

Revisão Narrativa da Utilização da Cromatografia para Análise de Gás Natural *Narrative Review of the use of Chromatography for Natural Gas Analysis*

Afonso Poli Neto¹; Luiz Rodolpho Estanizio¹; Raquel Teixeira Campos¹

¹Departamento de Engenharia Química. Centro Universitário Sagrado Coração (UNISAGRADO), Bauru, São Paulo, Brasil.

E-mail autor correspondente: afonsopoli.usc@gmail.com

RESUMO

Atualmente, a cromatografia, tanto a líquida quanto a gasosa, tem se tornado o método de análise mais utilizado em laboratórios para estudar os mais diversos tipos de compostos e determinar as suas composições e concentrações. Métodos cada vez mais inovadores têm tornado esse tipo de instrumento mais eficiente, com análises mais precisas, e principalmente mais rápido. Tendo em vista que o Brasil é um dos maiores produtores de petróleo do mundo, a análise tanto do petróleo bruto quanto dos produtos obtidos pela sua destilação é de extrema importância, porque é possível garantir tanto a composição do produto obtido quanto a presença de contaminantes. O tipo de cromatografia pode ser adaptado para o tipo de amostra que está sendo analisada, de forma que os compostos menos voláteis do petróleo podem ser analisados por cromatografia líquida, enquanto os mais voláteis podem ser analisados por cromatografia gasosa. Este estudo propõe-se a revisar a literatura, buscando os mais recentes métodos utilizados, para realizar uma análise do gás natural pelo método da cromatografia gasosa, bem como seus resultados e eles impactam nos processos de refino do material.

Palavras-Chave: petróleo, subprodutos, controle de qualidade, análise.

ABSTRACT

Currently, chromatography, both the liquid and the gas ones, has become the most used method of analysis in laboratories used to study the most diverse types of compounds and determine their compositions and concentrations. Increasingly innovative methods which have made this type of instrument that is faster and more efficient, with a more accurate analysis. Considering that Brazil is one of the largest oil producers in the world, the analysis of both crude oil and the products obtained by its distillation is extremely important, allowing the analysis of both the composition of the product obtained and the presence of contaminants. The type of chromatography can be adapted to the type of sample being analyzed, so that the less volatile petroleum compounds can be analyzed by liquid chromatography, while the more volatile ones can be analyzed by gas chromatography. This study aims to review the literature looking for the most recent methods used to perform the analysis of natural

gas by the gas chromatography method, as well as their results and how they impact on the material's refining processes.

Keywords: petroleum, by-products, quality control, analysis.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o aumento da exploração de petróleo e gás natural vem crescendo constantemente no último ano. Segundo relatório da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bio-combustíveis (ANP), de julho de 2021, o aumento na produção em comparação com o mês anterior, junho de 2021, foi de 2,5%. Se comparado com o mesmo período de 2020, o aumento foi de 6,8%, resultando em uma produção diária de fornecimento de 139 milhões de m³.

Com esse aumento de produção e de consumo, surge a necessidade de garantir a qualidade do produto entregue para os consumidores, nesse caso o estudo da composição desse gás natural, a procura por contaminantes que podem originar das fontes extratores, principalmente pelo fato de que a maior parte do gás natural produzido no Brasil prove de poços associados ao petróleo marítimo, que pode causar contaminações com outras moléculas presentes nessa porção líquida que é extraída diariamente.

Para tal tipo de análise, com maior eficiência e precisão, a Cromatografia Gasosa (CG) é sem dúvida um dos melhores métodos de análise, principalmente pelo fato do analito estar presente nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) na forma de gás. Um dos tipos mais comuns encontrados atualmente na análise de petróleo é a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução e Alta Temperatura (CGAR-AT).

Trata-se, hoje, de uma técnica indispensável à pesquisa, desenvolvimento, ou simples controle de qualidade, em uma grande variedade de áreas da Ciência, como a Química, Medicina, a extração e prospecção de petróleo, o monitoramento de pesticidas e agrotóxicos, entre outras. (PEREIRA e NETO, 2000).

2. MÉTODOS DE ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA

As abordagens utilizadas variam bastante, principalmente pelo objetivo de cada estudo. Alguns estudos concentram-se em determinar a composição, como é o caso do trabalho de FRANCO et. al (2008), em que os autores buscaram determinar a concentração majoritária dos hidrocarbonetos presentes no gás natural, utilizando técnicas de cromatografia gasosa.

De modo geral, dentre o conjunto de calibração e o conjunto de previsão, a concentração de metano variou entre 69,22 e 99,76% (v/v), etano variou entre 1,82 e 21,32% (v/v), propano variou entre 0,87 e 7,00 % (v/v) e butano variou entre 0,59 e 4,59% (v/v). FRANCO et. al (2008).

Outros trabalhos focam na determinação de outros componentes que podem estar presentes no gás natural. Em TAO et al. (1998), os autores propõem um estudo para a determinação da concentração de mercúrio e alguns de seus derivados, como o Metil Mercúrio, no gás natural, uma vez que, o mercúrio dissolvido no gás pode não só prejudicar as tubulações de alumínio, como também existe a preocupação ambiental com tal composto.

Several reviews on methods for mercury speciation in natural gas condensate have appeared,⁹⁻¹² including coupling of high-performance liquid chromatography, cold vapor generation and atomic absorption spectrometry (HPLC-CV-AAS)¹³ and coupling of gas chromatography, amalgamation trapping, and microwave induced plasma emission spectrometry (GC-amalgamation trap-MIP-ES).¹⁴ However, all of these methods have some disadvantages, such as insufficient sensitivity and tedious procedures. The coupling of GC and MIP-ES (GC-MIP-ES) and of GC and inductively coupled plasma mass spectrometry (GC-ICP-MS) are thought to be among the most promising methods for the sensitive speciation of organometallics and have been reviewed.¹⁵⁻¹⁷ TAO, Hiroaki et al. (1998).

O estudo da aplicação de fontes de energia renováveis vem ganhando força há algumas décadas e, atualmente, a procura pela aplicação do hidrogênio como combustível tem se tornado cada vez mais forte. O hidrogênio misturado ao gás natural pode ser utilizado como combustível para motores de combustão interna, como analisado por RAKOPOULOS, C. D. et al. (2008), estudo que verifica a viabilidade da mistura desses gases como combustível. Isso foi relatado por AHN, Yun-Ho et al. (2020), de forma que, devido ao estado gasoso das moléculas que estão sendo analisadas, esse segundo estudo apresenta uma determinada metodologia de cromatografia gasosa para analisar as misturas que são estabelecidas no desenvolvimento do trabalho.

The guest compositions of the mixed gas hydrates were measured by using gas chromatography (GC) after dissociation of the hydrate structure. First, the mixed gas hydrates were loaded in the pre-cooled pressure vessel. The vessel was then evacuated quickly to remove the existing air inside the vessel and subsequently heated to room temperature to fully dissociate the gas hydrates. By employing a direct injection unit (WBI-2010 plus, SHIMADZU Co., Japan), the gas released from the dissociated gas hydrate was injected to a GC (gas chromatograph-2010 plus, SHIMADZU Co., Japan) equipped with a thermal conductivity detector (TCD) for a quantitative analysis. The experimental composition deviations were found to be within ± 0.1 %. AHN, Yun-Ho et al. (2020).

Já BROWN et al. (2004), em estudo acerca da composição do gás natural sintético, relacionado principalmente com a concentração dos hidrocarbonetos, indicam que as análises podem apresentar variações devido a fatores como mudanças no volume de injeção, temperatura e pressão do ambiente, apesar de que os cromatógrafos modernos têm um controle muito mais fino em relação à temperatura em que as amostras são analisadas e a variações e desvios do próprio detector. Para tal, os autores propõem uma metodologia com o objetivo de minimizar esses impactos.

In this paper, we investigate the uncertainties in the analysis of a set of synthetic natural gases by GC. This shows that errors in natural gas analysis are dominated by variations in the size of the sample measured by GC. These variations may be caused by a number of factors, such as changes in the injection volume, atmospheric pressure, atmospheric temperature (although thermal control of the GC sample loop may reduce these) and detector drift. BROWN et al. (2004).

Em seu trabalho, STUFKENS e BOGAARD (1975) demonstram uma abordagem rápida para a determinação da quantidade de metano presente em amostras de gás natural. Os autores utilizam de detectores como o de condutividade térmica e o de chama ionizante. Tal análise dá-se a importância devido ao aumento no consumo de gás natural na época e, como mostrado pelos autores, o poder calorífico deste gás, que é o principal motivo do seu valor comercial. Para tanto, os autores demonstram o método utilizado para poder realizar esse estudo.

The analysis was carried out as follows: 0.5 ml of a gaseous sample was brought into the column operated at -10 °C, by means of the heated gas sampling valve. After an isothermal period of 2 minutes, the column temperature was raised to 230 °C at a rate of 15 °C per minute. STUFKENS, J. S.; BOGAARD, H. J. (1975).

Neste aspecto, existe na literatura algumas abordagens para a análise de cromatografia gasosa, que podem estar relacionadas a diferenças nas colunas, nas temperaturas e/ou no gás utilizado como fase móvel. O estudo feito por OLIVEIRA e AGUIAR (2009) tem exatamente esse foco. No trabalho em questão, os autores procuram estimar qual a robustez e o erro associado em diferentes abordagens cromatográficas para análise de gás natural por cromatografia gasosa, de maneira que buscam por métodos que tenham o menor erro associado e que sejam de maneira comparativa muito próximos nesse mesmo valor.

Demonstrou-se que as abordagens GUM, validação e *fuzzy* conduzem a estimativas de incerteza comparáveis; o que não acontece com a abordagem *top-down* e o estudo da variabilidade pela ausência de normalidade dos dados. Observamos que, de maneira geral, as estimativas da incerteza relativa avaliadas pela abordagem GUM são um pouco menores do que as estimativas das outras duas abordagens, Barwick e Ellison e *fuzzy*. Acredita-se que isso pode ser devido ao fato de algumas fontes da incerteza terem sido negligenciadas, que as fontes consideradas tenham sido subestimadas ou, ainda, a não consideração da covariância entre os componentes. OLIVEIRA e AGUIAR (2009)

3. CONCLUSÃO

Conforme demonstrado anteriormente, é possível observar a versatilidade da cromatografia gasosa, sendo que, para o mesmo objeto de estudo, que neste caso se dá pelo gás natural, é possível estudar tanto sua composição, como também a contaminação por metais pesados, ou a presença de outros gases dispersos em meio ao gás. Devido ao aumento na produção e no consumo, garantir a qualidade desse produto, que é fortemente utilizado em indústrias como a da cerâmica e na do vidro para o cozimento ou na de fertilizante como matéria prima, é de vital importância pelo fato de os processos que o envolvem serem os mais eficientes possível, bem como demonstrado anteriormente. Uma vez que o seu principal uso é como gás combustível, garantir o poder calorífico é um dos principais objetivos. Desta forma, podemos concluir que a cromatografia gasosa aplicada a área de combustíveis e gases industriais, associada ao método com maior relação a aquilo que se deseja estudar é um dos métodos mais eficientes dentro do espectro das análises instrumentais disponíveis atualmente.

REFERÊNCIAS

- AHN, Yun-Ho et al. One-step formation of hydrogen clusters in clathrate hydrates stabilized via natural gas blending. *Energy Storage Materials*, v. 24, p. 655-661, 2020.
- Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/bmp/2021/2021-07-boletim.pdf>. Acessos em 10 out. 2021.
- BROWN, Andrew S. et al. Analysis of natural gas by gas chromatography: reduction of correlated uncertainties by normalisation. *Journal of chromatography A*, v. 1040, n. 2, p. 215-225, 2004.
- FRANCO, Camila Manara et al. Determinação de hidrocarbonetos majoritários presentes no gás natural utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e calibração multivariada. 2008.
- LIMA, Natasha FW; HIDALGO, Pilar. Utilização da Cromatografia Gasosa na Análise e Controle de Qualidade de Combustíveis. III ENCONTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, p. 89.
- OLIVEIRA, Elcio Cruz de; AGUIAR, Paula Fernandes de. Comparação de diferentes abordagens para avaliação da incerteza na cromatografia gasosa do gás natural. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1655-1660, 2009.

PEREIRA, Alberto dos Santos; AQUINO NETO, Francisco Radler de. Estado da arte da cromatografia gasosa de alta resolução e alta temperatura. *Quimica nova*, v. 23, p. 370-379, 2000.

RAKOPOULOS, C. D. et al. Availability analysis of hydrogen/natural gas blends combustion in internal combustion engines. *Energy*, v. 33, n. 2, p. 248-255, 2008.

SHI, Zhuofan; JESSEN, Kristian; TSOTSIS, Theodore T. Impacts of the subsurface storage of natural gas and hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 15, p. 8757-8773, 2020.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., JOSEPH A. *Indústrias de Processos Químicos*, 4ª edição, Editora Guanabara Koogan S. A., 1997.

STUFKENS, J. S.; BOGAARD, H. J. Rapid method for the determination of the composition of natural gas by gas chromatography. *Analytical Chemistry*, v. 47, n. 3, p. 383-386, 1975.

TAO, Hiroaki et al. Mercury speciation in natural gas condensate by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, n. 10, p. 1085-1093, 1998.