

Determinação e Comparação da Composição de Misturas Gasosas de Gás Natural Comercializados como Padrões no Mercado Nacional.

| | | |
|--|------------------------------------|--|
| Leandro Joaquim Rodrigues Pereira¹ | Rogério Lacerda¹ | Fernando B. Mainier¹ |
| ljpereira@inmetro.gov.br | lacerda@vm.uff.br | mainier@vm.uff.br |
| Universidade Federal Fluminense(UFF), Escola de Engenharia, Niterói, RJ, Brasil | | |

RESUMO

O gás natural tem excelentes características técnicas, econômicas e ambientais, permitindo que este combustível se apresente como alternativa para a matriz energética do país. A comercialização do gás natural exige o controle das suas características físico-químicas em função do mercado consumidor. Assim, existe a necessidade de que os ensaios produzam resultados confiáveis e rastreáveis, com o uso harmonioso da metrologia e da normalização, propiciando a redução dos custos associados à produção de bens e serviços, mediante a sistematização, racionalização e ordenação dos processos, com a conseqüente economia para clientes e fornecedores. Este trabalho apresenta a análise de desempenho de três cilindros diferentes fornecidos por diversos produtores. As medições foram realizadas no laboratório de análises gasosas do Inmetro. Para o julgamento da qualidade dos resultados de medição foi utilizado o cálculo do Erro Normalizado (E_n) em relação à incerteza. Os resultados demonstram a necessidade de certificação de misturas gasosas pelo órgão metrológico nacional.

Palavra chave: gás natural, qualidade, cromatografia gasosa, certificação e Inmetro.

1-INTRODUÇÃO

Constata-se em muitos países, incluindo o Brasil, um aumento expressivo no consumo de gás natural. Até 1998 o gás natural teve uma participação coadjuvante na matriz energética brasileira de apenas 2,7%. O aumento do seu consumo, através da importação de países vizinhos (Argentina e Bolívia) e da descoberta de novas reservas estão causando uma diversificação na matriz nacional. De acordo com a projeção de dados do Ministério Minas e Energia (MME), a participação na matriz energética alcançará 12% até 2010. Nos países desenvolvidos, a sua participação na matriz energética é, em média, de 20%, com tendência para o aumento, devido ao crescimento das reservas mundiais de gás natural. (LOURENÇO,2003)

Segundo VENÂNCIO (2003), a medição do gás natural, diante do cenário de grandes mudanças que o mercado de energia está atravessando, vive um momento caracterizado pela transposição de paradigmas. O modelo clássico no qual o consumidor tinha como única alternativa à aquisição do gás natural da empresa distribuidora foi modificado radicalmente.

De acordo com a nova sistemática de comercialização de gás, as empresas proprietárias dos gasodutos, que anteriormente acumulavam as responsabilidades de venda e transporte, passaram a ser exclusivamente transportadoras. Surgiram, então, os denominados “*unbundled services*”, através do qual um grande consumidor pode escolher um “pacote” de fornecimento de gás natural, compreendendo a escolha do fornecedor, transportador, armazenador e outros serviços.

Concomitantemente, surgiram os “*brokers*” ou comercializadores de energia, para gerir estes serviços. Esta mudança substancial trouxe uma grande demanda para o aprimoramento da medição do gás devido às seguintes razões:

- mais estações para transferência de custódia devida ao maior número de “*players*” envolvidos;
- agilização das operações relacionadas à cadeia de medição;
- o mercado competitivo passa a requerer maior exatidão das medições, uma vez que este parâmetro está ligado diretamente ao risco do negócio.

Dessa forma é necessária a realização de ensaios em amostras de produtos, a fim de se avaliar a conformidade. Tipicamente, os ensaios são efetuados segundo procedimentos padronizados estabelecidos em normas técnicas ou regulamentos. Desta forma, busca-se a garantia da qualidade dos resultados, que é um fator essencial à confiabilidade nas medições.

Portanto, é fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrar que os métodos de medição que executam e conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. O laboratório, ao empregar métodos de medição emitidos por organismos de normalização, organizações reconhecidas na sua área de atuação ou publicados em livros e/ou periódicos de grande credibilidade na comunidade científica, necessita demonstrar que têm condições de operar de maneira adequada estes métodos normalizados, dentro das condições específicas existentes nas suas instalações.

O objetivo de uma medição é determinar o valor do mensurando, isto é, o valor da grandeza específica a ser medida. Uma medição começa, portanto, com especificação apropriada do mensurando, do método de medição e do procedimento de medição. (Dube, 2001)

A determinação das características do gás natural é feita mediante o emprego de normas da *American Society for Testing and Material* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Entretanto, atualmente, as misturas gasosas padrões produzidas no País, não passam por um sistema de certificação pelo Inmetro. A certificação pelo Órgão Metrológico Nacional garantindo rastreabilidade, qualidade e confiabilidade a um produto comercializado no mercado nacional e/ou internacional, será a principal vantagem para as indústrias de gases. Citando um ramo específico da indústria de gases, o mercado de gás natural será um segmento beneficiado com a certificação e conseqüente confiabilidade metrológica. (INMETRO, 2006)

2-OBJETIVOS:

Esse trabalho tem como objetivos:

- Determinar a composição de uma mistura gasosa de calibração por comparação com outras misturas gasosas de referência que sejam apropriadas;
- Calcular a incerteza da composição de misturas gasosas de calibração em relação à incerteza, já conhecida, da composição de misturas gasosas de referência com as quais as primeiras são comparadas;
- Validar a composição atribuída a uma mistura gasosa de calibração por comparação com determinadas misturas gasosas de referência;
- Avaliar criticamente os critérios adotados de aceitação ou rejeição de misturas gasosas de calibração

As justificativas desse trabalho estão em consonância com os seguintes pontos:

1. A importância de discutir e avaliar ferramentas que contribuem à melhoria dos resultados de medição do gás natural;
2. A importância que o gás natural pretende ocupar na matriz energética nacional;
3. Os problemas que podem ser causados por medições errôneas no cálculo do poder calorífico, afetando diretamente o preço final ao cliente;

3-ANÁLISE EXPERIMENTAL

Através de cromatografia gasosa, as medições executadas para este trabalho tiveram como objetivo determinar a composição química de três diferentes cilindros contendo misturas gasosas de calibração de gás natural, comercializadas como padrões pelos fornecedores, na faixa mostrada na tabela 1. O critério de escolha dos cilindros, a apresentação da instrumentação utilizada e do tratamento matemático dos dados facilita a compreensão dessas etapas. As medições cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Análise de Gases (Labag) do Inmetro.

Tabela 1: Componentes do gás natural e faixa de concentração.

| Componente | Faixa (%) |
|------------------------|------------------|
| Metano | 68 – 92 |
| Etano | 0 – 10 |
| Propano | 0 – 4 |
| n-Butano | 0 – 1,20 |
| i-Butano | 0 – 1 |
| n-Pentano | 0 – 0,30 |
| i-Pentano | 0 – 0,30 |
| Hexanos e mais pesados | 0 – 0,30 |
| N ₂ | 0 – 10 |
| CO ₂ | 0 - 7 |

Fonte: (ASTM D1945)

3.1-A escolha dos cilindros a serem analisados

Com a metodologia de análise validada pela participação satisfatória do Labag na intercomparação internacional (coordenada pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas) *CCQM K23b Natural Gas*, definiu-se os critérios de escolha dos fornecedores dos cilindros de gás natural que seriam analisados.

Atualmente os gases produzidos no País não passam por um sistema de certificação pelo Inmetro, além disso, pode-se inferir que o mercado nacional é atendido em sua maioria por quatro grandes fornecedores de misturas gasosas especiais. Portanto, a escolha do fornecedor de dois cilindros analisados foi feita de forma aleatória dentre os fornecedores possíveis. Ressalta-se também que, um cilindro produzido pelo instituto nacional de metrologia da Holanda foi analisado. Contudo, por não ser objetivo desse trabalho qualificar nominalmente qualquer fornecedor de padrão de mistura para gás natural os cilindros serão identificados como:

- Cilindro X
- Cilindro Y
- Cilindro Z

Dessa forma, foram analisados 3 cilindros, sendo dois de fornecedores nacionais e um de fornecedor internacional.

4-INSTRUMENTOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

As técnicas de separação, tal como cromatografia gasosa (GC), vêm se destacando na química analítica pela capacidade de realizar análises qualitativas e quantitativas em amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas e em alimentos. Por isso, para analisar os diversos componentes do gás natural, utilizou-se o método relativo, denominado cromatografia gasosa. A vantagem de se utilizar esse método é a rapidez da análise, aproximadamente 18 minutos por análise, a partir de um sistema automatizado e controlado remotamente. Entretanto, apresenta a desvantagem de exigir calibração e possuir custo elevado pelo consumo de gases como, hélio, ar sintético, hidrogênio. O sistema é composto basicamente por injetores automáticos, colunas, forno, eluição gasosa e detecção por condutividade térmica e por ionização de chama.

As medições cromatográficas foram realizadas no cromatógrafo modelo *CP-3800 Gas Chromatograph* (Varian).

4.1-Método de Análise

Gases utilizados

Gás de arraste: Hélio 70psi
 Gás Auxiliar: Nitrogênio 60psi
 Ar Sintético: 60psi
 Hidrogênio: 60psi

O equipamento é dotado de controle eletrônico de gás de arraste.

Válvula de entrada

O equipamento oferece o controle de temperatura do sistema de válvulas.
 temperatura: 100°C

Injetor

O sistema de injeção de amostra é constituído de aço inoxidável, Além disso, desde a válvula do cilindro até a válvula de amostragem do cromatógrafo, o sistema de injeção foi mantido a uma temperatura de 21 °C

volume de injeção: 500µL
 temperatura: 220 C
 pressão de entrada da amostra: 20psi
 controlador eletrônico de fluxo
 splitless

Forno

Foi utilizada a seguinte programação de temperatura:

Tabela 2: programação do forno

| Temperatura (°C) | Taxa (°C/min) | Permanência (min) | Total (min) |
|------------------|---------------|-------------------|-------------|
| 50 | 0.0 | 10.0 | 10.0 |
| 150 | 20.0 | 3.00 | 18.0 |

Onde: °C – em graus Celsius e min – em minutos

Detectores

A temperatura dos detectores foi mantida constante durante o decorrer de todas as análises, tanto da amostra quanto das misturas padrões de referência. Ressaltando que a temperatura dos detectores foi maior que a temperatura máxima das colunas.

TCD detecta Metano, N₂ e CO₂.
 Temperatura: 200 °C
 Filamento de temperatura: 230 °C
 Temperatura limite: 390 °C
 Gás de arraste: Hélio

FID detecta os demais componentes
Temperatura: 250 °C
Fluxo de make up: 29mL/min
Hidrogênio: 30mL/min
Ar sintético: 300 mL/min

Colunas

O equipamento possui um conjunto de quatro colunas com os seguintes números de catálogo Varian: CP8780; CP81072; CP81073; CP81071.

Válvulas

Um conjunto de válvulas é utilizado pelo equipamento a fim de permitir a interrupção, reversão de fluxo e análises simultânea. A separação cromatográfica é feita usando-se a combinação das quatro colunas citadas acima e um sistema de válvulas que é acionado automaticamente obedecendo a programação do método pré-estabelecido pelo comando eletrônico do equipamento.

Padrões de Referência

Misturas gasosas de composições conhecida isenta de umidade foram usadas para calibrar o equipamento. Os certificados de análise dos padrões de referência atestavam sua homogeneidade, além disso, as concentrações de quaisquer dos componentes dos padrões de referência adotados não eram menores que a metade, nem maiores que o dobro da concentração do componente na amostra.

Preparo do equipamento

As condições de operação do equipamento foram ajustadas e sua estabilização ocorreu em um período mínimo de uma hora, a fim de que a linha base se apresentasse sem ruídos, oscilações e perturbações.

4.2-Calibração do equipamento

A calibração do equipamento para análise de misturas gasosas, limita-se a determinação de uma linha reta passando pela origem, ou através de um segmento de reta, utilizando um total de cinco padrões de referência.

Determinar as respostas $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ para as frações molares $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ com as respectivas incertezas padrão $u(y_1), u(y_2), u(y_3), \dots, u(y_n)$;

Calcular os coeficientes a e b a partir de:

a fração molar, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$;

as incertezas padrão da fração molar, $(y_1), u(y_2), u(y_3), \dots, u(y_n)$;

as respostas para cada uma das frações molares $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$;

a incerteza padrão das respostas $(y_1), u(y_2), u(y_3), \dots, u(y_n)$.

Os coeficientes são calculados através de uma regressão linear.

Baseado no procedimento de calibração acima, sete replicatas foram realizadas em cada um dos cinco padrões de referência a fim de construir a curva de calibração para cada componente do padrão de referência que será usada na determinação da composição da mistura de gás natural de cada um dos três cilindros a serem analisados.

Gráfico1: curva de calibração do metano

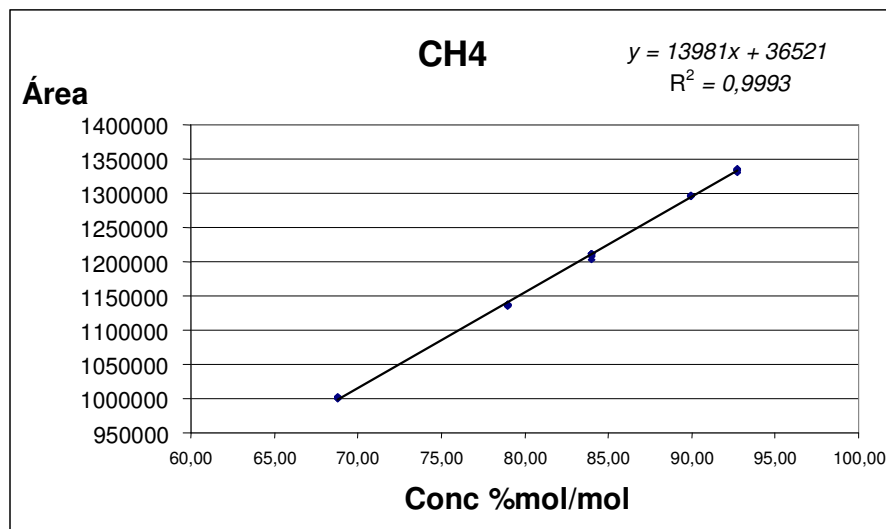


Tabela 3: Curva de calibração para todos os componentes

| Componente | Reta | R ² |
|-----------------------|-------------------------------|----------------|
| <i>Etano</i> | $Y = 2,3054E5X - 2,3204E3$ | 0,99990 |
| <i>Propano</i> | $Y = 3,4599E5X - 4,4172E3$ | 0,99980 |
| <i>n-butano</i> | $Y = 4,5857E5X - 2,4877E3$ | 0,99993 |
| <i>i-butano</i> | $Y = 4,5572E5X - 1,9612E3$ | 0,99991 |
| <i>n-pentano</i> | $Y = 559541X - 122,69$ | 0,99990 |
| <i>i-pentano</i> | $Y = 556999X - 64,667$ | 1 |
| <i>Hexano</i> | $Y = 671741,2774X - 313,3518$ | 0,99990 |
| <i>N₂</i> | $Y = 1,7940E4X + 1,6998E3$ | 0,99740 |
| <i>CO₂</i> | $Y = 1,971E4X - 4,7464E2$ | 0,99952 |

4.3-Determinação da composição da mistura gasosa de calibração

A determinação da composição de uma mistura gasosa de calibração consiste na determinação da fração molar e sua incerteza padrão, para cada componente da mistura. Estes valores são determinados da seguinte forma:

1. Determinar a resposta y da fração molar e a sua incerteza padrão $u(y)$.
2. Calcular a fração molar $g=(y)$, usando a função análise determinada (tabela 2). O valor de entrada para este cálculo é a resposta y determinada no item anterior;
3. Calcular a incerteza padrão da fração molar $u(x)$.

Conforme procedimento acima, determinou-se a composição de cada cilindro em análise, durante três dias consecutivos, sendo que, por dia, foram realizadas sete replicatas. Os resultados foram posteriormente avaliados.

Baseado no Guia Eurachem/CITAC (2002), a incerteza expandida foi determinada para cada componente em todos os pontos de medição. As seguintes fontes de incerteza foram utilizadas para o cálculo da incerteza combinada (u): incerteza expandida da curva de

calibração, incerteza do padrão de referência, repetitividade das áreas dos padrões. A incerteza expandida (U) foi obtida multiplicando-se a incerteza combinada pelo fator de abrangência $k=2$, fornecendo um nível de confiança de aproximadamente 95%.

As concentrações e as incertezas de medição foram calculadas para cada cilindro a partir da curva de calibração para cada componente (tabela 3).

Tabela 4: Valores medidos versus valores declarados no certificados dos fornecedores

| <u>Cilindro X</u> | | | | |
|--------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| Componente | Concentração média | incerteza | Concentração média | incerteza |
| <i>Metano</i> | 86,73 | 0,414 | 86,86 | 0 |
| <i>Etano</i> | 9,93 | 0,084 | 10,08 | 0,03 |
| <i>Propano</i> | 1,99 | 0,0193 | 2 | 0,01 |
| <i>n-butano</i> | 0,043 | 0,008 | 0,039 | 0,001 |
| <i>i-butano</i> | 0,056 | 0,002 | 0,049 | 0,001 |
| <i>n-pentano</i> | 0,023 | 0,00266 | 0,02 | 0,0004 |
| <i>i-pentano</i> | 0,030 | 0,001 | 0,030 | 0,0006 |
| <i>Hexano</i> | 0,021 | 0,001 | 0,020 | 0,0004 |
| <i>N₂</i> | 0,42 | 0,101 | 0,489 | 0,004 |
| <i>CO₂</i> | 0,47 | 0,0326 | 0,409 | 0,004 |
| <u>Cilindro Y</u> | | | | |
| Componente | Concentração média | incerteza | Concentração média | incerteza |
| <i>Metano</i> | 86,81 | 0,424 | 86,62 | 0 |
| <i>Etano</i> | 9,89 | 0,082 | 10,2 | 0,37 |
| <i>Propano</i> | 1,99 | 0,0186 | 2,07 | 0,52 |
| <i>n-butano</i> | 0,045 | 0,002 | 0,0396 | 0,62 |
| <i>i-butano</i> | 0,055 | 0,002 | 0,0505 | 0,62 |
| <i>n-pentano</i> | 0,02 | 0,002 | 0,0192 | 0,73 |
| <i>i-pentano</i> | 0,029 | 0,001 | 0,0287 | 0,68 |
| <i>Hexano</i> | 0,02 | 0,001 | 0,0208 | 0,73 |
| <i>N₂</i> | 0,371 | 0,101 | 0,52 | 0,61 |
| <i>CO₂</i> | 0,467 | 0,033 | 0,419 | 0,63 |
| <u>Cilindro Z</u> | | | | |
| Componente | Concentração média | incerteza | Concentração média | incerteza |
| <i>Metano</i> | 89,02 | 0,427 | 89,1 | 0,09 |
| <i>Etano</i> | 6,16 | 0,051 | 6,21 | 0,012 |
| <i>Propano</i> | 1,91 | 0,018 | 1,924 | 0,004 |
| <i>n-butano</i> | 0,299 | 0,00366 | 0,301 | 0,0012 |
| <i>i-butano</i> | 0,199 | 0,00266 | 0,1998 | 0,0008 |
| <i>n-pentano</i> | 0,0696 | 0,008 | 0,0701 | 0,0004 |
| <i>i-pentano</i> | 0,077 | 0,001 | 0,0776 | 0,0004 |
| <i>Hexano</i> | 0,0803 | 0,002 | 0,0806 | 0,0006 |
| <i>N₂</i> | 0,947 | 0,0976 | 1,014 | 0,005 |
| <i>CO₂</i> | 1,135 | 0,029 | 1,021 | 0,004 |

5-Análise dos dados

5.1-Variância e Desvio Padrão

Segundo Borges (2004), a amplitude do conjunto de medições de um mensurando não considera a totalidade dos valores do conjunto de medições, ao contrário da média aritmética.

Com o aumento do número de medições a amplitude pode crescer, mas nunca decrescer, conseqüentemente informações provenientes de valores intermediários não são detectadas. Sendo assim, torna-se necessário definir uma outra característica estatística para avaliar a dispersão do conjunto de valores, que utilizará cada valor com igual peso e que se aproximará a um número definido e constante quando o número de repetições tende para infinito.

Os cálculos da dispersão que levam em conta esta consideração são a variância e o desvio padrão. A variância de um conjunto de n observações independentes é definida como:

Equação 1: variância

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(x_i - \bar{x} \right)^2$$

n = número de elementos do conjunto

\bar{x} = média aritmética das observações

x_i = valor de cada observação

A raiz quadrada positiva da variância é denominada desvio padrão e tem a mesma dimensão da média.

O desvio padrão é definido pela expressão:

Equação 2: desvio padrão

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(x_i - \bar{x} \right)^2}$$

s = desvio padrão

n = número de elementos do conjunto

\bar{x} = média aritmética das observações

x_i = valor de cada observação

5.2-Coeficiente de variação

Para OLIVIERI (2004), uma pergunta que pode surgir é: O desvio padrão calculado é grande ou pequeno? Esta questão é relevante, por exemplo, na avaliação da precisão de métodos. Um desvio padrão pode ser considerado grande ou pequeno dependendo da ordem de grandeza da variável.

Uma maneira de expressar a variabilidade dos dados tirando a influência da ordem de grandeza da variável é através do coeficiente de variação (CV), definido por:

Equação 3: coeficiente de variação

$$CV = \frac{s}{\bar{x}}$$

Onde:

s: desvio padrão

–

\bar{x} : média aritmética

O CV é:

- interpretado como a variabilidade dos dados em relação à média. Quanto menor o CV mais homogêneo é o conjunto de dados;
- adimensional, isto é, um número puro, que será positivo se a média for positiva; será zero quando não houver variabilidade entre os dados, ou seja, $s=0$;
- usualmente expresso em porcentagem.

Segundo OLIVIERI (2004), um CV é considerado baixo (indicando um conjunto de dados razoavelmente homogêneo) quando for menor ou igual a 25%. Entretanto, esse padrão varia de acordo com a aplicação.

Após a determinação das sete replicatas para cada cilindro, calculou-se a média, a variância e o desvio padrão. Dessa forma, obteve-se o CV para cada cilindro conforme tabela 4.

Tabela 5: Coeficiente de Variação (CV)

| | CV | CV | CV |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Componente | <i>Cilindro X</i> | <i>Cilindro Y</i> | <i>Cilindro Z</i> |
| <i>Metano</i> | 0,12 | 0,20 | 0,12 |
| <i>Etano</i> | 0,54 | 0,45 | 0,44 |
| <i>Propano</i> | 0,56 | 0,45 | 0,43 |
| <i>n-butano</i> | 0,63 | 0,78 | 0,49 |
| <i>i-butano</i> | 0,62 | 0,51 | 0,51 |
| <i>n-pentano</i> | 0,58 | 0,78 | 0,55 |
| <i>i-pentano</i> | 0,68 | 0,53 | 0,49 |
| <i>Hexano</i> | 0,67 | 0,82 | 0,72 |
| N_2 | 0,61 | 1,95 | 5,76 |
| CO_2 | 0,13 | 0,40 | 0,12 |

Para o julgamento da qualidade dos resultados de medição, foi utilizado o cálculo do erro normalizado (E_n) em relação a incerteza. Valores de E_n menores do que a unidade indicam que as medições são aceitáveis, ou seja, os valores obtidos concordam dentro das suas incertezas expandidas.

As incertezas expandidas determinadas e a declarada no certificado do fornecedor foram combinadas (U_c) para compor a incerteza expandida da comparação.

Equação 4: Incerteza Expandida

$$U_c = \sqrt{(U_{\text{medido}})^2 + (U_{\text{fornecedor}})^2}$$

Equação 5: Erro Normalizado

$$E_n = \frac{|C_{\text{medido}} - C_{\text{fornecedor}}|}{\sqrt{(U_{\text{medido}})^2 + (U_{\text{fornecedor}})^2}}$$

Onde,

C_{Inmetro} – Concentração do componente medido.

$C_{\text{Referência}}$ – Concentração do componente medido pelo fornecedor

U_{Inmetro} – Incerteza expandida calculada.

$U_{\text{Referência}}$ – Incerteza expandida calculada pelo fornecedor

Tabela 6: Erro Normalizado

| | Erro Normalizado | | |
|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | <u><i>cilindro X</i></u> | <u><i>cilindro Y</i></u> | <u><i>cilindro Z</i></u> |
| <i>metano</i> | 0,29 | 0,43 | 0,17 |
| <i>etano</i> | 1,57 | 0,82 | 0,80 |
| <i>propano</i> | 0,12 | 0,15 | 0,67 |
| <i>n-butano</i> | 0,50 | 0,01 | 0,52 |
| <i>i-butano</i> | 3,13 | 0,01 | 0,29 |
| <i>n-pentano</i> | 1,24 | 0,00 | 0,05 |
| <i>i-pentano</i> | 0,26 | 0,00 | 0,56 |
| <i>hexano</i> | 1,27 | 0,00 | 0,13 |
| N_2 | 0,67 | 0,24 | 0,68 |
| CO_2 | 1,91 | 0,08 | 3,89 |

6-Considerações

Espera-se para o futuro uma grande expansão da utilização do gás natural no setor elétrico brasileiro, que trabalha com cenários que indicam um substancial crescimento na participação da geração termoeletrica, sendo que grande parte dessa geração será a partir do gás natural.

A comercialização do gás natural exige o controle sobre uma série de características com maior ou menor rigor em função do nicho de mercado a que se destina. Portanto, a implantação da certificação de misturas gasosas na área de gás natural proporcionaria confiabilidade metrológica gerando assim condições de avaliar se suas características estão de acordo com as condições mínimas necessárias ao consumo, possibilitando o registro e apuração de ocorrências que tornem sua utilização imprópria ao consumidor.

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação. A avaliação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência.

Em relação à análise de dados, cabe ressaltar que a amplitude do desvio padrão calculado é tema importante. Esta questão é relevante na avaliação da precisão de métodos. Um desvio padrão pode ser considerado grande ou pequeno dependendo da ordem de grandeza da variável. Uma maneira de se expressar a variabilidade dos dados tirando a influência da ordem de grandeza da variável é através do coeficiente de variação, definido pela equação 11. O CV é interpretado como a variabilidade dos dados em relação à média. Quanto menor o CV mais homogêneo é o conjunto de dados. Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um CV de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. (LANÇAS, 1993)

Pode-se afirmar que, para os componentes mensurados em todos os cilindros, o CV apresentou valores menores que 1%, a exceção do componente N₂ nos cilindros Y(1,95%) e Z(5,76%). Uma causa provável a essa observação pode ter sido a variação da pressão de alimentação no sistema de amostragem pode ter prejudicado a obtenção de um mesmo volume de amostra, ou ainda ter ocorrido contaminação pelo ar atmosférico. Uma possível solução a esse problema poderia ser aumentar o número de purgas do sistema escoando o gás de arraste no sentido reverso.

7-Conclusões

Levando-se em consideração o volume de gás natural comercializado e a importância do mesmo na matriz energética, evidenciou-se a necessidade de certificação das misturas gasosas comercializadas como padrão;

A estatística adequada é uma poderosa ferramenta na detecção de desvios que afetem o resultado;

Baseado no bom desempenho dos resultados obtidos pelo cálculo do erro normalizado pode-se concluir que os produtores de misturas gasosas comercializadas como padrões apresentam confiabilidade metrológica.

A elaboração deste trabalho é uma das formas de aumentar a conscientização dos usuários de padrões de gás natural sobre a importância de usar padrões com rastreabilidade na calibração seus equipamentos.

8-REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

BORGES, R. M. H: Estatística: uma ferramenta para Validação de Ensaios. Inmetro 2004.

DUBE, G., Metrology in chemistry – a public task. Accreditation and Quality Assurance 6,3-7,2001.

LANÇAS, F. M.; Cromatografia em Fase Gasosa, Acta: São Carlos, 1993.

LOURENÇO, S. R. Gás natural: perspectivas e utilização Dissertação de Mestrado, Universidade de Campinas, SP: [s.n.], 2003.

OLIVIERI, J. C, Programa Interlaboratorial. Proposta de Modelo para Interpretação de Resultados de Análises Químicas, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 133 p. 2004.

VENÂNCIO, J., SANT'ANNA, J, SAMPAIO, F, NEIVA, E. Portaria Inmetro para sistemas de medição de gás natural - a transposição de um paradigma da metrologia Metrologia para a Vida Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM) METROLOGIA-2003 Setembro 01 -05, 2003, Recife, Pernambuco – Brasil.