

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CAMPUS A. C. SIMÕES
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL

YAN MOURA QUINTINO

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS, COMPOSTOS SULFURADOS E GASES PERMANENTES
EM GÁS NATURAL**

Maceió, Alagoas

2024

YAN MOURA QUINTINO

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS, COMPOSTOS SULFURADOS E GASES PERMANENTES
EM GÁS NATURAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química Tecnológica e Industrial da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharelado em Química Tecnológica e Industrial.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Janaina Heberle Bortoluzzi.

Maceió, Alagoas

2024

**Catálogo na Fonte Universidade
Federal de Alagoas Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária: Sâmela Rouse de Brito Silva Neto – CRB-4 – 6023

Q7o Quintino, Yan Moura.

Otimização de metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos, compostos sulfurados e gases permanentes em gás natural / Yan Moura Quintino. – Maceió, 2024.

60f. : il. color.

Orientadora: Janaina Heberle Bortoluzzi.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica e Industrial) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 50-51.

Apêndices: f. 52-60.

1. Hidrocarbonetos. 2. Metodologia analítica. 3. Gases. I. Título.

CDU: 543:665.642

RESUMO

A análise de amostras de gás natural é tanto rotineira quanto intrínseca na indústria petroquímica com diversas finalidades como certificação de produto, ajustes de processo ou mesmo atendimento a legislação. Todas estas amostras têm alguma propriedade que é analisada pelo método de cromatografia gasosa em laboratório e a otimização deste método é imprescindível para obter os resultados com celeridade e confiabilidade. Nestas amostras, a complexidade da matriz analítica envolve o uso de duas metodologias para caracterização completa do gás natural, com uma parte para análise dos hidrocarbonetos e gases permanentes e numa segunda parte os compostos sulfurados são quantificados. Com o estudo dos parâmetros como temperatura de forno e fluxo de coluna foi possível atender ambas as normas metodológicas com uma injeção de amostra, simplificando a análise. Durante o desenvolvimento foi possível otimizar os métodos previamente utilizados com uma redução do tempo de análise de cerca de 50% pela avaliação de fluxo ótimo pela equação de Van Deemter bem como melhor utilizar os recursos existentes no equipamento para reduzir o consumo de gás de arraste. O método otimizado foi validado em termos de repetibilidade e exatidão em materiais de referência através de avaliação de coeficiente de variação e erro relativo. Para exatidão foi feito comparativo entre o método atual e o otimizado nos termos de reprodutibilidade das normas utilizadas, além de avaliação de precisão intermediária por variação de dias de análise. O método otimizado apresentou boa repetibilidade tanto em padrões quanto em amostras e boa exatidão nos materiais de referência. No comparativo entre métodos foram percebidas algumas divergências de resultados, devido a amostras analisadas terem com composições fora do escopo esperado dos métodos, mas o método se manteve estável com a variação dos dias de análise.

Palavras-chave: cromatografia gasosa; gás natural; metodologia analítica;

ABSTRACT

The analysis of natural gas samples is as much intrinsic as it is routine in the petrochemical industry with a variety of objectives such as product certification, process control adjustment and even legislation compliance. All of these samples have some properties that are analyzed by gas chromatography in laboratory and the optimization of this type of method is crucial to acquire results as fast and trustworthy as possible. In those samples, the complexity of the analytical matrix involves the use of two methodologies for the complete characterization of natural gas, with one part for the analysis of hydrocarbons and fixed gases and a second part for the sulfur compounds. With the study of parameters like oven temperature and column flow, it was possible to comply to both normative methodologies with a single injection of sample, thus resulting in a simplified analysis. During development it was possible to optimize the methods previously used with a 50% reduction on analysis time through finding the optimal flow with the Van Deemter equation as well as utilizing the existent resources of the equipment to reduce usage of carrier gas. The optimized method was validated in terms of repeatability and accuracy in reference material through evaluation of relative standard deviation and relative error. For the accuracy, it was made by comparison of the current method and the optimized in terms of reproducibility of the standards used, in addition the evaluation of intermediate precision of variation between different days of analysis. The optimized method showed good repeatability in reference material as well as in samples and good accuracy in those materials. In comparison between methods it was noticed some diverging results, due to samples analyzed had composition outside of the expected scope from the methods, but it maintained stable when varying the day of analysis.

Keywords: gas chromatography; natural gas; analytical methodology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Distribuição da energia global por fonte.....	12
Figura 2	- Esquema simplificado do processamento do gás natural.....	13
Figura 3	- Esquema simplificado da cadeia produtiva do gás natural.....	14
Figura 4	- Esquema simplificado de cromatógrafo gasoso.....	17
Figura 5	- Exemplo de cromatograma.....	19
Figura 6	- Cromatograma obtido para a análise de dois analitos com linhas de apoio para medição da resolução.....	23
Figura 7	- Gráfico ilustrativo de Van Deemter.....	24
Figura 8	- Cromatógrafo gasoso modelo 8890 Agilent.....	28
Figura 9	- Fluxograma simplificado de funcionamento do cromatógrafo.....	29
Figura 10	- Exemplos de recipientes de amostragem.....	29
Figura 11	- Cromatograma da análise de padrão MR da Tabela 5 pelo método atual analitos separados na coluna HP-PONA e medidos no FID.....	31
Figura 12	- Cromatograma da análise de padrão MR da Tabela 5 pelo método atual analitos separados nas colunas empacotadas e medidos no TCD.....	32
Figura 13	- Cromatograma da análise de padrão MR de sulfurados da tabela 6 pelo método atual.....	33
Figura 14	- Gráfico de Van Deemter construído para avaliação de fluxo na coluna HP-PONA.....	34
Figura 15	- Gráfico de Van Deemter construído para avaliação de fluxo na coluna DB-1.....	35
Figura 16	- Cromatogramas sobrepostos dos testes de isotermas iniciais.....	37
Figura 17	- Cromatogramas sobrepostos dos testes de temperatura final.....	39
Figura 18	- Cromatograma da análise no método otimizado do padrão MR (Tabela 5) com adição de mistura C6-C12.....	40
Figura 19	- Cromatograma da análise otimizada - FID	41
Figura 20	- Cromatograma da análise otimizada – TCD	42
Figura 21	- Cromatograma da análise otimizada – SCD	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Parte das especificações do Gás Natural no Brasil desde 2016.....	15
Tabela 2	Componentes do gás natural e faixa de composição segundo a NBR 14903.....	19
Tabela 3	Repetibilidade e reprodutibilidade de resultados segundo a NBR 14903.....	21
Tabela 4	Repetibilidade e reprodutibilidade de resultados segundo a ASTM D5504.....	22
Tabela 5	Composição de padrão de hidrocarbonetos e gases permanentes de gás natural.....	26
Tabela 6	Composição de padrão MR de compostos sulfurados de gás natural.....	26
Tabela 7	Altura de prato teórico por fluxo da coluna HP-PONA e a pressão aplicada na cabeça de coluna necessária para tal fluxo.....	34
Tabela 8	Altura de prato teórico por fluxo da coluna DB-1 e a pressão aplicada na cabeça de coluna necessária para tal fluxo.....	35
Tabela 9	Testes de temperatura inicial.....	36
Tabela 10	Testes de tempo de isoterma inicial.....	37
Tabela 11	Testes de temperatura final.....	38
Tabela 12	Comparativo entre os métodos analíticos.....	40
Tabela 13	Testes realizados em padrão MRC (Tabela 5) e MR de sulfurados (Tabela 6) para repetibilidade.....	43
Tabela 14	Testes realizados em padrão MRC (Tabela 5) e MR de sulfurados (Tabela 6) para reprodutibilidade.....	43
Tabela 15	Testes realizados amostra de processo para robustez.....	45
Tabela 16	Avaliação da repetibilidade no teste de robustez.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALGÁS	Gás de Alagoas S.A.
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials (Conhecida atualmente como ASTM International)
C ₁	Metano
C ₁₀	Decano
C ₁₁	Undecano
C ₁₂	Dodecano
C ₂	Etano
C ₃	Propano
C ₅₊	Mistura de condensados com hidrocarbonetos de cadeia maior que 5 carbonos
C ₆	Hexano
C ₇	Heptano
C ₈	Octano
C ₉	Nonano
CO ₂	Gás Carbônico
COS	Sulfeto de Carbonila
CV	Coeficiente de Variação
DOU	Diário Oficial da União
EtSH	Etil Mercaptana
FID	Detector de Ionização por Chama
GC	Cromatografia Gasosa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GN	Gás Natural
GNL	Gás Natural Liquefeito
H ₂	Hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de Enxofre
He	Hélio
iC4	Iso-Butano

iC5	Iso-Pentano
IEC	International Electrotechnical Commission
ISO	International Organization for Standardization
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MeSH	Metil Mercaptana
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
N ₂	Nitrogênio
NBR	Norma Brasileira
nC ₄	Normal-Butano
nPropSH	Normal-Propil Mercapatana
O ₂	Oxigênio
SCD	Detector de Quimiluminescência de Enxofre
SO	Monóxido de enxofre
TCD	Detector de Condutividade Térmica
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UPGN	Unidade de Processamento de Gás Natural
UTG	Unidade Tratadora de Gás

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1	Gás Natural.....	12
2.1.1	Consumo	12
2.1.2	Processamento de Gás Natural.....	13
2.1.3	Resoluções Normativas.....	14
2.2	Cromatografia Gasosa.....	16
2.2.1	Equipamento	16
2.2.2	Métodos Normativos.....	19
2.2.3	Parâmetros de eficiência de separação.....	23
2.2.4	Validação de métodos cromatográficos.....	24
3	METODOLOGIA.....	26
3.1	Reagentes utilizados.....	26
3.2	Otimização univariada do método analítico.....	27
3.3	Validação da metodologia analítica.....	30
3.3.1	Otimização do método.....	30
3.3.2	Avaliação do método.....	30
4	RESULTADOS.....	31
4.1	Desenvolvimento e otimização univariada do método.....	31
4.1.1	Fluxos.....	33
4.1.2	Temperatura inicial da coluna.....	36
4.1.3	Tempo de isoterma inicial.....	37
4.1.4	Temperatura final da rampa.....	38
4.2	Validação do método.....	43
4.2.1	Avaliação de repetibilidade.....	43
4.2.2	Avaliação de exatidão.....	44
4.2.3	Avaliação de precisão intermediária.....	44
4.2.4	Avaliação do teste de robustez.....	45
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49
6	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICE A – Dados Repetibilidade em Amostra	52

APÊNDICE B – Dados exatidão por comparação em amostras.....	56
APÊNDICE C – Dados do teste de robustez.....	60

1. INTRODUÇÃO

O gás natural (GN) é um produto da indústria petroquímica usado primariamente como combustível em escala residencial, no setor de transporte e em diversas indústrias (FREITAS, 2021). Além disso, ele também tem usos como matéria-prima em sínteses na indústria metalúrgica, de fertilizantes e em outros processos que necessitam sua queima em contato direto com o produto, como no caso de algumas cerâmicas e cimentos (SANTOS, 2020 e ANP, 2020). O gás natural é uma mistura gasosa formada pela decomposição da matéria orgânica e fósseis diversos que se encontram no subsolo e ficam trapeados em rochas (FREITAS, 2021). Devido a variabilidade da formação do gás natural tanto pelos materiais originadores bem como das condições de temperatura, pressão e formações rochosas, sua composição é bastante variável (QUARANTA, 2021). Os principais componentes presentes na mistura são hidrocarbonetos (metano é majoritário), compostos sulfurados (gás sulfídrico) e gases permanentes (nitrogênio e dióxido de carbono) (QUARANTA, 2021).

A determinação da composição do gás natural é um fator importante tanto para o atendimento às resoluções da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que exigem características específicas para a sua comercialização no Brasil quanto no controle dos processos industriais de sua produção (SOUZA, 2023). Essa determinação é feita usualmente através da técnica de cromatografia gasosa que é uma técnica de separação baseada nas diferenças de interação dos analitos presentes na amostra com uma fase estacionária enquanto essa amostra é arrastada pela fase móvel até chegar no detector (BARBOSA, 2022).

A análise da composição do gás natural é feita usualmente em etapas, ou seja, são necessárias no mínimo 2 análises por amostra, devido as características seletivas dos detectores utilizados e das condições de análise para identificar e quantificar todos os analitos, os quais apresentam diferentes propriedades físico-químicas. A proposta deste trabalho é desenvolver um método que permita que todos os analitos sejam identificados e quantificados em uma única análise, além de reduzir o consumo de gases especiais e tempo de análise.

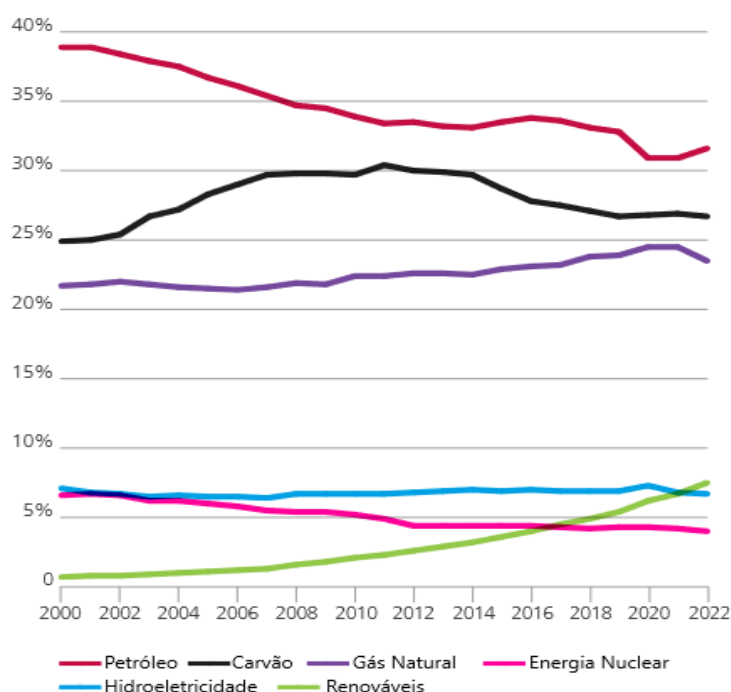
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Gás Natural

2.1.1. Consumo

O gás natural é uma das principais fontes de energia, sendo a terceira mais consumida no mundo em 2023 com cerca de 20% do total de combustível (ENERGY INSTITUTE, 2023) como mostra a Figura 1, e se mantendo estável no período entre 2000 e 2022. No Brasil se encontra em quarto lugar com cerca de 10% da Repartição da Oferta Interna de Energia em 2022, com seu principal uso como fonte energética na indústria, porém ganhando espaço no mercado de consumo residencial de energia substituindo o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) e a lenha devido a expansão da malha de distribuição de gás (PESQUISA ENERGETICA, 2023).

Figura 1 – Distribuição da energia global por fonte



Fonte: Energy Institute Statistical Review of World Energy (2023). Adaptado pelo autor.

No último trimestre de 2023 o estado de Alagoas sancionou a lei do gás, que moderniza o consumo livre do gás no Estado além de buscar investimentos na área permitindo uma ampliação na escala de exploração, reforçando a importância dessa fonte energética no cenário local (ALGÁS, 2024).

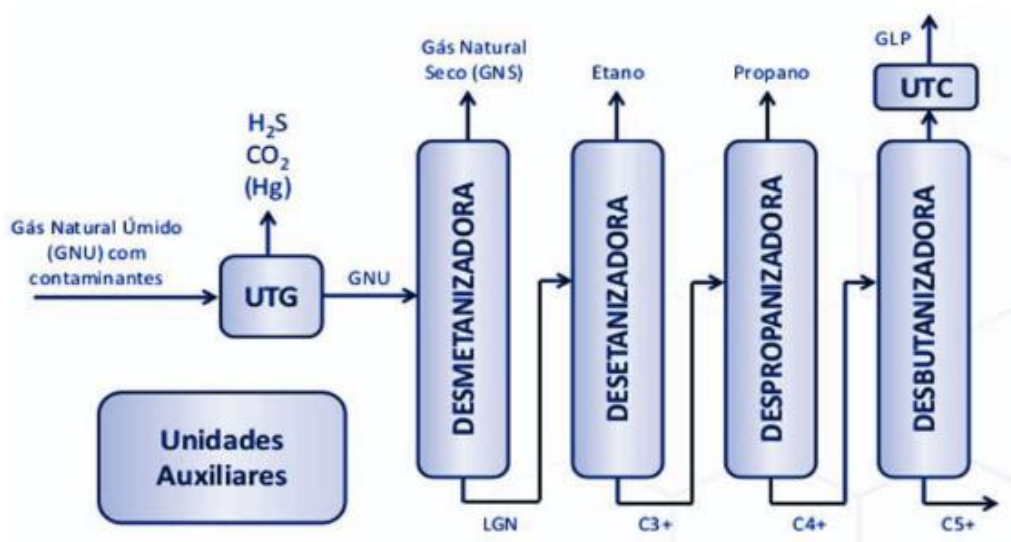
2.1.2. Processamento de Gás Natural

Na etapa de exploração e produção, a forma como o gás bruto é obtido separa-o em 2 grupos: 1) Gás não-associado é aquele no qual o gás se encontra basicamente livre e devido as condições de pressão e temperatura do reservatório ele se mantém em estado gasoso; 2) Gás associado ocorre em poços em que há a mistura com frações mais pesadas de hidrocarbonetos (formação oleosa) e ocorre vaporização apenas durante a elevação (SOUSA, 2023 e ANP 2020).

Para obter um GN mais seco, o gás natural bruto passará por etapas iniciais de separação ou remoção de contaminantes realizados no processamento primário ou unidade tratadora de gás (UTG) e o número de etapas é dependente se o gás é associado ou não (FREITAS, 2021 e ANP 2020).

A unidade de processamento de gás natural (UPGN) é onde ocorrem a sequência de separação das frações leves como metano e etano – que formam o gás natural – e as frações pesadas que servem como GLP, produto que passa pela unidade de tratamento caustico (UTC) antes de sua venda, ou ainda na forma de C₅+ – mistura de hidrocarbonetos que é mandada para refinarias para produção de outros combustíveis – como mostra a Figura 2 (FREITAS, 2021 e ANP 2020).

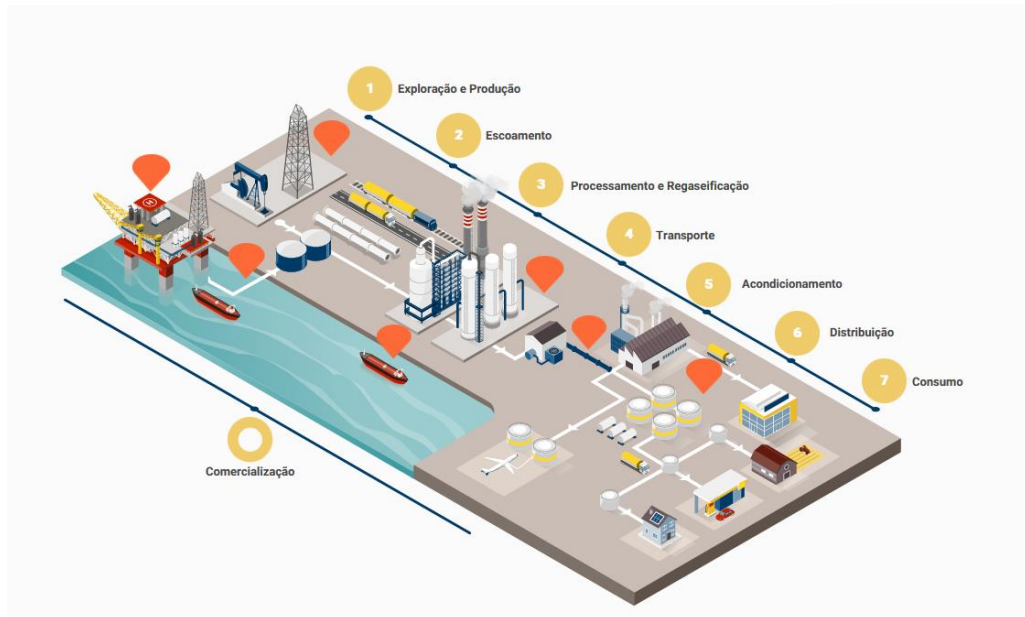
Figura 2 – Esquema simplificado do processamento do gás natural.



Fonte: Freitas (2021). UTG – Unidade tratadora de gás; UTC – Unidade de tratamento caustico; LGN – Líquido de gás natural; C₃+ - Mistura de hidrocarbonetos com mais de 3 carbonos; C₄+ - Mistura de hidrocarbonetos com mais de 4 carbonos; C₅+ - Mistura de hidrocarbonetos com mais de 5 carbonos.

Na sequência da cadeia produtiva de gás natural simplificada na Figura 3, o transporte do gás natural se dá principalmente por gasodutos, ou em alguns casos, pela transformação física em Gás Natural Liquefeito (FREITAS, 2021). No caso de gás natural comercializado em gasoduto, também chamado de gás natural canalizado, a medição de vazão é fundamental para determinar o volume transferido e, por conseguinte, o valor econômico (4).

Figura 3 – Esquema simplificado da cadeia produtiva do gás natural.



Fonte: disponível em: <https://www.portaldaindustria.com.br/cni/canais/plataforma-gas-natural/entenda/> (2024).

Os sistemas de medição utilizados na indústria de gás natural são compostos por vários instrumentos, operações e programas que atuam em conjunto para determinação de diversas propriedades como o volume. Nesses sistemas, a composição do gás é necessária para correta medição da vazão, obrigatoriamente reportada a ANP (SOUSA, 2023).

Com a variabilidade do gás natural bruto e a diversidade de fatores inerentes ao processamento e transporte, o gás natural como produto deve atender a resoluções normativas quanto à especificação para ser considerado Gás Natural Processado (ANP, 2008).

2.1.3. Resoluções Normativas

Em território nacional, a ANP é o órgão responsável por:

Estabelecer a regulação da indústria do petróleo, gás natural e biocombustíveis, promovendo a livre concorrência, a garantia do abastecimento nacional e a proteção

dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos (ANP, 2024, 6.).

Tem ainda responsabilidade na fiscalização dos processos associados a este industrial. No âmbito de regulamentação de gás natural como produto a ANP tem como resolução normativa para especificação do gás natural comercializado no Brasil a Resolução ANP nº 16, de 17.6.2008, DOU 18 de junho de 2008. Dada resolução estabelece tanto as características do gás natural bem como os métodos a serem utilizados para obtenção dos dados dessas características. A Tabela 1 é uma transcrição parcial da tabela encontrada na resolução.

Tabela 1 – Parte das especificações do Gás Natural no Brasil desde 2016.

Característica	Unidade	Limite			Método		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul	NBR	ASTM D	ISO
Poder calorífico superior	kJ/m³	34000 a 38400	35000 a 43000		15213	3588	6976
Metano, min.	% mol.	68,0	85,0		14903	1945	6974
Etano, máx.	% mol.	12,0	12,0		14903	1945	6974
Propano, máx.	% mol.	3,0	6,0		14903	1945	6974
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5	3,0		14903	1945	6974
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8	0,5		14903	1945	6974
Inertes (N ₂ +CO ₂), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0	14903	1945	6974
CO ₂ , máx.	% mol.	3,0			14903	1945	6974
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m³	10	13	10	-	5504 6228	6326-3

Fonte: ANP (2008). NBR – Normas Brasileiras; ASTM – American Society for Testing and Materials; ISO – International Organization for Standardization; kJ/m³ - Quilojoule por metro cúbico; mg/m³ - miligrama por metro cúbico; N₂ – Nitrogênio; CO₂ – Dióxido de Carbono; H₂S – Sulfeto de Hidrogênio.

Um ponto notável evidenciado na Tabela 1 é a variação do gás natural por região visto as diferentes especificações de composição. Outro ponto é a necessidade de se determinar o gás sulfídrico e o dióxido de carbono, que são gases ácidos e podem prejudicar as tubulações e equipamentos associados, juntamente com os hidrocarbonetos que são tanto características da especificação bem como são usados na determinação de outras características como o poder calorífico superior, que é uma medida de eficiência energética quando usado como combustível (FREITAS, 2021).

Os métodos analíticos listados pela resolução em geral descrevem a instrumentação necessária e condições de análise além de estabelecer critérios de controle de qualidade e cálculos de incerteza (ABNT NBR 14903, 2014 e ASTM D1945, 2014).

No âmbito de medições fiscais, a ANP tem como resolução normativa a Resolução ANP N°52 DE 26/12/2013, que faz referência a Resolução Conjunta ANP/Inmetro n° 1 de 10 de junho de 2013 servindo para regularizar os sistemas de medição. De acordo com a resolução conjunta se faz necessário ajuste das vazões medidas de acordo com variações de temperatura, pressão e fator de compressibilidade (SOUZA, 2023 e ANP, 2013). Uma das formas de medição do fator de compressibilidade é pela norma NBR 15213 ou pela norma ISO 6976 que utilizam a composição do gás natural para determinar diversas propriedades. (ABNT NBR 15213, 2008 e ISO 6976, 2016).

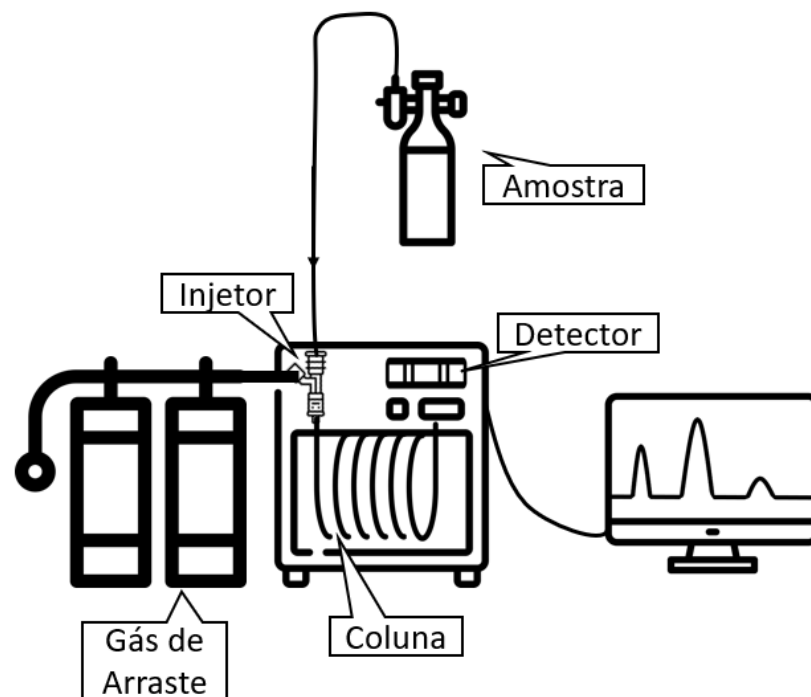
2.2. Cromatografia Gasosa

A cromatografia é ferramenta fundamental no setor petroquímico, e na produção e uso do gás natural tanto do ponto de vista industrial para controle de processos quanto para atendimento a regulamentações e especificações de produtos. A cromatografia gasosa é uma técnica de separação de compostos baseada na diferença de interação dos analitos presentes na amostra com uma fase estacionária, enquanto essa amostra é movida pelo gás de arraste. A sequência básica de funcionamento da técnica é: a amostra é inserida no injetor, sendo então arrastada pela fase móvel através da fase estacionária, situada dentro do forno, e com a eluição à diferentes velocidades, os analitos chegam no detector onde são quantificados (BARBOSA, 2022).

2.2.1. Equipamento

O cromatógrafo gasoso é um equipamento compartimentado em sua construção e utilizado em diferentes aplicações e de acordo com a escolha da coluna (fase estacionária) e detectores auxilia a técnica na sua análise e customização para a aplicação desejada. A Figura 4 mostra um esquema simplificado de um sistema de cromatografia gasosa com seus principais componentes.

Figura 4 – Esquema simplificado de cromatógrafo gasoso.



Fonte: elaborado pelo autor (2024) utilizando ícones disponíveis em <https://www.flaticon.com/>.

A fase móvel também chamada de gás de arraste, é um gás quimicamente inerte que arrasta a amostra desde o injetor até o detector. Existem alguns gases mais comuns utilizados para essa função como H_2 , He e N_2 e estes gases precisam ter alta pureza para não causar interferências na análise bem como garantir uma boa vida útil dos demais compartimentos do cromatógrafo. O controle do fluxo do gás de arraste é de grande importância para permitir interação dos analitos com a fase estacionária (BARBOSA, 2022).

O injetor é um bloco aquecido onde a amostra que não já seja gasosa é inserida no equipamento sendo onde acontece o controle de diluição – também chamado de razão de split (BARBOSA, 2022).

A coluna contém a fase estacionária que promove a separação dos analitos, a qual pode estar no preenchimento de uma coluna empacotada ou na superfície interna de uma coluna capilar, tal material é um dos responsáveis pelas diferentes velocidades de migração devido a diferentes interações entre o analito e a fase estacionária e seguem o princípio básico de solubilidade de “semelhante dissolve semelhante” (FERREIRA, 2020 e BARBOSA, 2022). As colunas empacotadas são tubos com dimensões usuais de comprimento entre 0,5 e 10 m e diâmetros internos de 2 e 4 mm, feitas de aço inoxidável ou vidro e recheada com o material de interesse seja diretamente a partícula sólida ou líquido não volátil usando o sólido como suporte e tem capacidade de receber maiores quantidades de amostra. As colunas capilares são tubos extremamente finos – entre 0,1 e 0,53 mm de diâmetro – e comprimentos variando de 5 a 100 metros, usualmente feitas de vidro ou sílica fundida e revestida com polímero para conferir resistência e maleabilidade, devido ao seu baixíssimo diâmetro permite uma grande interação entre o analito e a fase estacionária que recobre a parede da coluna seja devido a material poroso sólido ou revestimento líquido fino (NASCIMENTO, 2018).

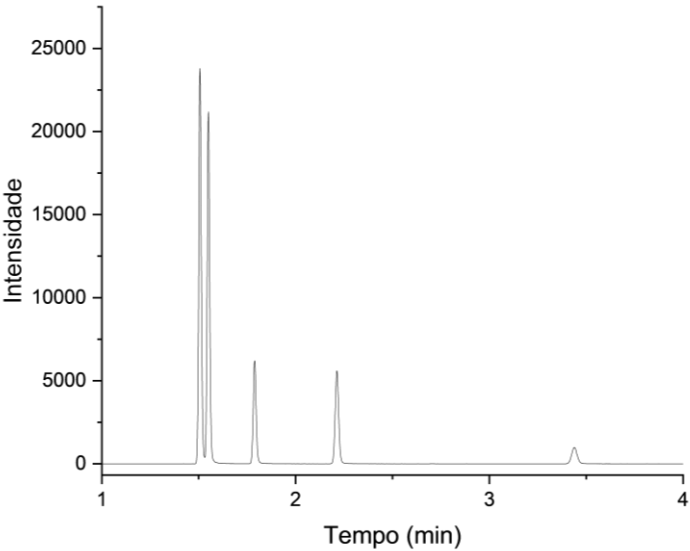
Outro fator que está associado a diferenças na velocidade de migração é a volatilidade relativa de cada analito e, portanto, o forno que acomoda as colunas interfere ativamente no tempo de eluição dos componentes, ou seja, o controle desta temperatura é um dos fatores mais facilmente modificado com grande efeito na melhora da separação, ou seja, melhora da análise (FERREIRA, 2020).

O detector é um dispositivo colocado no final na coluna e traduz uma propriedade do analito em um sinal elétrico interpretado no computador. Existem vários tipos de detectores que conseguem medir diversas propriedades como condutividade térmica e energia de ionização. Alguns dos detectores mais comuns são o detector de ionização por chama (FID), detector de condutividade térmica (TCD) e detector de quimiluminescência de enxofre (SCD) (BARBOSA, 2022). Cada analito que chega ao detector gera um sinal elétrico que, associado ao tempo, resulta no gráfico da análise, um cromatograma – Figura 5 – no qual os sinais elétricos são proporcionais a quantidade de analito que chega ao detector.

O FID é um detector que funciona pela ionização dos compostos que tenham ligações carbono-hidrogênio em uma chama rica em hidrogênio e oxigênio. Os íons formados são coletados e a corrente elétrica gerada é convertido em um sinal interpretado no computador. O TCD foi um dos primeiros detectores usados em cromatografia gasosa e seu uso se mantém para diversos compostos como CO₂ e N₂. Seu funcionamento é baseado na diferença de

condutividade térmica entre um composto de referência (o gás de arraste puro) e o analito misturado no gás de arraste através de um filamento metálico aquecido (NASCIMENTO, 2018). O SCD funciona em duas etapas, na primeira os compostos sulfurados são oxidados a SO e na segunda etapa o monóxido de enxofre reage com ozônio gerando fótons na região do azul que são captados, multiplicados e interpretados no computador (ASTM D5504, 2020).

Figura 5 – Exemplo de cromatograma.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

2.2.2. Métodos Normativos

Para análises de especificação de gás natural, órgãos regulamentadores estipulam métodos normativos que devem ser utilizados para determinação das características do produto. A determinação da composição de hidrocarbonetos e gases permanentes em gás natural, segundo ANP, deve ser realizada pela norma NBR 14903, ou norma equivalente da tabela 1. O escopo da NBR 14903 cujo escopo é mostrado na Tabela 2 (ABNT NBR 14903, 2014).

Tabela 2 – Componentes do gás natural e faixa de composição segundo a NBR 14903.

Componente	% Molar ^a
Hélio	0,01 a 10
Hidrogênio	0,01 a 10
Oxigênio.	0,01 a 20
Nitrogênio	0,01 a 100
Dióxido de carbono	0,01 a 40
Metano	0,001 a 100

Etano	0,001 a 100
Propano	0,001 a 100
Isobutano	0,001 a 10
n-Butano	0,001 a 10
Neopentano	0,001 a 2
Isopentano	0,001 a 2
n-Pentano	0,001 a 2
Hexanos	0,001 a 2
Benzeno	0,001 a 0,05
Heptanos	0,001 a 0,05
Octanos	0,001 a 0,05
Nonanos	0,001 a 0,05
Os valores expressos em SI são considerados como padrão	

Fonte: ABNT NBR 14903 (2014).

Dessa norma tem-se como resumo de método:

Os componentes de uma amostra representativa são fisicamente separados por cromatografia em fase gasosa. O cromatógrafo é calibrado com um padrão de referência de composição conhecida sob condições analíticas idênticas. Os componentes mais pesados podem ser agrupados [...] A composição da amostra é calculada utilizando-se os fatores de resposta obtidos na calibração. (ABNT NBR 14903, 2014, 3.).

A norma não se propõe a definir um método único para determinar os compostos descritos em seu escopo, dessa forma não estabelece colunas, programação de temperatura para separação dos analitos ou detectores específicos a serem utilizados, mas define procedimentos de calibração e verificação além de parâmetros de precisão como a repetibilidade e reprodutibilidade que seguem (ABNT NBR 14903, 2014):

- Calibração: devem ser injetado padrão de referência no mínimo em triplicata e as áreas de picos não devem variar mais que 1% entre as injeções. A média das áreas de cada analito é relacionada com o valor certificado do padrão e obtido um fator resposta a ser usado nas análises de amostras (ABNT NBR 14903, 2014);
- Verificação: deve ser analisado o padrão de referência em duplicata e o resultado não normalizado precisa estar entre 98% e 102% além de coincidir com os valores

do certificado do padrão utilizado dentro das tolerâncias de reprodutibilidade (ABNT NBR 14903, 2014);

- Repetibilidade: os resultados normalizados de uma amostra analisada em duplicata pelo mesmo analista no mesmo equipamento e em curto intervalo de tempo não devem diferir em mais do que os valores de repetibilidade apresentados na Tabela 3 (ABNT NBR 14903, 2014);
- Reprodutibilidade: os resultados normalizados de uma amostra analisada em equipamentos, métodos, operadores e/ou laboratórios diferentes não devem diferir em mais dos que os valores de reprodutibilidade apresentados na Tabela 3 (ABNT NBR 14903, 2014).

Tabela 3 – Repetibilidade e reprodutibilidade de resultados segundo a NBR 14903.

Componente % molar	Repetibilidade (% molar)	Reprodutibilidade (% molar)
0 a 0,09	0,01	0,02
0,1 a 0,9	0,04	0,07
1,0 a 4,9	0,07	0,10
5,0 a 10	0,08	0,12
Acima de 10	0,10	0,15

Fonte: ABNT NBR 14903 (2014). Adaptado pelo autor.

A norma ASTM D5504 tem como escopo os compostos sulfurados em combustíveis voláteis como o gás natural. A faixa esperada de concentração dos analitos é de 0,01 a 1000 mg/m³, mas pode ser ajustado através de uso de diferentes *loops* de amostra, ou seja, alças de amostragem com diferentes volumes, ou ajustes de diluição. A coluna a ser utilizada deve demonstrar baixo teor de sangramento a temperaturas de 200°C e, tipicamente, são utilizadas colunas capilares com revestimento líquido de metil silicone ligada, sendo inerte aos compostos sulfurados, ao final desta coluna é colocado um SCD. As amostras a serem analisadas por esse método devem ser entregues ao laboratório em cilindros passivados, ou seja, cilindros revestidos com materiais que impeçam a adsorção dos analitos nas paredes dos cilindros (ASTM D5504, 2020).

Essa norma descreve condições de calibração e verificação bem como critérios de repetibilidade e reprodutibilidade que seguem:

- Calibração: análise em triplicata do padrão com analitos a serem identificados em amostra com variação máxima de 5%. A média das áreas de cada analito é relacionada com o valor certificado do padrão e obtido um fator resposta a ser usado nas análises de amostras (ASTM D5504, 2020);
- Verificação: análise em duplicata do padrão deve variar menos de 10% para os analitos quantificados bem como devem estar dentro de uma faixa de 10% do valor certificado do padrão (ASTM D5504, 2020);
- Repetibilidade: os resultados de uma análise em duplicata pelo mesmo analista no mesmo equipamento e em curto intervalo de tempo não devem ser maiores do que os valores de repetibilidade apresentados na Tabela 4. Os valores são separados por composto e devem ser avaliados pelo valor mais próximo e composto mais similar (ASTM D5504, 2020);
- Reprodutibilidade: os resultados de uma amostra analisada em equipamentos, métodos, operadores e/ou laboratórios diferentes não devem diferir em mais do que os valores de reprodutibilidade apresentados na Tabela 4. Os valores são separados por composto e devem ser avaliados pelo valor mais próximo e composto mais similar (ASTM D5504, 2020).

Tabela 4 – Repetibilidade e reprodutibilidade de resultados segundo a ASTM D5504.

Faixa (ppm)	Repetibilidade (ppm)	Reprodutibilidade (ppm)
Sulfeto de Hidrogênio		
1,79	0,27	1,67
10,79	0,56	10,59
21,00	1,39	9,76
Sulfeto de Carbonila		
2,36	0,16	0,85
11,37	0,60	4,97
26,88	1,97	10,46
Metil Mercaptana		
1,48	0,29	0,89
9,17	0,52	5,81
20,37	1,98	6,73

Fonte: ASTM D5504 (2020). Adaptado pelo autor; ppm – partes por milhão = $\mu\text{g mL}^{-1}$.

2.2.3. Parâmetros de eficiência de separação

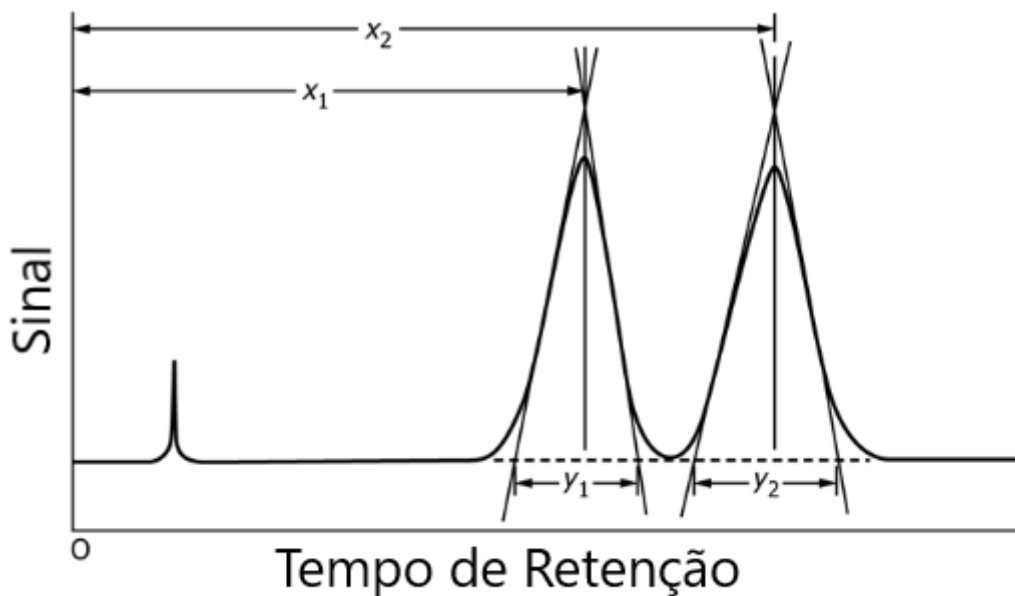
Existem alguns parâmetros utilizados para avaliar a eficiência da separação dos compostos através da cromatografia como a resolução e a altura de prato teórico. Esses parâmetros ajudam a avaliar os efeitos de alteração no método de análise como temperatura de forno e fluxo de gás de arraste na eficiência.

A resolução (R_s) é uma medida da separação entre dois compostos que eluem sequencialmente da coluna como mostra a Figura 6 e a representação matemática é dada pela equação 1.

$$R_s = \frac{x_2 - x_1}{y_2 + y_1} \times 2 \quad (1)$$

onde x_2 é o tempo de retenção do pico a direita (pico 2), x_1 é tempo de retenção do pico a esquerda (pico 1), y_2 é a largura do pico 2 medida na linha de base e y_1 do pico 1. Quanto maior o valor de R_s , mais resolvidos os picos, ou seja, melhor a separação, valores maiores que 1,5 são necessários para quantificação de compostos, enquanto valores maiores que 1,0 são suficientes para identificação (ASTM D1945, 2014 e BARBOSA, 2022).

Figura 6 – Cromatograma obtido para a análise de dois analitos com linhas de apoio para medição da resolução.



Fonte: ASTM D2163 (2014). Adaptado pelo autor.

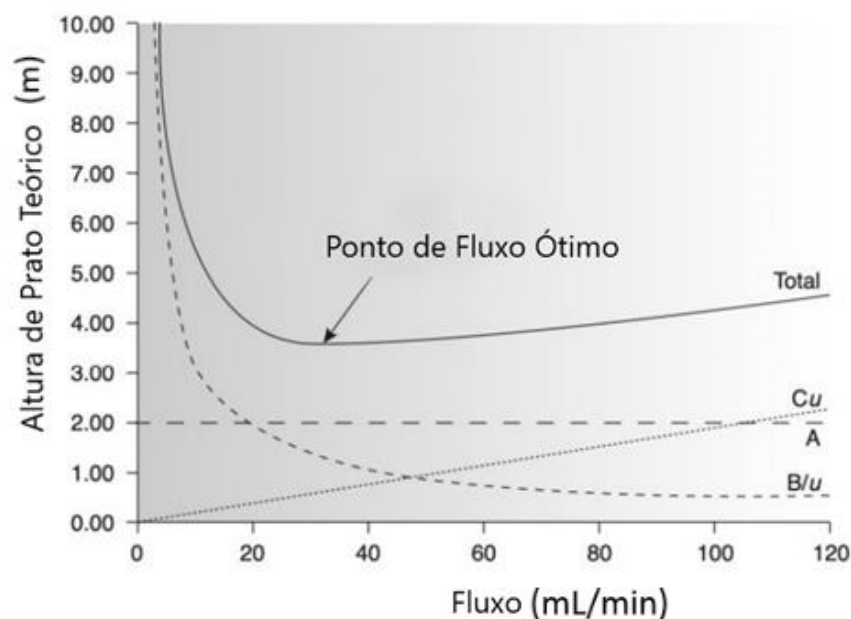
A altura de prato teórico (H) mede a eficiência da coluna (N) na interação com os analitos de forma que, quanto menor o valor de H, mais eficiente as condições de análise utilizadas para separação deles. São vários os fatores que interferem nessa medida e a equação de Van Deemter é uma simplificação destes fatores para colunas empacotadas (Equação 2) enquanto a equação de Golay é usada para colunas capilares e é mostrada na equação 3 (SILVA, 2021 e BARBOSA, 2022).

$$H=A+\frac{B}{u}+(C_S+C_M)u \quad (2)$$

$$H=\frac{B}{u}+(C_S+C_M)u \quad (3)$$

Onde A é o coeficiente de caminhos múltiplos – sendo relevante apenas em colunas empacotadas devido a sua geometria e construção – enquanto B é o termo de difusão longitudinal, ou seja, os efeitos associados ao andamento do analito através da coluna enquanto os termos C são relacionados a transferência de massa dos compostos com a fase estacionária – termo subscrito S – e com a fase móvel – termo subscrito M – e u é a velocidade linear da fase móvel. A representação gráfica da equação de Van Deemter (Figura 7) permite perceber a existência de um fluxo ótimo para cada gás (fase móvel) o que auxilia na otimização da análise sendo cada linha tracejada uma parte da equação enquanto a linha cheia trata da equação completa (SILVA, 2021 e BARBOSA, 2022).

Figura 7 – Gráfico ilustrativo de Van Deemter.



Fonte: Barbosa (2022). Adaptado pelo autor.

2.2.4. Validação de métodos cromatográficos

Em laboratórios que pleiteiam a implementação da ABNT NBR ISO/IEC 17025 é necessária a etapa de verificação ou validação de métodos analíticos a serem implementados. Para métodos que são normalizados se faz necessária uma verificação da capacidade do laboratório em realizar a análise nas suas condições específicas pelo estudo de alguns parâmetros como recuperação ou tendência e a precisão na faixa de trabalho. Outros parâmetros são estudados dentro dos próprios requisitos da norma utilizada para o método como: Seletividade, Limite de Detecção (LD ou LOD) e Limite de Quantificação (LQ ou LOQ). As normas algumas vezes também trazem recomendações e limites específicos para diversos parâmetros (INMETRO, 2020).

Na avaliação da tendência testa-se a exatidão do método e pode ser feito utilizando um material de referência certificado, ou seja, um padrão contendo os analitos com os valores de concentração conhecidas bem como sua incerteza associada. Esse material deve ser analisado no método desenvolvido e os valores obtidos devem ser comparados com o valor certificado, por meio de erro relativo ou erro normalizado. Outra forma de avaliar a tendência ou exatidão do método é a comparação com método de referência com objetivo de verificar a proximidade dos resultados obtidos. Esse método também permite a avaliação de impacto nas alterações de procedimento analítico, por exemplo, numa otimização de método (INMETRO, 2020).

A robustez de um método é a capacidade deste se manter inalterado frente a alterações pequenas nos seus parâmetros e podem ser utilizados os valores de reprodutibilidade do método para avaliar se as mudanças deliberadamente realizadas foram suficientes para perturbar os resultados obtidos pelo método (RIBANI, 2004).

3. METODOLOGIA

3.1. Reagentes utilizados

Os materiais de referência (MR) e materiais de referência certificados (MRC) utilizados têm as composições descritas nas Tabelas 5 e 6. Todos fabricados e distribuídos pela White Martins do Brasil.

Tabela 5 – Composição de padrão de hidrocarbonetos e gases permanentes de gás natural.

Composto	Concentração (%mol/mol)	
	Gás MR	Gás MRC
Metano – C1 – CH ₄	89,5105	87,02000
Etano – C2 – C ₂ H ₆	4,9785	7,42300
Propano – C3 – C ₃ H ₈	1,0135	1,02000
Isobutano – iC ₄	0,3000	0,39890
Butano-n – nC ₄	0,3010	0,39970
Isopentano – iC ₅	0,1000	0,09936
Pentano-n – nC ₅	0,1014	0,09931
Neo-Pentano	0,0999	-
Hexano – C ₆	0,0298	0,04971
Nitrogênio – N ₂	2,5458	2,49200
Dióxido de Carbono – CO ₂	1,0196	1,00100

Fonte: elaborado pelo autor (2024); MR – Material de Referência; MRC – Material de Referência Certificado.

Tabela 6 – Composição de padrão MR de compostos sulfurados de gás natural.

Composto	Concentração (ppmv)
Sulfeto de Hidrogênio – H ₂ S	101,1322
Sulfeto de Carbonila – COS	66,8350
Metil Mercaptana – MeSH	25,4593
Etil Mercaptana – EtSH	32,1231
n-Propil Mercaptana - nPropSH	11,0425

Fonte: elaborado pelo autor (2024). ppmv – parte por milhão em volume

Também para otimizar a metodologia foram utilizadas diversas amostras de processo da própria Origem Energia de gás natural e misturas de solvente líquidos contendo mistura de hidrocarbonetos de C₆ a C₁₂ e outra mistura contendo C₁₁ e C₁₂.

3.2. Otimização univariada do método analítico

No desenvolvimento do método foi utilizado o cromatógrafo gasoso da Agilent, modelo GC 8890 mostrado na Figura 8.

Foram utilizadas as seguintes colunas cromatográficas da Agilent.

- Coluna Empacotada Hayesep Q composta por divinilbenzeno, tamanho de partícula entre 149 e 177 µm e 0,91 m de comprimento;
- Coluna Empacotada Hayesep Q composta por divinilbenzeno, tamanho de partícula entre 149 e 177 µm e 1,83 m de comprimento;
- Coluna Empacotada Molsieve 13X composta por silicato de alumínio e metal alcalino, tamanho de partícula entre 250 e 354 µm e 3,05 m de comprimento;
- Coluna Capilar HP-PONA revestimento 100% dimetil polissiloxano de dimensões 50m x 0,20 mm x 0,50 µm – Pressão de trabalho recomendada de 30 a 60 psi;
- Coluna Capilar DB-1 revestimento 100% dimetil polissiloxano de dimensões 30m x 0,32mm x 1 µm.

Foram utilizados os seguintes detectores:

- Detector de ionização por chama (FID), que gera sinal baseado na formação de íons provenientes das ligações C-H dos analitos;
- Detector de condutividade térmica (TCD), que gera sinal baseado na diferença entre a condutividade térmica dos analitos e o gás de arraste, ou seja, a referência;
- Detector de quimiluminescência de enxofre (SCD), que gera sinal baseado na formação de compostos luminescentes após oxidação de analitos contendo enxofre.

Figura 8 – Cromatógrafo gasoso modelo 8890 Agilent.



Ponto de Injeção da amostra

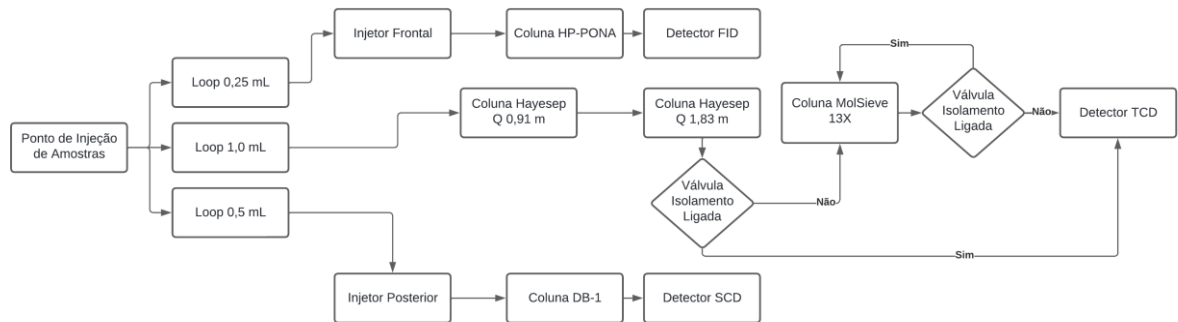
Fonte: foto tirada pelo autor (2024).

O sistema simplificado de funcionamento do cromatógrafo utilizado é apresentado na Figura 9, mostrando as entradas de amostra, *loops* que são preenchidos bem como o direcionamento de injetores, colunas e detectores. O detector SCD, que é usado na quantificação de compostos sulfurados, está conectado a coluna DB-1 e ao injetor traseiro, que recebe a amostra retida no loop de 0,5 mL. O detector FID, que é usado para análise de hidrocarbonetos, é conectado a coluna capilar HP-PONA e ao injetor frontal, que recebe a amostra do loop de 0,25 mL. O detector TCD, que quantifica gases permanentes além de metano e etano, recebe a amostra que ficou retida no loop de 1,0 mL injetada diretamente na coluna Hayesep de 0,91m, que funciona como pré-coluna e a separação dos analitos envolve as três colunas empacotadas, com a válvula de isolamento direcionando quais compostos vão para a coluna Molsieve (metano, O₂ e N₂) e quais compostos seguem apenas pelas colunas Hayesep (CO₂ e etano).

Todos os loops são preenchidos quando o cilindro de amostra é conectado a entrada de amostra do cromatógrafo. Os cilindros utilizados disponíveis em laboratório (Figura 10) vão

desde cilindros passivados para compostos sulfurados permitindo uma amostra ser guardada por 1 dia, quanto cilindros sem esse revestimento (cilindro simples), ou ampolas quando apenas compostos sulfurados serão analisados.

Figura 9 – Fluxograma simplificado de funcionamento do cromatógrafo.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Figura 10 – Exemplos de recipientes de amostragem.



Fonte: foto tirada pelo autor (2024).

3.3. Validação da metodologia analítica

3.3.1. Otimização do método

Para as etapas de otimização de método foram realizados:

- Testes de branco entre amostras para avaliar se há interferência pela utilização do sistema economizador de gás;
- Teste de fluxo a temperatura constante para construção de Gráfico de Van Deemter para estabelecer um fluxo otimizado de análise para as colunas capilares;
- Teste de temperatura inicial a fluxo ajustado para determinação da maior temperatura usável com avaliação da resolução entre os analitos;
- Teste de temperatura final e rampas de temperatura para reduzir o tempo de análise garantindo uma boa resolução dos analitos;

3.3.2. Avaliação do método

- Avaliação da repetibilidade do método, 6 análises no mesmo dia, no mesmo equipamento da mesma amostra, resultado avaliado pelo coeficiente de variação no padrão MRC de gás natural e MR de sulfurados;
- Avaliação da exatidão do método pelo uso de materiais de referência;
- Avaliação da exatidão do método otimizado em comparação com os métodos já utilizados no laboratório em amostras diversas;
- Avaliação de precisão intermediária através de comparação entre resultados de análise de padrão em dias diferentes;
- Teste de robustez por avaliação de resultados obtidos em diferentes formas de acondicionamento de amostra.

4. RESULTADOS

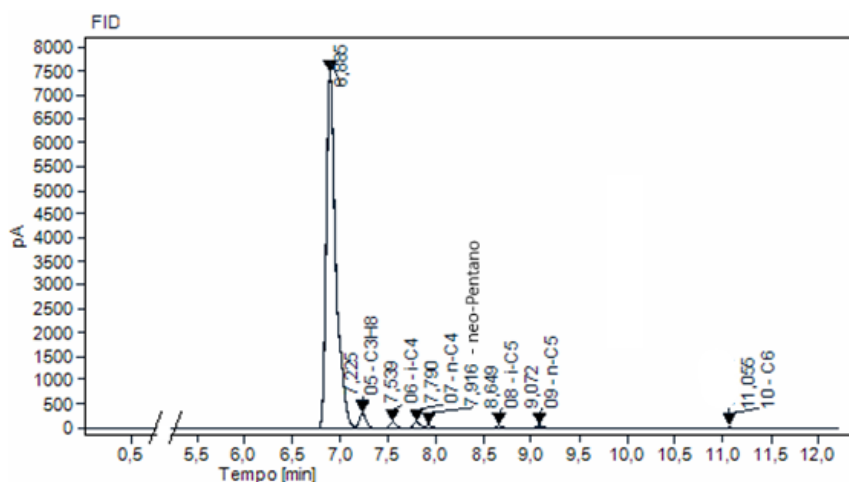
4.1. Desenvolvimento e otimização univariada do método

O método atual em uso no laboratório Origem Energia em Pilar é baseado na norma NBR 14903 (hidrocarbonetos e gases permanentes de Gás Natural), utiliza as seguintes rampas de temperatura e fluxo para a coluna capilar HP-PONA – onde ocorre a separação dos hidrocarbonetos de 3 ou mais carbonos:

Temperatura inicial de 60°C mantida por 10 min, em seguida a temperatura é elevada a 200°C a uma taxa de 36°C/min e então mantida por 5 minutos – Tempo total da análise 18,89 min; fluxo inicial de 0,35 mL/min mantida por 10 min, em seguida elevado a 0,8 mL/min e mantida por 5 min, em seguida elevando a 1 mL/min e mantida até o fim da corrida. O injetor trabalha em modo split com razão de 20:1 e o gás de arraste é hélio. O sistema conectado ao TCD trabalha em modo fluxo constante de 28 mL/min e o controle de válvulas permite que os compostos pesados (C_3+) sejam removidos do sistema de colunas empacotadas, enquanto o metano, etano, CO_2 , N_2 e O_2 possam ser separados e detectados.

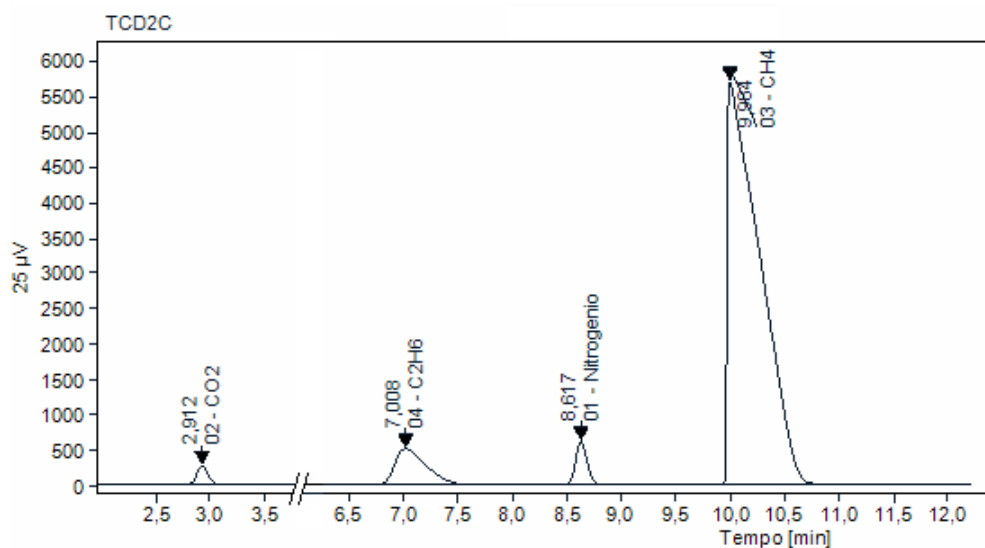
Os cromatogramas obtidos na análise do padrão MR da Tabela 5 utilizando o método aplicado atualmente no laboratório e que servirá de ponto de partida para esse trabalho são mostrados na Figura 11 e 12. No padrão MR há o composto neo-pentano sendo um composto que não é de interesse por não ser presente em amostras.

Figura 11 – Cromatograma da análise de padrão MR da Tabela 5 pelo método atual analitos separados na coluna HP-PONA e medidos no FID.



Fonte: elaborado pelo autor (2024). C_3H_8 – propano; i-C₄ – isobutano; n-C₄ – normal Butano; i-C₅ – Isopentano; n-C₅ – normal Pentano; C₆ – Hexano.

Figura 12 – Cromatograma da análise de padrão MR da Tabela 5 pelo método atual analitos separados nas colunas empacotadas e medidos no TCD.



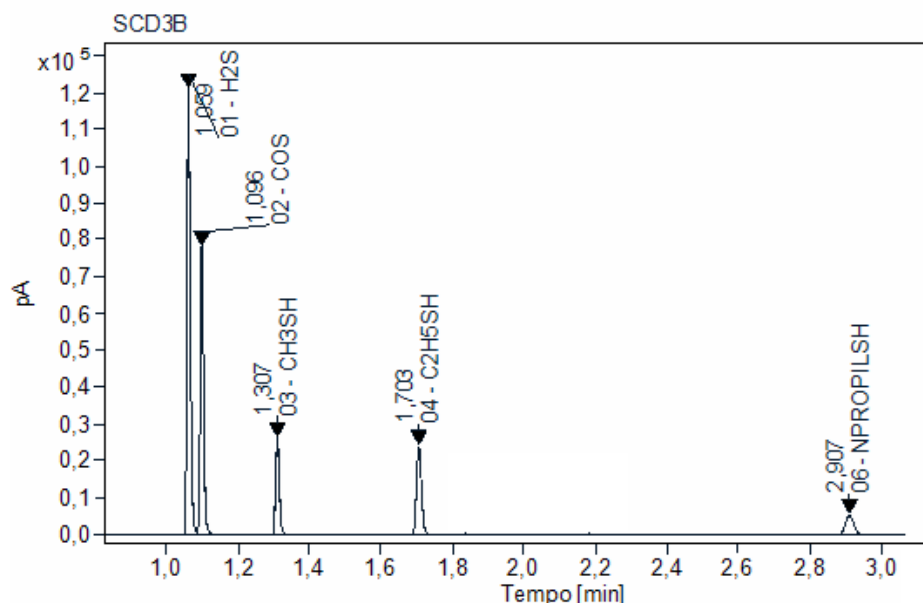
Fonte: elaborado pelo autor (2024). CO₂ – dióxido de carbono; C₂H₆ – etano; CH₄ – metano.

O método em uso no laboratório Origem Energia em Pilar baseado na norma ASTM D5504 (compostos sulfurados em amostras de GN e GLP) utiliza as seguintes rampas de temperatura e fluxo na coluna DB-1 que é conectada ao detector SCD:

Temperatura inicial de 35°C mantida por 5 minutos em seguida a temperatura é elevada para 100°C com uma taxa de aquecimento de 36°C/min; Fluxo constante de 3 mL/min por toda a análise. Tempo total da análise é de 8 min. O injetor trabalha em modo split com razão de 40:1 e o gás de arraste é hélio.

O cromatograma obtido da análise do padrão MR de sulfurados (Tabela 6) é mostrado na Figura 13 e essa análise serve como o segundo ponto de partida desse trabalho.

Figura 13 – Cromatograma da análise de padrão MR de sulfurados da tabela 6 pelo método atual.



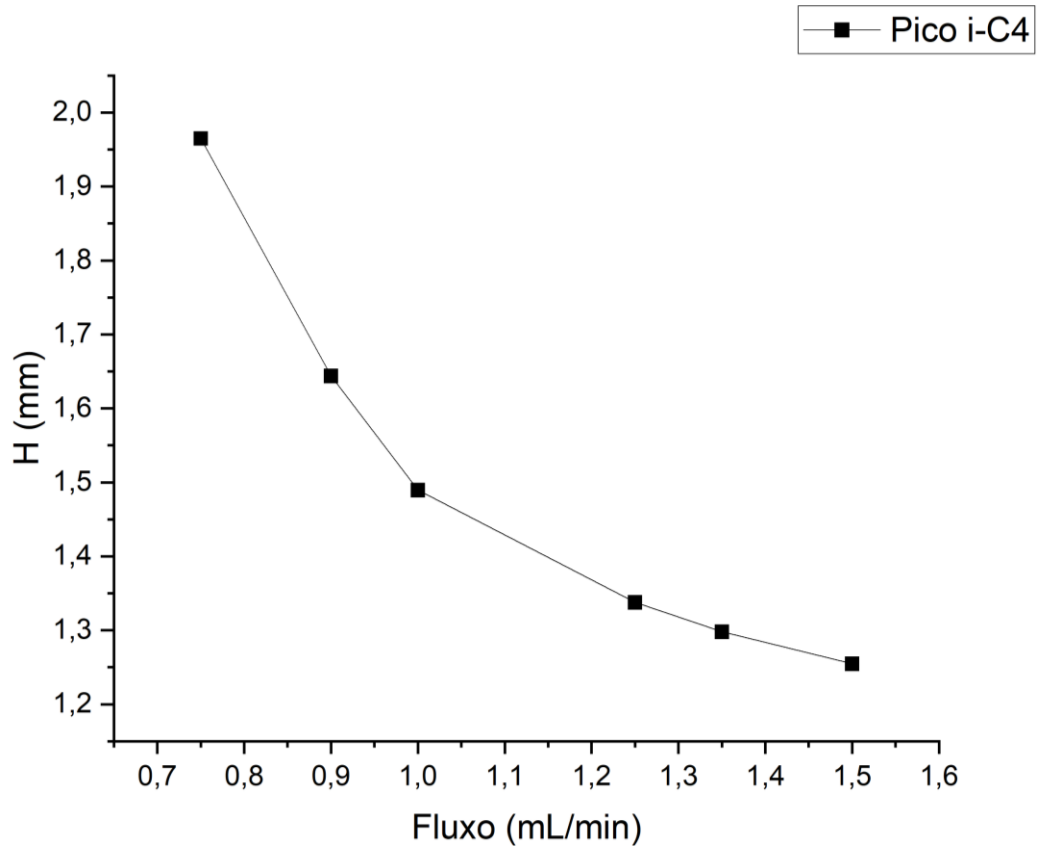
Fonte: elaborado pelo autor (2024). H₂S – Sulfeto de hidrogênio; COS – Sulfeto de carbonila; CH₃SH – metil mercaptana; C₂H₅SH – etil mercaptana; NPROPILSH – normal Propil mercaptana.

Estas análises são feitas separadamente devido as diferentes metodologias de aquecimento das colunas, ou seja, do forno de aquecimento contendo as colunas. O método desenvolvido nesse trabalho busca a realização simultânea das análises com foco em otimizações nos sistemas associados ao FID e ao SCD.

4.1.1. Fluxos

Para a otimização do método foi necessário avaliar o comportamento da eficiência da separação, ou seja, H, altura dos pratos teóricos, a diferentes fluxos principalmente nos hidrocarbonetos mais leves, para tanto, foi feita a construção do gráfico de Van Deemter, mostrado na Figura 14 e os dados obtidos estão apresentados na Tabela 7, os quais foram obtidos utilizando o padrão MR de gás natural (Tabela 2).

Figura 14 – Gráfico de Van Deemter construído para avaliação de fluxo na coluna HP-PONA, baseado no analito isobutano (i-C4).



Fonte: elaborado pelo autor (2024). mm – milímetro; mL/min – mililitro por minuto; i-C4 – isobutano

Tabela 7 – Altura de prato teórico e pressão aplicada na cabeça de coluna necessária para atingir os fluxos estudados na coluna HP-ONA.

Fluxo (mL/min)	Altura de Prato Teórico (mm)	Pressão máxima necessária (psi)
0,75	1,965	30
0,90	1,644	38
1,00	1,489	42
1,25	1,338	54
1,35	1,298	60
1,50	1,255	64

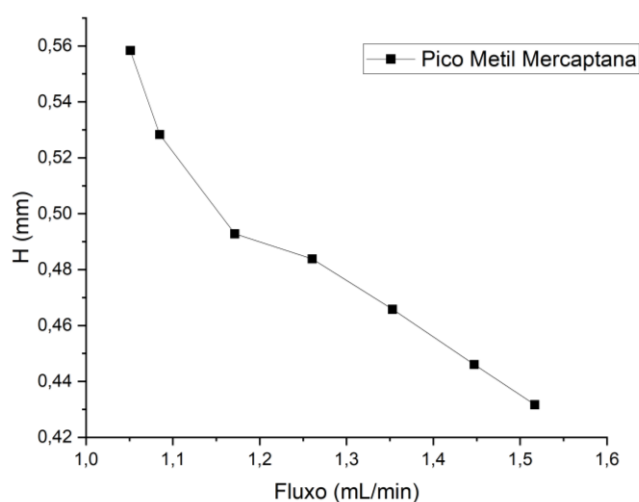
Fonte: elaborado pelo autor (2024). mL/min – mililitro por minuto; mm – milímetro; psi – unidade de pressão.

Como pode ser observado na Figura 14 o aumento de fluxo melhorou a eficiência do método, ou seja, diminuiu a altura de prato teórico. A pressão máxima necessária foi estimada

considerando uma temperatura final de corrida em 200°C, baseado no método atual. Devido as limitações de pressão da coluna bem como manutenção de fluxo razoável, foi escolhido um valor de 1,35 mL/min para essa coluna de acordo com os dados apresentados na Tabela 7 e simulação de pressão máxima no próprio equipamento.

Também foi avaliado o comportamento da eficiência de separação da coluna DB-1 na separação dos analitos sulfurados. Foi construído o gráfico de Van Deemter com valores de fluxo avaliados os quais foram escolhidos de acordo com o limite de pressão do injetor que era 4 psi – devido a uso simultâneo dos injetores. Os resultados estão representados na Figura 15 e Tabela 8.

Figura 15 – Gráfico de Van Deemter construído para avaliação de fluxo na coluna DB-1.



Fonte: elaborado pelo autor (2024). mm – milímetro; mL/min – mililitro por minuto

Tabela 8 – Altura de prato teórico e pressão aplicada na cabeça de coluna necessária para atingir os fluxos estudados na coluna DB-1.

Fluxo (mL/min)	Pressão equivalente (psi)	Altura de Prato Teórico (mm)
1,051	0,8	0,558
1,085	1,0	0,528
1,171	1,5	0,493
1,260	2,0	0,484
1,353	2,5	0,466
1,447	3,0	0,446

1,517	3,5	0,432
-------	-----	-------

Fonte: elaborado pelo autor (2024); mL/min – mililitro por minuto; mm – milímetro; psi – unidade de pressão.

Como pode ser observado na Figura 14 o aumento de fluxo melhorou a eficiência do método. Como os analitos sulfurados tem baixo tempo de retenção, não é necessário manter um fluxo alto na coluna DB-1 por toda a corrida analítica, logo o sistema de pressão constante é mais viável e econômico. Considerando um consumo médio de gás de arraste bem como a manutenção da resolução foi escolhida a pressão de 2 psi constante por toda a análise na coluna DB-1 que equivale a aproximadamente um fluxo de 1,25 mL/min no início da análise. Os testes foram realizados em split com razão de divisão de 20:1 visto que as amostras rotineiras de gás natural têm valores baixos de compostos sulfurados (1 parte por milhão em volume), e esse ajuste reduz o consumo de hélio.

4.1.2. Temperatura inicial da coluna

Para a temperatura inicial da coluna, o principal limitante é a separação dos compostos mais leves tanto dos hidrocarbonetos (separação do propano da mistura metano/etano) quanto dos sulfurados (H₂S e COS). Para tanto foram realizados testes em 3 temperaturas iniciais com os padrões MR de gás natural e avaliadas as resoluções dos analitos bem como o tempo de estabilização do equipamento entre as análises conforme demonstrado na Tabela 9.

Tabela 9 – Testes da temperatura inicial do método.

Temperatura Inicial (°C)	Resolução Propano	Resolução Sulfeto de Carbonila	Estabilização (min)
35	2,08	-	5,5
40	1,94	1,58	4
45	1,74	1,40	3

Fonte: elaborado pelo autor (2024); °C – graus centígrados; min – minutos.

A condição de 35°C foi descartada devido ao tempo excessivo para estabilização do equipamento, ou seja, tempo necessário para voltar as condições iniciais do método, chegando a 7 minutos. Devido a resolução do composto COS ficarem abaixo de 1,5 também foi desconsiderado o uso de temperatura inicial de 45°C. A temperatura de 40°C foi a escolhida como temperatura inicial para o método.

4.1.3. Tempo de isoterma inicial

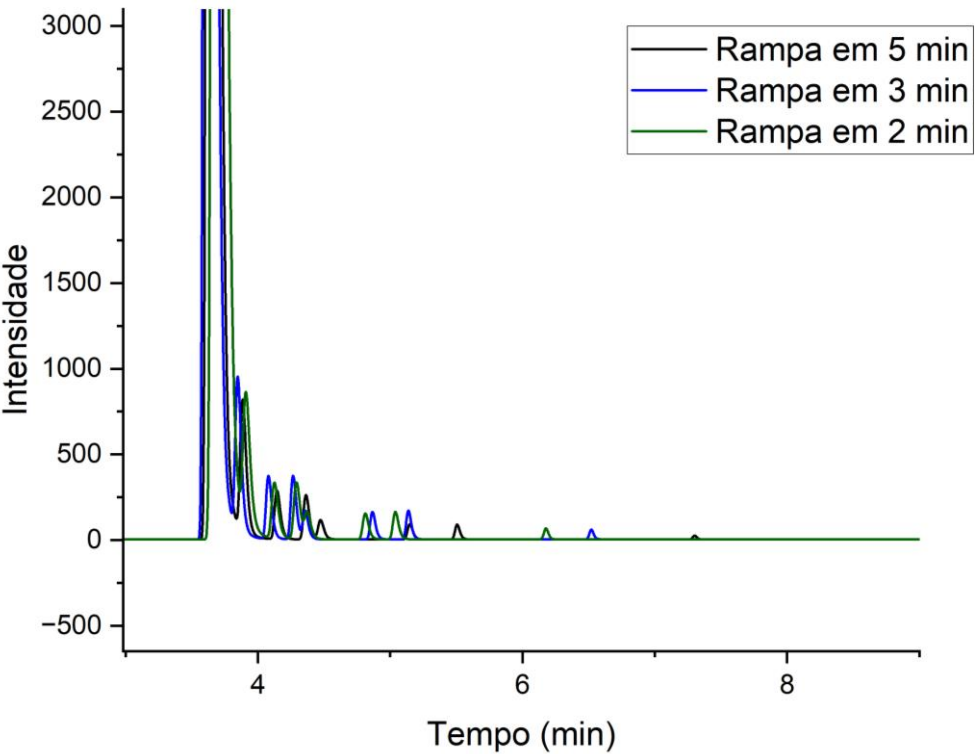
Com a temperatura inicial definida em 40°C, começou-se a realizar testes no tempo da isoterma inicial visto que as amostras têm uma grande faixa de composição de hidrocarbonetos, ou seja, uma grande faixa de temperaturas de ebulição (Ponto de ebulição, P.E.), do mais volátil, metano (P.E. -161°C) até o menos volátil, normal dodecano (P.E. 216°C). As rampas de temperatura atingem 200°C a uma taxa de aquecimento de 36°C/min e começam a aquecer após a isoterma na temperatura inicial conforme Tabela 10. A Figura 16 mostra a sobreposição dos cromatogramas obtidos nestes testes

Tabela 10 – Testes de tempo de isoterma na temperatura inicial em 40 °C.

Isoterma (min)	Resolução Propano	Tempo de Retenção Propano (min)	Tempo de Retenção Hexano (min)
5	1,95	3,89	7,30
3	1,84	3,85	6,53
2	1,54	3,91	6,18

Fonte: elaborado pelo autor (2024); min – minutos.

Figura 16 – Cromatogramas sobrepostos dos testes de isotermas iniciais.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024); min – minutos.

Como pode ser observado da Tabela 10, a isoterma de 3 min fornece um valor de resolução bem acima de 1,5 que auxilia na repetibilidade do método para diversas composições de amostras, logo, esse foi o tempo escolhido.

4.1.4. Temperatura final da rampa

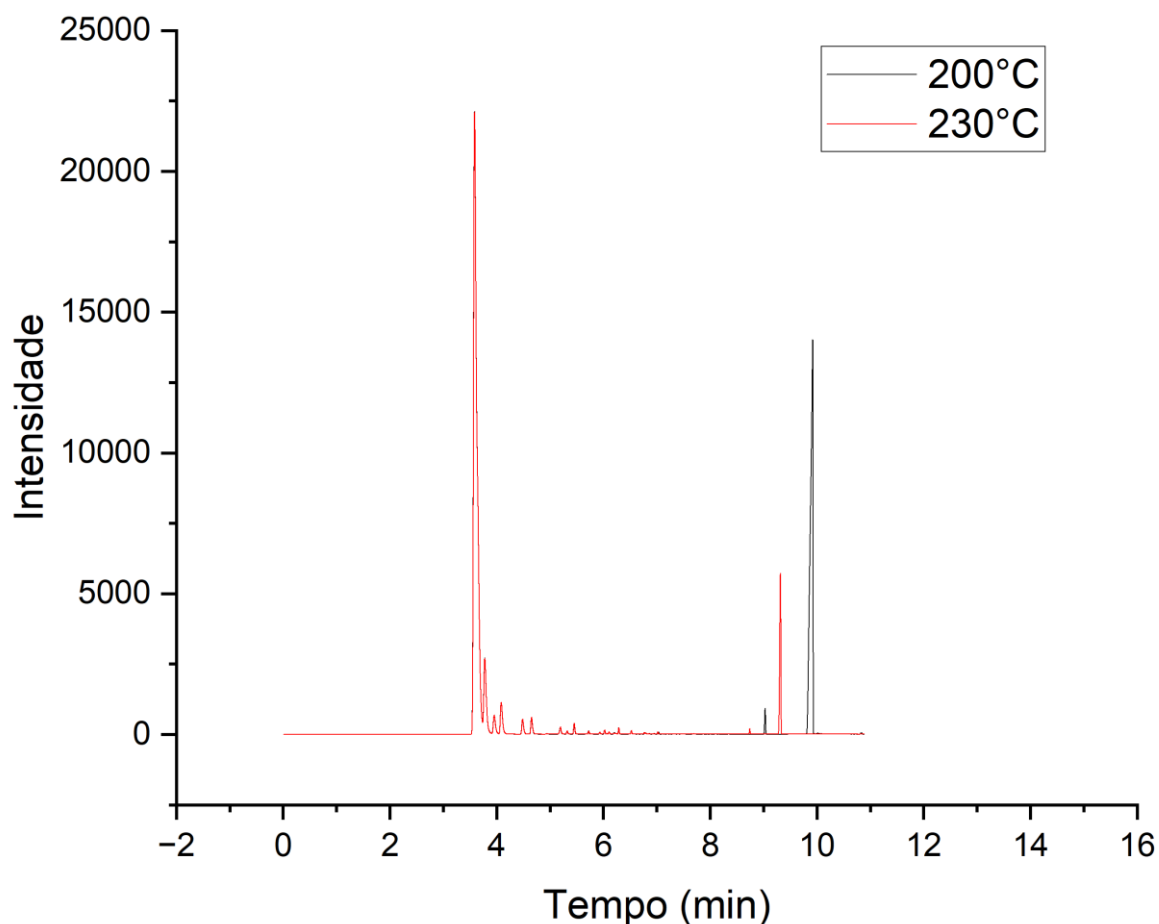
Para a temperatura final foram consideradas as temperaturas de 200°C (método base) e 230°C – considerando a temperatura de ebulição do n-Dodecano e os limites de temperatura das colunas. Durante esses testes foi definido utilizar o controle de fluxo constante no lugar de pressão constante para manter o fluxo de 1,35 mL/min durante toda a análise reduzindo o tempo de análise. Conforme Tabela 11 e Figura 17 a corrida com temperatura final de 200°C tem tempo total de 10,8 min enquanto a corrida até 230°C diminuiu para 10,2 min, no entanto, o tempo de estabilização aumenta como pode ser visto na Tab. 11. Devido a isto a temperatura de 200°C fica melhor considerando que trabalhar a temperaturas mais baixas melhora a estabilidade do equipamento. A amostra utilizada foi uma amostra de processo adicionada de mistura de solvente contendo n-undecano e n-dodecano.

Tabela 11 – Testes de temperatura final da coluna.

Temperatura Final (°C)	Tempo Total de Corrida (min)	Estabilização (min)	Tempo total (min)
200	10,8	4,0	14,8
230	10,2	4,6	14,8

Fonte: elaborado pelo autor (2024); min – minutos.

Figura 17 – Cromatogramas sobrepostos dos testes de temperatura final da coluna.

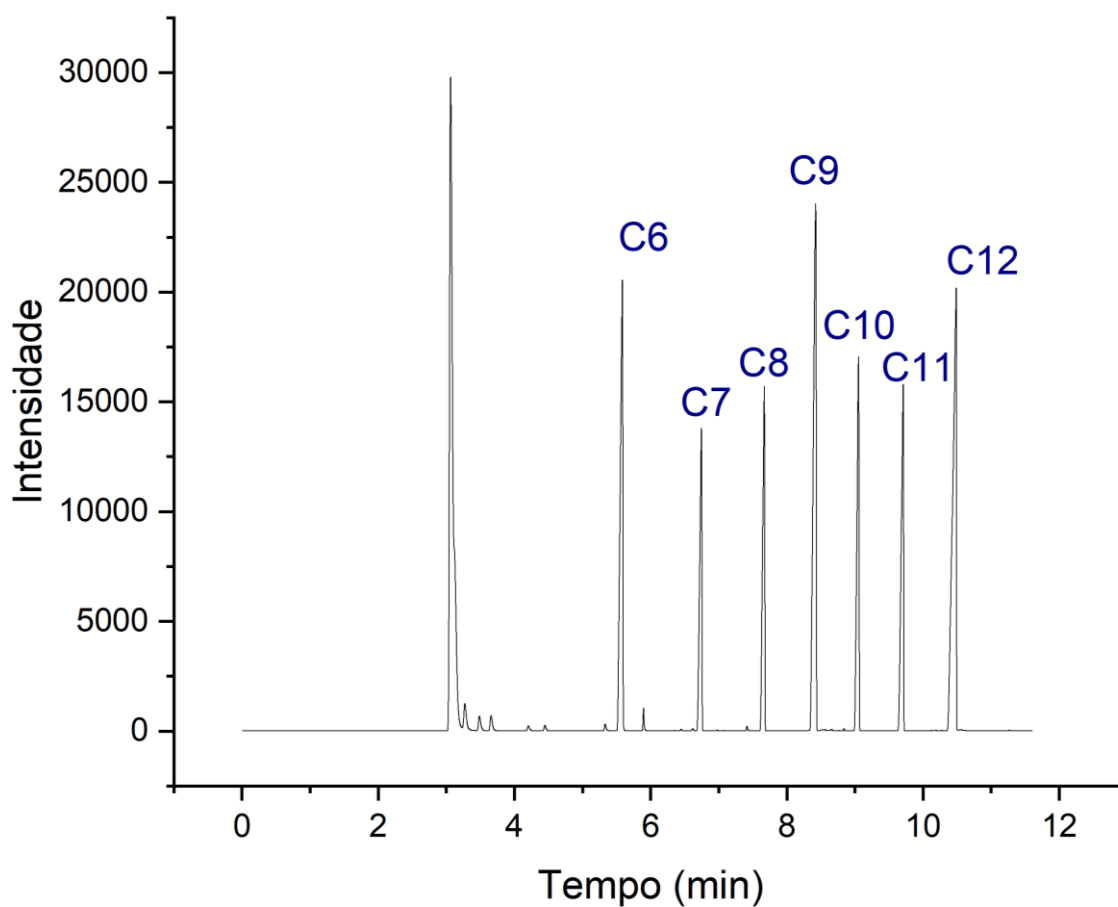


Fonte: elaborado pelo autor (2024); min – minutos.

Com o intuito de economizar gás foi utilizado o fechamento da razão de split após 2 minutos e para comprovar se esse procedimento poderia ser adotado rotineiramente foram avaliados os brancos entre os testes e foi observado que não ocorreu retenção dos analitos na coluna, sendo, portanto, eficiente.

Com estes parâmetros estabelecidos para análise simultânea de Gás Natural foi então feito um teste com o padrão MR de GN com adição de uma mistura contendo a série de hidrocarbonetos de hexano até dodecano para determinar as regiões nas quais os compostos mais pesados eluem. O cromatograma desse teste está representado na Figura 17.

Figura 18 – Cromatograma da análise do padrão MR (Tabela 5) com adição de mistura C6-C12 no método otimizado.



Fonte: elaborado pelo autor (2024); min – minutos. C₆ – n-Hexano; C₇ – n-Heptano; C₈ – n-Octano; C₉ – n-Nonano; C₁₀ – n-Decano; C₁₁ – n-Undecano; C₁₂ – n-Dodecano.

A Tabela 12 traz um comparativo entre o método atual e o método otimizado para Gás Natural por este trabalho, tal comparativo é feito considerando a análise completa de 1 amostra.

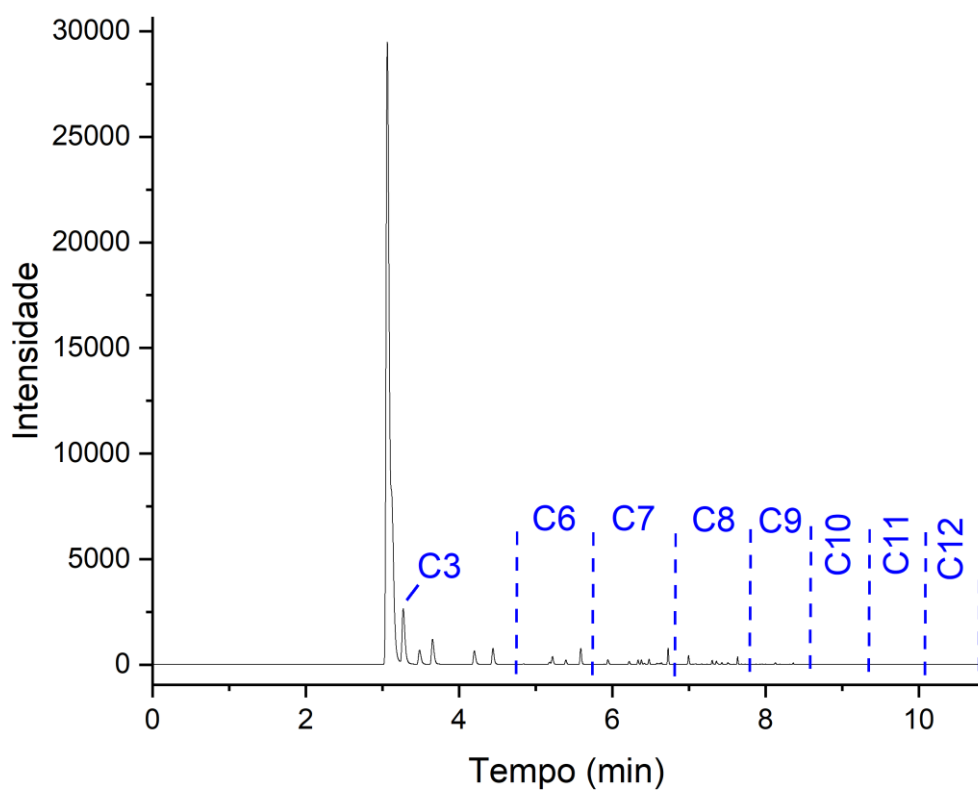
Tabela 12 – Comparativo entre os métodos analíticos.

Parâmetro	Método Atual	Método Otimizado
Tempo total da Análise (min)	29	14,8
Consumo de Gás (mL)	1388	570
Número de Injeções de Amostra	2	1

Fonte: elaborado pelo autor (2024); min – minutos; mL – mililitros.

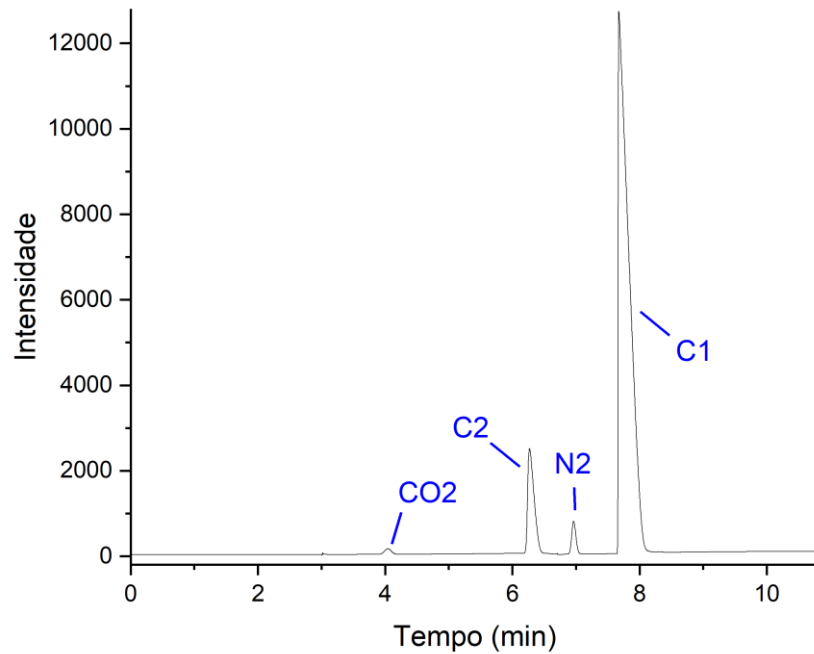
O tempo de análise com método otimizado sofre uma redução de 49%. O consumo de gás é reduzido em cerca de 59% que resulta numa economia estimada de R\$ 135.000,00 anuais baseado no gasto de hélio no ano de 2023. O número de injeções reduzida é importante para evitar situações na qual a amostra que chega ao laboratório não poder ser analisada completamente por quantidade insuficiente. As figuras 19 a 21 mostram os cromatogramas de uma análise de um gás de processo.

Figura 19 – Cromatograma da análise otimizada - FID.



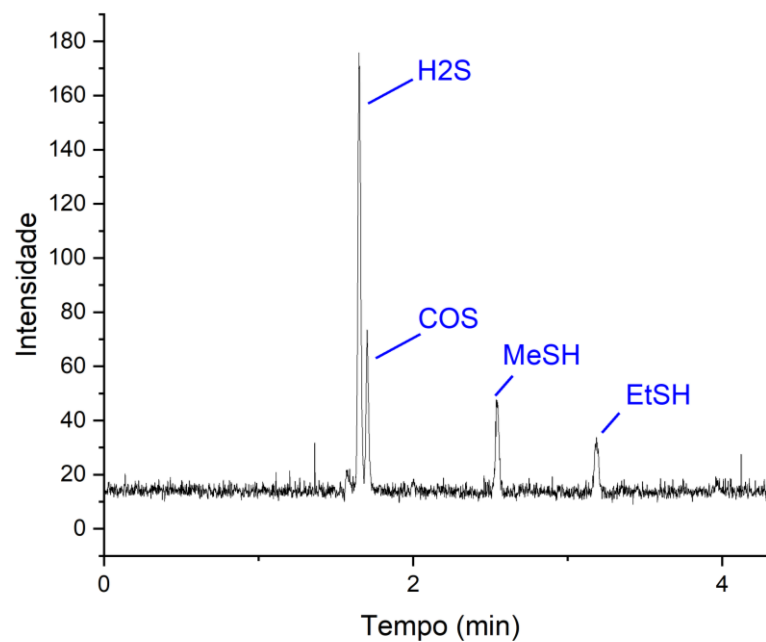
Fonte: elaborado pelo autor (2024); min – minutos. C₃ - propano C₆ – n-Hexano; C₇ – n-Heptano; C₈ – n-Octano; C₉ – n-Nonano; C₁₀ – n-Decano; C₁₁ – n-Undecano; C₁₂ – n-Dodecano.

Figura 20 – Cromatograma da análise otimizada - TCD.



Fonte: elaborado pelo autor (2024); min – minutos. CO₂ – dióxido de carbono; C₂ – etano; N₂ – nitrogênio; C₁ – metano.

Figura 21 – Cromatograma da análise otimizada - SCD.



Fonte: elaborado pelo autor (2024); min – minutos. H₂S – sulfeto de hidrogênio; COS – sulfeto de carbonila; MetilSH – metil mercaptana; EtilSH – etil mercaptana.

4.2. Validação do método

4.2.1. Avaliação de repetibilidade

Foram injetados o padrão MRC da Tabela 5 e padrão MR de sulfurados da Tabela 6, cada padrão foi analisado 6 vezes consecutivas pelo mesmo analista no mesmo equipamento em curto intervalo de tempo e os resultados de área foram utilizados para calcular o coeficiente de variação (CV) de cada analito e estão descritos na Tabela 13 e a fórmula utilizada para CV é a descrita na equação 4. Também está descrita na Tabela 13 a diferença absoluta (erro absoluto) entre o resultado obtido pela análise e os valores certificados nos padrões MRC (Tab. 5) e MR de sulfurados (Tab. 6).

$$CV (\%) = \left(\frac{\text{desvio padrão amostral}}{\text{média}} \right) * 100 \quad (4)$$

Tabela 13 – Testes realizados em padrão MRC (Tabela 5) e MR de sulfurados (Tabela 6) para repetibilidade.

Analito	Coeficiente de Variação (%)	Erro Absoluto	Repetibilidade da Norma associada
Metano	0,18	0,00	0,10
Etano	0,29	0,00	0,08
Propano	0,57	0,00	0,07
Isobutano	0,49	0,00	0,07
Normal Butano	0,50	0,00	0,07
Isopentano	0,54	0,00	0,04
Normal Pentano	0,54	0,00	0,04
Hexano	0,75	0,00	0,01
Nitrogênio	0,31	0,00	0,07
Dióxido de Carbono	0,16	0,00	0,07
Sulfeto de Hidrogênio	1,06	1,30	1,39
Sulfeto de Carbonila	1,22	0,24	1,97
Metil Mercaptana	1,15	1,90	1,98
Etil Mercaptana	1,72	1,09	1,98
Normal Propil Mercaptana	1,63	0,23	0,52

Fonte: elaborado pelo autor (2024); % –porcento.

Segundo a NBR 14903, todos os compostos atendem o requisito para calibração visto que o coeficiente de variação de todos os compostos desse escopo (de metano a dióxido de carbono, na Tabela 13) ficaram abaixo do valor de 1%. Segundo a ASTM D5504, todos os compostos atendem o requisito para calibração visto que o coeficiente de variação de todos os compostos deste escopo (sulfeto de hidrogênio a normal-propil mercaptana, na Tabela 13) ficaram abaixo de 5%.

Nas análises de amostras, todos os analitos foram aprovados no critério dentro de suas respectivas normas e os resultados podem ser visualizados no Apêndice A.

4.2.2. Avaliação de exatidão

Para a exatidão, utilizando o padrão MRC e padrão MR de sulfurados, foram avaliados comparando os resultados obtidos da análise com os resultados certificados também representados na Tab.13 e se encontram dentro critérios de erro absoluto avaliado pela repetibilidade dos analitos associados a suas respectivas normas e faixas de concentrações, logo se encontram adequados nesta avaliação.

Na comparação entre métodos houve divergência em resultados de alguns analitos da norma NBR 14903, principalmente no metano, etano e propano. Essa diferença pode ser devida a essas amostras apresentarem teores de hidrocarbonetos como heptanos e mais pesados acima do escopo esperado para esta norma e a normalização dos resultados afetar majoritariamente os compostos em maior concentração. Os resultados podem ser visualizados no Apêndice B.

4.2.3. Avaliação de precisão intermediária

Foi analisado os padrões MRC (Tabela 5) e MR de sulfurados (Tabela 6) em dias diferentes – dia seguinte ao estudo de repetibilidade – e comparado os resultados com os valores esperados nos certificados. Tanto no critério de verificação de cada norma quanto em quesito de reprodutibilidade de resultados o método desenvolvido foi satisfatório evidenciado na Tabela 14 com os valores de reprodutibilidade de cada norma considerando a faixa da concentração do analito.

Tabela 14 – Testes realizados em padrão MRC (Tabela 5) e MR de sulfurados (Tabela 6) para reprodutibilidade.

Analito	Diferença Absoluta (% mol/mol)	Reprodutibilidade da Norma Associada (% mol/mol)	Variação (%)
Metano	0,04	0,15	0,01
Etano	0,03	0,12	0,12
Propano	0,01	0,10	0,28
Isobutano	0.00	0,07	0,18
Normal Butano	0.00	0,07	0,23
Isopentano	0.00	0,07	0,28
Normal Pentano	0.00	0,07	0,30
Hexano	0.00	0,02	0,30
Nitrogênio	0.00	0,10	0,58
Dióxido de Carbono	0.00	0,10	0,13
Sulfeto de Hidrogênio ¹	2,19	9,76	1,68
Sulfeto de Carbonila ¹	1,25	10,46	1,55
Metil Mercaptana ¹	1,54	6,73	2,02
Etil Mercaptana ¹	1,85	6,73	1,81
Normal Propil Mercaptana ¹	0,44	5,81	3,35

Fonte: elaborado pelo autor (2024); ¹ Os resultados dos compostos sulfurados são dados em ppmv; % – por cento.

4.2.4. Avaliação do teste de robustez

No teste de robustez foi coletada uma única amostra em 3 recipientes de amostragem (Figura 10). Conforme Tabela 15, a alta variabilidade de resultados utilizando ampola evidencia que este método de acomodamento de amostra é ineficaz na preservação e injeção para análise. Ambos os cilindros não apresentam grandes variações de coeficiente de variação entre si para os analitos mais leves da norma NBR 14903 (de metano a normal pentano), porém o cilindro não passivado apresenta maiores coeficientes de variação de compostos sulfurados (abrangidos pela ASTM D5504) e seu uso não é recomendado para a determinação completa do gás natural.

Os compostos mais pesados (C_6^+) apresentam concentrações baixas e os dados completos das análises de robustez se encontram no Anexo C. Devido a esses valores baixos seus coeficientes de variação são elevados.

Tabela 15 – Testes realizados amostra de processo para robustez.

Analito	Ampola (CV %)	Cilindro Grande Passivado (CV %)	Cilindro Pequeno Não Passivado (CV %)
Metano	23	0	0
Etano	15	0	0
Propano	13	0	0
Isobutano	10	0	0
Normal Butano	11	1	0
Isopentano	10	2	0
Normal Pentano	9	2	0
Hexano	9	2	2
Heptanos	9	3	2
Octanos	20	7	3
Nonanos	0	25	17
Decanos	173	43	-
Undecanos	-	-	-
Dodecanos	-	-	-
Nitrogênio	59	0	0
Dióxido de Carbono	16	0	0
Oxigênio	69	-	-
Sulfeto de Hidrogênio	26	10	57
Sulfeto de Carbonila	14	3	6
Metil Mercaptana	-	-	-
Etil Mercaptana	20	8	11
n-Propil Mercaptana	-	-	-

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Foi avaliado então em pares as médias de cada recipiente de amostragem para avaliar se os resultados são repetíveis e, portanto, a robustez associada a forma de amostragem. Os

resultados se encontram na Tabela 16 e a comparação é feita por diferença absoluta dos resultados, com a coluna mais à direita trazendo os limites de repetibilidade de cada norma já considerando a faixa de concentração daquele analito.

Tabela 16 – Avaliação da repetibilidade no teste de robustez.

Analito	Ampola/Passivado (% mol/mol)	Ampola/Não Passivado (% mol/mol)	Passivado/Não Passivado (% mol/mol)	Repetibilidade da Norma associada (% mol/mol)
Metano	22,03	22,12	0,09	0,10
Etano	1,45	1,43	0,02	0,08
Propano	0,37	0,33	0,04	0,07
Isobutano	0,06	0,04	0,01	0,04
Normal Butano	0,12	0,09	0,03	0,04
Isopentano	0,04	0,03	0,01	0,04
Normal Pentano	0,06	0,04	0,01	0,04
Hexano	0,10	0,12	0,02	0,04
Heptanos	0,09	0,15	0,06	0,04
Octanos	0,10	0,15	0,05	0,04
Nonanos	0,03	0,03	0,01	0,01
Decanos	0,01	0,00	0,01	0,01
Undecanos	0,00	0,00	0,00	0,01
Dodecanos	0,00	0,00	0,00	0,01
Nitrogênio	19,52	19,60	0,08	0,07
Dióxido de Carbono	0,09	0,09	0,00	0,07
Oxigênio	5,02	5,02	0,00	0,01
Sulfeto de Hidrogênio ¹	0,43	0,90	0,47	0,27
Sulfeto de Carbonila ¹	0,02	0,02	0,00	0,16
Metil Mercaptana ¹	0,00	0,00	0,00	0,29
Etil Mercaptana ¹	0,00	0,02	0,02	0,29
n-Propil Mercaptana ¹	0,00	0,00	0,00	0,29

Fonte: elaborado pelo autor (2024). ¹ A diferença absoluta dos compostos sulfurados foi feita em ppmv.

Conforme Tabela 16 é possível perceber que o método é dependente de uma amostragem eficaz em cilindros apropriados para todos os analitos de interesse.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tempo de análise com método otimizado sofre uma redução de 49%. O consumo de gás é reduzido em cerca de 59%. O número de injeções reduzida é importante para evitar situações na qual a amostra que chega ao laboratório não poder ser analisada completamente por quantidade insuficiente. O método tem repetibilidade dentro do estabelecido nas normas NBR 14903 e ASTM D5504. A exatidão se mostra confiável pelo uso do padrão MRC, embora na comparação entre métodos ainda se encontre algumas divergências. Em termos de robustez, o método requer uso de recipientes amostrais que consigam preservar os compostos sulfurados para obter resultados confiáveis.

REFERÊNCIAS

FREITAS, L. F. L.; SANTOS, R. J. O.; SANTOS, M. R. O.; SERPA, F. S.; MACÊDO JUNIOR, R. O. **Gás Natural: Cenário da Produção e Processos de Tratamento**. Ed.1, v. 1, p. 128-145, 2021, DOI 10.37885/210203413.

QUARANTA, I. C. C. **Dimensionamento de uma coluna de absorção para processamento de gás natural**. Fortaleza, UFC, 2021.

BARBOSA, J. D. **Implementação e Validação do método da determinação de Xileno por cromatografia gasosa com detetor FID**. UMinho, 2022.

SOUSA, C. C. **Análise comparativa do uso de medidores de vazão de gás natural para transferência de custódia**. UFAM, 2023.

ENERGY INSTITUTE. **Statistical Review of World Energy**. Ed. 72, 2023.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **BEN 2023 Relatório Síntese 2023 Ano Base 2022**. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-748/topico-681/BEN_S%C3%ADntese_2023_PT.pdf acessado em 05 de fevereiro de 2024.

SANTOS, M. D. **Avaliação econômica em colunas de destilação. Estudo de caso: processo de separação de gás natural em unidades de processamento de gás natural**. Uberlândia, UFU, 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RESOLUÇÃO ANP Nº 16, DE 17.6.2008, DOU 18 DE JUNHO DE 2008**.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Gás Natural**. Publicado em 09/11/2020 13h29. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/processamento-de-gas-natural/gas-natural> acessado em 05 de fevereiro de 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Visão geral da indústria**. 2 de outubro de 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/apresentacoes-palestras/2023/arquivos/2023-10-02-symone-araujo-aula-ibdea.pdf> acessado em 05 de fevereiro de 2024.

PORTAL DA INDÚSTRIA. **Mercado de gás no Brasil**. Disponível em: <https://www.portaldaindustria.com.br/cni/canais/plataforma-gas-natural/entenda/> acessado em 05 de fevereiro de 2024.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Gás natural — Determinação da composição química por cromatografia em fase gasosa**. 3ª Edição. 2014.

ASTM International. **ASTM D1945: Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography**. 2014, Reapproved 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RESOLUÇÃO ANP Nº 52, DE 26.12.2013, DOU 27.12.2013**.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RESOLUÇÃO CONJUNTA ANP/INMETRO Nº 1, DE 10.6.2013, DOU 12.6.2013-RETIFICADA DOU 17.6.2013**.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Gás natural e outros combustíveis gasosos — Cálculo do poder calorífico, densidade absoluta, densidade relativa e índice de Wobbe a partir da composição**. 2ª edição. 2008.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Natural gas – calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition**. 3ª edição. 2016.

FERREIRA, J. P. **Modelagem multifísica e simulação numérica do processo de separação por cromatografia gasosa**. Florianópolis, UFSC, 2020.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; BARBOSA, P. G. A.; SILVA, V. P. A. **Cromatografia gasosa: Aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza, Imprensa Universitária, 2018.

SILVA, M. S. S. Implementação e validação de um método de ensaio para análise de formaldeído em águas por SPME-GC/MS. Portugal, Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa, 2021.

TORRE, R. C. G. **Aplicação da cromatografia gasosa na destilação simulada de combustível de aviação: implementação e validação do método**. FCUP. 2020.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 9. 2020.

ASTM International. **ASTM D5504: Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence**. 2020.

ALGÁS. **Governador assina sanção da lei do gás que torna Alagoas o Estado mais competitivo no comércio de gás natural**. Publicado em 6 de novembro de 2023. Disponível em: <https://algas.com.br/governador-assina-sancao-da-lei-do-gas-que-torna-alagoas-o-estado-mais-competitivo-no-comercio-do-gas-natural/> acessado em 05 de fevereiro de 2024.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. G.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. Quím. Nova, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; BARBOSA, P. G. A.; SILVA, V. P. A.; **Cromatografia gasosa: Aspectos teóricos e práticos**. Imprensa Universitária UFC, Fortaleza, 2018.

APÊNDICE A – Dados Repetibilidade em Amostra

Componentes	R1, % mol	R2, % mol	Diferença absoluta	Faixa, % mol	Critério	Resultado
Nitrogênio	1.807	1.808	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	1.708	1.669	0.04	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	1.718	1.717	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	2.859	2.854	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	1.807	1.799	0.01	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	1.685	1.683	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	1.810	1.800	0.01	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	1.795	1.795	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
CO2	0.557	0.557	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.546	0.546	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.498	0.499	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.179	0.180	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.530	0.530	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.505	0.505	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.550	0.550	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.517	0.517	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
C1	90.397	90.417	0.02	Acima de 10	0.1	APROVADO
	85.657	85.718	0.06	Acima de 10	0.1	APROVADO
	86.067	86.088	0.02	Acima de 10	0.1	APROVADO
	86.951	86.875	0.08	Acima de 10	0.1	APROVADO
	90.333	90.359	0.03	Acima de 10	0.1	APROVADO
	85.059	84.985	0.07	Acima de 10	0.1	APROVADO
	90.250	90.240	0.01	Acima de 10	0.1	APROVADO
	90.343	90.346	0.00	Acima de 10	0.1	APROVADO
C2	7.239	7.218	0.02	5,0 a 10	0.08	APROVADO
	7.370	7.352	0.02	5,0 a 10	0.08	APROVADO
	7.533	7.529	0.00	5,0 a 10	0.08	APROVADO
	6.057	6.036	0.02	5,0 a 10	0.08	APROVADO
	7.330	7.313	0.02	5,0 a 10	0.08	APROVADO
	7.557	7.558	0.00	5,0 a 10	0.08	APROVADO
	7.390	7.410	0.02	5,0 a 10	0.08	APROVADO
	7.345	7.342	0.00	5,0 a 10	0.08	APROVADO
C3	0.000	0.000	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	2.095	2.095	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	2.260	2.251	0.01	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	1.875	1.868	0.01	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO

	0.000	0.000	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	2.330	2.330	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	1,0 a 4,9	0.07	APROVADO
i-C4	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.407	0.408	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.408	0.406	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.387	0.388	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.456	0.458	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
n-C4	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.702	0.703	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.673	0.670	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.624	0.630	0.01	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.797	0.801	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
i-C5	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.270	0.271	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.213	0.212	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.232	0.239	0.01	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.303	0.307	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
n-C5	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.292	0.292	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.215	0.214	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.255	0.266	0.01	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.335	0.341	0.01	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
C6	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.426	0.427	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.206	0.204	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.287	0.313	0.03	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO

	0.469	0.487	0.02	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
C7	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.299	0.297	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.103	0.102	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.162	0.187	0.02	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.297	0.318	0.02	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
C8	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.200	0.196	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.076	0.075	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.107	0.131	0.02	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.183	0.203	0.02	0,1 a 0,9	0.04	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
C9	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.027	0.025	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.022	0.024	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.021	0.028	0.01	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.023	0.023	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
C10	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.001	0.001	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.006	0.006	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.003	0.005	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.001	0.001	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.01	APROVADO

H2S	0.063	0.063	0.00	0 a 1,79	0.27	APROVADO
	0.257	0.219	0.04	0 a 1,79	0.27	APROVADO
	0.163	0.153	0.01	0 a 1,79	0.27	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 1,79	0.27	APROVADO
	0.144	0.157	0.01	0 a 1,79	0.27	APROVADO

	0.802	0.820	0.02	0 a 1,79	0.27	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 1,79	0.27	APROVADO
	0.118	0.105	0.01	0 a 1,79	0.27	APROVADO
COS			0.00	0 a 2,36	0.16	APROVADO
			0.00	0 a 2,36	0.16	APROVADO
			0.00	0 a 2,36	0.16	APROVADO
			0.00	0 a 2,36	0.16	APROVADO
			0.00	0 a 2,36	0.16	APROVADO
			0.00	0 a 2,36	0.16	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 2,36	0.16	APROVADO
	0.091	0.092	0.00	0 a 2,36	0.16	APROVADO

APÊNDICE B – Dados exatidão por comparação em amostras

Componentes	R1, % mol Metodo 1	R2, % mol Metodo 2	Diferença absoluta	Faixa, % mol	Critério	Resultado
Nitrogênio	1.815	1.805	0.01	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
	1.795	1.799	0.00	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
	1.660	1.694	0.03	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
	1.729	1.732	0.00	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
	2.886	2.883	0.00	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
	1.780	1.822	0.04	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
	1.660	1.699	0.04	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
	1.802	1.795	0.01	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
CO2	0.550	0.550	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.558	0.556	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.535	0.545	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.500	0.497	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.181	0.179	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.520	0.529	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.500	0.504	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.517	0.517	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
C1	90.235	90.245	0.01	Acima de 10	0.15	APROVADO
	90.640	90.414	0.23	Acima de 10	0.15	REPROVADO
	85.385	85.662	0.28	Acima de 10	0.15	REPROVADO
	86.125	86.067	0.06	Acima de 10	0.15	APROVADO
	87.038	86.876	0.16	Acima de 10	0.15	REPROVADO
	90.340	90.333	0.01	Acima de 10	0.15	APROVADO
	84.870	85.003	0.13	Acima de 10	0.15	APROVADO
	90.508	90.345	0.16	Acima de 10	0.15	REPROVADO
C2	7.395	7.400	0.01	5,0 a 10	0.12	APROVADO
	7.008	7.231	0.22	5,0 a 10	0.12	REPROVADO
	7.325	7.364	0.04	5,0 a 10	0.12	APROVADO
	7.349	7.521	0.17	5,0 a 10	0.12	REPROVADO
	5.828	6.045	0.22	5,0 a 10	0.12	REPROVADO
	7.330	7.316	0.01	5,0 a 10	0.12	APROVADO
	7.530	7.543	0.01	5,0 a 10	0.12	APROVADO
	7.174	7.343	0.17	5,0 a 10	0.12	REPROVADO
C3	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
	2.225	2.094	0.13	1,0 a 4,9	0.1	REPROVADO
	2.388	2.255	0.13	1,0 a 4,9	0.1	REPROVADO
	1.975	1.870	0.10	1,0 a 4,9	0.1	REPROVADO
	0.010	0.000	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO

	2.510	2.329	0.18	1,0 a 4,9	0.1	REPROVADO
	0.000	0.000	0.00	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
i-C4			0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.410	0.407	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.392	0.407	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.391	0.387	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.010	0.000	0.01	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.460	0.457	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
n-C4			0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.715	0.702	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.679	0.671	0.01	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
	0.635	0.627	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.800	0.799	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
			0.00	1,0 a 4,9	0.1	APROVADO
i-C5			0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.280	0.271	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.215	0.213	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.237	0.235	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.300	0.305	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
n-C5			0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.310	0.292	0.02	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.216	0.214	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.262	0.260	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.330	0.338	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
			0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
C6			0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.475	0.435	0.04	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.206	0.211	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.295	0.307	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.470	0.488	0.02	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
			0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
C7			0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO

	0.000	0.000	0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.445	0.385	0.06	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.115	0.129	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.192	0.216	0.02	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.380	0.394	0.01	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
			0.00	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
C8			0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.200	0.122	0.08	0,1 a 0,9	0.07	REPROVADO
	0.037	0.052	0.02	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.064	0.083	0.02	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.160	0.117	0.04	0,1 a 0,9	0.07	APROVADO
			0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
C9			0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.010	0.026	0.02	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.021	0.023	0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.017	0.024	0.01	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.010	0.023	0.01	0 a 0,09	0.02	APROVADO
	0.000	0.000	0.00	0 a 0,09	0.02	APROVADO

H2S	0.03	0.00	0.03	0 a 1,79	1.67	APROVADO
	0.08	0.09	0.01	0 a 1,79	1.67	APROVADO
	0.63	0.33	0.30	0 a 1,79	1.67	APROVADO
	0.46	0.22	0.24	0 a 1,79	1.67	APROVADO
	0.00	0.00	0.00	0 a 1,79	1.67	APROVADO
	0.00	0.21	0.21	0 a 1,79	1.67	APROVADO
	1.57	1.13	0.44	0 a 1,79	1.67	APROVADO
	0.00	0.16	0.16	0 a 1,79	1.67	APROVADO
COS	0.35	0.00	0.35	0 a 2,36	0.85	APROVADO
	0.27	0.36	0.09	0 a 2,36	0.85	APROVADO
	0.07	0.22	0.16	0 a 2,36	0.85	APROVADO
	0.00	0.00		0 a 2,36	0.85	APROVADO
	0.60	0.00		0 a 2,36	0.85	APROVADO
	0.00	0.21	0.21	0 a 2,36	0.85	APROVADO
	0.00	0.00	0.00	0 a 2,36	0.85	APROVADO
	0.10	0.23	0.13	0 a 2,36	0.85	APROVADO
MetilSH			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO
						APROVADO
						APROVADO

			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO
			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO
			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO
			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO
			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO
EtiSH			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO
	0.00	0.20	0.20	0 a 1,48	0.89	APROVADO
	0.00	0.12	0.12	0 a 1,48	0.89	APROVADO
			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO
			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO
			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO
	0.00	0.24	0.24	0 a 1,48	0.89	APROVADO
			0.00	0 a 1,48	0.89	APROVADO

