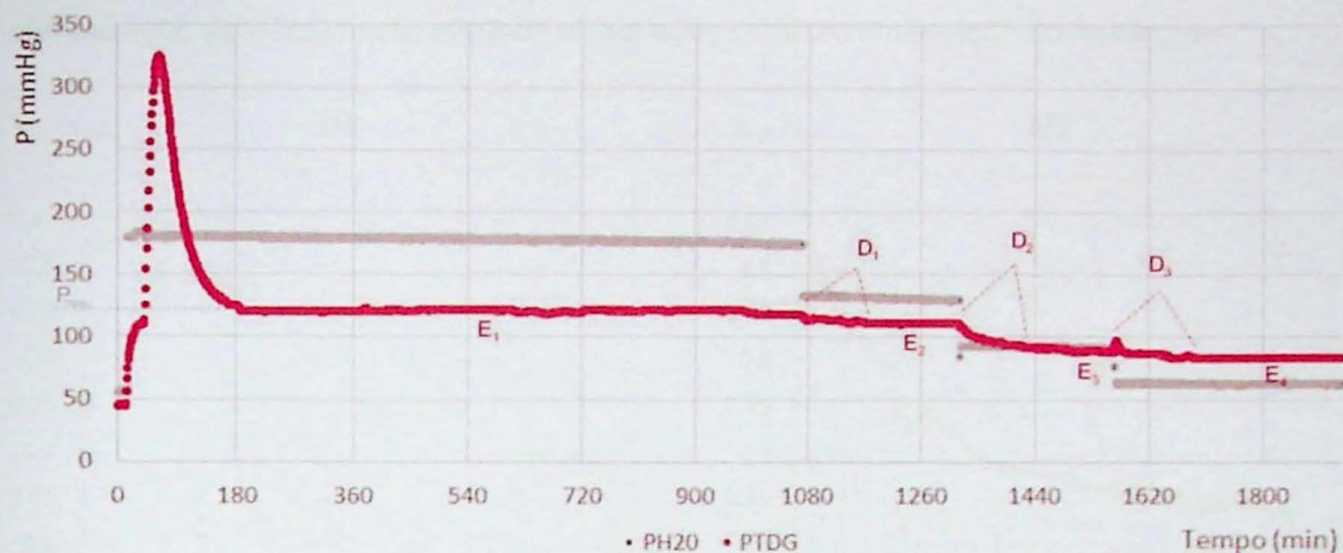


Figura 26 - Resultado de teste de tempo de difusão de CO<sub>2</sub> em silicone.

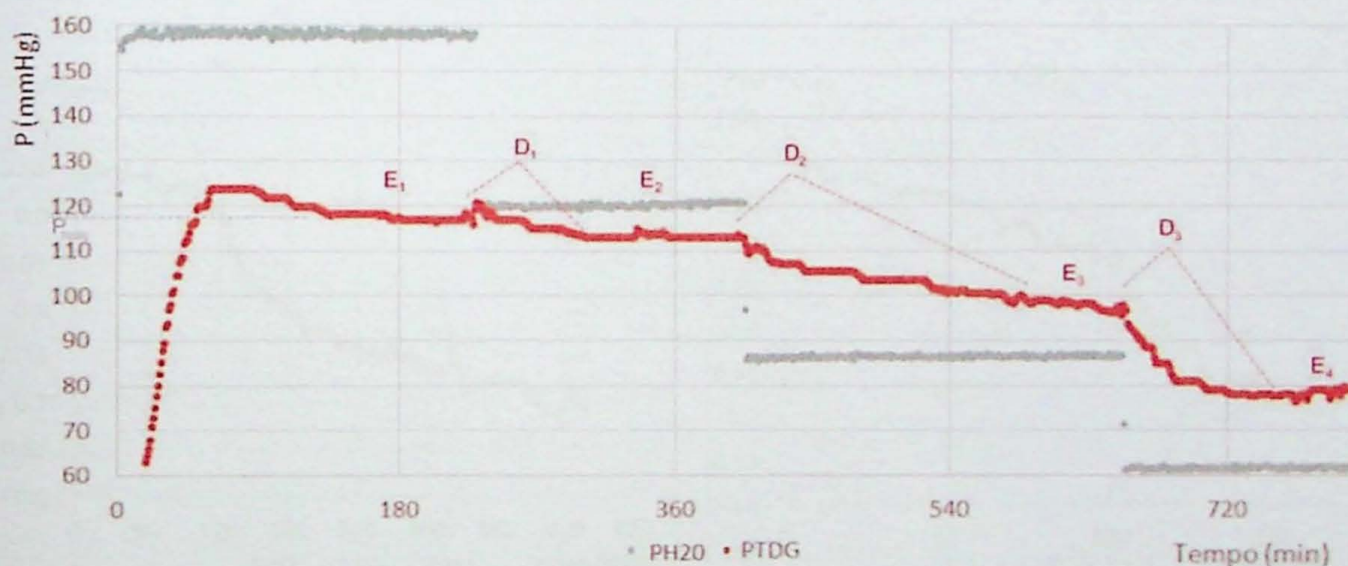


Figura 27- Resultado de teste de tempo de difusão de CH<sub>4</sub> em silicone

O gráfico de CO<sub>2</sub> apresenta picos a cada troca de nível, enquanto CH<sub>4</sub>, flutuações constantes, He, rápidas estabilizações e N<sub>2</sub>, os maiores intervalos de equilíbrio e as curvas mais bem definidas. Observa-se também que o tempo necessário para estabilização dos dados (tempo de difusão) varia de gás para gás e também em cada nível.

Para uma melhor observação da diferença da velocidade de difusão entre os gases testados, os patamares de cada curva foram excluídos e gráficos tempo x  $P_{tdg}/P_{TOTAL}$  (figura 27) foram gerados, sendo  $P_{TDG}$  a pressão total de gás dissolvido correspondente a cada minuto do experimento e  $P_{TOTAL}$  a média das pressões do primeiro patamar. A razão  $P_{tdg}/P_{TOTAL}$  mostra o quanto cada valor de  $P_{tdg}$  representa do total. No gráfico, cada um dos intervalos de difusão D<sub>1</sub>,



D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub> (nomeados gráfico como 1º, 2º e 3º equilíbrio) é destacado em uma cor, possibilitando a comparação do decaimento entre os níveis após cada movimentação do *levellogger*.

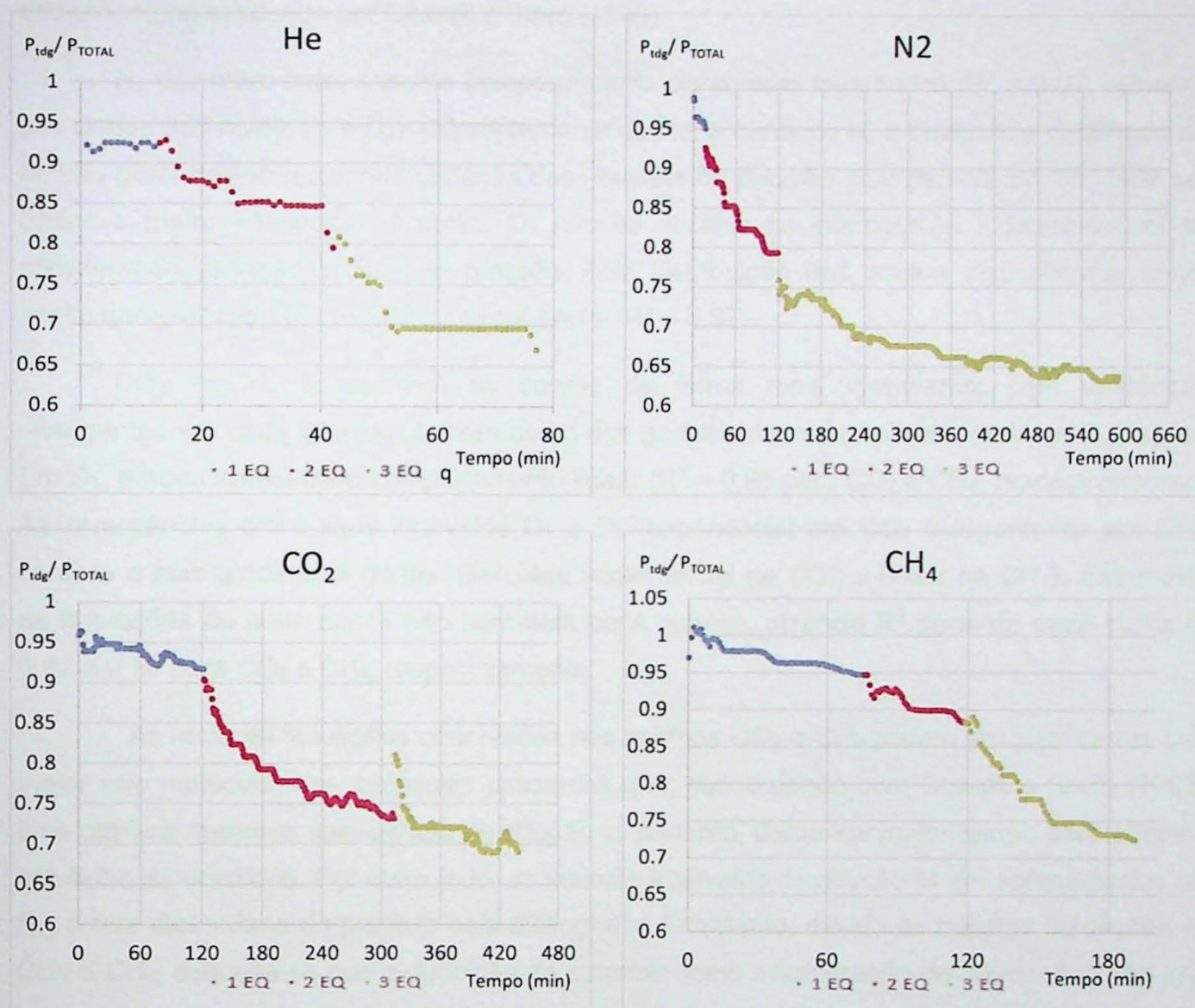


Figura 28 - Gráficos tempo x  $P_{tdg}/P_{TOTAL}$  dos experimentos STMT com os gases He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em silicone.

A flutuação dos dados desses gráficos demonstram a manutenção do comportamento escalonar observado no gráfico de menor escala também em maior detalhe. Chama-se de comportamento escalonar a tendência de diminuição da pressão seguida de breves estabilizações e quedas, formando “degraus”. A tendência geral dessas curvas foi observada, portanto, através de linhas de tendência ajustadas aos primeiros dados de pressão decrescente em relação ao anterior, sendo os pontos de medida igual ou superior aos pontos imediatamente anteriores desconsiderados para essa aproximação.

Mediante à essa análise, a curva de He apresenta tendência geral linear ( $R^2 = 0,93$ ), com segundo e terceiro intervalos apresentando tendência logarítmica ( $R^2 = 0,85$  e  $0,65$ ), respectivamente). A dificuldade da caracterização desta curva se dá pelos “pulos” de pressão



apresentados, com variações abruptas (como as observadas nos primeiros 3 minutos do gráfico) que descaracterizam uma curva. Esses pulos são responsáveis pelo menor tempo de difusão, como explicado por Charati e Stern (1998).

N<sub>2</sub>, por outro lado, assume comportamento claramente logarítmico ( $R^2 = 0,97$ , referente aos dados dos níveis D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub>). Diferentemente do He, a curva do N<sub>2</sub> é facilmente detalhada em âmbito geral devido à discreta variação das medidas de pressão, que garante proximidade aos dados e maior integridade à curva. D<sub>1</sub> não se encaixa na interpolação logarítmica por ter apresentado variação brusca de pressão, com distribuição dos pontos verticalizada, sendo assim caracterizada por tendência exponencial ( $R^2 = 0,67$ ).

CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> apresentam as curvas de forma mais irregulares, com tendências divergentes em cada intervalo e, bem como nos gráficos de menor escala, maiores flutuações. Em D<sub>1</sub>, ambos apresentam comportamento linear ( $R^2 = 0,95$  para CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente). As divergências entre seus intervalos D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> (exponencial em CO<sub>2</sub> e logarítmico em CH<sub>4</sub>) confere a elas tendências gerais diferentes (exponencial na CO<sub>2</sub> e linear na CH<sub>4</sub>). Entretanto, as flutuações de seus dados não permitem bons ajustes, obtendo  $R^2$  geral de cada curva de 0,92 e 0,93 para CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente.

As maiores flutuações observadas nos gráficos CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> podem ser justificadas pelo maior raio molecular das moléculas passantes que, concordando com Charati e Stern (1998), lhes confere menores coeficientes de difusão e, portanto, demanda maior tempo para atingir a condição de equilíbrio. Por outro lado, os maiores intervalos de difusão foram apresentados por N<sub>2</sub>, o que discordaria do previsto pela bibliografia. Entretanto, devido às maiores flutuações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, suspeita-se que a definição de patamar como estabilização de 30 minutos não seja adequada para todos os gases, uma vez que CH<sub>4</sub> apresentou patamares maiores de 30 minutos durante o intervalo de difusão. A realização de experimentos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> com maior intervalo entre níveis se faz, portanto, necessária, para certificar que as condições de equilíbrio serão atingidas, considerando como condição de equilíbrio a estabilização dos dados por períodos maiores que 2 horas.

Na análise dos gráficos, observou-se também que o tempo de difusão é significativamente diferente entre diferentes níveis de um mesmo experimento. A incerteza a respeito da estabilização completa dos dados de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, no entanto, não permite que esse tipo de análise seja realizada diretamente a partir dos gráficos. A variação de tempo de difusão  $\Delta T$  entre cada nível (correspondente aos intervalos de difusão D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub>) e a respectiva variação de pressão  $\Delta P$  do intervalo foram medidos a partir do gráfico e, com esses dados, e



aplicando estequiometria, o tempo médio necessário para o decaimento de  $P_{tdg}$  em 0,1 mmHg, nomeado por T (0,1), foi calculado (tabela 7).

Tabela 7 - Tabela de caracterização da variação do tempo de difusão entre cada nível.  $\Delta T$  – Tempo de difusão medido em D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub>;  $\Delta P$  – Variação da pressão no intervalo; T (0,1) – Tempo médio necessário para a pressão variar em 0,1mmHg.

	He			N2			CO2			CH4		
	$\Delta T$	$\Delta P$	T (0,1)	$\Delta T$	$\Delta P$	T (0,1)	$\Delta T$	$\Delta P$	T (0,1)	$\Delta T$	$\Delta P$	T (0,1)
D <sub>1</sub>	12	0,07	1,71	16	0,04	4,00	123	0,06	20,50	75	0,03	25,00
D <sub>2</sub>	27	0,13	2,08	83	0,14	5,93	191	0,17	11,24	79	0,09	8,78
D <sub>3</sub>	37	0,12	3,08	151	0,075	20,13	125	0,04	31,25	72	0,16	4,50

A comparação dos dados de T (0,1) mostra que, nos experimentos de He e N<sub>2</sub>, D<sub>1</sub> < D<sub>2</sub> < D<sub>3</sub>, ao contrário do medido em CH<sub>4</sub>, em que o tempo de difusão aumentaria com a profundidade (D<sub>1</sub> > D<sub>2</sub> > D<sub>3</sub>). Na tabela, CO<sub>2</sub> apresenta os dados mais irregulares, reforçando a suspeita de que a definição da condição de equilíbrio pode ter sido realizada com tempo de experimento insuficiente. Dados de metano são os únicos que concordam com o afirmado em Solomon et al. (2011) a respeito da diferença de tempo de equilíbrio por profundidade.

Todos os experimentos descritos anteriormente foram realizados com a membrana de silicone. A membrana de teflon, por sua vez, foi testada com o gás He (figura 29) pois, por ser o gás de maior coeficiente de difusão, difundiria pela membrana em menos tempo e traria informações sobre a permeabilidade da membrana para alimentar a decisão de prosseguir ou não com o teste em outros gases.

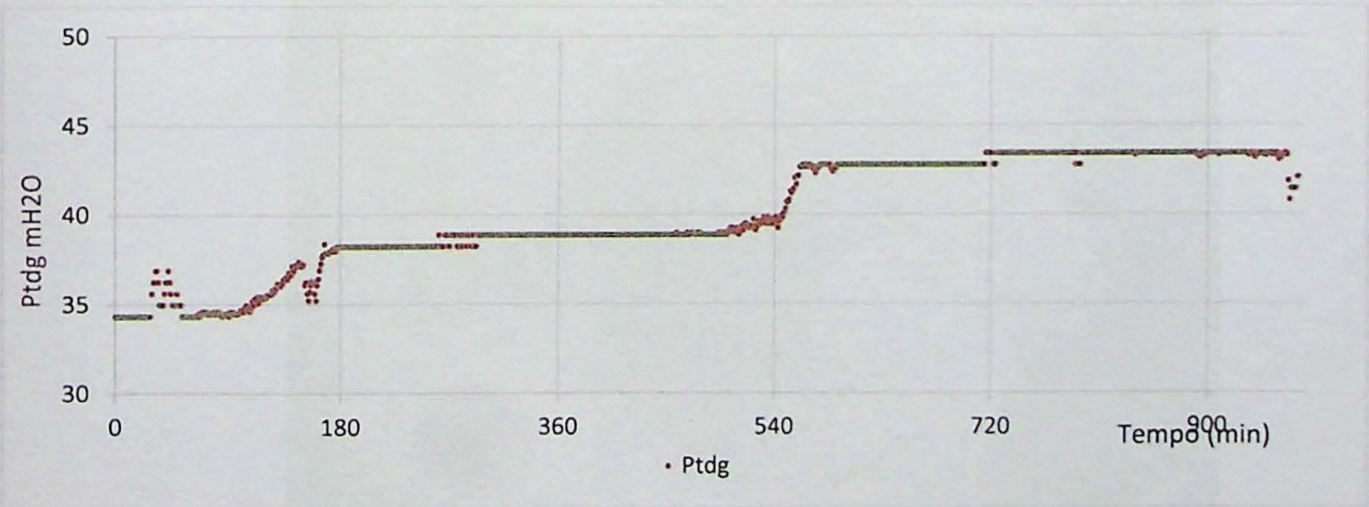


Figura 29 - Resultado de teste de tempo de difusão de He em teflon.

Embora o He seja o gás de difusão mais rápida e tenha se comportado como tal na membrana de silicone, não foi observado equilíbrio da  $P_{tdg}$  mesmo após 20h de borbulhamento. A membrana foi considerada, portanto, inadequada à amostragem de gases e à medição de



$P_{tdg}$ . Além disso, tubos de teflon não são maleáveis como os de silicone, apresentando dificuldades para encaixe nos transdutores de pressão e, também, ao enrolar o tubo ao redor do transdutor. Teflon não pode ser enrolado junto ao epoxi do transdutor por falta de flexibilidade. Para evitar fortes flexões (que geram ruptura), este deve ficar esticado dentro da coluna, impedindo a possibilidade de medição acurada de uma faixa restrita de profundidade de um poço.

## 5.2 STMP – Permeabilidade e velocidade de difusão

Como descrito na seção 6.2, os testes STMP foram realizados em duas fases sob duas diferentes configurações. Na primeira fase de testes, algumas membranas tiveram sua estrutura danificada devido ao rosqueamento do *membrane holder*. Este dano permitia a passagem de água à  $C_g$  e o experimento era invalidado. Entretanto, os resultados obtidos em testes que não tiveram as membranas rompidas forneceram dados compatíveis com os obtidos na segunda etapa. Por esse motivo, os resultados de ambas as etapas serão apresentados nesta mesma seção.

Ao que se diz respeito à semipermeabilidade das membranas, nenhuma gotícula de água foi observada na cavidade de gás nas primeiras 20 horas de experimento, o que confirmaria a impermeabilidade de ambas à água. Entretanto, pequenas gotículas de água foram observadas na parede da cavidade a partir da 20ª hora de teste da membrana PS (figura 30).

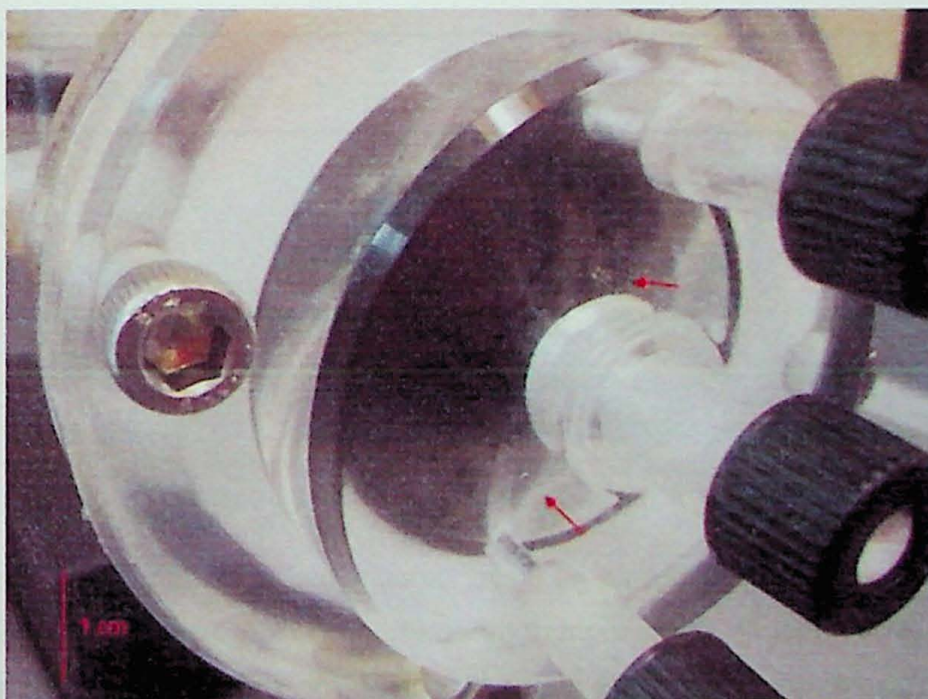


Figura 30 - Formação de gotículas de água na cavidade  $C_g$  (indicadas por setas vermelhas) após a 20ª hora de testes da membrana PS.



Gotículas de água dessa natureza foram observadas também em PVDF após testes de 72h da primeira etapa (figura 31).

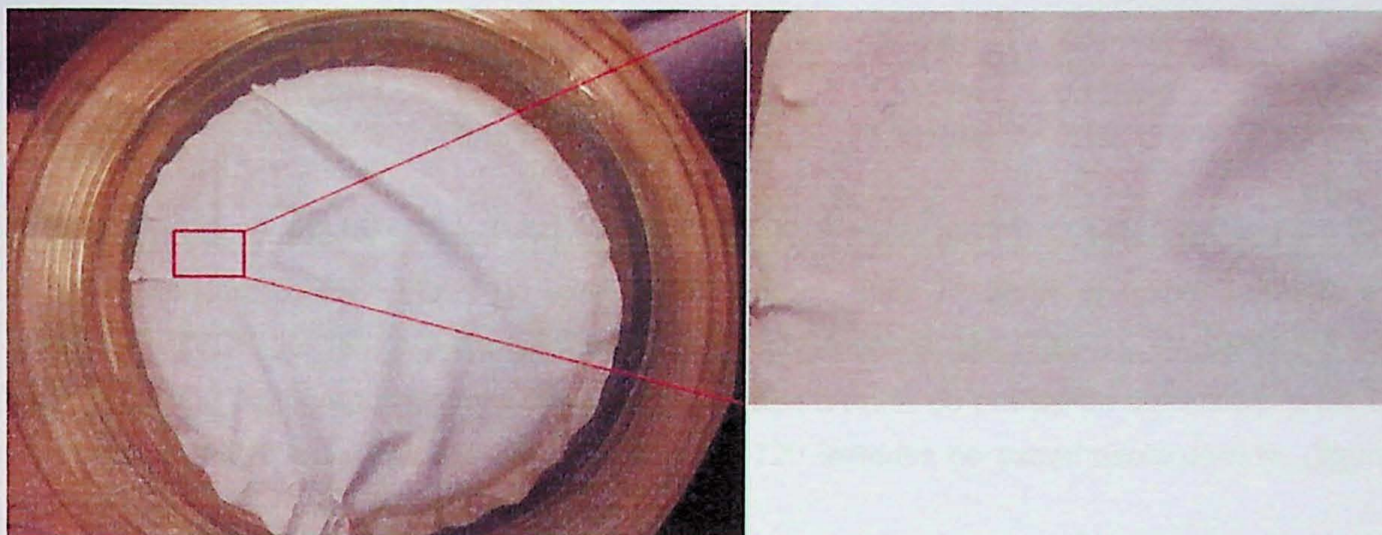


Figura 31 - Gotículas de água na superfície da membrana PVDF após 72h. Não houve presença de água no restante da câmara. Detalhe para a deformação da membrana devido ao rosqueamento do *Membrane Holder*

PVDF e PS apresentaram-se permeáveis a gás, como comprovado pelas concentrações de gás  $C_i$  obtidas pelas amostras de  $C_g$ . Estas diferem da composição média da atmosfera terrestre (tabela 8) e variam com o tempo. Desta forma, admitiu-se que o conteúdo analisado é resultado de difusão pela membrana, e não resultado da análise do ar atmosférico presente em  $C_g$  no início do experimento.

Tabela 8 – Concentrações  $C_i$  obtidas nos experimentos STMP e concentração (%) dos respectivos gases na atmosfera.

	Tempo (h)	$C_i$ (mg/L)		$C_{atm}$ (%) <sup>1</sup>
		PVDF	PS	
CH <sub>4</sub>	8	1,884865	0,780905	0,00014
	16	0,782171	0,748186	
	24	1,899592	0,708675	
	24	0,063589	0,063789	
N <sub>2</sub>	24	0,159835	0,130596	78,08
	72	0,169110	0,125431	
CO <sub>2</sub>	24	0,034772	0,014046	20,95

<sup>1</sup> Fonte: Akasofu (1989) e Brien (1963)

Experimentos realizados com um mesmo gás por períodos diferentes forneceram os melhores resultados em relação ao comportamento temporal da difusão do gás em cada membrana (tabelas 9, 10 e 11). Como introduzido na seção 6.2.2, a taxa de difusão  $T_d$  refere-se à proporção entre a concentração de gás em  $C_g$  e previamente dissolvido.



Tabela 9 - Concentrações de N<sub>2</sub> dissolvido na água C<sub>T</sub> e na câmara de gás C<sub>i</sub> e porcentagem de gás passante nas membranas PS e PVDF em experimentos de 24 e 72 horas de duração.

Tempo (h)	PVDF			PS		
	C <sub>T</sub> (mg/L)	C <sub>i</sub> (mg/L)	T <sub>d</sub> (%)	C <sub>T</sub> (mg/L)	C <sub>i</sub> (mg/L)	T <sub>d</sub> (%)
24	3,310944	0,159835	4,827475	1,830184	0,130596	7,135695
72	2,143905	0,169110	7,887961	5,365594	0,125431	2,337696

A partir da tabela 9, observa-se que a T<sub>d</sub> de N<sub>2</sub> é maior em PS (7,14%, contra 4,8% em PVDF) nas primeiras 24 horas de experimento porém, após 72 horas, o comportamento se inverte, e PVDF permite a passagem da maior quantidade de gás (7,89%), enquanto PS cai para (2,34%). Tal comportamento é melhor observado a partir do gráfico de comparação de T<sub>d</sub> de cada uma das amostras nos períodos de 24 e 72h testados no experimento com N<sub>2</sub> (figura 32).

O mesmo levantamento foi realizado para CO<sub>2</sub> (tabela 10). Entretanto, a ausência de experimentos maiores de 24 horas não permitiu a análise temporal de T<sub>d</sub>. Mesmo assim, a comparação das concentrações diferentes de PVDF e PS se fez possível.

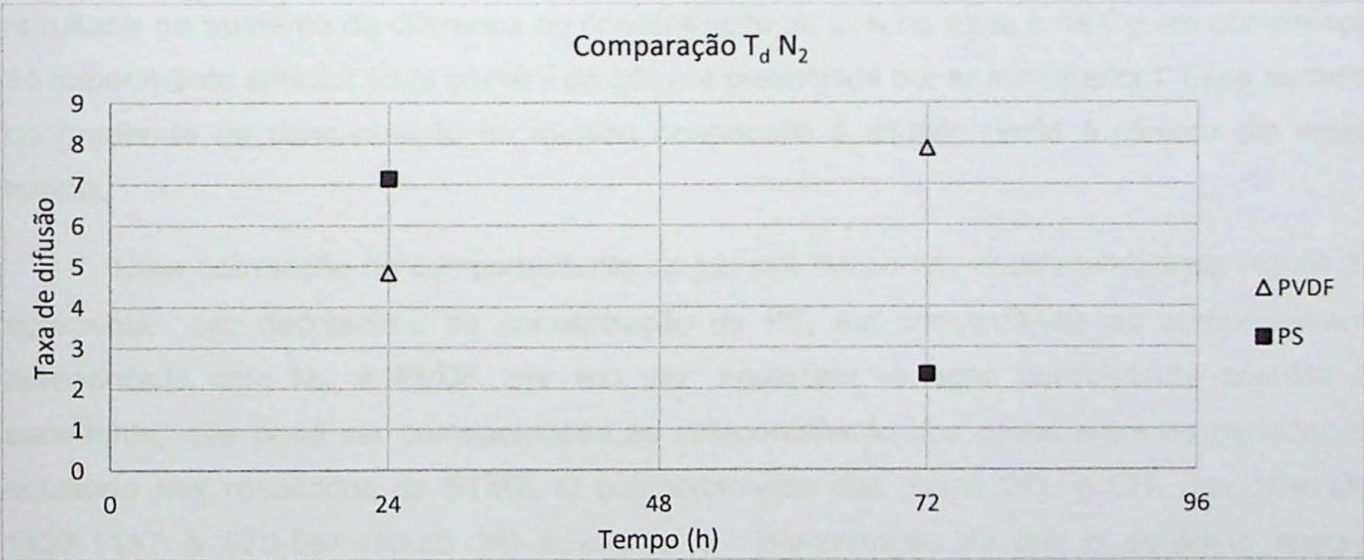


Figura 32 - Gráfico tempo x T<sub>d</sub> CH<sub>4</sub> nas membranas PVDF e PS.

Tabela 10 - Concentrações de CO<sub>2</sub> dissolvido na água C<sub>T</sub> e na câmara de gás C<sub>i</sub> e porcentagem de gás passante pelas membranas PS e PVDF em experimento de 24 horas de duração.

Tempo (h)	PVDF			PS		
	C <sub>T</sub> (mg/L)	C <sub>i</sub> (mg/L)	T <sub>d</sub> (%)	C <sub>T</sub> (mg/L)	C <sub>i</sub> (mg/L)	T <sub>d</sub> (%)
24	17,894739	0,034772	0,194312	14,323997	0,014046	0,098059

Apesar de CO<sub>2</sub> ser o gás mais solúvel à água no tempo considerado (apresentou os maiores C<sub>T</sub> dos gases testados), as concentrações C<sub>i</sub> são as menores, obtendo as menores T<sub>d</sub>.



Tais características evidenciam uma menor permeabilidade da membrana em CO<sub>2</sub> que os demais.

Testes de CH<sub>4</sub> foram os realizados com maior detalhamento temporal (tabela 11).

Tabela 11 - Concentrações de CH<sub>4</sub> dissolvido na água C<sub>T</sub> e na câmara de gás C<sub>i</sub> e porcentagem de gás passante nas membranas PS e PVDF em experimentos de 8, 16 e 24 horas de duração realizados no Brasil (BR) e de 24 horas realizados no Canadá (CA).

Tempo (h)	PVDF			PS		
	C <sub>T</sub> (mg/L)	C <sub>i</sub> (mg/L)	T <sub>d</sub> (%)	C <sub>T</sub> (mg/L)	C <sub>i</sub> (mg/L)	T <sub>d</sub> (%)
8 (BR)	2,309068	1,884865	81,628846	1,522359	0,780905	51,295747
16 (BR)	8,809167	0,782171	8,879059	5,421700	0,748186	13,799845
24 (BR)	7,139901	1,899592	26,605295	7,632669	0,708675	9,284760
24(CA)	1,613823	0,063589	3,940263	1,731555	0,063789	3,683930

Os testes brasileiros apresentaram as maiores T<sub>d</sub> de todos os experimentos, inclusive entre os testes de CH<sub>4</sub> realizados no Canadá. Tal fato pode ser relacionado ao preenchimento de C<sub>g</sub> com N<sub>2</sub> na preparação do novo sistema e às diferenças na aquisição de dados pelos diferentes cromatógrafos utilizados e calibração aplicadas. O preenchimento de C<sub>g</sub> com N<sub>2</sub> resultaria no aumento da diferença de concentração de CH<sub>4</sub> na água e na C<sub>g</sub> em comparação ao experimento anterior (cuja câmara de gás era preenchida por ar atmosférico). Esse aumento no gradiente de concentração de metano ocasionaria a difusão deste à câmara em menor tempo.

Uma correlação do comportamento do gás por tempo nas duas membranas (figura 33) apresenta um decréscimo na concentração de PS, em concordância ao comportamento apresentado com N<sub>2</sub>. A PVDF, por sua vez, apresenta variação descendente seguida de ascendente, que pode ser correlacionada ao comportamento dos gases entre os períodos de equilíbrio nos resultados do STMT. O comportamento dos gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nos intervalos 1137-1157 e 575-587 (figura 34) possibilita a interpretação de que o equilíbrio entre a concentração de C<sub>w</sub> e C<sub>i</sub> ainda não teria sido alcançado, mas também não pode ser prevista com exatidão, uma vez que mais oscilações podem dar sequência à variação de dados. Testes de maior duração devem ser realizados para apresentar fielmente o comportamento do gás no processo.

O comportamento crescente da concentração de gás (C<sub>i</sub>) em C<sub>g</sub> com o tempo em experimentos com a membrana PVDF e o decrescente de PS (figura 33), podem ser associados (figura 24) às diferentes fases de difusão observadas entre os resultados do STMT.



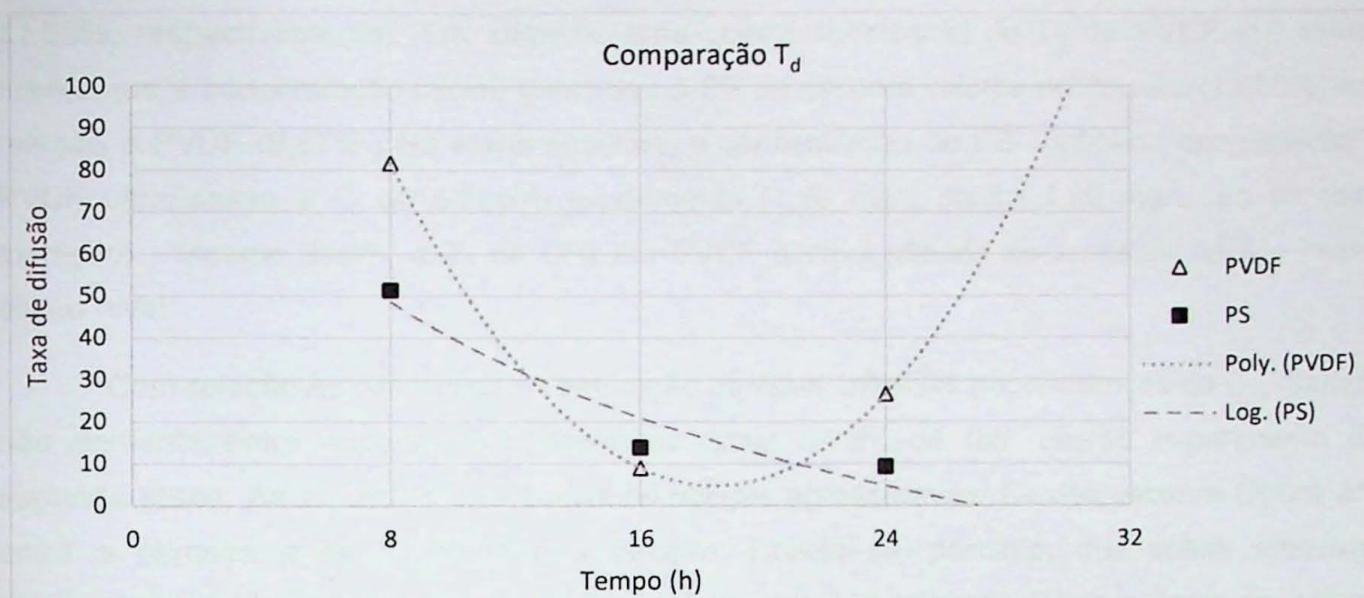


Figura 33 – Gráfico tempo x  $T_d$  gás  $\text{CH}_4$  nas membranas PVDF e PS. Linhas de tendência polinomial e logarítmica são as que melhor descrevem o comportamento das concentrações apresentadas pelas membranas PVDF e PS, respectivamente.

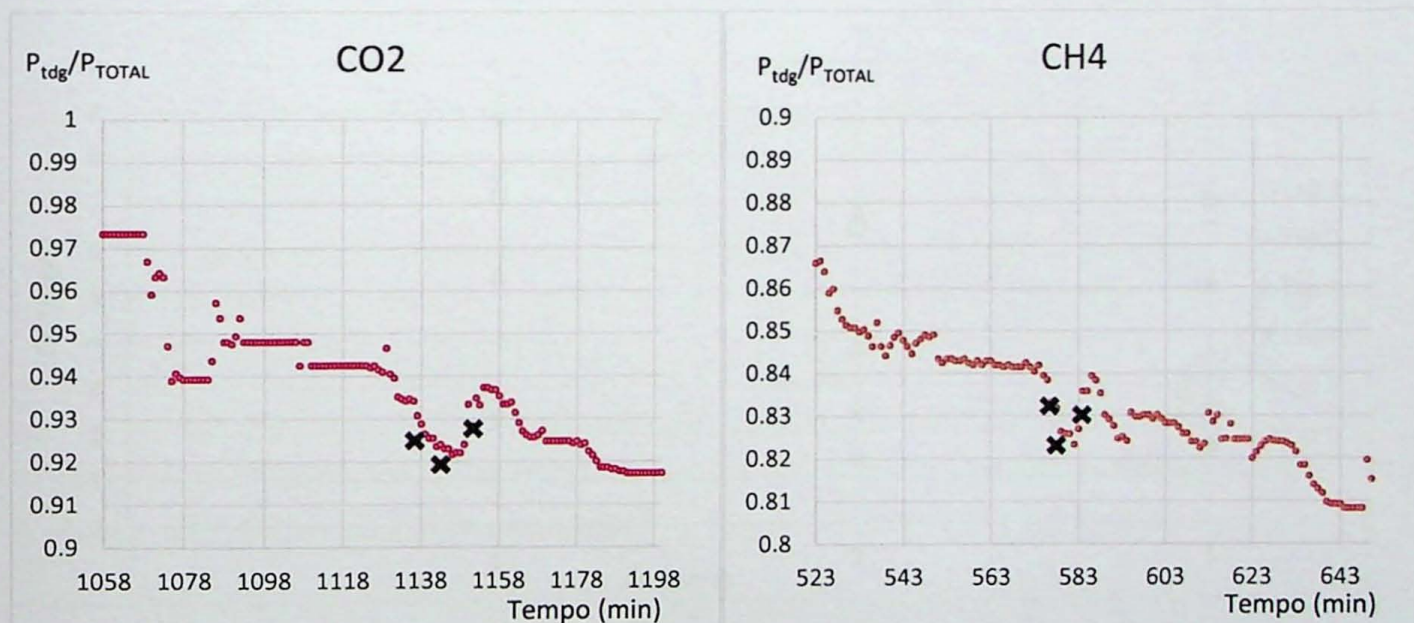


Figura 34 – Gráficos de correlação das  $T_d$  obtidas no teste STMP da PVDF com comportamento oscilante dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  no STMT durante difusão por membrana de silicone. Símbolos X representam a possível localização das  $C_i$  de PVDF para  $\text{CH}_4$  nessa interpretação. Divisão do eixo x dos gráficos de 20 min.

Essa possibilidade de flutuação dos dados de  $T_d$  com o tempo dificulta a previsão dos dados em intervalos futuros, anteriores ou entre intervalos de amostragem. Isso ocorre devido a dificuldade de se ajustar uma linha de tendência de evolução constante (linear, exponencial ou logarítmica) à dados flutuantes.

Por este motivo, a realização de testes em intervalos menores, como os realizados na etapa 2, faz-se muito importante. A avaliação desses experimentos mais curtos (em relação à primeira etapa) permitiu melhor resolução temporal do comportamento da difusão do gás nas membranas. Nas primeiras 8 horas, PVDF e PS apresentaram alta taxa de difusão (81,63% e



51,30%, respectivamente). Em seguida, uma queda substancial da  $C_i$  da PVDF (10 vezes menor que a concentração inicial) concedeu à PS os maiores valores de difusão (13,80%) em relação à PVDF (8,87%). Na etapa seguinte, a concentração de PS continuou decrescente e PVDF ultrapassou a  $C_i$  do primeiro experimento (1,90 mg/L contra 1,89 mg/L, da primeira medição). Mesmo assim, a  $T_d$  de  $\text{CH}_4$  em PVDF diminuiu, devido ao aumento na  $C_w$  nesse último nível.

Com relação às diferenças na saturação da água, inferidas por diferenças de  $C_T$ , variam não somente entre experimentos diferentes como dentro de um mesmo experimento da segunda etapa. As amostras de *headspace* obtidas apresentavam  $C_T$  decrescente (figura 35) entre a primeira a ser coletada e a terceira. Conclui-se, portanto, que essas amostras representam: a água mais saturada, em contato com a membrana (1); e a água da coluna proveniente de níveis imediatamente superiores (2) e (3), submetido à pressões gradualmente menores, com menor conteúdo de gás dissolvido.

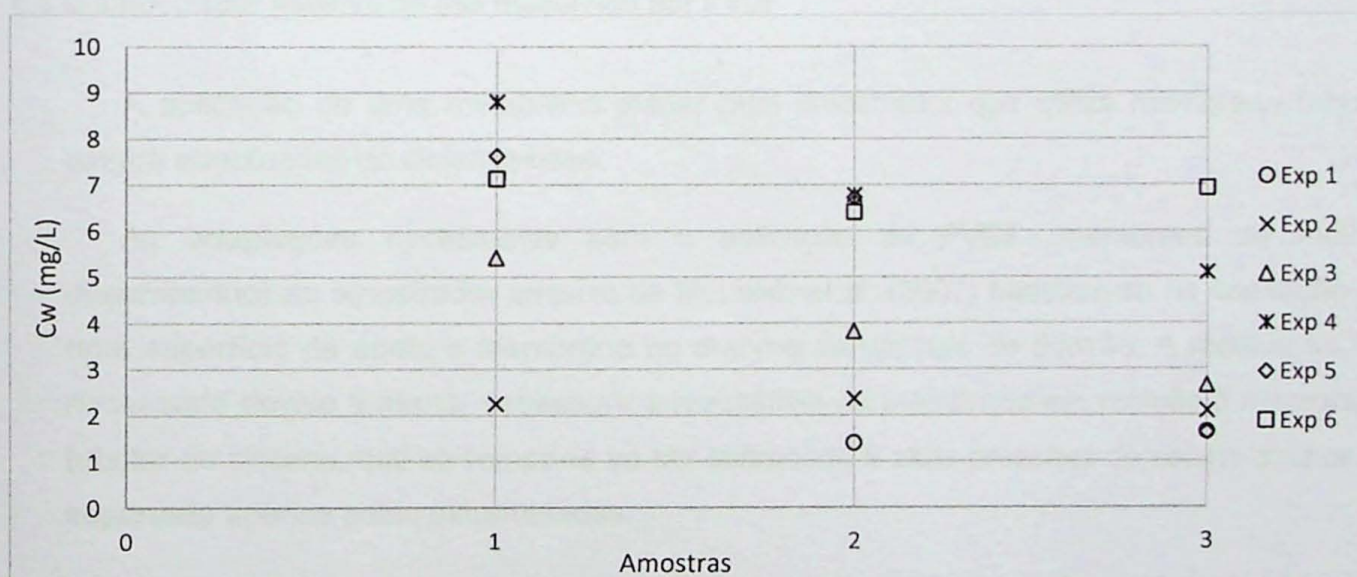


Figura 35 - Variação nas concentrações de  $C_w$  nas primeiras (1), segundas (2) e terceiras (3) amostras coletadas em cada experimento (Exp 1, 2, 3, 4, 5 e 6).

A partir deste momento, o controle da concentração do gás na água passa a ter maior relevância. A ausência de controle de vazão de entrada de gás no sistema e a característica aberta deste impede que a concentração de gás dissolvido na água seja constante durante todo o experimento. Como a água torna-se paulatinamente mais saturada no gás, não há uma referência fixa de  $C_w$  a ser atingida em  $C_i$ . Não é possível, portanto, realizar uma avaliação absoluta do tempo necessário para a difusão do conteúdo dissolvido na água até o equilíbrio.

O sistema ideal para teste de membranas com controle de saturação de gás seria, portanto, um sistema fechado, com monitoramento de  $P_{tdg}$ . O tempo de difusão passaria a ser medido, portanto a partir do momento da estabilização da  $P_{tdg}$  no qual se realizaria o



preenchimento de  $C_g$  por  $N_2$ . Dessa forma, garante-se que todos os experimentos serão realizados sob a mesma  $P_{tdg}$  e mesma composição inicial de  $C_g$ .

Os testes revelaram a maior adequabilidade da membrana PVDF à aplicação em amostradores passivos por apresentarem maiores taxas de difusão  $T_d$  e menor permeabilidade à água. A significativa divergência entre os resultados de PVDF e PS deve-se ao estado diferente a que se encontram com relação à temperatura de transição vítrea  $T_g$ . Esta confere maior mobilidade às cadeias da PVDF, que se encontra no estado elástico pois  $T_{amb} > T_g$ , e menor mobilidade às cadeias de PS, que se encontra no estado vítreo (pois  $T_{amb} < T_g$ ). A maior afinidade de PS com água (dado pelos dados de ângulo de contato da membrana  $< 90^\circ$ ) pode ter sido responsável pela passagem de água em tempo menor que em PVDF, membrana predominantemente não molhante à água.

### 5.3 O amostrador passivo de gás dissolvido por PVDF

A aplicação de uma membrana planar num amostrador que utiliza membrana tubular exigirá adaptações do sistema-base.

As adaptações necessárias para a aplicação da PVDF (membrana de melhor desempenho) ao amostrador passivo de McLeish et al. (2007) baseiam-se na anexação de uma superfície de apoio à membrana no entorno da cápsula de difusão. A medida se faz necessária devido à menor espessura e resistência da membrana em relação à membrana tubular de silicone, que se romperia ao ser submetida à altas pressões de coluna d'água se suportada apenas pelas extremidades.

O formato da cápsula também deveria mudar, assumindo configuração prismática ao invés de tubular devido ao desconhecimento das propriedades da membrana em superfície curva. A superfície de apoio deve ser micro-ondulada e seguir o padrão de furação estabelecido para a confecção do apoio do *membrane holder*.

Em trabalhos futuros, testes deverão ser realizados em superfície de apoio tubular para determinar a efetividade da membrana em suportes curvos, afim de reduzir o volume interno do amostrador para reduzir o tempo de difusão. A sintetização da membrana em forma tubular seria uma importante solução para a dificuldade de vedação do sistema com membranas planares. Cabe ao CIRRA desenvolver tecnologia para tal.



## 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Nos testes STMT, os melhores resultados foram fornecidos a partir da membrana de silicone. A membrana de teflon mostrou-se inadequada para utilização em amostradores passivos e medidores de pressão devido à baixa permeabilidade a gás (tempo de difusão superior a 20 horas) e características físicas (em especial, rigidez) desfavoráveis. Apesar dos maiores intervalos de difusão terem sido observados nos testes de  $N_2$ , as maiores flutuações dos dados de  $CO_2$  e  $CH_4$  indicam que a difusão desses gases é mais lenta, o que concordaria com Charati e Stern (1998). Experimentos de maior duração, com maior intervalo entre níveis devem ser realizados para inferência exata dos intervalos de difusão nesses dois gases. O tempo de difusão varia em profundidade num mesmo experimento, sendo o de  $CH_4$  em silicone maior quanto maior a profundidade, concordando com Solomon et al. (2011).

Os testes STMP confirmaram a semipermeabilidade temporária das membranas PVDF e PS, sendo a primeira impermeável a água por períodos inferiores a 72 horas, a PS, por 20 horas, e ambas permeáveis a gás. Testes futuros deverão inferir o tempo exato de início de difusão de água pelas membranas sob mesma pressão e em pressões maiores. As membranas PS e PVDF são mais permeáveis à  $N_2$ , seguido de  $CH_4$ , e menos permeáveis à  $CO_2$ . A difusão do  $CH_4$  em PVDF apresentou comportamento flutuante análogo ao observado nos testes STMT para o mesmo gás, concordando com as conclusões da simulação MD de Charati e Stern (1998) sobre moléculas maiores em membranas elásticas. A difusão na PVDF ocorre mais rapidamente que em PS devido à sua menor cadeia polimérica e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e a maior impermeabilidade à água se dá por sua característica predominantemente não molhante. Atribui-se esta mesma propriedade (rigidez devido a altas  $T_g$ ) à inadequação de Teflon como membrana semipermeável.

A variação da concentração do gás dissolvido na água em experimentos de mesma duração deve-se à característica aberta do sistema de teste e à ausência de um controle de vazão do gás borbulhado. Isto dificulta a comparação dos dados obtidos em diferentes experimentos para a previsão de cenários futuros. A elaboração de um sistema fechado com acompanhamento dos dados por medições de  $P_{tdg}$  solucionaria estes problemas. Este protocolo também deverá ser seguido durante amostragem em campo, como recomendado por Roy e Ryan (2010), com a aplicação de obturadores hidráulicos para selagem do poço.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akasofu, S. I. (1989). The dynamic aurora. *Scientific American*, 260(5), 54-63.
- Alberta Environment (AENV). (2006). Standard for baseline water-well testing for coalbed methane / natural gas in coal operations. Não publicado.
- Aravena, R., Wassenaar, L. I. (1993). Dissolved organic carbon and methane in a regional confined aquifer, southern Ontario, Canada; carbon isotope evidence for associated subsurface sources. *Applied Geochemistry*, 8(5), 483-493.
- Brien, J. O. (1963). Radiation belts. *Scientific American*, 208(5), 84-96.
- Browne, B. A. (2004). Pumping-Induced Ebullition: A Unified and Simplified Method for Measuring Multiple Dissolved Gases. *Environmental Science and Technology*, 38 (21), 5729 -5736.
- Charati, S. G., Stern, S. A. (1998). Diffusion of gases in Silicone Polymers: Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules*, 31, 5529-5535.
- Coleman, D. D., Liu, C. L., Riley, K. M. (1988). Microbial methane in the shallow Paleozoic sediments and glacial deposits of Illinois, U.S.A. *Chemical Geology*, 71, 23-40.
- Debenedetti, P. G., Stillinger F. H. (2001). Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*. 410, 259-267, DOI:10.1038/35065704.
- Frisch, H. L., Stern, S. A. (1983). Diffusion of small molecules in polymers. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 11, 123-187.
- Gardner, P., Solomon, D. K. (2009). An advanced passive diffusion sampler for the determination of dissolved gas concentrations. *Water Resources Research*, 45, 1-12, DOI: 10.1029/2008WR007399.
- Harrington, G. A., Cook, P. G., Robinson, N. I. (2000). Equilibration times of gas-filled diffusion samplers in slow-moving ground water systems. *Ground Water Monitoring Remediation*, 20, 60-65.
- Hirsche, T., Mayer, B. (2007). A comprehensive literature review on the applicability of free and dissolved gas sampling for baseline water well testing. Não publicado.



- Hudson, F. (2004). Standard Operation Procedure – Sample Preparation and Calculations for Dissolved Gas Analysis in Water Samples Using a GC Headspace Equilibration Technique, *Ground Water and Ecosystems Restoration Division of the U.S. Environmental Protection Agency*. Não publicado.
- Jacinthe, P. A., Groffman, P. M. (2001). Silicone rubber sampler to measure dissolved gases in saturated soils and waters. *Soil Biology & Biochemistry*, 33(7-8), 907-912.
- Jackson, R. B., Vengosh, A., Darrah, T. H., Warner, N. R., Down, A., Poreda, R. J., Osborn, S. G., Zhao, K., Karr, J. D. (2013). Increased stray gas abundance in a subset of drinking water wells near Marcellus shale gas extraction. *Proceedings of the Nacional Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*, 110(28), 11250-11255, DOI: 10.1073/pnas.1221635110
- Lide, D. R., Frederikse, H. P. R. (1995). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, Inc.
- Loose, B., Stute, M., Alexander, P., Smethie, W. M. (2009). Design and deployment of a portable membrane equilibrator for sampling aqueous dissolved gases. *Water Resources Research*, 45, DOI: 10.1029/2008WR006969.
- Manning A. H., Solomon D. K., Sheldon A. L. (2003). Applications of a Total Dissolved Gas Pressure Probe in Ground Water Studies. *Groundwater*, 41(4), 440-448.
- McLeish K., Ryan M. C., Chu A. (2007). Integrated Sampling and Analytical Approach for Common Groundwater Dissolved Gases. *Environmental Science & Technology*, 41, 8388-8393.
- Minnesota Department of Health (MDH). (2015). Well Management Section Environmental Health Division. Acesso em 07 de março de 2016, <<http://www.health.state.mn.us/divs/eh/wells/waterquality/methane.pdf>>
- Northrup, J. L. (2010). The unique environmental impacts of horizontally hydrofracking shale. *Outsego 2000*. Não Publicado.
- Osborn S. G., Vengosh A., Warner, N. R., Jackson, R. B. (2011). Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing. *Proceedings of the Nacional Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*, 108(20), 8172-8176, DOI: 10.1073/pnas.1100682108.



- Roy, J. W., Ryan, M. C. (2010). In-well degassing Issues for measurements of Dissolved Gases in Groundwater. *Groundwater*, 48(6), 869-877.
- Roy, J. W., Ryan, M. C. (2013). Effects of Unconventional Gas Development on Groundwater: A Call for total Dissolved Gas Pressure Field Measurements. *Groundwater*. 51(4), 480-482, DOI: 10.1111/gwat.12065.
- Sanford, W. E., Shropshire, R. G., Solomon, D. K. (1996). Dissolved gas tracers in groundwater; simplified injection, sampling, and analysis. *Water Resources Research*, 32(6), 1635-1642.
- Smith, F. L., Harvey, A. H. (2007). Avoid Common Pitfalls When Using Henry's Law. *Chemical Engineering Progress*, 33-39.
- Solomon, D. K., Cole, E., Leising, J. F. (2011). Excess air during aquifer storage and recovery in an arid basin (Las Vegas Valley, USA). *Hydrogeology Journal*, 19, 187-194.
- Spalding, B. P.; Watson, D. B. (2006). Measurement of dissolved H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in groundwater using passive samplers for gas chromatographic analyses. *Environmental Science and Technology*, 40, 7861–7867.
- Spalding, B. P., Watson, D. B. (2008). Passive Sampling and Analyses of Common Dissolved Fixed Gases in Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 42(10), 3766-3772.
- Yager, R. M., J. C. Fountain (2001). Effect of natural gas exsolution on specific storage in a confined aquifer undergoing water level decline. *Groundwater*, 39(4), 517-525.
- Yalowsky, S. H., He, Y. (2003). *Handbook of Aqueous Solubility*. Boca Raton: CRC Press, <<http://www.crcnetbase.com/doi/pdfplus/10.1201/EBK1439802458-2>>.
- Walsh, K. P., McLaughlan, R. G. (1999). Bubble extraction of dissolved gases from groundwater samples. *Water Air Soil Poll*, 115, 525-534, DOI: 10.1023/A:1005102925436.
- Wilhelm, E., Battino, R., Wilcock, R. J. (1977). Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chemical Reviews*. 77(2), 219-262, DOI: 10.1021/cr60306a003.



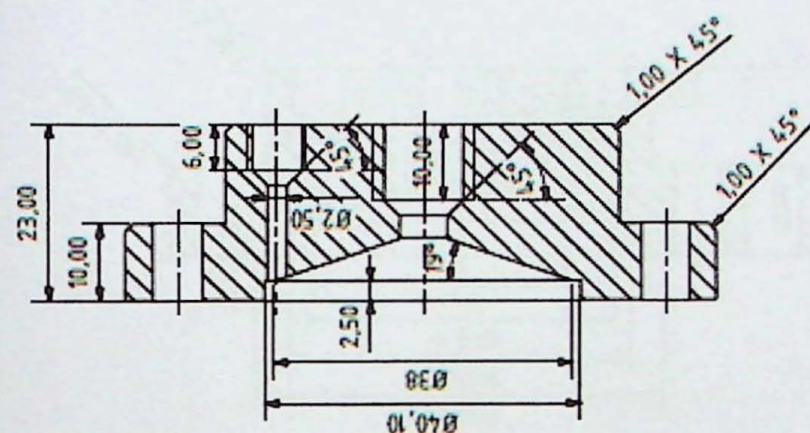
---

## ANEXO I

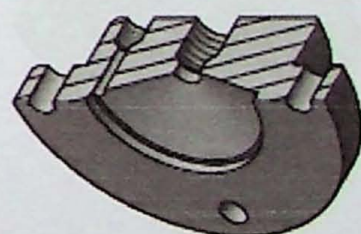
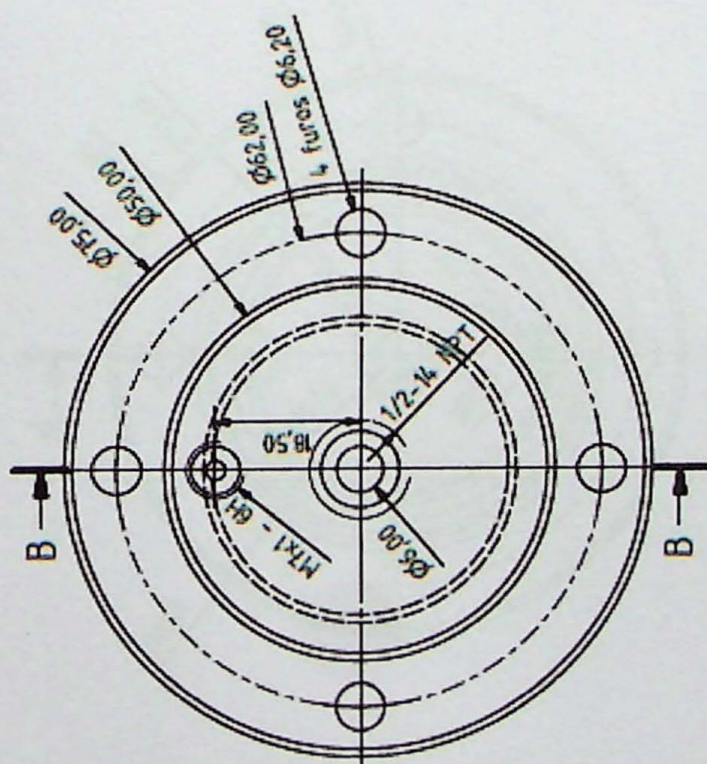
### Desenho técnico do *Membrane Holder*

---





B-B ( 1,5 : 1 )



Rev	Revisão	Data	Nome
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			
36			
37			
38			
39			
40			
41			
42			
43			
44			
45			
46			
47			
48			
49			
50			
51			
52			
53			
54			
55			
56			
57			
58			
59			
60			
61			
62			
63			
64			
65			
66			
67			
68			
69			
70			
71			
72			
73			
74			
75			
76			
77			
78			
79			
80			
81			
82			
83			
84			
85			
86			
87			
88			
89			
90			
91			
92			
93			
94			
95			
96			
97			
98			
99			
100			

Figura 36 – Desenho técnico do Membrane Holder – Câmara de água



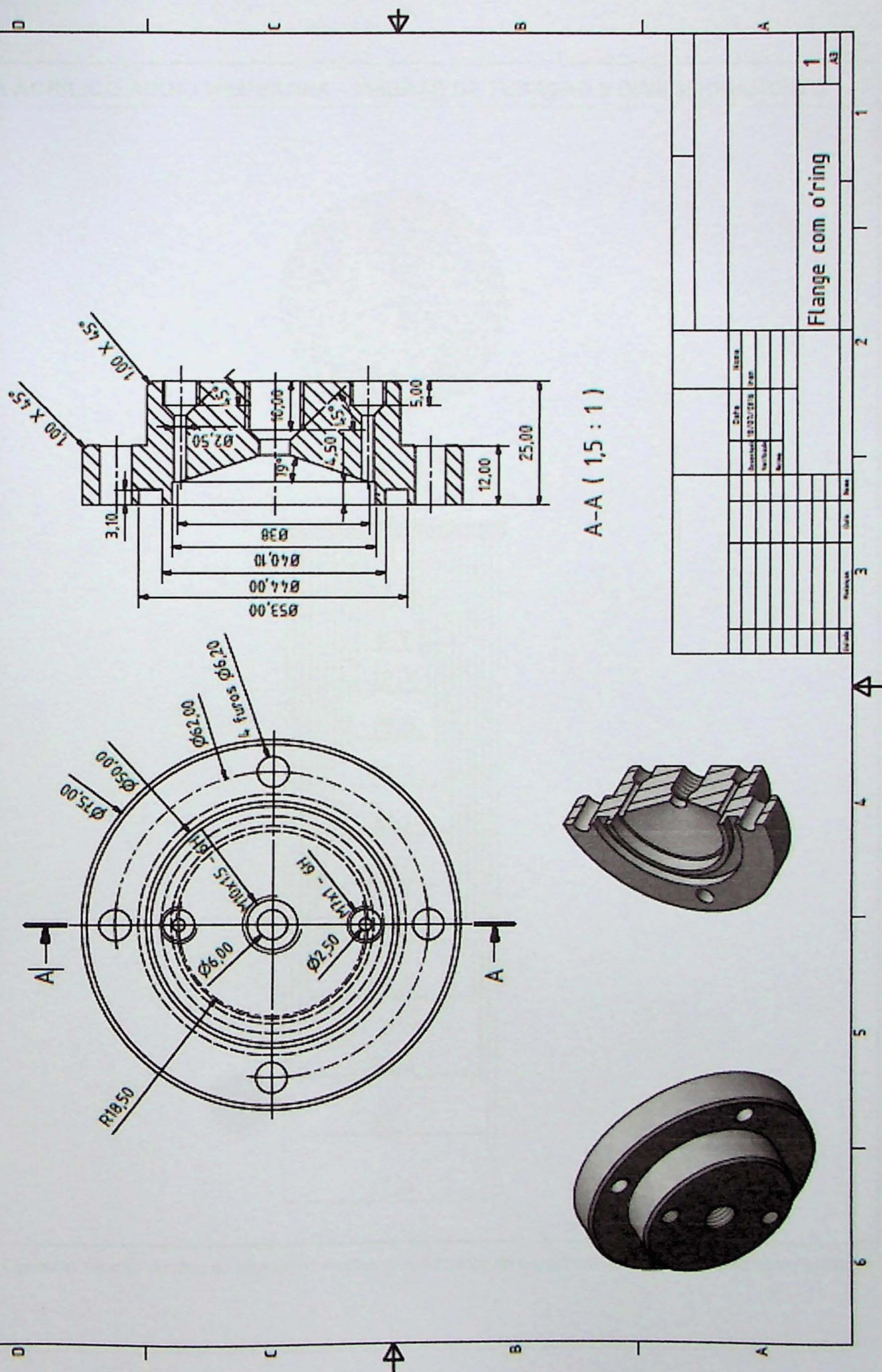


Figura 37 – Desenho técnico do Membrane Holder – Câmara de gás



# PEÇA ACRÍLICO APOIO MEMBRANA – PADRÃO DE FURAÇÃO E DIMENSIONAMENTO

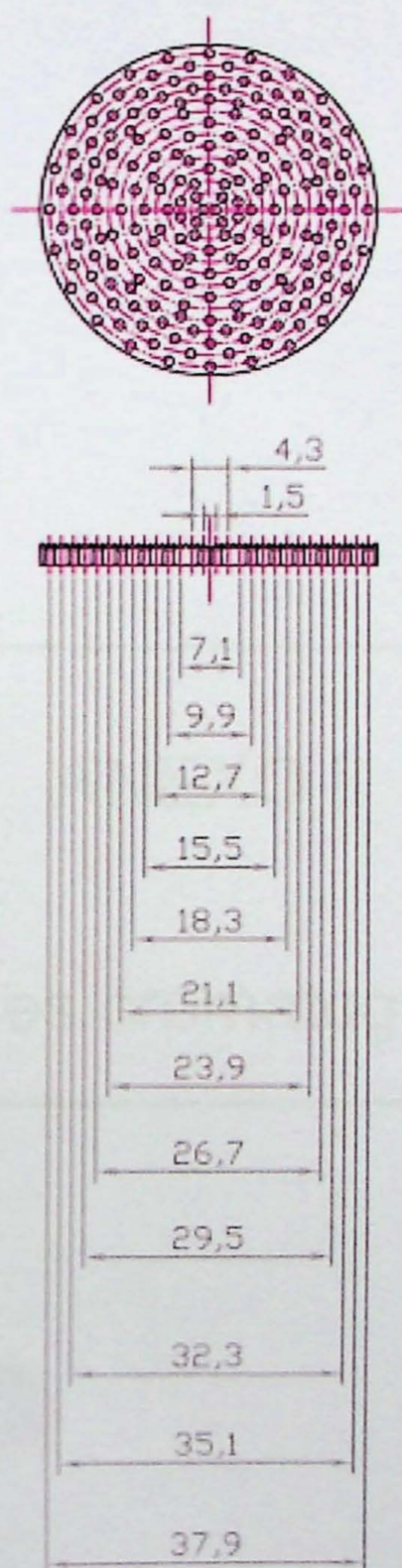


Figura 38 – Desenho Técnico do filtro do *Membrane Holder*, com definição do espaçamento de cristas e padrão de furação



---

## ANEXO II

### Análises cromatográficas

---



## LEGENDA DAS TABELAS DE RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS

- **Peak No.** – Número do pico
- **Peak Name** – Nome do gás detectado no pico
- **Result** – Resultado calculado pelo cromatógrafo (%)
- **Ret. Time** – Tempo de Retenção
- **Área** – Área integrada do respectivo pico
- **Resultados em negrito** – Resultado interpretado para o operador a partir do tempo de retenção apresentado pelo pico em caso de não identificação automática do gás pelo cromatógrafo
- **Nomenclatura de amostras de gás** – Nome da membrana\_duração do experimento\_gás\_número da amostra
- **Nomenclatura das amostras Headspace** – Nome da membrana\_duração do experimento# número da amostra

PVDF\_24h\_N2\_1

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	CO2	0.5583	1.158	0.003	561
2	<b>Argon</b>	1.3622	3.137	0	1368
3	<b>Oxygen</b>	25.1455	3.199	-0.034	25248
4	Nitrogen	72.934	5.197	-0.147	73232
	Totals:	100		-0.178	100409

PVDF\_72h\_N2\_1

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	CO2	0.169	1.163	0.008	181
2	<b>Argon</b>	1.3862	3.142	0	1484
3	<b>Oxygen</b>	24.8839	3.204	-0.029	26635
4	Nitrogen	72.2449	5.203	-0.141	77330
5	<b>Methane</b>	1.3161	7.927	0	1409
	Totals	100		-0.162	107039

PVDF\_24#1

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	<b>Oxygen</b>	23.2627	3.21	-0.023	1493
2	Nitrogen	76.7373	5.22	-0.123	4924
	Totals	100		-0.146	6417



## PVDF\_24#2

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	Argon	8.2448	3.215	-0.018	813
2	<b>O2</b>	18.5168	5.225	-0.119	1826
3	<b>Nitrogen</b>	73.2384	6.95	0	7222
	Totals	100		-0.137	9861

## PVDF\_W#1

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	<b>Oxygen</b>	26.3048	3.212	-0.021	1364
2	Nitrogen	73.6952	5.224	-0.12	3821

## PVDF\_W#2

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	CO2	1.1747	1.167	0.012	92
2	<b>Oxygen</b>	23.4986	3.215	-0.018	1847
3	Nitrogen	75.3267	5.227	-0.117	5920
	Totals	100		-0.123	7859

## PS\_72-1

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	N2O	1.5828	1.408	0.050	1279
2	<b>Argon</b>	1.3569	3.801	0.000	1096
3	<b>Oxygen</b>	25.2388	3.877	0.000	20393
4	<b>Nitrogen</b>	71.8215	6.298	0.000	58032
	Totals	100.0000		0.050	80800

## PS\_24#1

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	NO2	5.8859	1.4	0.041	128
2	<b>Nitrogen</b>	94.1141	6.303	0.000	2048
	Totals	100.0000		0.041	2176



## PS\_24#2

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	N2O	6.5899	1.406	0.048	129
2	<b>Nitrogen</b>	93.4101	6.31	0.000	1834
	Totals	100.0000		0.048	1963

## PS\_W#1

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	N2O	1.2306	1.407	0.049	184
2	<b>Oxygen</b>	24.3185	3.878	0.000	3636
3	<b>Nitrogen</b>	74.4509	6.308	0.000	11131
	Totals:	100.0000		0.049	14951

## PS\_W#2

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	N2O	1.2304	1.399	0.041	568
2	<b>Argon</b>	1.2858	3.793	0.000	594
3	<b>Oxygen</b>	24.7545	3.869	0.000	11428
4	<b>Nitrogen</b>	72.7293	6.295	0.000	33576
	Totals	100.0000		0.041	46166

## PS\_24-2

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	N2O	2.8293	1.389	0.031	2412
2	<b>Argon</b>	1.3174	3.77	0.000	1123
3	<b>Oxygen</b>	25.0953	3.845	0.000	21391
4	<b>Nitrogen</b>	70.7580	6.252	0.000	60314
	Totals:	100.0000		0.031	85240



## PS\_24#3

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	N2O	2.2635	1.401	0.043	185
2	<b>Oxygen</b>	21.8284	3.862	0.000	1784
3	<b>Nitrogen</b>	75.9080	6.279	0.000	6204
	Totals	99.9990		0.043	8173

## PS\_24#4

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	N2O	8.3235	1.402	0.044	380
2	<b>Oxygen</b>	21.1099	3.863	0.000	964
3	<b>Nitrogen</b>	70.5666	6.281	0.000	3221
	Totals	100.0000		0.044	4565

## PVDF\_NO2\_24-2

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	N2O	1.1124	1.388	0.030	945
2	<b>Argon</b>	1.3639	3.753	0.000	1158
3	<b>O2</b>	25.4195	3.828	0.000	21587
4	<b>Nitrogen</b>	72.1042	6.217	0.000	61234
	Totals:	100.0000		0.030	84924

## PVDF\_NO2\_24#3

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	<b>CO2</b>	49.0798	1.017	0.000	150928
2	N2O	0.2530	1.391	0.033	778
3	<b>Argon</b>	0.3257	3.759	0.000	1002
4	<b>O2</b>	6.0177	3.834	0.000	18506
5	<b>Nitrogen</b>	17.1737	6.228	0.000	52812
6		18.4823	7.198	-0.127	56836
7	Methane	8.6678	8.518	0.000	26655
	Totals:	100.0000		-0.094	307517



PVDF\_NO2\_24#4

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	CO2	7.4767	1.016	0.000	30079
2	N2O	0.0810	1.39	0.032	326
3	Argon	1.5244	3.834	0	6133
4	O2 ?	4.5286	6.236	0	18219
5	Nitrogen	85.4769	6.95	0	343872
6	Methane	0.9124	8.518	0	3671
	Totals:	100.0000		0.032	402300

PVDF\_CO24-1

Gas: CO2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	CH4	0.0758	1.016	0.000	194
2	CO2	73.0385	1.392	0.034	187079
3	Argon	0.3665	3.771	0.000	939
4	Oxygen	6.8620	3.846	0.000	17576
5	Nitrogen	19.6573	6.251	0.000	50350
	Totals:	100.0000		0.340	256138

PVDF\_CO2\_24#1

Gas: CO2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	CO2	89.0589	1.397	0.039	236532
2	O2	0.2221	3.855	0.000	590
3	Nitrogen	0.7129	6.267	0.000	1894
4	Methane	10.0060	8.195	0.000	26575
	Totals:	99.9999		0.039	265591

PS\_24-3a

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	CO2	1.2858	1.024	0.000	1114
2	N2O	0.6243	1.401	0.043	541
3	Argon	1.3635	3.783	0.000	1181
4	Oxygen	25.3369	3.858	0.000	21954
5	Nitrogen	71.3895	6.266	0.000	61857
	Totals:	100.0000		0.043	86647



PSA\_24-3b

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	<b>CO2</b>	3.6808	1.026	0.000	3269
2	<b>N2O</b>	2.1506	1.403	0.044	1910
3	<b>Argon</b>	1.2694	3.784	0.000	1127
4	<b>Oxygen</b>	23.9624	3.859	0.000	21279
5	<b>Nitrogen</b>	68.9368	6.266	0.000	61218
	Totals:	100.0000		0.044	88803

PSA\_24-1a

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	<b>CO2</b>	10.4383	1.02		9776
2	<b>N2O</b>	1.1996	1.396	0.038	1123
3	<b>Argon</b>	1.2147	3.779		1138
4	<b>Oxygen</b>	22.6352	3.854		21198
5	<b>Nitrogen</b>	64.5123	6.262		60417
	Totals:	100.0001		0.038	93652

PSA\_24#1

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	<b>N2O</b>	5.0924	1.405	0.047	115
2	<b>Nitrogen</b>	94.9076	6.287	0.000	2134
	Totals:	100.0000		0.047	2249

PSA\_24#2

Gas: N2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	<b>N2O</b>	8.498	1.406	0.480	368
2	<b>Oxygen</b>	19.9105	3.869	0.000	863
3	<b>Nitrogen</b>	71.5915	6.288	0.000	3104
	Totals:	100.0000		0.480	4335



## PS\_CO24-1a

Gas: CO2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	N2O -> <b>CO2</b>	50.3604	1.402	0.044	81100
2	<b>Argon</b>	0.7811	3.787	0.000	1258
3	<b>Oxygen</b>	13.1767	3.862	0.000	21220
4	<b>Nitrogen</b>	35.6818	6.273	0.000	57462
	Totals:	100.0000		0.044	161040

## PS\_CO24-1b

Gas: CO2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	<b>CO2</b>	45.8284	1.403	0.045	61195
2	<b>Argon</b>	0.7351	3.789	0.000	982
3	<b>Oxygen</b>	14.0322	3.864	0.000	18737
4	<b>Nitrogen</b>	39.4043	6.275	0.000	52617
	Totals:	100.0000		0.045	133531

## PS\_CO24#1

Gas: CO2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	<b>CO2</b>	95.1748	1.404	0.046	188393
2	<b>Oxygen</b>	1.3475	3.869	0.000	2667
3	<b>Nitrogen</b>	3.4777	6.288	0.000	6884
	Totals:	100.0000		0.046	197944

## PS\_CO24#2

Gas: CO2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	<b>CO2</b>	96.695	1.403	0.045	199904
2	<b>Oxygen</b>	0.7967	3.868	0.000	1647
3	<b>Nitrogen</b>	2.5083	6.287	0.000	5186
	Totals:	100.0000		0.045	206737



## PVDF\_CO-1a

Gas: CO2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (conts)
1	CO2	0.2015	1.049	-0.106	494
2	CO2	71.1422	1.433	0.075	174238
3	Argon	0.411	3.869	0.000	1006
4	Oxygen	7.5599	3.947	0.000	18515
5	Nitrogen	20.6854	6.408	0.000	50662
	Totals:	100.0000		-0.031	244915

## PVDF\_CO-1b

Gas: CO2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	
1	CH4	0.1533	1.051	-0.104	
2	CO2	78.045	1.434	0.076	
3	N2O	0.0659	1.678	0.000	
4	Argon	0.2958	3.875	0.000	
5	Oxygen	5.5952	3.952	0.000	
6	Nitrogen	15.8447	6.417	0.000	
	Totals:	99.9999		-0.028	

## PS\_CH4-1

Gas: CH4

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	
1	CO2	3.9462	1.432	0.074	
2	Argon	1.3752	3.869	0.000	
3	Oxygen	25.1247	3.946	0.000	
4	Methane	69.5539	6.408	0.000	
	Totals:	100.0000		0.074	

## PVDF\_CO#1

Gas: CO2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	
1	CO2	98.3324	1.432	0.074	
2	Oxygen	0.476	3.952	0.000	
3	Methane	1.1917	6.423	0.000	
	Totals:	100.0001		0.074	



## PVDF\_CO#2

Gas: CO2

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	
1	<b>CO2</b>	100	1.434	0.076	
	Totals:	100.0000		0.076	

## PS\_CH4#1

Gas: CH4

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	
1	CO2	77.1856	1.053	-0.102	
2	N2O	5.4708	1.438	0.080	
3	<b>Nitrogen</b>	5.8767	6.429	0.000	
4	<b>Methane</b>	11.4669	8.777	0.000	
	Totals:	100.0000		-0.022	

## PS+CH4#2

Gas: CH4

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Ret. Time (min)	Time offset (min)	
1	CO2	84.1378	1.053	-0.102	
2	N2O	1.9072	1.438	0.080	
3	<b>Oxygen</b>	2.7918	3.956	0.000	
4	<b>Nitrogen</b>	6.9088	6.425	0.000	
5	<b>Methane</b>	4.2545	8.773	0.000	
	Totals:	100.0001		-0.022	

## PVDF\_CH4\_24-1

## PVDF\_CH4\_24#1

## PVDF\_CH4\_24#2

Parameter	Area counts
CO2	447
N2O	24965
Ar	1278
O2	23540
CH4	67694
Total	117924

Parameter	Area counts
CO2	32141
Total	32141

Parameter	Area counts
CO2	34015
Total	34015

Gas: CH4 Mar 15th 2016

## PS\_CH4\_24-2

## PS\_CH4\_24#1

## PS\_CH4\_24#2

Parameter	Area counts
CO2	146
N2O	4853
Ar	1370
O2	24504
CH4	67923
Total	98796

Parameter	Area counts
CO2	31800
Total	31800

Parameter	Area counts
CO2	35288
Total	35288

Gas: CH4 Mar 15th 2016



---

## ANEXO III

### Gráficos de calibração e dispersão de amostras

---



### Calibração N<sub>2</sub> - GC Fase 1 (Canadá)

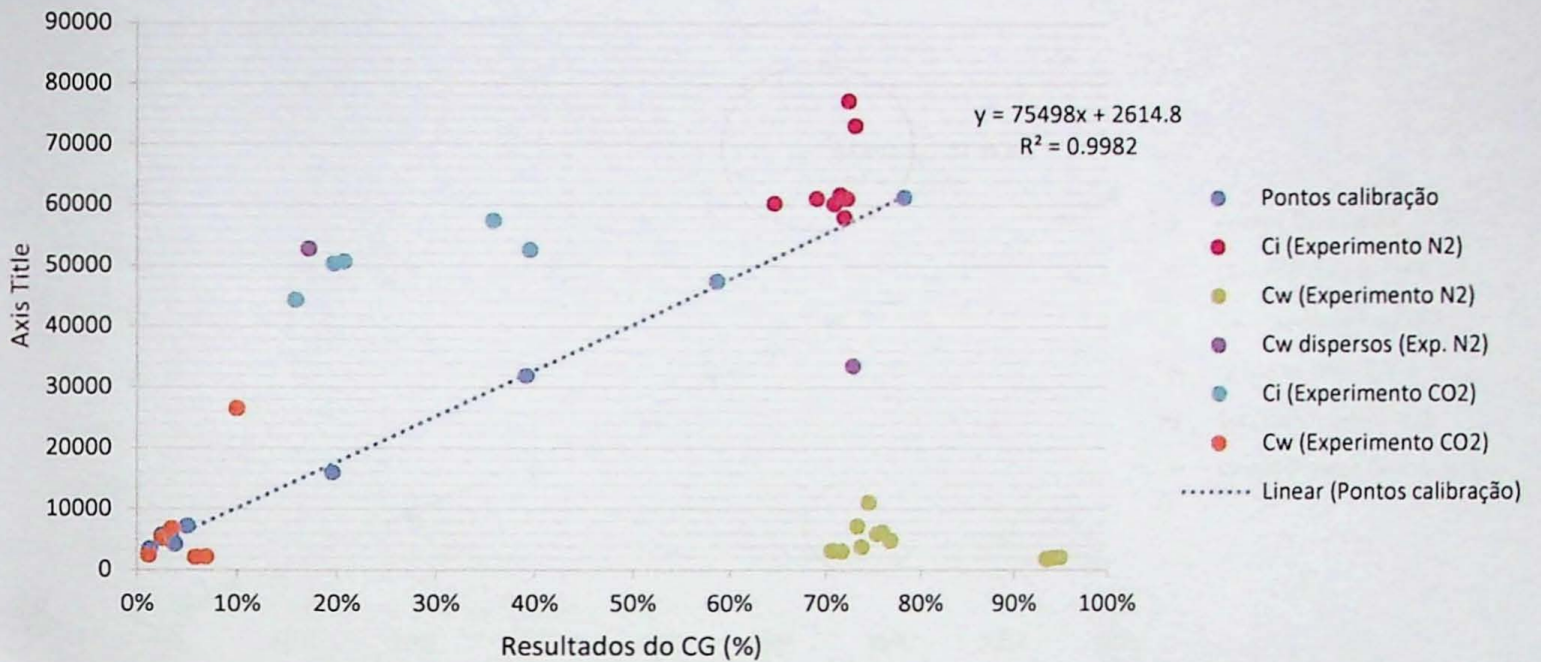


Figura 39 - Gráfico de calibração de N<sub>2</sub> do Cromatógrafo Hewlet Packard (Canadá). Amostras foram separadas em grupos de acordo com origem (amostra de gás C<sub>i</sub> ou *headspace* C<sub>w</sub>, referente ao experimento com N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>) e comportamento (disperso). O círculo tracejado verde corresponde ao campo de resultados de amostras de *headspace*, e o vermelho escuro, amostras de gás coletadas no experimento de N<sub>2</sub>. As amostras do mesmo grupo que não apresentaram-se em seu respectivo campo foram desconsideradas

### Calibração CO<sub>2</sub> - GC Fase 1 (Canadá)

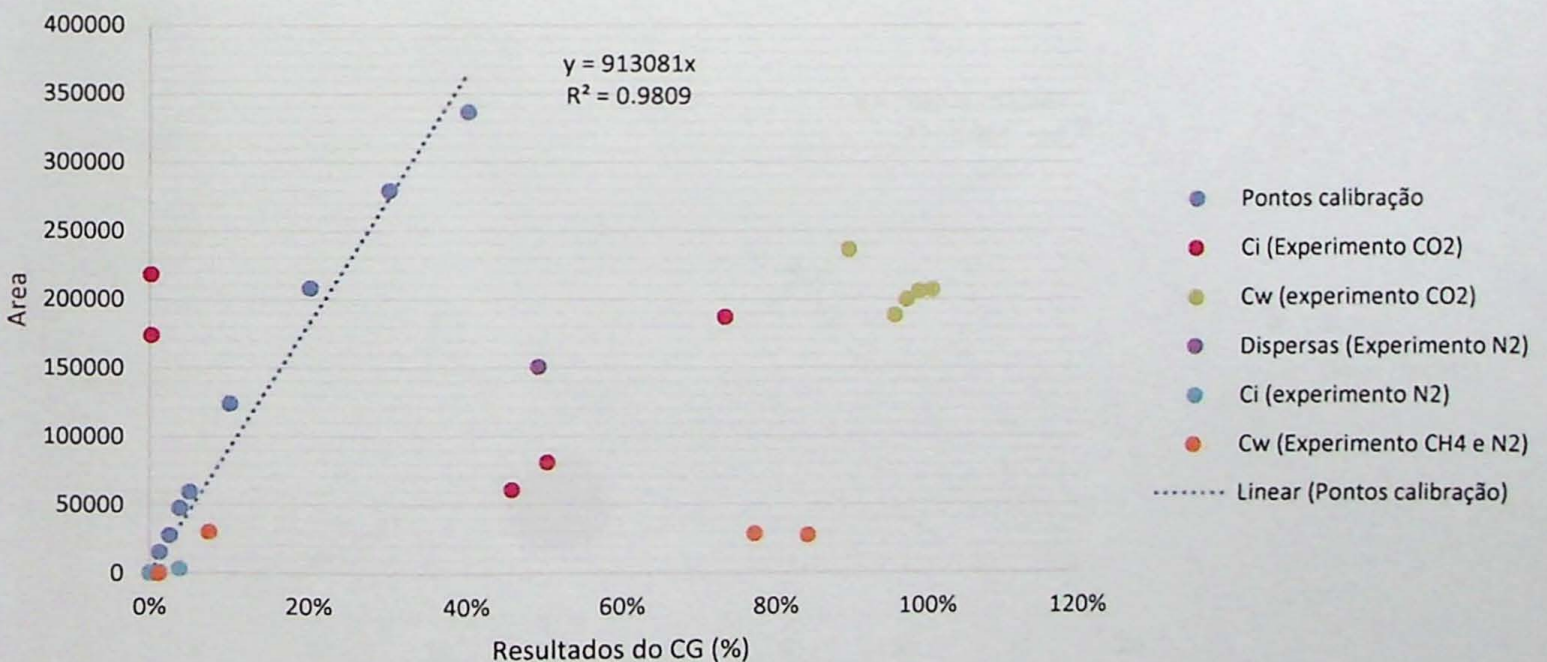


Figura 40 - Gráfico de calibração de CO<sub>2</sub> do Cromatógrafo Hewlet Packard (Canadá). Amostras foram separadas em grupos de acordo com origem (amostra de gás C<sub>i</sub> ou *headspace* C<sub>w</sub>, referente ao experimento com N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>) e comportamento (disperso). O círculo tracejado corresponde ao campo de resultados de amostras de *headspace*, e as amostras do mesmo grupo que não apresentaram-se neste campo foram desconsideradas



### Calibração CH<sub>4</sub> - GC Fase 1 (Canadá)

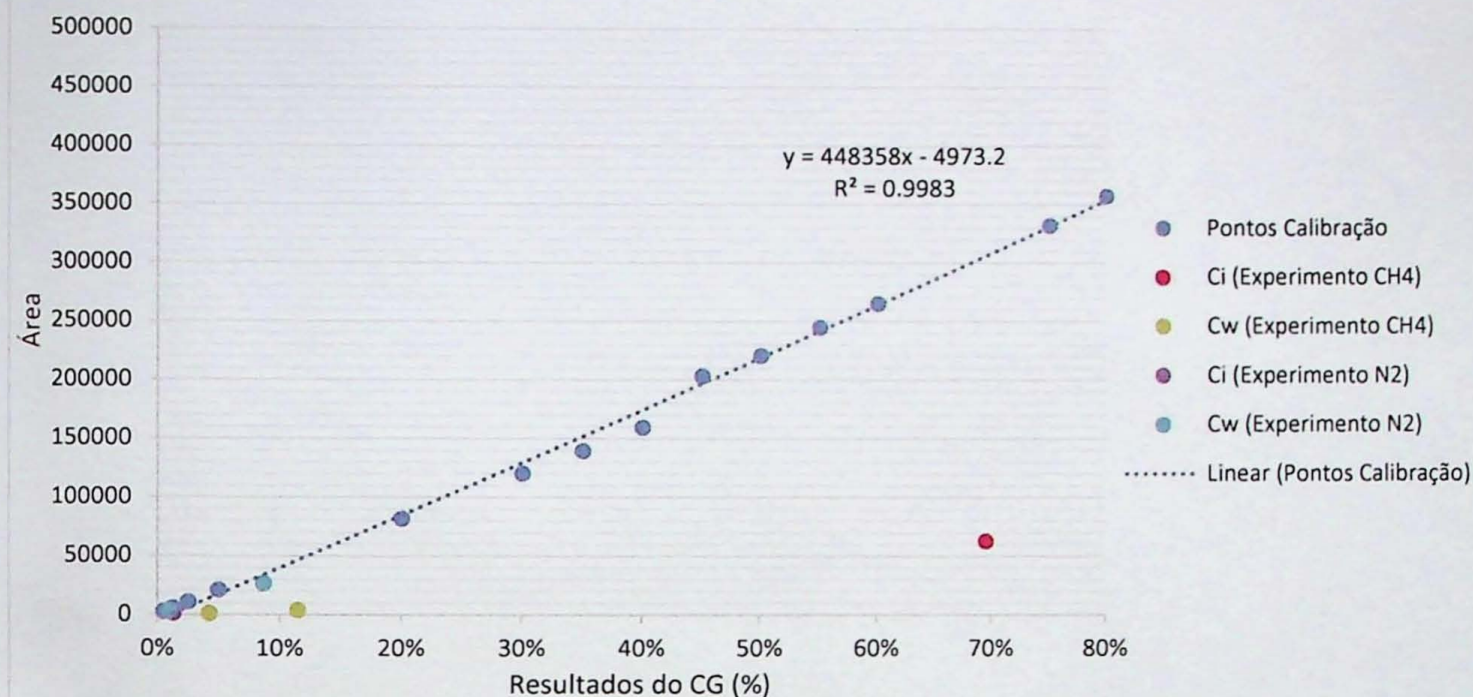


Figura 41 - Gráfico de calibração para CH<sub>4</sub> do Cromatógrafo Hewlet Packard (Canadá). Amostras foram separadas em grupos de acordo com origem (amostra de gás Ci ou *headspace* Cw, referente ao experimento com N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>) e comportamento (disperso). O círculo tracejado corresponde ao campo de resultados de amostras de *headspace*, e as amostras do mesmo grupo que não apresentaram-se neste campo foram desconsideradas

### Calibração CH<sub>4</sub> - GC Fase 2 (Brasil)

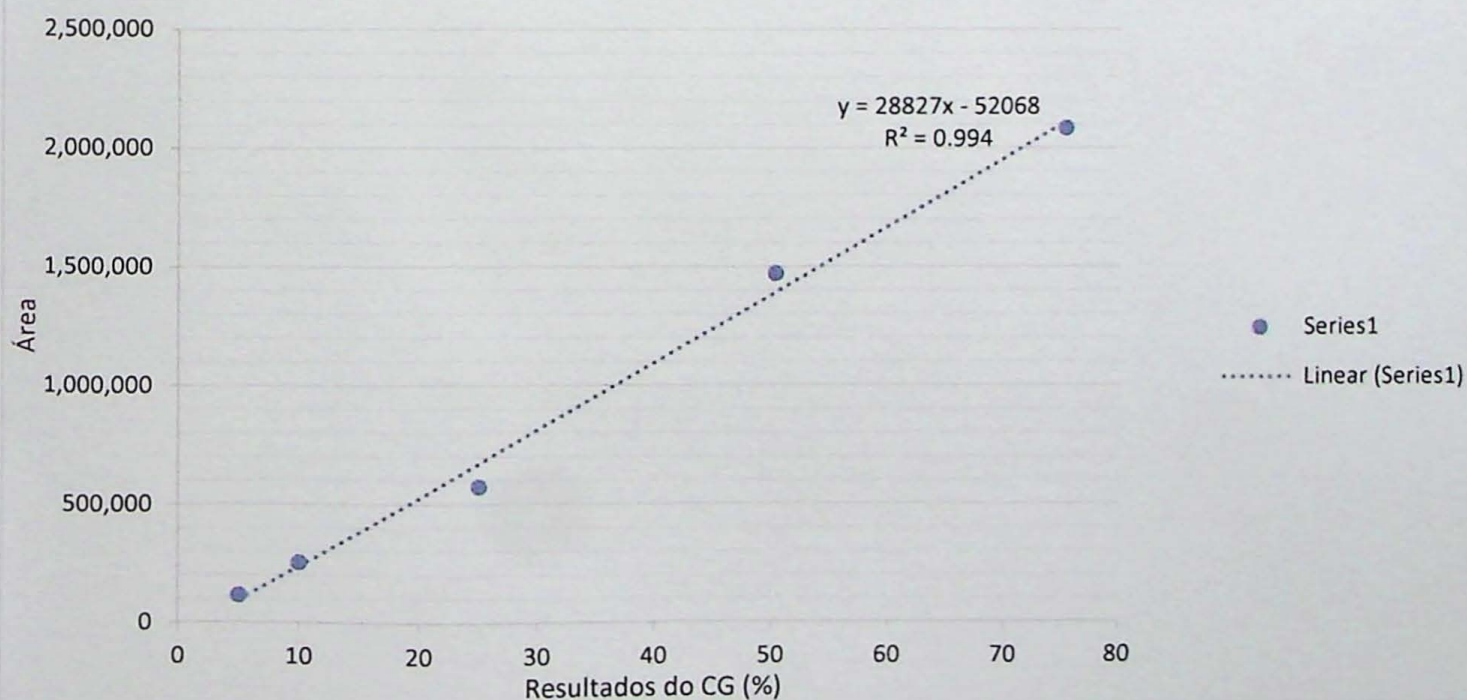


Figura 42 - Gráfico de calibração para CH<sub>4</sub> do Cromatógrafo Thermo (Brasil). Amostras não foram plotadas por falta de necessidade de utilização do método de observação de grupos para a escolha de amostra

