

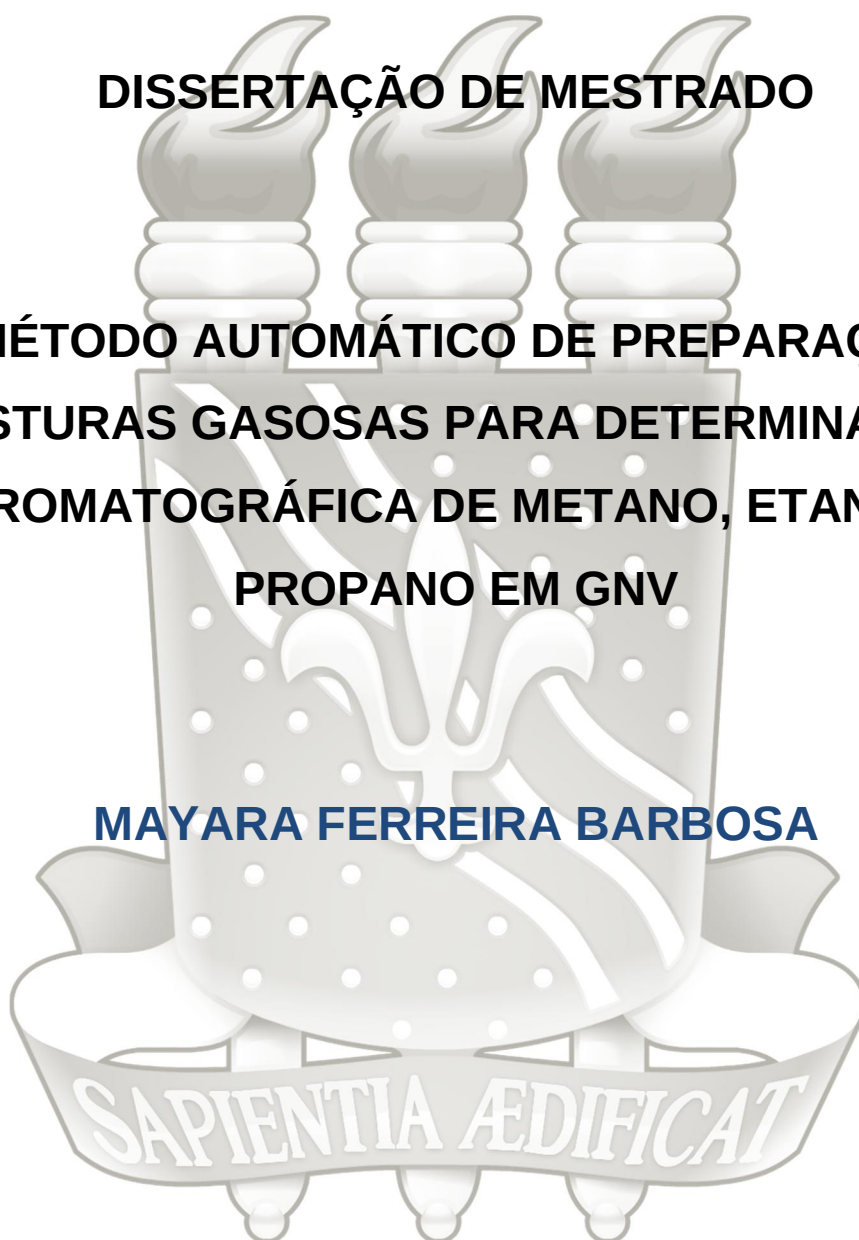


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**UM MÉTODO AUTOMÁTICO DE PREPARAÇÃO DE
MISTURAS GASOSAS PARA DETERMINAÇÃO
CROMATOGRÁFICA DE METANO, ETANO E
PROPANO EM GNV**

MAYARA FERREIRA BARBOSA



João Pessoa – PB - Brasil

Fevereiro/2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

UM MÉTODO AUTOMÁTICO DE PREPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS PARA DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE METANO, ETANO E PROPANO EM GNV

MAYARA FERREIRA BARBOSA*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: **Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo**

* Bolsista: CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

João Pessoa – PB - Brasil

Fevereiro/2015

B238u Barbosa, Mayara Ferreira.

Um método automático de preparação de misturas gasosas para determinação cromatográfica de metano, etano e propano em GNV / Mayara Ferreira Barbosa.- João Pessoa, 2014.

76f. : il.

Orientador: Mário César Ugulino de Araújo

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

1. Química analítica. 2. Sistema automático. 3. Misturas padrão - preparação. 4. Cromatografia a gás. 5. GNV.

UFPB/BC

CDU: 543(043)

Um método automático de preparação de misturas gasosas para determinação cromatográfica de metano, etano e propano em GNV

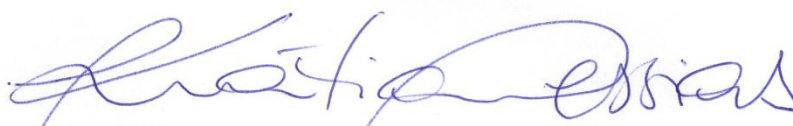
Dissertação de Mestrado de Mayara Ferreira Barbosa
aprovada pela banca examinadora em 27 de fevereiro de
2015



Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis
Examinador



Profª. Dra. Kátia Messias Bichinho
Examinadora

*"Faço o melhor que sou capaz
Só pra viver em paz"
(Marcelo Camelo)*

*A minha mãe Serineide (in memoriam),
A minha tia (“Dededa”),
A minha madrinha (“Teteca”),
Pilares da minha educação, eu dedico.*

AGRADECIMENTOS

- *A minha família, mãe (Serineide), pai (Mariano), irmão (Samuel), tia (“Dededa”) e madrinha (“Teteca”), pelo empenho e dedicação durante minha vida.*
- *Ao meu companheiro, Christian Palmer, pelo amor, carinho e compreensão.*
- *Aos demais familiares (tias, tios, primos, primas, chegados) pelo apoio.*
- *Ao Professor Mário, pela orientação e oportunidade desde a iniciação científica.*
- *Ao amigo Hebertty Vieira, pela orientação e pelos momentos de aprendizagem durante os experimentos.*
- *Ao aluno Danilo pelo acompanhamento nos experimentos.*
- *As amizades cultivadas ao longo de minha vida, pelas conversas e momentos de descontração.*
- *Aos colegas que fazem o LAQA, pelas contribuições científicas, conversas e pelo ambiente de segunda casa proporcionado.*
- *A CAPES, pela bolsa concedida.*
- *A UFPB, pela formação acadêmica.*
- *Aos professores da banca de qualificação.*
- *A PBGás, pelo incentivo na realização deste trabalho.*
- *A todos que de maneira direta ou indireta fizeram este trabalho acontecer.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Caracterização da problemática.....	18
1.2 Objetivo	19
1.2.1 Objetivo geral	19
1.2.2 Objetivos específicos	19
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 Gases	21
2.2 Misturas gasosas	21
2.2.1 Sistemas automáticos para análise de gases.....	22
2.2.2 Preparação de misturas gasosas padrões	23
2.3 Gás natural	25
2.3.1 Especificações técnicas do gás natural.....	26
2.3.2 Controle da qualidade e comercialização do gás natural.....	27
2.4 Cromatografia	27
2.4.1 Cromatografia a gás.....	28
2.4.1.1 O gás de arraste.....	30
2.4.1.2 Os reguladores de pressão	30
2.4.1.3 O sistema de injeção de amostra	30
2.4.1.4 As colunas cromatográficas	31
2.4.1.5 Os detectores.....	31
2.4.1.5.1 Detector de ionização em chama (FID)	32
2.4.1.6 Sistema de aquisição de dados.....	32
2.5 Calibração univariada.....	33
2.5.1 Construção do modelo de calibração univariada.....	33
2.5.1.1 Validação do modelo construído	34
2.5.1.1.2 Sensibilidade, LOD e LOQ	35
2.5.1.2 Teste de recuperação	36
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	38
3.1 Padrões e amostras	38
3.2 Sistemática de preparação de misturas gasosas.....	40

3.2.1 Sistema utilizado para preparação automática de mistura de gases	40
3.2.1.1 Programa de gerenciamento do sistema	42
3.2.2 Procedimentos para produção de misturas gasosas	43
3.2.2.1 Limpeza do sistema automático de mistura	44
3.2.2.2 Introdução dos componentes gasosos	45
3.2.2.3 Homogeneização das misturas gasosas	46
3.2.2.4 Análises cromatográficas	46
3.2.2.4.1 Descrição do cálculo do LOD e LOQ do método empregado	47
3.2.2.4.2 Descrição das misturas preparadas para curva de calibração	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Aperfeiçoamento do sistema automático de mistura	49
4.1.1 Desenvolvimento do sistema automático de mistura	49
4.2 Avaliação do sistema automático de preparação de mistura	50
4.2.1 Homogeneização das misturas gasosas	50
4.2.2 Correlação entre fração molar do gás e o sinal cromatográfico	51
4.2.3 Parâmetros de desempenho	57
4.2.4 Avaliação do procedimento de limpeza	58
4.2.5 Previsões para amostras certificada e comercial	58
4.2.6 Teste de recuperação em amostras certificada e comercial	59
5 CONCLUSÃO	62
5.1 Propostas futuras	63
REFERÊNCIAS	65
APÊNDICE	72
ANEXOS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação dos métodos de preparação de misturas gasosas padrões. Adaptado de Konieczka, 2004 [15]	24
Figura 2.2 - Exemplo de um sistema cromatográfico de separação GC para três substâncias. Adaptado de Pinto Segundo Neto, 2014 [32].....	28
Figura 2.3 - Classificação das técnicas cromatográficas de separação. Adaptado de Degani, 1998 [33].....	28
Figura 2.4 - Sistema básico de cromatografia a gás. Adaptado de Augusto, 2011 [25].	29
Figura 3.1 - Fotografia dos cilindros dos gases padrões utilizados. Da esquerda para direita, propano, etano, metano, mistura certificada 1, mistura certificada 2 e mistura certificada 3.....	39
Figura 3.2 - Fotografia do cilindro utilizado como amostrador adaptado para manuseio do GNV, este suporta pressão de até 500 bar.....	39
Figura 3.3 - Diagrama esquemático do sistema utilizado. (a) de interface computacional; (b) manômetro digital; (c) válvula solenoide controlada automaticamente; (d) bomba de diafragma; (e) conexão rosqueada (3/8" BSP-bronze), (f) válvula de agulha; (g) válvula de retenção de fluxo; (h) tubo de admissão do gás; (i) injetor automático de amostras; (j) saída de gás para purga; (l) célula de análise óptica. Linhas finas contínuas indicam conexões rígidas, enquanto linhas sólidas grossas indicam mangueiras flexíveis de aço inoxidável. A linha grossa com marcas transversais indica uma mangueira preenchida por esferas poliméricas. Linhas tracejadas indicam as conexões de sinais elétricos com a interface computacional.....	41

Figura 3.4 - Fotografia com os detalhes das principais partes do sistema automático de mistura referenciando o diagrama esquemático apresentado na Figura 3.3. (a) de interface computacional; (b) manômetro digital; (c) válvula solenoide controlada automaticamente; (d) bomba de diafragma; (g) válvula de retenção de fluxo; (h) tubo de admissão do gás; (i) injetor automático de amostras.....42

Figura 3.5 - Principais funções do programa de gerenciamento do sistema.....43

Figura 3.6 - Diagrama esquemático simplificado do sistema automático de mistura, com indicação numérica dos componentes do sistema.....44

Figura 4.1 - Diagrama esquemático do sistema automático de introdução e mistura gasosas SAIMG, associado ao NIR e o CG. (a) válvula solenoide de controle automático; (b) válvula de retenção de fluxo; (c) conexão rosqueada 3/8" BSP-bronze; (d) purga de saída de gás; (e) válvula agulha; (f) célula de fluxo de gás para análise NIR; (g) bomba diafragma à pistão; (h) manômetro digital; (i) coletor de admissão de gás; (j) injetor automático de amostras; (l) Interface de gerenciamento. A linha sólida com diâmetro inferior referem-se a conexões rígidas. A linha sólida com diâmetro superior refere-se as mangueiras flexíveis de aço inoxidável, e as com marcações refere-se a mangueira preenchida com esferas poliméricas. A linha tracejada refere-se as conexões de sinais elétricos com a interface de gerenciamento. A linha vermelha identifica o local da adição da válvula (18). Adaptado de Dantas, 2014 [28].. 49

Figura 4.2 - Resultados das análises de alíquotas sucessivas de uma mistura de metano (—), etano (—) e propano (—) com teores de 70, 11 e 3 % mol/mol, respectivamente: (a) homogeneização dinâmica; (b) estática.....50

Figura 4.3 - Cromatogramas das misturas binárias de nitrogênio com (a) metano, (b) etano e (c) propano. A concentração dos hidrocarbonetos em cada cromatograma é indicada no quadro ao lado dos cromatogramas... 52

Figura 4.4 - Curvas analíticas obtidas para (a) metano, (b) etano, e (c) propano em misturas com nitrogênio com triplicata em cada ponto. O coeficiente de correlação múltipla (R^2) para metano foi 0,9933; para etano foi 0,9986 e para propano foi 0,9993.....54

Figura 4.5 - Gráfico dos resíduos deixados pelo modelo linear para (a) metano, (b) etano, e (c) propano... 55

Figura 4.6 - Cromatogramas da verificação da limpeza do sistema utilizado (—) e de uma amostra comercial de GNV (—).....58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Especificações técnicas do gás natural. Adaptado de ANP, 2008 [7].	26
Tabela 2.2 - Equações para análise de variância (ANOVA). Adaptado de Pimentel, 1996 [62].	34
Tabela 3.1 - Teores das misturas certificadas	38
Tabela 4.1 - Parâmetros de regressão linear e limites de confiança para os coeficientes dos modelos obtidos.....	51
Tabela 4.2 - Tabela de ANOVA para os gases metano, etano e propano.	56
Tabela 4.3 - ANOVA para o modelo linear com os testes de significância da regressão e de falta de ajuste..	56
Tabela 4.4 - Parâmetros de desempenho obtidas a partir das determinações de metano, etano e propano	57
Tabela 4.5 - Resultado da regressão inversa a partir das observações (sinais cromatográficos) para amostras de composição certificada (1,2 e 3) e para amostra comercial de GNV (4).....	59
Tabela 4.6 - Resultados do teste de recuperação para amostras de composição certificada (1,2 e 3) e para amostra comercial de GNV (4)..	60

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de variância.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

CCD – Cromatografia em camada delgada.

CGAR – Cromatografia a gás de alta resolução.

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência.

CP – Cromatografia em papel.

CSC – Cromatografia supercrítica.

FID – Detector de ionização em chama (do inglês, *flame ionization detector*).

GC – Cromatografia a gás (do inglês, *gas chromatography*).

GN – Gás natural.

GNV – Gás natural veicular.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

ISO – International Organization for Standardization

LOD – Limite de detecção (do inglês, *limit of detection*).

LOQ – Limite de quantificação (do inglês, *limit of quantification*).

NIST – National Institute of Standards and Technology

NMi – Nederlands Meetinstituut

TCD – Detector de condutividade térmica (do inglês, *thermal conductivity detector*).

PBGás – Companhia Paraibana de Gás.

RESUMO

O gás natural veicular (GNV) é um derivado fóssil composto majoritariamente por hidrocarbonetos leves (metano, etano e propano), que tem grande importância energética para a sociedade moderna. Considerando a crescente demanda de GNV, se faz necessário, também, um efetivo controle da composição destes gases majoritários, que são os principais responsáveis pela eficiência energética deste combustível. A composição destes gases em GNV segue um determinado padrão de conformidade (faixa de controle) estabelecido pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), de modo a garantir a eficiência energética do GNV comercializado no Brasil. Este trabalho propõe o desenvolvimento de uma metodologia para preparação automática de misturas gasosas padrões de metano, etano e propano, visando à determinação cromatográfica dos teores destes gases em GNV, empregando modelos de calibração elaborados e validados por análise de variância (ANOVA) e teste de recuperação. O sistema automático é do tipo dinâmico e é totalmente controlado por um programa de modo a preparar, conforme programado pelo usuário, misturas binárias de nitrogênio/metano, de nitrogênio/etano e de nitrogênio/propano, com teores (em fração mol/mol) que variam de modo a se obter bons modelos de calibração que contemplem as concentrações desses gases no GNV. A avaliação da metodologia por meio da ANOVA foi bastante satisfatória, os modelos construídos para os três gases metano, etano e propano apresentaram uma alta correlação ($R^2 > 0,99$) e significância na regressão, e não demonstraram falta de ajuste e variação sistemática no gráfico dos resíduos. Os parâmetros de desempenho obtidos a partir dos modelos construídos tiveram limites de detecção menores que 10^{-2} e de quantificação menores que 10^{-1} , a frequência de amostragem foi 4 amostras por hora. Um estudo de recuperação, envolvendo três misturas gasosas de composição certificada e uma amostra de Gás Natural Veicular (GNV), foi também realizado e os valores médios percentuais obtidos foram de $99,7 \pm 3,1$; $100,7 \pm 4,4$ e $98,0 \pm 5,8$ para o metano, etano e propano, respectivamente. Conclui-se com base nos valores de recuperação, bem como na ANOVA, que o método proposto foi devidamente validado, apresentando uma satisfatória precisão e exatidão.

Palavras-chave: sistema automático, preparação de misturas padrão, cromatografia a gás, GNV.

ABSTRACT

The compressed natural gas (CNG) is a fossil derivative mostly comprised of light hydrocarbons (methane, ethane, and propane), which has great energy importance for modern society. Considering the growing demand for CNG, it is also necessary to an effective control of the composition of the majority gases, which are mainly responsible for the energy efficiency of this fuel. The composition of these gases in CNG follows a certain pattern of conformity (control group) established by the ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels), to ensure the energy efficiency of CNG sold in Brazil. This work proposes the development of a methodology for automatic preparation of gas mixtures of methane standards, ethane and propane, in order to chromatographic determination of these gases levels in CNG, employing elaborate calibration models and validated by analysis of variance (ANOVA) and test recovery. The automatic system is of the dynamic type and is fully controlled by a program in order to prepare, as programmed by the user, binary mixtures of nitrogen / methane / nitrogen and nitrogen ethane / propane at levels (at fraction mol / mol) ranging in order to obtain good calibration models that consider the concentrations of these gases in the CNG. The evaluation methodology using ANOVA was quite satisfactory, the models built for the three gases methane, ethane and propane showed a high correlation ($R^2 > 0.99$) and significant in the regression, and showed no lack of fit and systematic variation at the residual plot. The performance parameters obtained from built models had lower detection and quantification limits 10^{-2} to 10^{-1} , the analytical frequency was 4 samples per hour. A recovery study, involving three gas mixtures of certified composition and Natural Gas sample Vehicle (NGV) was also performed and the percentage values mean were 99.7 ± 3.1 ; 100.7 ± 4.4 and 98.0 ± 5.8 for methane, ethane and propane, respectively. The conclusion is based on the recovery values, as well as ANOVA, the proposed method was validated, with satisfactory precision and accuracy.

Keywords: automatic system, preparation of standard mixtures, gas chromatography, CNG.

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1 Caracterização da problemática

O gás natural (GN) é um combustível gasoso de baixo custo, sendo assim é uma fonte energética de grande importância, bastante conhecido por sua eficiência, limpeza e versatilidade [1-3]. O GN é um dos derivados do petróleo, o qual, depois de tratado e processado, é largamente utilizado em residências, estabelecimentos comerciais, indústrias e nos automóveis [1,2]. Devido a seu limitado impacto ambiental, em relação aos outros combustíveis gasosos, como o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), por exemplo, o gás natural é dominante [4]. Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para geração de calor, eletricidade e força motriz, além de ser utilizado como matéria-prima nos setores químico, petroquímico e de fertilizantes, ou como redutor siderúrgico na fabricação de aço [2,3]. Nos transportes, é utilizado em ônibus e automóveis, substituindo o óleo diesel, a gasolina e o álcool. Nesse caso recebe o nome de gás natural veicular (GNV) [2]. Nos segmentos comercial e residencial, tem-se tornado competitivo, devido principalmente, ao custo em relação às alternativas [2,5].

Por estar no cotidiano de milhões de pessoas, cresce a necessidade e a demanda pelo monitoramento da qualidade e fiscalização desse tipo de combustível [4]. O controle da qualidade de combustíveis gasosos é importante para coibir os desvios na conformidade e perdas de arrecadação de impostos pelos órgãos governamentais [9]. Por isso, é muito importante que as unidades de produção, armazenamento, transporte, distribuição, comercialização e, principalmente, as agências governamentais de fiscalização disponham de métodos analíticos adequados para evitar que esses combustíveis sejam produzidos e comercializados fora das normas especificadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [6].

Para o GNV o controle da qualidade está baseado na resolução nº 16 de 17 de junho de 2008 da ANP que estabelece todas as especificações técnicas [7]. Em relação aos parâmetros de qualidade, destaca-se a composição química, ou seja, os teores dos componentes da mistura gasosa que forma o GNV [7]. A resolução indica como técnica analítica, para análise de composição química no GNV, a cromatografia a gás [7,8]. Com o respaldo desta resolução é possível, com o uso da cromatografia a gás, propor novas metodologias para determinar sua composição [7-11].

Na literatura, as propostas de novas metodologias são das mais variadas, desde projetos que utilizam misturas gasosas de composição certificada de GNV para determinar os teores dos gases majoritários [14], como também, sistemas que produzem misturas gasosas padrões para posterior quantificação dos seus componentes [19].

Vale a pena notar que técnicas espectrofotométricas no infravermelho próximo exigem o uso de calibração multivariada para lidar com a interferência mútua dos analitos gasosos e compensar a falta de um processo de separação. Para este efeito, as misturas gasosas de composição certificada podem ser adquiridas de fornecedores especializados, com o intuito de construir o modelo de calibração com várias misturas. No entanto, estas misturas somam um grande custo ao método e não permitem versatilidade entre os níveis de calibração o que pode acarretar em faixas de calibração inadequadas [14, 18-19].

Neste contexto, o presente trabalho propõe desenvolver uma metodologia para aplicações quantitativas por cromatografia a gás, visando o controle da qualidade do gás natural veicular.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma metodologia analítica automática para determinação dos gases metano, etano e propano, presentes no GNV, por meio da cromatografia a gás.

1.2.2 Objetivos específicos

- Aperfeiçoar o sistema automático de preparação de misturas gasosas padrões.
- Elaborar uma metodologia para preparação das misturas gasosas padrões a partir do sistema aperfeiçoado.
- Avaliar a homogeneidade da mistura gasosa produzida a partir da nova metodologia.
- Construir curvas de calibração univariada para metano, etano e propano.
- Analisar os parâmetros de desempenho da metodologia produzida.
- Avaliar a aplicação da metodologia em amostras certificadas e reais de GNV.
- Validar a metodologia desenvolvida.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Gases

O estado gasoso pode ser definido como um dos estados mais simples da matéria, onde suas características envolve maior entropia, compressibilidade, não possuem volume fixo, entre outros [29]. A Lei dos Gases Ideais, [Equação 2.1](#), surgiu a partir de uma série de conclusões propostas pelos cientistas Robert Boyle, Jacques Charles e Joseph-Louis Gay-Lussac, que relacionam a pressão (P), volume (V) e temperatura (T) para uma quantidade de matéria (n) do gás [30]. A constante universal dos gases (R) é uma proporcionalidade obtida a partir das observações [28-29].

$$PV = nRT \quad 2.1$$

Existem outras equações que melhor descrevem situações onde ocorrem desvios de idealidade, um exemplo de desvio é a liquefação dos gases pela sua compressibilidade, trata-se de modelos físicos que aproximam e descrevem o comportamento dos gases reais, denominadas equações de gases reais [28,30].

2.2 Misturas gasosas

Misturas gasosas são comuns no nosso cotidiano, desde o ar que respiramos até os combustíveis gasosos usados nos automóveis e em nossas residências. O cientista John Dalton foi o primeiro a descrever a pressão de cada componente em uma mistura gasosa com a pressão total, a chamada lei das pressões parciais [28,30]. A pressão total de uma mistura gasosa é soma das pressões parciais de cada componente da mistura, logo a lei de Dalton é descrita pela [Equação 2.2](#).

$$P = P_a + P_b + \dots + P_n \quad 2.2$$

Onde as pressões parciais P_a , P_b , P_n são as pressões parciais dos diferentes gases que compõem a mistura gasosa com pressão total P. É possível também relacionar a pressão parcial (P_a) de um componente da mistura com sua fração molar (X_a) e a pressão total (P) da mistura, por meio da [Equação 2.3](#).

$$P_a = X_a P \quad 2.3$$

Considerando as características físico-químicas dos gases, torna-se notável que sua manipulação não seja algo trivial, exigindo, portanto, um cuidado especial voltado para sua manipulação e consequentemente à preparação das amostras, homogeneização e uso de técnicas analíticas [15-17,28]. Na literatura, alguns exemplos de análises de misturas gasosas que podem ser relatados incluem a análise voltamétrica [12], a espectrometria no infravermelho próximo [13], a cromatografia a gás [34-37] e entre outros.

2.2.1 Sistemas automáticos para análise de gases

A literatura apresenta exemplos de analisadores automáticos para gases, a seguir será realizada uma pequena descrição do desenvolvimento desses analisadores ao longo do tempo, para diferentes matrizes gasosas.

Iniciando essa revisão com o Milinko, 1977 [65], que desenvolveu um analisador automático para medição do isótopo carbono-14 em compostos orgânicos e amostras biológicas, a partir da queima dessas amostras em uma câmara com oxigênio. O excesso de oxigênio é convertido pelo hidrogênio em vapor de água num reator cheio de óxido de cobre. A água é retida por condensação e o dióxido de carbono é direcionado por meio de um gás de contagem, de preferência propano ou butano ou uma mistura desses gases, até um contador anti-coincidente, ou seja, captados por um detector interno. Os resultados obtidos tiveram alta precisão e sensibilidade, vantagens da utilização de sistemas automatizados [65].

Em 2002, Sakamoto [66], desenvolveu um analisador para gases do ar atmosférico que são solúveis em água, por intermédio da combinação de um pulmão artificial com um cromatógrafo de íons. Esse sistema automático foi designado para monitoramento simultâneo de dióxido de enxofre (SO₂) e amônia (NH₃) no ar, para isso um pulmão artificial foi usado para recolher os poluentes gasosos do ar, onde os analitos eram absorvidos em água ultrapura no pulmão artificial. Os resultados obtidos a partir dos cromatogramas mostraram que a determinação simultânea dos analitos foi satisfatória tanto quanto a medição de um único componente por vez [66].

Grenache, em 2007 [67], propôs a avaliação de um analisador de gases no sangue (ABL800 FLEX) a partir da eficácia de um recurso automático de mistura incorporado ao analisador. Foi comparado como resultado a mistura realizada manualmente em contraste com a mistura automática, como esperado a mistura

manual produziu mais variações para as medidas de hemoglobina em relação às misturas automáticas [67].

Com relação aos compostos orgânicos voláteis (VOCs), em 2010, o Król [68], fez uma revisão da literatura sobre os analisadores on-line para estes compostos, utilizados para monitoramento no ar atmosférico. Onde é descrito a classificação dos analisadores como fixos ou móveis de acordo com a facilidade do transporte [68].

2.2.2 Preparação de misturas gasosas padrões

O uso de padrões de misturas gasosas é amplo no campo da química analítica, visto que são necessários padrões de referência onde a matriz não interfira no resultado da determinação, obtendo assim confiabilidade em seus resultados [17]. Na preparação de misturas gasosas padrões são considerados alguns fatores, tais como, número de componentes da mistura, presença de interferentes que modificam parâmetros físico-químicos e determinação de componentes em teores menores (análise de traços).

O NIST (National Institute of Standards and Technology) órgão americano, uma entidade competente que possui materiais de referência para o preparo de misturas gasosas, recomenda o uso de ISO (Internacional Organization for Standardization) como a ISO 6142 para preparação de misturas gasosas de calibração por métodos gravimétricos e da ISO 6145 por métodos dinâmicos. O NIST também utiliza a ISO 6143 para composição da mistura gasosa preparada [69-70].

Os métodos de preparação podem ser divididos em dois grupos básicos o estático e o dinâmico e sua escolha depende principalmente da aplicação [15-17]. Na **Figura 2.1** é apresentada a classificação dos métodos de preparação de mistura gasosa padrão.



Figura 2.1 - Classificação dos métodos de preparação de misturas gasosas padrões. Adaptado de Konieczka, 2004 [15].

Nos métodos estáticos, são usados sacos, cilindros de aço ou garrafas de vidro, para misturar um gás puro de concentração conhecida a um diluente de volume fixo. Nos métodos dinâmicos, um gás puro é introduzido continuamente, a uma vazão controlada, em uma corrente de gás diluente, nesse caso é exigido um equipamento mais sofisticado para produção desse tipo de mistura [15-17].

Dentre as características de cada tipo de preparação de mistura gasosa, é possível listar as vantagens e desvantagens de cada método de preparação. As desvantagens do método estático são maior tempo de coleta, imprecisão, perda de analito, armazenamento impossibilitado e é inadequado para compostos instáveis e reativos, enquanto que no método dinâmico é necessário um controle do fluxo de gás e ocorrem dificuldades caso seja necessário interromper o processo de geração da mistura padrão. No método estático as vantagens são a simplicidade de realização e o baixo custo, enquanto que no método dinâmico as vantagens são precisão na concentração dos analitos no preparo de misturas em volumes maiores, eliminação do processo de adsorção, homogeneidade, estabilidade da mistura preparada e possibilidade de preparar e introduzir a mistura no sistema de medição [15-17].

Sumarizando temos que os métodos estáticos, basicamente, consistem em adicionar os componentes da mistura para um volume de diluição. Em contraste, os métodos dinâmicos envolvem a combinação de diferentes gases em um modo contínuo, ajustando as taxas de fluxo associadas. As principais dificuldades que surgem na preparação de misturas gasosas para utilização em análises químicas são: (i) efeito de memória dos componentes da mistura causados por processos de adsorção ou dessorção sobre a superfície interna dos recipientes, tubulações e conexões, bem como o aprisionamento de pequenas quantidades de gás em conexões, deformações nas tubulações; (ii) dificuldade na estabilidade e homogeneidade da mistura, uma vez que diferenças de volatilidade ou densidade dos componentes podem causar estratificações na mistura gasosa; (iii) dificuldade em assegurar condições iguais de operação nas etapas de transporte, introdução, mistura e amostragem dos gases [16,28].

2.3 Gás natural

O GN é um derivado fóssil, com alto poder energético e, por isso, é usado como combustível [5,11,20]. O GN é uma mistura gasosa que se caracteriza fisicamente por ser inodoro e incolor, além de não ser tóxico e ser menos denso que o ar. Por ser resultante da decomposição da matéria orgânica fóssil no interior da Terra, o GN é encontrado em reservatórios subterrâneos ou associado ao petróleo bruto. A composição do gás natural bruto está relacionada com uma série de fatores ambientais responsáveis pelo seu processo de produção natural. Assim, o GN bruto encontrado na natureza é uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos cujo componente principal é o metano (CH_4). Além de hidrocarbonetos, fazem parte da composição do GN bruto outros componentes, tais como o dióxido de carbono (CO_2), o nitrogênio (N_2), o ácido clorídrico (HCl), o metanol (CH_3OH), o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e outros compostos sulfurados, além de impurezas. A presença e as proporções destes componentes dependem fundamentalmente da localização do reservatório, se intracontinentais (onshore) ou em ambientes marítimos (offshore), da proporção associada ao petróleo bruto, do tipo de matéria orgânica ou mistura onde se originou, da geologia do solo e do tipo de rocha onde se encontra o gás entre outros fatores [11,20-23].

No caso da ocorrência junto ao petróleo, o gás natural forma uma câmara de pressão acima da superfície do líquido ajudando a elevação do petróleo até a superfície, e sua extração ocorre emparelhada à do petróleo. A partir dessa

extração, o gás natural passa por separadores, podendo também ser injetado novamente para auxiliar a extração do petróleo. No caso da ocorrência desassociada ao petróleo, o gás natural, pode ser encontrado em jazidas, onde é extraído e posteriormente processado [20,24-25].

2.3.1 Especificações técnicas do gás natural

No Brasil, de acordo com a resolução número 16 da ANP, as especificações para o gás natural mostram que ele “permanece no estado gasoso sob condições de temperatura e pressão ambientes” [7]. Considerando a segurança e a integridade dos equipamentos que são empregados para produção e uso do gás natural, a resolução prevê também a respeito das concentrações limitadas de componentes corrosivos. Na **Tabela 2.1** estão mostradas algumas especificações do GN para comercialização em território brasileiro [7].

Ademais, outros aspectos a respeito do gás natural também estão dispostos nessa resolução. É descrito, por exemplo, que o gás natural deve estar livre de umidade e de partículas sólidas. Em relação à composição do gás natural é mencionado, ainda, o poder calorífico com relação aos hidrocarbonetos mais pesados, onde esses são indesejáveis se tiverem alto teor, pois apresentam poder antidetonante menor em relação ao metano, provocando problemas na combustão.

Tabela 2.1 - Especificações técnicas do gás natural. Adaptado de ANP, 2008 [7].

Característica	Unidade	Limite		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste/Sul/ Sudeste
Poder calorífico superior	kJ/ m^3	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000	
	kWh/m^3	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94	
Metano, mín.	% mol	68	85	
Etano, máx.	% mol	12	12	
Propano, máx.	% mol	3	6	
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5	3,0	
Oxigênio, máx.	% mol	0,8	0,5	
Inertes (N_2+CO_2), máx.	% mol	18,0	8,0	6,0
CO_2 , máx.	% mol	3,0		
Enxofre Total, máx.	mg/m^3	70		
Gás Sulfídrico (H_2S), máx.	mg/m^3	10	13	10
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	$^{\circ}\text{C}$	-39	-39	-45
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.	$^{\circ}\text{C}$	15	15	0

Observa-se, no regulamento, uma atenção especial para os compostos de enxofre no gás natural, principalmente o H_2S (ácido sulfídrico), uma vez que esse na presença de oxigênio pode causar corrosão. Aos compostos inertes, apresentados na **Tabela 2.1**, é importante detalhar que sua presença no gás natural reduz o poder calorífico, devido à diminuição da concentração de metano [7,24-26].

2.3.2 Controle da qualidade e comercialização do gás natural

Em termos de comercialização do gás natural, fica disposto, que seu preço é um produto do poder calorífico superior e do volume transferido, ou seja, está baseado na energia consumida. As empresas que atuam no ramo de produção, transporte e/ou distribuição do GN são responsáveis pela medição do poder calorífico superior do GN [7,25-27].

Com o propósito de efetivar o cumprimento das especificações técnicas, de acordo com a resolução número 16 da ANP, todos aqueles envolvidos precisam garantir o controle da qualidade do gás natural produzido e distribuído, por meio de análises que confirmem sua fidedignidade para o consumo desse produto [25-27].

2.4 Cromatografia

A cromatografia é um processo físico de separação dos componentes de uma mistura por um processo de migração dentro de um sistema que pode ocorrer em uma ou mais fases. Onde uma dessas fases se desloca seguindo uma direção em que as substâncias apresentam mobilidades típicas em razão da diferença de tamanho molecular, adsorção, partição, solubilidade, pressão de vapor ou carga iônica [31].

Um exemplo de como ocorre esse processo de migração pode ser observado na **Figura 2.2** em que uma mistura com três substâncias é injetada na coluna de um sistema de cromatografia gasosa (GC, do inglês), que é possível notar a transferência de massa e a separação das substâncias ao longo da corrida cromatográfica. Na etapa (I) todos os componentes presentes na amostra injetada estão interagindo com a coluna segundo suas afinidades, nas etapas seguintes (II) e (III) já é possível ver uma resolução dos componentes da mistura e em (IV) a total separação dos três componentes da mistura [32].

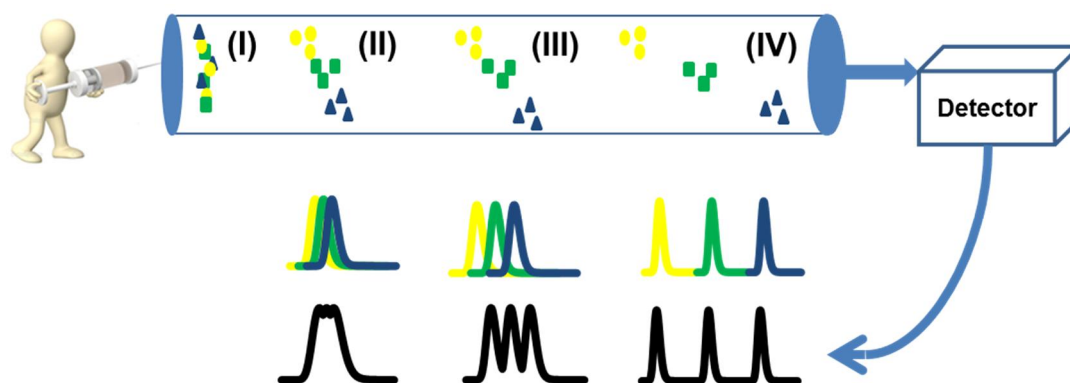


Figura 2.2 - Exemplo de um sistema cromatográfico de separação GC para três substâncias. Adaptado de Pinto Segundo Neto, 2014 [32]

É possível classificar os principais métodos cromatográficos existentes, dentre eles, na classe planar, tem-se, como principais, a cromatografia em camada delgada (CCD) e a cromatografia em papel. Na classe em coluna, observa-se, como principais a cromatografia a gás (GC) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) [31-33]. A **Figura 2.3** descreve um esquema resumido dessas técnicas.

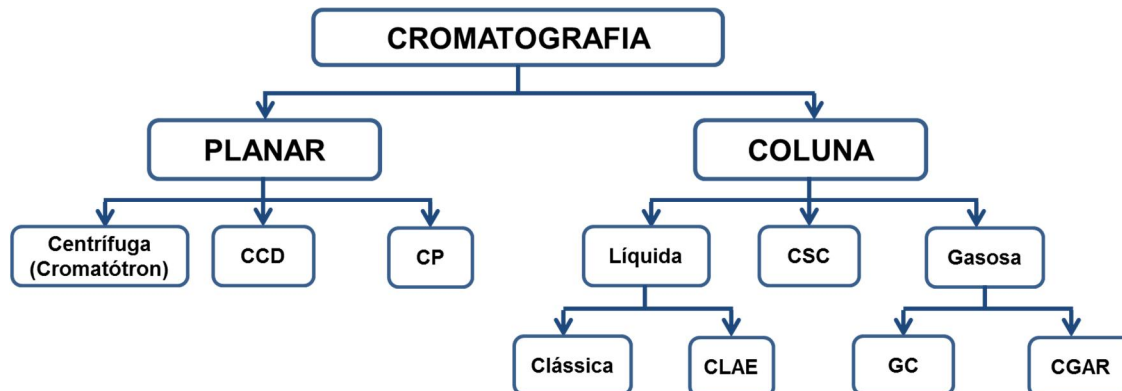


Figura 2.3 - Classificação das técnicas cromatográficas de separação. Adaptado de Degani, 1998 [33].

Na literatura a abordagem acerca de métodos de separação para combustíveis gasosos em geral aponta para a cromatografia a gás como referência para a maioria desses estudos [28].

2.4.1 Cromatografia gasosa

A cromatografia a gás (GC) é uma técnica de separação amplamente utilizada para a determinação da composição de misturas complexas de espécies químicas

em fase gasosa [34-37]. No decurso de uma análise GC, os componentes da mistura são separados com base nas diferenças na velocidade à qual eles são transportados através de uma fase estacionária por uma fase gasosa móvel [38]. Todo processo de separação ocorre dentro de um equipamento chamado cromatógrafo a gás, geralmente acoplado a um computador com interface adequada para análise do sinal obtido.

Em GC, a amostra é vaporizada e introduzida na fase móvel, ou gás de arraste, que por sua vez leva a amostra vaporizada pelo interior de uma tubulação. Essa tubulação é chamada coluna cromatográfica, que tem a função de separar os componentes da amostra. A coluna cromatográfica tem uma fase estacionária que pode ser um sólido adsorvente (cromatografia gás-sólido) ou geralmente um líquido suportado por um material inerte (cromatografia gás-líquido). É importante mencionar que a amostra deve ser termicamente estável, para que não haja risco de conversão em outras substâncias. Resumindo, o sistema de cromatografia a gás baseia-se em gás de arraste, sistema de injeção de amostra, coluna cromatográfica, detector e um sistema de aquisição de dados [8,25,31]. Um diagrama esquemático do sistema de cromatografia a gás pode ser observado na **Figura 2.4**.

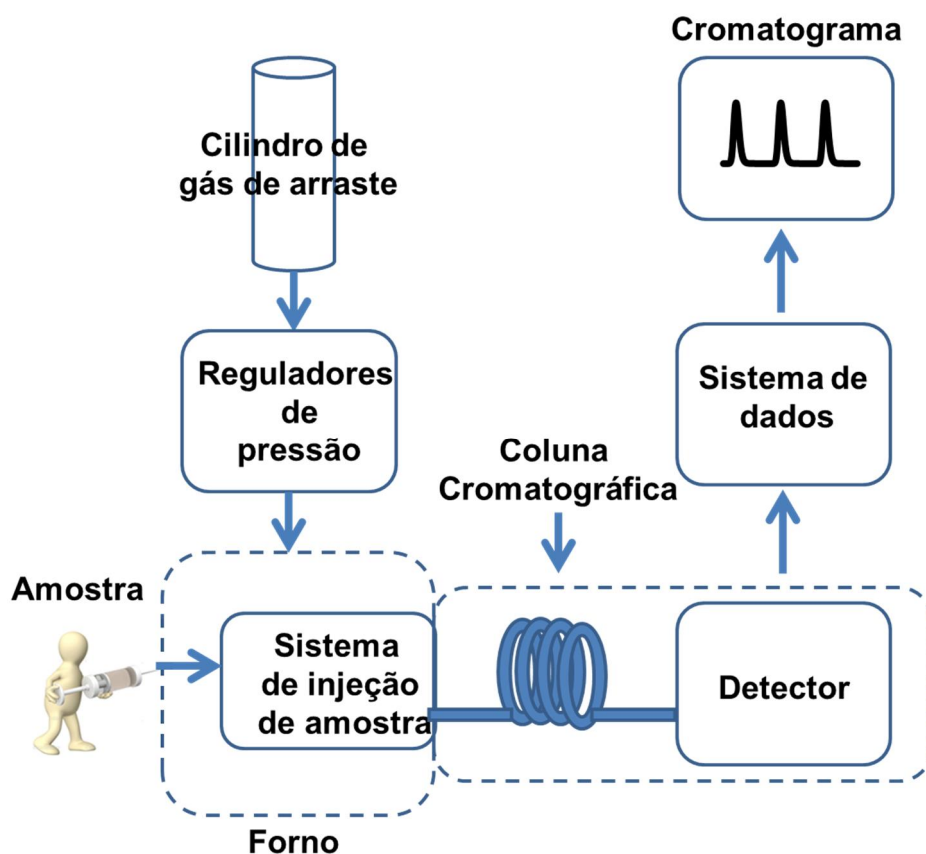


Figura 2.4 - Sistema básico de cromatografia a gás. Adaptado de Augusto, 2011 [25].

2.4.1.1 O gás de arraste

O gás de arraste tem como função principal conduzir a mistura gasosa do injetor, passando pela fase estacionária onde irá acontecer a separação, até chegar ao detector. Esse gás deve ter alta pureza e ser inerte, para não interferir nas medidas como também não interagir nem com a coluna cromatográfica nem com a amostra. O controle do fluxo do gás de arraste é um fator determinante para a separação, a escolha do fluxo ideal permite a maximização dos pratos teóricos, para isso na elaboração do método cromatográfico deve-se dar atenção especial ao fluxo do gás de arraste. Em consequência da alta condutividade térmica, o gás hélio é o mais utilizado para arraste de amostra, entretanto, nitrogênio, hidrogênio e argônio são utilizados da mesma forma [8,31,40].

2.4.1.2 Os reguladores de pressão

Os reguladores de pressão são indispensáveis para a instrumentação cromatográfica, visto que é necessário o controle no fluxo do gás de arraste, e a segurança para auxiliar e viabilizar a execução do processo. Os cilindros utilizados para o gás de arraste são submetidos a pressões altíssimas tendo que passar por alguns reguladores até o ajuste mais fino, todo esse aparato é de grande importância [8,40].

2.4.1.3 O sistema de injeção de amostra

Os fatores a serem observados nesse sistema são a quantidade de amostra, temperatura do sistema de injeção, velocidade de injeção e o tipo de injeção usada. A quantidade de amostra, ou seja, o volume da amostra que vai para o sistema de injeção dependerá do estado físico (líquido ou gasoso) da amostra e do tipo de coluna cromatográfica (preenchida ou capilar) utilizado. No caso da amostra está no estado líquido é necessário que a temperatura do sistema de injeção esteja de 20° a 30 °C mais elevada que a temperatura da substância mais volátil dessa amostra, para que haja sua volatilização. Para amostras gasosas esta preocupação não é necessária, porque a amostra já está volatilizada. Para a injeção pode-se usar seringas ou válvulas (automáticas ou manuais) para inserção da amostra no sistema de injeção, essa injeção deve ter sempre a mesma velocidade, para que os resultados sejam reprodutíveis [31,40]. O tipo de injeção está relacionado com o tipo de coluna (preenchida ou capilar), na preenchida a primeira parte da coluna é

aquecida separadamente servindo, dessa forma, como câmara de injeção, enquanto que na coluna capilar tem-se três modos de injeção o *split*, *splitless* e *on-column*. Na injeção tipo *split*, [44,45] injeta-se a amostra no sistema de injeção em seguida ocorre a transferência da amostra vaporizada para a coluna, nesse tipo de injeção ocorre uma divisão do fluxo, a maior parte da amostra é descartada e depois parte alcança a coluna, este tipo de injeção é adequada para amostras concentradas, a variável a ser controlada é apenas a quantidade de amostra introduzida. Na injeção *splitless* [44,45] a maior parte da amostra vaporizada vai para a coluna, e é indicada para análise de soluções diluídas. Na injeção *on-column* a amostra é injetada diretamente na coluna sem passar pelo sistema de injeção [8,31,41-43].

2.4.1.4 As colunas cromatográficas

Coluna cromatográfica é onde ocorre a consumação da separação, pois nela está presente a fase estacionária. Existem dois tipos de colunas cromatográficas as preenchidas e as capilares [8,31,41]. As preenchidas são tubulações com diâmetros em torno de 1 a 4 milímetros, comprimento entre 1 e 3 metros, geralmente feitas de aço inox, alumínio, cobre ou vidro. As capilares são feitas de sílica fundida ou vidro, possuem diâmetro entre 0.15 e 0.75 milímetros e comprimentos entre 10 e 100 metros, estas se tornaram populares, porque possuem maior número de pratos teóricos e mais eficiência na separação [42].

Um fator importante das colunas cromatográficas é que permanecem em um forno, com temperatura regulada e reprodutível para manter a eficiência na separação. Durante uma análise a temperatura da coluna deve permanecer constante por todo tempo, sendo denominada isoterma, é possível também usar uma programação de temperatura fazendo rampas de temperatura em uma mesma análise. As rampas de temperatura são capazes de diminuir a eluição de compostos, bem como aumentar a resolução do pico cromatográfico. Os instrumentos são equipados com controle termostático de alta precisão para garantir a uniformidade da temperatura em toda coluna [46-49].

2.4.1.5 Os detectores

Um bom detector deve apresentar algumas características como alta sensibilidade, baixo nível de ruído, faixa linear ampla e invariável diante de pequenas variações de fluxo ou temperatura. A seleção do detector depende do

tipo da aplicação, ou seja, da natureza e da concentração dos compostos analisados [8,39-40].

Em relação à determinação de hidrocarbonetos, dois detectores são os mais influentes, o detector de condutividade térmica (TCD, do inglês) e detector de ionização em chama (FID, do inglês) [38]. No gás natural o TCD é voltado para análise de gases inertes, nitrogênio, dióxido de carbono, e hidrocarbonetos com até dois carbonos, este tipo de detector não destrói a amostra, enquanto que o FID é utilizado para análise de todos os hidrocarbonetos [50].

2.4.1.5.1 Detector de ionização em chama (FID)

Esse tipo de detector é um dos mais usados para os hidrocarbonetos, inclusive os que estão presentes no gás natural. Seu princípio baseia-se na proporcionalidade entre a condutividade elétrica de um gás e a quantidade de partículas carregadas nele presentes. Em sua instrumentação, a chama é composta por hidrogênio (combustível) e ar (comburente) e um prato coletor. A amostra é arrastada pela fase móvel, chega ao prato coletor onde é queimada pela chama, gerando assim cátions os quais serão recolhidos num eletrodo negativo produzindo um sinal elétrico. Portanto, resumindo, esse detector funciona a partir da combustão de compostos numa chama, logo, compostos inorgânicos como a água, o gás carbônico entre outros, não apresentarão resposta nesse detector. Uma desvantagem encontrada no FID é a destruição da amostra, visto que ela sofre decomposição pela combustão [8,31,38-40,51].

Devido à seletividade para compostos orgânicos, o FID é excelente na análise desses compostos ao nível de traços. Trata-se de um detector resistente, suportando mudanças bruscas de temperatura.

2.4.1.6 Sistema de aquisição de dados

Após o processo de separação cromatográfica é obtido um sinal correspondente a mistura analisada, denominada cromatograma. Este cromatograma pode ser visualizado a partir de computadores conectados ao instrumento, ou até por uma tela no próprio instrumento. Para relacionar o cromatograma com a identificação e quantificação da substância na mistura é necessário entender o método cromatográfico utilizado. Para identificação do composto, geralmente é analisado um padrão do composto e de acordo com o tempo de retenção desse composto é possível identificá-lo em uma mistura. Para

quantificação, pode-se usar a altura do pico cromatográfico (pouco utilizado) a partir de uma integração da linha de base até o ponto de máximo ou por meio da área do sinal cromatográfico (mais usado), pois a integração é realizada ligando as tangentes nos dois lados do pico e formando um triângulo com a linha de base. Atualmente, os instrumentos têm um programa associado onde é possível obter as áreas, alturas e tempo de retenção dos picos cromatográficos [39,40].

2.5 Calibração univariada

A calibração univariada relaciona um único valor instrumental com a concentração de um composto de interesse [60-62]. Esse processo de calibração pode ser feito em duas etapas, a primeira descritiva e a segunda preditiva. Na primeira busca-se construir um modelo em que seja possível relacionar o valor instrumental com a concentração do analito, partindo de padrões com concentrações conhecidas, para o caso de uma relação linear faz-se necessário o uso de concentrações diferentes (níveis) para construção do modelo (curva analítica). Na segunda, utiliza-se o modelo construído para aplicação em amostras desconhecidas, essa predição pode ser feita diretamente com os coeficientes obtidos ou inversamente [61-62].

2.5.1 Construção do modelo de calibração univariada

O método mais empregado para obtenção da correlação entre valor instrumental com a concentração com maior proximidade dos pontos experimentais é o método dos mínimos quadrados, seus resultados não são tendenciosos e com variância baixa [60-62]. Na **Equação 2.4** observa-se a descrição de um modelo linear, onde é relacionada uma variável dependente (y) a uma variável independente (x).

$$y = B_0 + B_1x + \varepsilon \quad 2.4$$

Os parâmetros do modelo são os coeficientes linear (B_0) e angular (B_1) e ε é o erro associado à determinação de y. O y geralmente é o valor instrumental e o x a concentração do analito a ser determinada. A estimativa do modelo é dada pela **Equação 2.5** que relaciona a observação do valor instrumental (y_i) com a concentração (x_i) do analito.

$$(y_e)_i = b_0 + b_1 x_i \quad 2.5$$

As estimativas dos parâmetros do modelo são b_0 e b_1 . A diferença entre a observação y_i e a estimativa $(y_e)_i$ são os resíduos (e_i), de acordo com a [Equação 2.6](#).

$$e_i = y_i - (y_e)_i = y_i - b_0 - b_1 x_i \quad 2.6$$

Alguns pontos devem ser levados em consideração quando se aplica esse método dos mínimos quadrados, as variações em x (concentração) devem ser desprezíveis quando comparadas às variações de y (valor instrumental) e que os erros aleatórios (e_i) não são correlacionados e devem ter variância constante e média zero [61-62].

2.5.1.1 Validação do modelo construído

Nesta etapa procura-se avaliar o modelo construído do ponto de vista estatístico, por meio da Análise de Variância (ANOVA). A única restrição de sua aplicação é que o modelo deve ser linear. Na [Tabela 2.2](#) estão mostradas as equações para ANOVA nos modelos lineares obtidos pelo método dos mínimos quadrados [61-62].

Tabela 2.2 - Equações para análise de variância (ANOVA). Adaptado de Pimentel, 1996 [62].

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática
Regressão	$p - 1$	$SQ_{reg} = \sum n_i [(y_e)_i - y_m]^2$	$MQ_{reg} = SQ_{reg} / p - 1$
Resíduo	$n - p$	$SQ_r = \sum \sum [y_{ij} - (y_e)_i]^2$	$MQ_r = SQ_r / n - p$
Falta de Ajuste	$m - p$	$SQ_{faj} = \sum n_i [(y_e)_i - y_{im}]^2$	$MQ_{faj} = SQ_{faj} / m - p$
Erro Puro	$n - m$	$SQ_{ep} = \sum \sum [y_{ij} - y_{im}]^2$	$MQ_{ep} = SQ_{ep} / n - m$

O índice i indica o nível da variável X ; o índice j refere-se às medidas repetidas da variável Y em um dado nível de X ; p = número de parâmetros do polinômio do modelo de calibração; n = número total de medidas; m = número de níveis da variável independente X .

Durante a avaliação dos resultados da ANOVA, deve-se observar primeiramente as médias quadráticas da regressão (MQ_{reg}) e do resíduo (MQ_r), e

quanto maior for o valor da razão dessas médias (MQ_{reg}/MQ_r) melhor o modelo. Para verificação da significância da regressão, é necessário comparar este resultado com o valor do teste F apropriado ($F_{vreg, vr}$), o valor adquirido pela razão deve ser muito maior que o valor do F crítico. Para verificar se o modelo está bem ajustado, é necessário comparar o valor da razão das médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro (MQ_{faj}/MQ_{ep}) com o valor do teste F apropriado ($F_{vfaj, vep}$), o resultado obtido por esta razão deve ser menor que o valor do F crítico, significando que o modelo está bem ajustado. O gráfico dos resíduos deixado pelo modelo deve ter um comportamento aleatório, refletindo apenas erros aleatórios, ou seja, não sugerindo tendências residuais. O valor do coeficiente de correlação múltipla (R^2) deve estar o mais próximo do valor 1, entretanto esta verificação não é o suficiente para avaliar o ajuste do modelo, deve-se considerar todos os testes descritos acima [61-62].

2.5.1.1.2 Sensibilidade, LOD e LOQ

Com o modelo construído (curva analítica) é possível definir a sensibilidade do método por intermédio do valor da inclinação (coeficiente angular) da curva analítica [60-61].

O limite de detecção (LOD) é a menor concentração do analito que pode ser determinada pelo procedimento utilizado. A [Equação 2.7](#) mostra como o limite de detecção é calculado.

$$LOD = 3 \cdot s_b / b_1 \quad 2.7$$

Sendo o b_1 o coeficiente angular estimado pelo modelo mediante o método dos mínimos quadrados e o s_b e o desvio padrão associado a vinte medidas de branco. Em cromatografia, geralmente é utilizado o desvio padrão das áreas associados a menor quantidade de analito detectado pela técnica [31,39-40,62].

Analogamente, o limite de quantificação (LOQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada pelo instrumento utilizado, de acordo com o método empregado. Na [Equação 2.8](#) mostra como o limite de quantificação é calculado.

$$LOQ = 10 \cdot s_b / b_1 \quad 2.8$$

2.5.1.2 Teste de recuperação

O teste de recuperação utiliza amostras reais para avaliar a eficiência e a exatidão da metodologia aplicada. Este teste consiste em diluir ou concentrar uma determinada amostra com o analito submetendo-a a análise para que posteriormente seja verificado se os incrementos ou a redução do analito foi identificado por meio da metodologia proposta. A [Equação 2.9](#) mostra como essa quantificação é realizada, onde a C_1 é a concentração determinada na amostra adicionada, C_2 é concentração determinada na amostra não adicionada e C_3 é concentração adicionada [61-62]. A taxa de recuperação obtida deve estar em torno de 100 % na avaliação. Este tipo de teste é recorrente na avaliação de novas metodologias [63-64].

$$\% \text{ Recuperação} = (C_1 - C_2 / C_3) \times 100 \quad 2.9$$

Capítulo 3

Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Padrões e amostras

Os padrões (% mol/mol) de metano (99,9%), etano (99,0%), propano (99,5%), nitrogênio (99,9%) e três misturas destes gases, com composição certificada, foram adquiridos da empresa Linde Gases Ltda [71-72], que utiliza materiais de referência gasosos do NIST (National Institute of Standards and Technology) e do NMI (Nederlands Meetinstituut) da Holanda, sendo também credenciado pelo órgão brasileiro INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Na **Tabela 3.1** são apresentados os teores das misturas certificadas. Todas as composições são expressas em %mol/mol, além disso, vale salientar que os teores das misturas são compatíveis com as especificações exigidas e composição encontrada nas amostras de GN.

Tabela 3.1 - Teores das misturas certificadas.

Mistura	Teores (%mol/mol)				
	Metano	Etano	Propano	N-Butano	Nitrogênio
1	70 +/- 0,1	11 +/- 0,05	2,5 +/- 0,02	1,5 +/- 0,01	Balanço
2	90 +/- 0,1	0,8 +/- 0,1	0,8 +/- 0,008	0,4 +/- 0,004	Balanço
3	81 +/- 0,1	6 +/- 0,1	1,5 +/- 0,1	0,7 +/- 0,007	Balanço

Os padrões de gases de alta pureza são produzidos sob os mais rigorosos controles de processo e normas de controle de qualidade pela Linde Gases Ltda, o que garante uma pureza uniforme [71].

As misturas certificadas foram utilizadas para predição e para os testes de recuperação. A maioria das misturas gasosas produzidas pela Linde Gases Ltda são utilizadas como padrões para instrumentos de medição e análise, sendo cuidadosamente elaboradas para atender as necessidades específicas de cada equipamento, adequando-se perfeitamente aos mais rigorosos instrumentos, inclusive cromatógrafos a gás. A planta de Gases Especiais da Linde (certificada pelas normas ISO 9000) está em condições de combinar um grande número de componentes, com níveis de concentrações que vão desde partes por milhão até porcentagens molares. Os padrões são preparados gravimetricamente, de acordo com a norma ISO 6142, essa norma inclui mistura de gases múltiplos que é o caso do gás natural. Na norma também é descrito o procedimento de verificação da composição dos gases componentes da mistura preparada por meio do método gravimétrico.

Na **Figura 3.1** são apresentados os cilindros dos padrões gasosos utilizados.



Figura 3.1 - Fotografia dos cilindros dos gases padrões utilizados. Da esquerda para direita, propano, etano, metano, mistura certificada 1, mistura certificada 2 e mistura certificada 3.

Uma amostra de GNV foi obtida de um posto de combustível de João Pessoa, essa amostra comercial foi utilizada também para o teste de recuperação. Para aquisição da amostra, foi utilizado um amostrador gasoso encomendado à empresa White Matins, a partir das especificações do Catálogo de Cilindros para GNV, modelo 7.197.300 M (**Figura 3.2**). Esse cilindro é certificado pela ISO 4705 D.



Figura 3.2 - Fotografia do cilindro utilizado como amostrador adaptado para manuseio do GNV, este suporta pressão de até 500 bar.

3.2 Sistemática de preparação de misturas gasosas

3.2.1 Sistema utilizado para preparação automática de mistura de gases

O sistema automático proposto por Dantas, 2014 [28] foi adaptado e utilizado neste trabalho para produção das misturas gasosas. A adaptação envolve a inserção de uma válvula solenoide em uma parte do sistema automático, detalhado na [sessão 4.1.1](#). Na [Figura 3.3](#) estão apresentados os principais componentes do sistema utilizado. A interface computacional com um programa que **(a)** adquire as leituras de pressão a partir de um manômetro digital **(b)** e controla um conjunto de válvulas solenoide **(c)**, bem como aciona a bomba diafragma **(d)**. Outros componentes indicados no diagrama do sistema incluem conexões como: rosca **(e)**, conexões rígidas (linhas sólidas finas), tubos flexíveis (linhas grossas), mangueira repleta de esferas de polímero (linha grossa com marcas de cruz), válvulas agulha manuais **(f)**, válvulas de retenção de fluxo **(g)**, tubo de admissão de gás **(h)**, injetor automático de amostras para análises GC **(i)** e célula de análise óptica **(l)**.

O manômetro digital **(b)** foi ajustado para mostrar pressões na unidade bar, possui 3 casas decimais e imprecisão na última casa. As válvulas solenoide **(c)** foram adquiridas da Werk Schott e são apropriadas para gases, com duas vias e corpo de latão, suporta pressão de até 50 bar, elas foram equipadas cada uma com um led (light emitting diode) vermelho para que ao ser aberta por meio do programa o usuário observe sua ativação e desativação com o led ligado e desligado, respectivamente. A bomba de diafragma **(d)** é usada para forçar a homogeneização circulando a mistura de gás em circuito fechado no interior do sistema, possui pressão máxima de trabalho de 4 bar. As válvulas de retenção de fluxo **(g)** são usadas para impedir que haja reversões no fluxo de gás. Saídas de gás **(j)** com válvulas de agulha **(f)** estão disponíveis em várias partes do sistema para fins de segurança e operações de purga manuais. Para procedimentos de limpeza o ar do ambiente pode ser utilizado, minimizando custos relacionados à aquisição de gases especiais. Até cinco gases diferentes podem ser misturados em conjunto, além de um diluente (comumente o gás nitrogênio). Na [Figura 3.4](#) estão apresentadas as fotografias, com os detalhes relativos às principais partes do diagrama esquemático do sistema automático de mistura visto na [Figura 3.3](#).

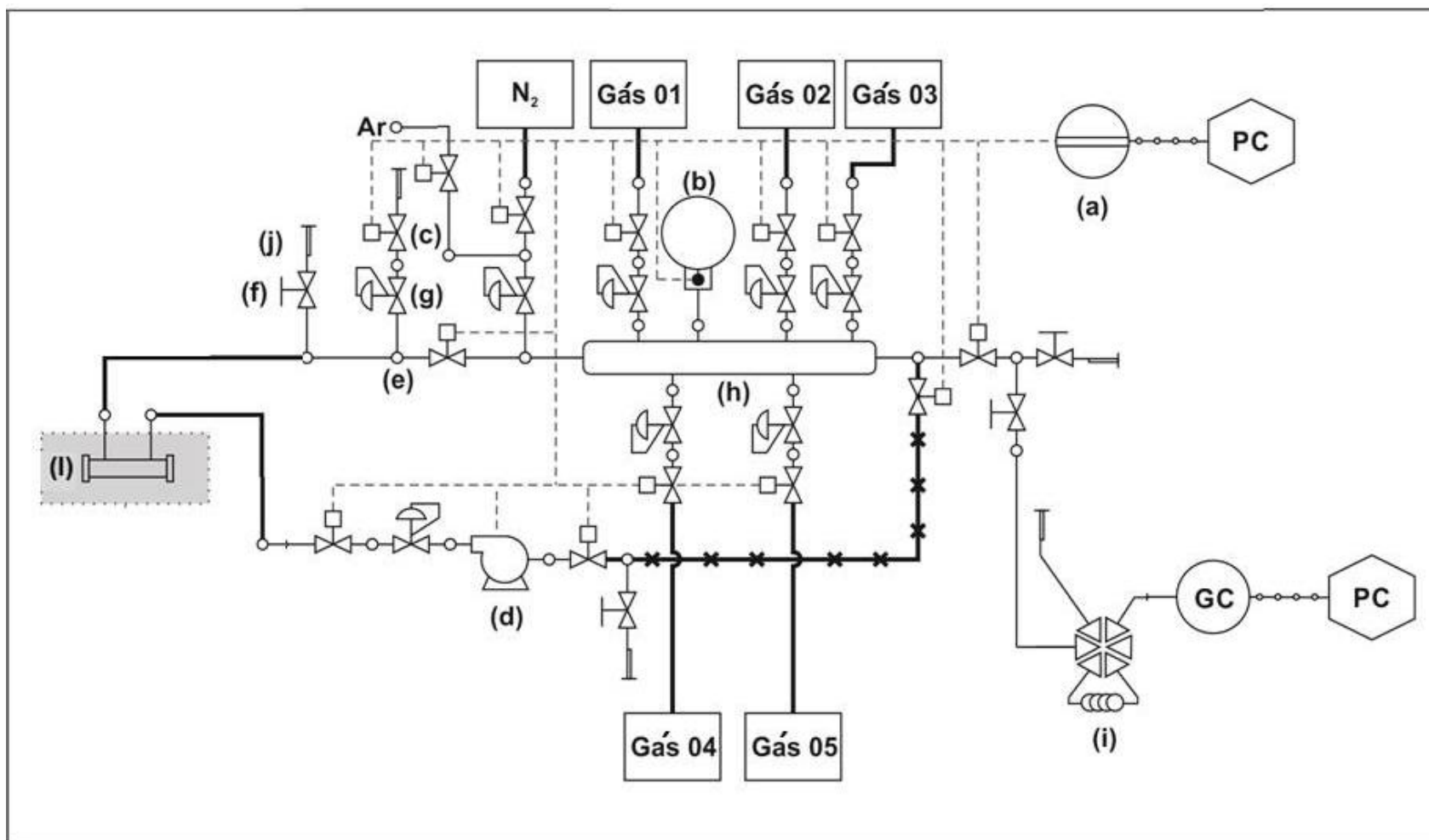


Figura 3.3 - Diagrama esquemático do sistema utilizado. **(a)** de interface computacional; **(b)** manômetro digital; **(c)** válvula solenoide controlada automaticamente; **(d)** bomba de diafragma; **(e)** conexão rosqueada (3/8" BSP-bronze), **(f)** válvula de agulha; **(g)** válvula de retenção de fluxo; **(h)** tubo de admissão do gás; **(i)** injetor automático de amostras; **(j)** saída de gás para purga; **(l)** célula de análise óptica. Linhas finas contínuas indicam conexões rígidas, enquanto linhas sólidas grossas indicam mangueiras flexíveis de aço inoxidável. A linha grossa com marcas transversais indica uma mangueira preenchida por esferas poliméricas. Linhas tracejadas indicam as conexões de sinais elétricos com a interface computacional.

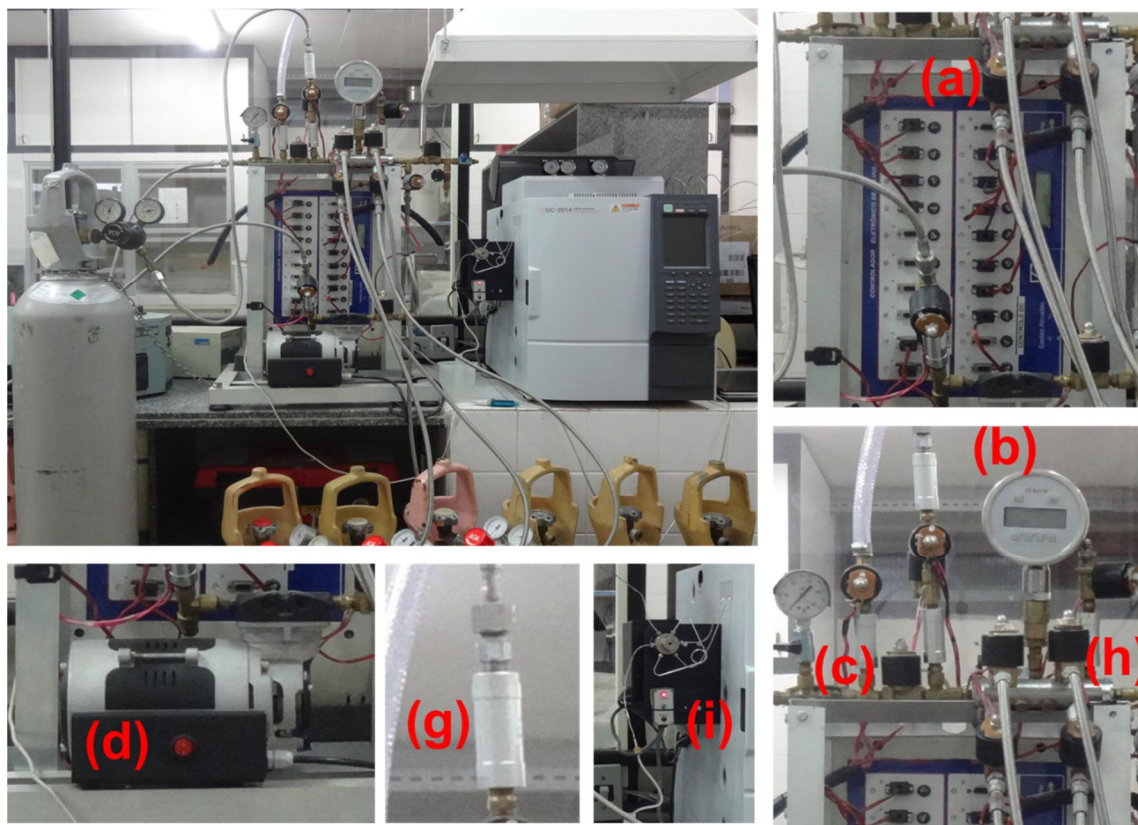


Figura 3.4 - Fotografia com os detalhes das principais partes do sistema automático de mistura referenciando o diagrama esquemático apresentado na Figura 3.3. **(a)** de interface computacional; **(b)** manômetro digital; **(c)** válvula solenoide controlada automaticamente; **(d)** bomba de diafragma; **(g)** válvula de retenção de fluxo; **(h)** tubo de admissão do gás; **(i)** injetor automático de amostras.

3.2.1.1 Programa de gerenciamento do sistema

O programa utilizado foi o mesmo proposto por Dantas, 2014 [28] para o gerenciamento do sistema automático, o qual foi compilado na plataforma Borland Delphi 7. Além do monitoramento das leituras de pressão e controle das válvulas solenoide e da bomba, o programa tem uma interface gráfica para o projeto de misturas de gases, que inclui o cálculo das pressões parciais associados às frações molares desejadas. As principais funções de programa de gerenciamento do sistema estão ilustradas na **Figura 3.5**.

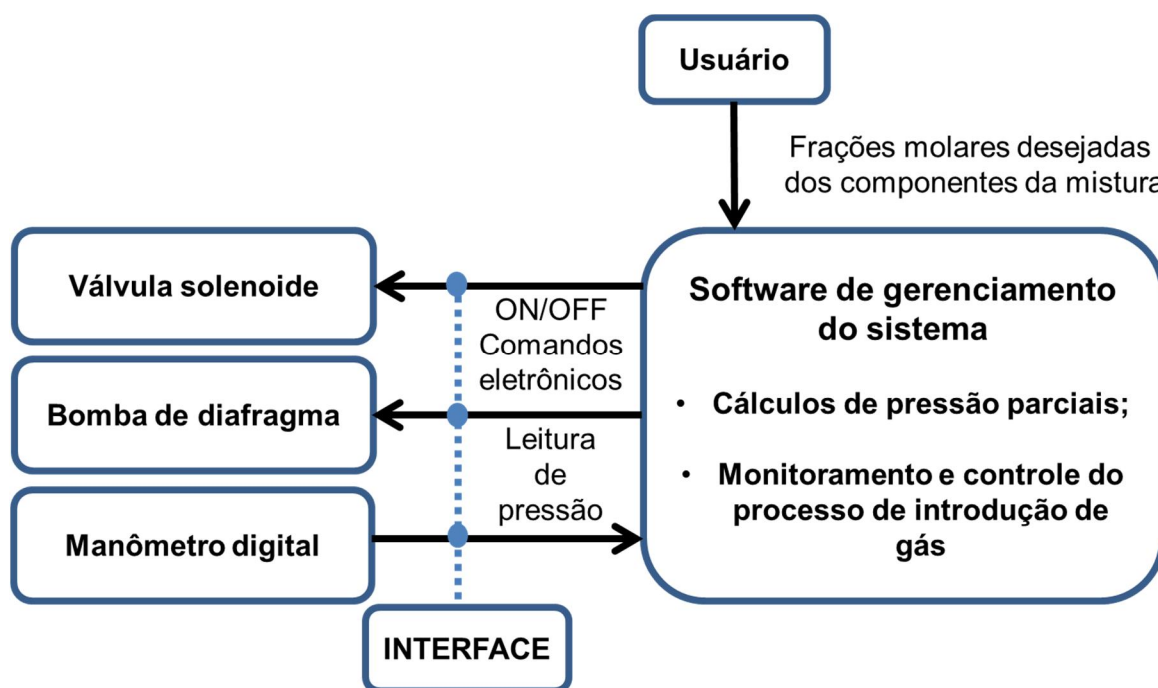


Figura 3.5 - Principais funções do programa de gerenciamento do sistema.

3.2.2 Procedimentos para produção de misturas gasosas

O funcionamento do sistema envolve quatro etapas: limpeza, introdução dos gases componentes, homogeneização e análise cromatográfica. A **Figura 3.6** mostra um diagrama esquemático simplificado que será utilizado para identificar cada válvula, durante a descrição das quatro etapas nas sessões seguintes. Para segurança, o sistema possui as válvulas **(15-17)** manuais com suas respectivas purgas de saída de gás para serem acionadas em situações casuais onde ocorra falta de comunicação eletrônica ou qualquer outro problema.

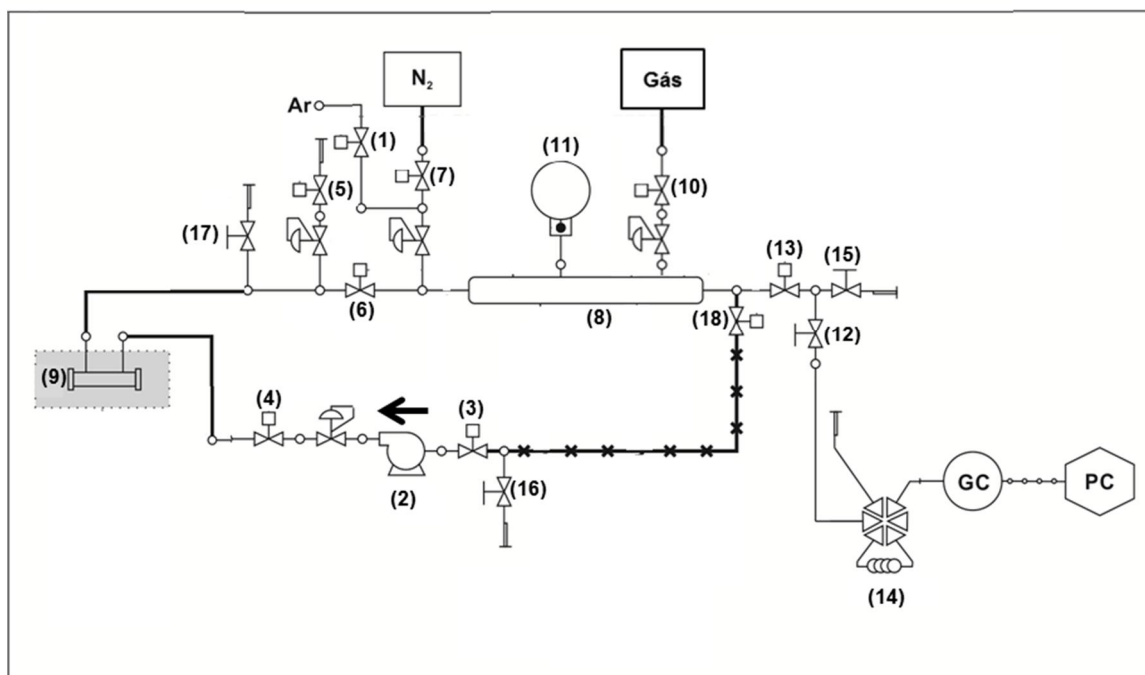


Figura 3.6 - Diagrama esquemático simplificado do sistema automático de mistura, com indicação numérica dos componentes do sistema.

3.2.2.1 Limpeza do sistema automático de mistura

Para fins de limpeza, considerando a [Figura 3.6](#), a rotina consiste em na ativação consecutiva de várias válvulas, inicialmente as válvulas solenoide [\(1\)](#) e [\(18\)](#) são abertas concomitantemente com o acionamento da bomba [\(2\)](#) e das válvulas [\(3\)](#), [\(4\)](#) e [\(6\)](#), a fim de aspirar o ar do exterior para o sistema. Após 5 segundos a válvula [\(1\)](#) é fechada e o ar circula num circuito fechado, no interior do sistema, durante 10 segundos. Depois disso, fecha-se a válvula solenoide [\(6\)](#), após 5 segundos abre-se a válvula [\(5\)](#) que é a ligação externa, com o intuito de expelir o ar do sistema. Em seguida todas as válvulas são fechadas. Esta rotina é realizada três vezes consecutivas.

Após este procedimento de limpeza preliminar, o sistema é purgado com o gás nitrogênio, com o objetivo de diluir e arrastar os resíduos remanescentes das misturas gasosas. Primeiramente as válvulas [\(6\)](#) e [\(18\)](#) são abertas em seguida a válvula solenoide do gás nitrogênio [\(7\)](#) também é aberta, com isso todo o sistema permanece pressurizado com o gás nitrogênio por 3 minutos. Após esse tempo, a válvula solenoide do gás nitrogênio [\(7\)](#) é desligada, a bomba [\(2\)](#) é acionada a partir das válvulas [\(3\)](#) e [\(4\)](#), circulando o gás nitrogênio pelo sistema, incluindo o tubo de admissão de gases [\(8\)](#) e a célula de análise óptica [\(9\)](#). Posteriormente, fecha-se a válvula solenoide [\(18\)](#), após 5 segundos abre-se a válvula [\(5\)](#), com a finalidade de

expelir o gás nitrogênio do sistema. Em seguida todas as válvulas são fechadas. A purga com nitrogênio é realizada duas vezes consecutivas. A pressão do sistema com a inserção do gás nitrogênio deve ser no máximo 2 bar, para que a bomba de diafragma não trave no momento de sua ativação, essa pressão é definida pelo usuário diretamente no manômetro do cilindro do gás nitrogênio.

Gasta-se cerca de sete minutos nessa etapa.

3.2.2.2 Introdução dos componentes gasosos

Com o sistema limpo, cada componente da mistura gasosa desejada é introduzido no sistema de uma forma controlada, por meio de válvulas tal como a (10) até que sua pressão parcial pré-estabelecida seja atingida. As pressões parciais são calculadas pelo programa de gerenciamento do sistema a partir das frações molares especificadas pelo usuário, com a intenção de atingir uma pressão total de 2,00 bar. A pressão parcial do gás é monitorada por um manômetro digital (11).

Inicialmente as válvulas (6) e (18) são abertas em seguida a válvula solenoide de um dos gases (10) é aberta durante um tempo t_{ON} para introduzir uma pequena quantidade de gás no tubo de admissão de gases (8). Após isso, a válvula é fechada, o programa de gerenciamento espera um tempo t_{OFF} para que seja feita a leitura de pressão do manômetro digital (11). Este ciclo de ligar/desligar é repetido enquanto a pressão medida é menor que a pressão requerida pelo usuário. Com o intuito de se obter uma precisão satisfatória, t_{ON} foi definido como o tempo de abertura menor possível, ou seja de 10 ms para as válvulas solenoides usadas no sistema. O parâmetro t_{OFF} foi ajustado de modo a obter um compromisso entre a precisão e o tempo total gasto no processo de introdução de gás. Com efeito, t_{OFF} deve ser suficientemente grande para permitir a fixação das medições de pressão no interior de cada ciclo da válvula, mas não pode ser muito grande, de modo a comprometer a taxa de preparação das misturas. O t_{OFF} foi estudado e definido em 200 ms [28].

Quando a pressão parcial definida pelo usuário é atingida, o segundo gás é colocado e assim sucessivamente até pôr todos os componentes da mistura solicitada, com pressão total máxima de 2,00 bar. Vale ressaltar que o gás ou mistura fica confinado no sistema entre as válvulas (3) e (4), passando pelas válvulas (6) e (18).

O tempo de introdução dos componentes gasosos é cerca de 1 minuto.

3.2.2.3 Homogeneização das misturas gasosas

Após a introdução dos componentes gasosos, o usuário do sistema automático pode optar por dois tipos de processos de homogeneização: estático ou dinâmico.

No caso da homogeneização do tipo estática, ao término da introdução dos componentes gasosos espera-se 1,5 minutos, para obter a homogeneização da mistura. Enquanto que no caso dinâmico de homogeneização, depois da introdução dos componentes gasosos, a bomba (2) é acionada a partir das válvulas (3) e (4), a mistura é dinamizada no interior do sistema, durante 1,5 minutos, com o propósito de obter a homogeneidade da mistura. Em seguida a válvula (18) é fechada, após 2 segundos as válvulas (3) e (4) são desligadas desligando a bomba (2) e confinando a mistura gasosa entre as válvulas (4) e (18).

O tempo dessa etapa de homogeneização é cerca de 1,5 minutos. Ao término da homogeneização seja por qualquer um dos processos estático ou dinâmico, é realizada uma análise cromatográfica da mistura preparada.

3.2.2.4 Análises cromatográficas

Posteriormente, a análise cromatográfica é realizada após o preenchimento do loop de amostragem do injetor automático de amostras (14) interligado ao GC. Para isso, a válvula (12) é aberta em seguida a válvula (13) é acionada por meio de pulsos de abertura para o preenchimento do loop de amostragem com a mistura preparada.

As misturas preparadas no sistema utilizado foram analisadas num cromatógrafo a gás (GC-2014, Shimadzu). As injeções no GC foram realizadas no modo Split (1:100), a uma temperatura de 240 °C, usando uma válvula de amostragem (Valco E60) com volume de 25 microlitros. Utilizou-se hélio como gás de arraste com uma vazão de 1,42 mL min⁻¹. A pressão do gás de arraste, foi 58,3 KPa, a velocidade linear empregada foi 27,3 cm s⁻¹, o fluxo total na coluna foi 3,0 mL min⁻¹ e o fluxo de purga usado foi 3,0 mL min⁻¹. Todas as análises foram realizadas no modo isotérmico com a temperatura da coluna a 90 °C. A coluna cromatográfica utilizada foi uma GS-GASPRO (capilar) de 30 metros com diâmetro interno de 0,32 mm. Um detector de ionização em chama (FID) foi empregado com temperatura regulada em 250 °C.

O tempo médio de cada análise cromatográfica foi de 4 minutos.

3.2.2.4.1 Descrição do cálculo do LOD e LOQ do método empregado

Como informado na [sessão 2.5.1.1.2](#), frequentemente é usado o desvio padrão das áreas dos sinais associados a menor quantidade de analito detectado pela técnica [31,39-40,62]. Neste trabalho foi utilizado quantidades de analito relativas à menor área que o programa de interface do cromatógrafo a gás consegue integrar automaticamente, ou seja, corresponde a um sinal cromatográfico de no mínimo 1000 μV . Logo na determinação dos parâmetros LOD e LOQ foram misturados quantidades mínimas de cada um dos analitos (metano, etano e propano) ao nitrogênio, seguindo os procedimentos das [sessões 3.2.2.2](#), [3.2.2.3](#) e [3.2.2.4](#). A partir de 20 sinais cromatográficos para cada um dos analitos, foi determinado o desvio padrão, e em seguida calculado o LOD e o LOQ para cada analito.

3.2.2.4.2 Descrição das misturas preparadas para curva de calibração

Os modelos construídos envolveram curvas analíticas de 6 pontos equidistantes com triplicata em cada ponto, para cada analito. Os pontos foram definidos de acordo com a [Tabela 2.1](#) que mostra as especificações dos teores dos analitos (metano, etano e propano) no GN, de modo que as curvas contemplassem esses teores, considerando suas variações. Sendo assim, o metano teve os seguintes teores em misturas com o nitrogênio: 61,1; 67,9; 78,0; 86,0; 93,0; 100,0 % mol/mol. Para etano, os teores foram: 3,1; 5,6; 8,1; 11,1; 13,1 e 16,1 % mol/mol em misturas com nitrogênio. O propano, em misturas com o nitrogênio, nas seguintes proporções: 2,0; 3,2; 5,0; 7,5; 9,8; 12,2 % mol/mol. Todas as misturas seguiram os procedimentos descritos nas [sessões 3.2.2.2](#), [3.2.2.3](#) e [3.2.2.4](#).

Capítulo 4

Resultados

e

Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Aperfeiçoamento do sistema automático de mistura

4.1.1 Desenvolvimento do sistema automático de mistura

A metodologia foi aplicada a um sistema automático aperfeiçoado devido à inserção da válvula solenoide (18), que está descrita na sessão 3.2.2, ao sistema idealizado primeiramente por Dantas, 2014 [28]. Na Figura 4.1 é mostrado o primeiro sistema e identifica o local da inserção da válvula solenoide (18).

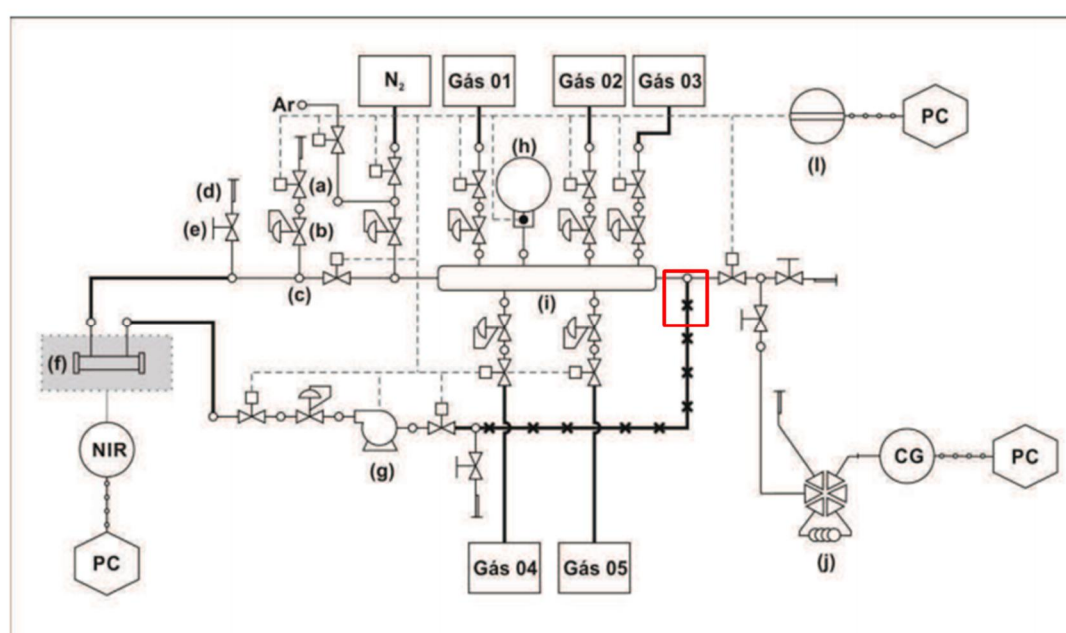


Figura 4.1 - Diagrama esquemático do sistema automático de introdução e mistura gasosas SAIMG, associado ao NIR e o CG. **(a)** válvula solenoide de controle automático; **(b)** válvula de retenção de fluxo; **(c)** conexão rosqueada 3/8" BSP-bronze; **(d)** purga de saída de gás; **(e)** válvula agulha; **(f)** célula de fluxo de gás para análise NIR; **(g)** bomba diafragma à pistão; **(h)** manômetro digital; **(i)** coletor de admissão de gás; **(j)** injetor automático de amostras; **(l)** Interface de gerenciamento. A linha sólida com diâmetro inferior referem-se a conexões rígidas. A linha sólida com diâmetro superior refere-se as mangueiras flexíveis de aço inoxidável, e as com marcações refere-se a mangueira preenchida com esferas poliméricas. A linha tracejada refere-se as conexões de sinais elétricos com a interface de gerenciamento. A linha vermelha identifica o local da adição da válvula (18). Adaptado de Dantas, 2014 [28].

A adição da válvula (18) no sistema possibilitou que a mistura produzida ficasse confinada em uma parte do sistema, como está descrito na sessão 3.2.2.2. Com essa modificação, foi obtida maior homogeneidade da mistura produzida, o

que será mostrado nas sessões seguintes, durante a avaliação do sistema automático de preparação de mistura.

4.2 Avaliação do sistema automático de preparação de mistura

4.2.1 Homogeneização das misturas gasosas

A homogeneização por difusão gasosa em sistemas longos e com diâmetro pequeno ocorre com uma cinética muito lenta, que pode ser acelerado, por meio de um processo dinâmico, impondo um fluxo turbulento na mistura. Seguindo o procedimento descrito na [sessão 3.2.2.3](#), na [Figura 4.2](#) está mostrada a homogeneidade de misturas obtidas por processo dinâmico **(a)** e estático **(b)**, no sistema de mistura gasosa que foi utilizado.

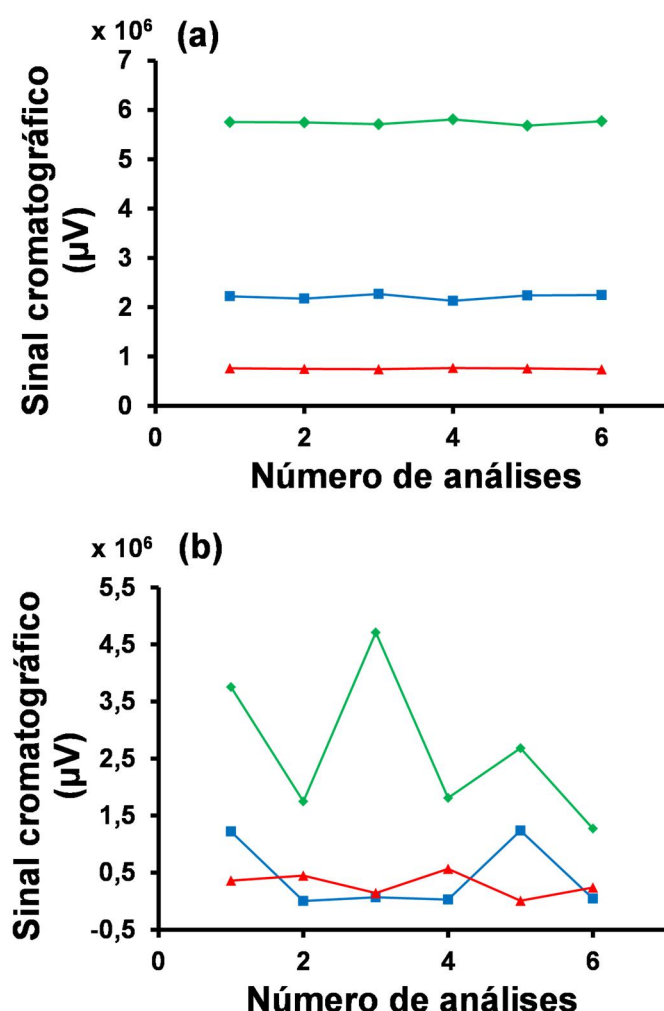


Figura 4.2 - Resultados das análises de sucessivas alíquotas de uma mistura de metano (—), etano (—) e propano (—) com teores de 70, 11 e 3 % mol/mol, respectivamente: **(a)** homogeneização dinâmica; **(b)** estática.

Em (a), a bomba foi acionada durante 90 segundos, enquanto que em (b), a mistura foi deixada sob condição estática durante o mesmo período de tempo. Foram injetadas, em seguida, alíquotas sucessivas da mistura para análise cromatográfica. Como pode ser observado, o sinal analítico (área do sinal no cromatograma) apresenta uma variabilidade muito menor em (a). Além disso, a magnitude do sinal é menor em (b), indicando uma das desvantagens desse tipo de processo, que é a perda de analito devido à falta de homogeneidade na amostragem. Esta observação indica que a mistura gasosa difunde-se muito lentamente dentro do sistema, quando não há ativação da bomba. Esses resultados indicam a necessidade de usar a bomba para homogeneizar as misturas gasosas de uma forma dinâmica.

4.2.2 Correlação entre fração molar do gás e o sinal cromatográfico

Com a finalidade de avaliar o sistema utilizado, foram preparadas e analisadas misturas binárias do gás nitrogênio com cada um dos hidrocarbonetos (metano, etano e propano), seguindo os procedimentos descritos nas sessões 3.2.2.2, 3.2.2.3 e 3.2.2.4. Na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros obtidos pela regressão linear por meio do método dos mínimos quadrados e os limites dos intervalos de confiança para os valores populacionais dos modelos a um nível de confiança de 95%.

Tabela 4.1 - Parâmetros de regressão linear e limites de confiança para os coeficientes dos modelos obtidos.

Analito	Modelo $y = ax + b$	
	$a \pm t_{16} \cdot \text{erro padrão (a)}$	$b \pm t_{16} \cdot \text{erro padrão (b)}$
Metano	$116.716,0 \pm 5.085,6$	$-2.463.440,0 \pm 0,004$
Etano	$249.058,0 \pm 4.958,8$	$-647.920,0 \pm 1,9$
Propano	$332.933,0 \pm 4.685,1$	$-292.713,0 \pm 4,5$

Os parâmetros do modelo são estatisticamente significativos, visto que os intervalos de confiança para os modelos obtidos não incluem o zero. Os graus de liberdade Tabela 4.1 foram definidos a partir do número de parâmetros do polinômio (2, do polinômio de primeiro grau), do número de medidas (18, com 3 observações em 6 níveis de concentração dos gases) e do número de níveis da variável independente X (6, níveis de concentração dos gases).

A média dos três sinais cromatográficos em cada nível de concentração pode ser visualizada na **Figura 4.3**.

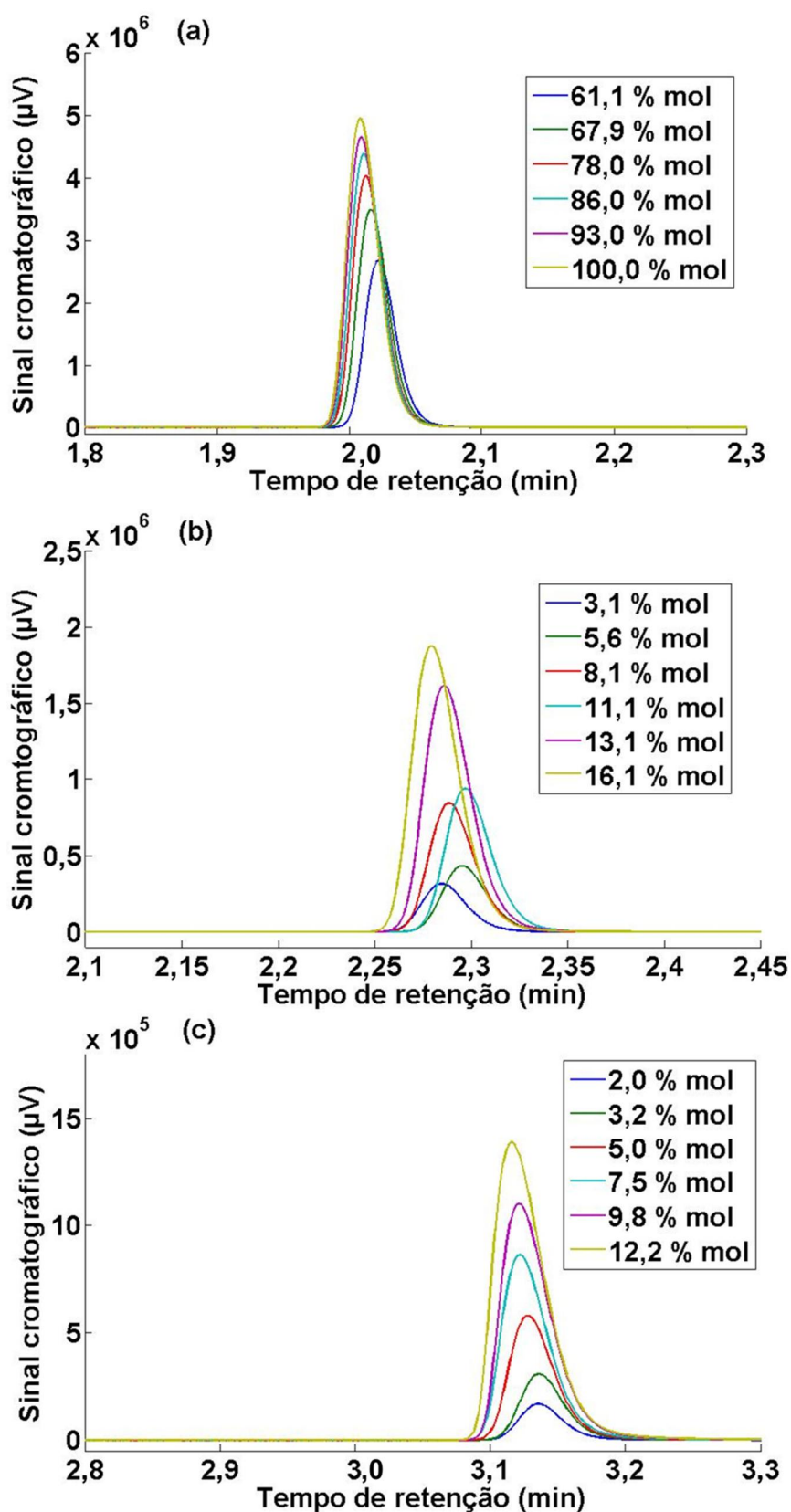


Figura 4.3 - Cromatogramas das misturas binárias de nitrogênio com (a) metano, (b) etano e (c) propano. A concentração dos hidrocarbonetos em cada cromatograma é indicada no quadro ao lado dos cromatogramas.

É observada a sensibilidade da técnica diante até de pequenas variações de concentração. Os analitos possuem tempos de retenção distintos em relação ao sinal cromatográfico, não havendo assim interferência entre estes analitos. Para o metano o tempo de retenção está em torno de 2,01 minutos, o etano em 2,28 minutos e o propano em 3,13 minutos. Essa avaliação é necessária para inferência acerca desses compostos em amostras desconhecidas. Para quantificação, foi utilizada a área de cada sinal cromatográfico e relacionada com a fração molar do gás (metano, etano ou propano) na mistura com o nitrogênio. Os níveis de concentração indicados foram 6 para cada analito, a faixa de concentração foi variada de forma a se obter modelos de calibração para quantificação desses analitos no GNV.

Como pode ser visto na [Figura 4.4](#), existe uma alta correlação linear entre a fração molar dos gases programada (conforme definido pelo usuário) e os sinais resultantes da determinação (área do sinal no cromatograma). Em cada nível de concentração foi realizada três observações, resultando em 18 observações para cada modelo construído. O coeficiente de correlação múltipla (R^2) indica o quanto o modelo consegue descrever a variação em y, seus valores variam de 0 a 1, quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 melhor será descrita a variação em y. Apesar de resultados de R^2 próximos do valor 1, não é possível concluir ainda que o modelo está bem ajustado, é necessário usar outras ferramentas que indiquem se há ou não falta de ajuste para os modelos construídos.

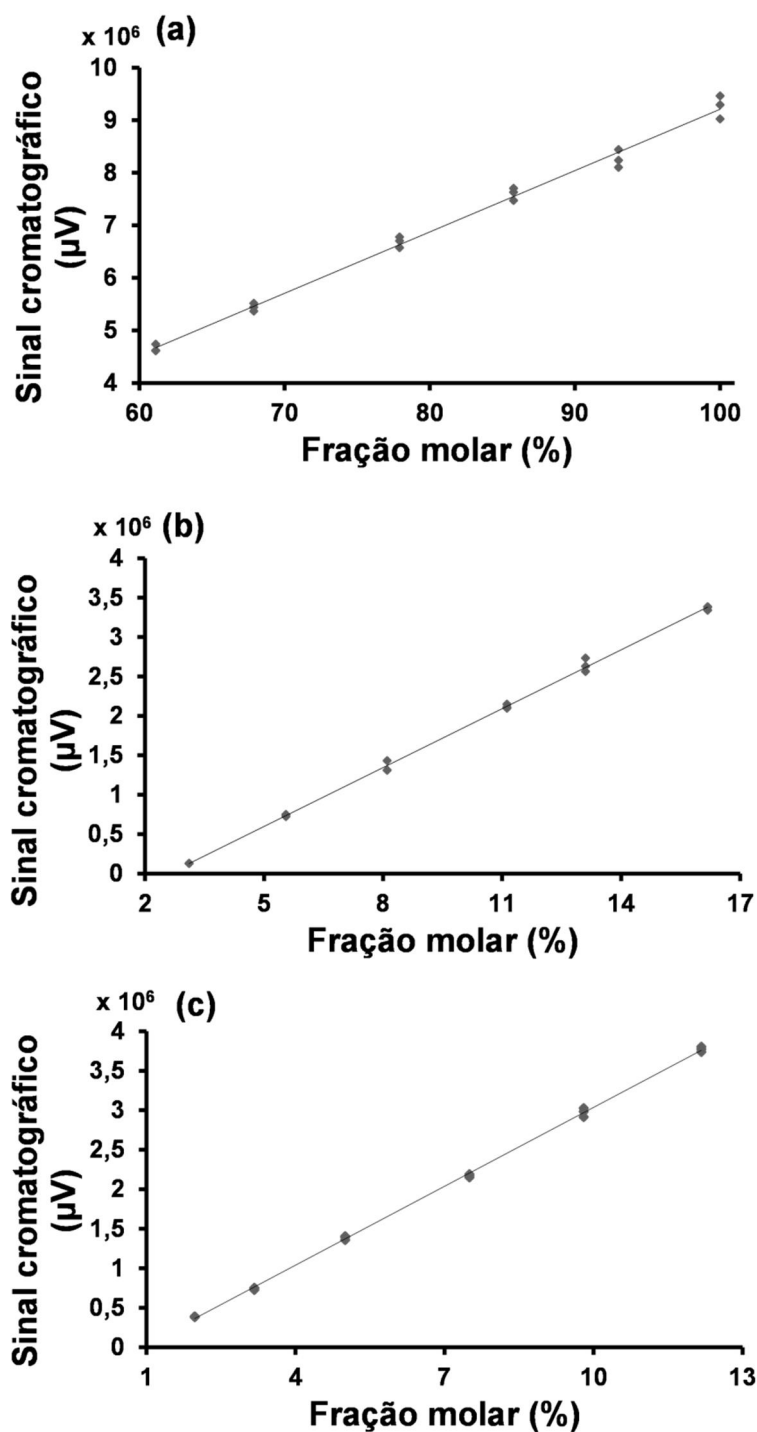


Figura 4.4 - Curvas analíticas obtidas para (a) metano, (b) etano, e (c) propano em misturas com nitrogênio com triplicata em cada ponto. O coeficiente de correlação múltipla (R^2) para metano foi 0,9933; para etano foi 0,9986 e para propano foi 0,9993.

A verificação do gráfico dos resíduos deixados pelo modelo de calibração é importante para visualização de possíveis erros sistemáticos, sendo necessário que este gráfico apresente resíduos distribuídos de forma aleatória. Na [Figura 4.5](#) podemos observar o gráfico dos resíduos dos três gases padrões, porém ainda que este apresente comportamento aleatório, continua sendo um critério subjetivo na

inferência sobre falta de ajuste. Os resíduos também não mostram nenhuma observação anômala, sem tendências perceptíveis.

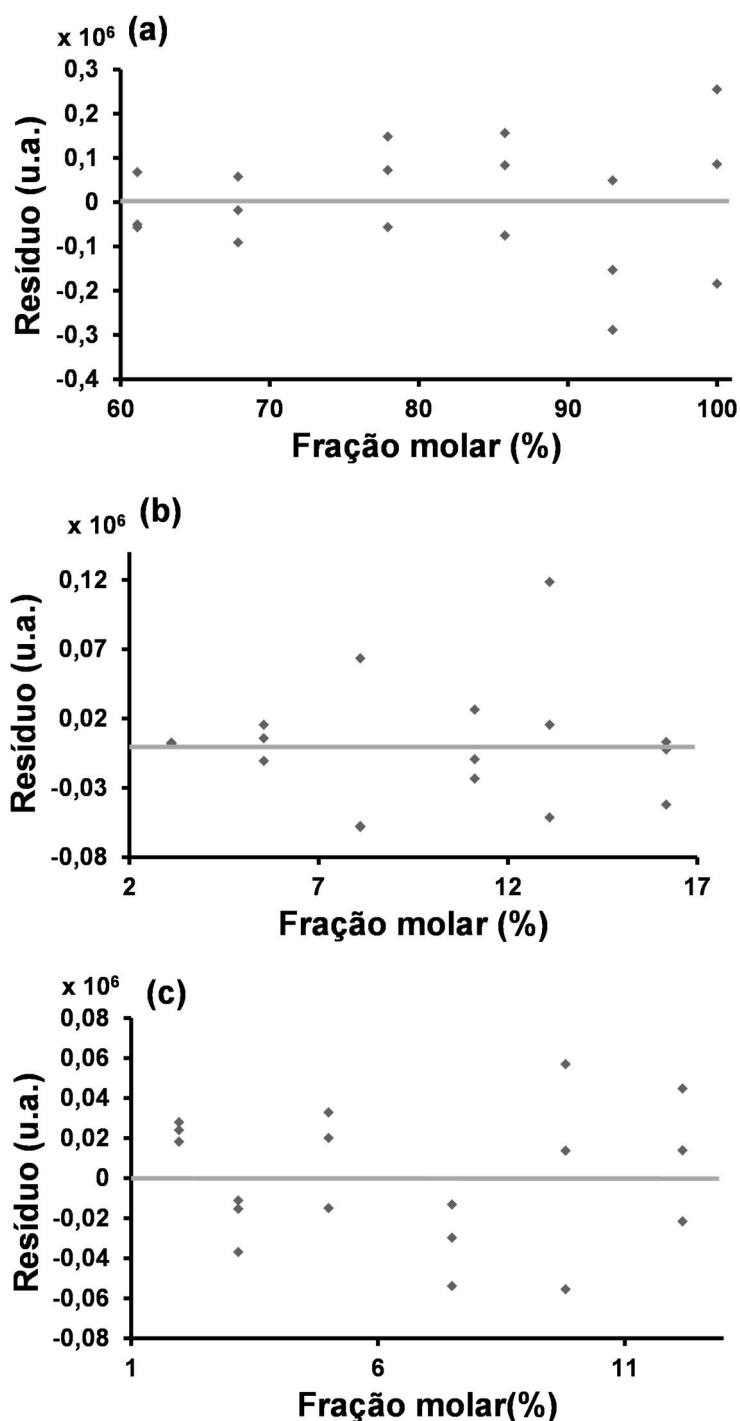


Figura 4.5 - Gráfico dos resíduos deixados pelo modelo linear para **(a)** metano, **(b)** etano, e **(c)** propano.

Logo, torna-se necessária o uso da análise de variância (ANOVA) para avaliar a significância da regressão e verificar se existe falta de ajuste, para esse procedimento foi utilizado o programa Statistica® 6.0.

Os valores das somas e médias quadráticas estão apresentados na [Tabela 4.2](#), de acordo com a [Tabela 2.2](#).

Tabela 4.2 - Tabela de ANOVA para os gases metano, etano e propano.

Analito	Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática
Metano	Regressão	1	4,51E+13	4,51E+13
	Resíduo	16	3,05E+11	1,91E+10
	Falta de Ajuste	4	7,89E+10	1,97E+10
	Erro Puro	12	2,26E+11	1,89E+10
Etano	Regressão	1	2,21E+13	2,21E+13
	Resíduo	16	3,11E+10	1,95E+09
	Falta de Ajuste	4	3,82E+09	9,56E+08
	Erro Puro	12	2,73E+10	2,28E+09
Propano	Regressão	1	2,59E+13	2,59E+13
	Resíduo	16	1,82E+10	1,14E+09
	Falta de Ajuste	4	7,12E+09	1,78E+09
	Erro Puro	12	1,11E+10	9,27E+08

As médias quadráticas foram utilizadas nos testes de significância da regressão e de falta de ajuste. O teste de significância da regressão trata-se da razão entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo (MQ_{reg}/MQ_r), este valor deve ser muito maior que o ponto da distribuição F a um nível de confiança de 95% para os mesmos graus de liberdade. O teste de falta de ajuste trata-se da razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro (MQ_{faj}/MQ_{ep}), este valor deve ser menor que o ponto da distribuição F a um nível de confiança de 95% para os mesmos graus de liberdade. Na [Tabela 4.3](#) estão mostradas as avaliações dos testes aplicados para os três analitos.

Tabela 4.3 - ANOVA para o modelo linear com os testes de significância da regressão e de falta de ajuste.

Analito		Metano	Etano	Propano
MQ_{reg}/MQ_r		2.367,06	11.336,08	22.693,88
MQ_{faj}/MQ_{ep}		1,05	0,42	1,92
Graus de liberdade	Significância da regressão	v1 = 1 e v2 = 16		
	Falta de ajuste	v1 = 4 e v2 = 12		
$F_{v1,v2}$ a 95%	Significância da regressão	4,49		
	Falta de ajuste	3,26		

O teste de significância da regressão mostrou que a razão MQ_{reg}/MQ_r para os modelos construídos tem valor muito maior que o ponto de distribuição F a um nível de 95% de confiança. O teste de falta de ajuste mostrou que a razão MQ_{faj}/MQ_{ep} para os modelos construídos tem valor menor que o ponto de distribuição F a um nível de 95% de confiança. A partir dos resultados destes testes foi concluído que os três modelos têm significância na regressão e que não há falta de ajuste.

4.2.3 Parâmetros de desempenho

Na [Tabela 4.4](#) são apresentados os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), a sensibilidade analítica e a frequência de amostragem do método empregado. De acordo com o procedimento descrito na [sessão 3.2.2.4.1](#).

Tabela 4.4 - Parâmetros de desempenho obtidos a partir das determinações de metano, etano e propano.

Parâmetro	Metano	Etano	Propano
LOD (%mol/mol)	0,008	0,004	0,003
LOQ (%mol/mol)	0,028	0,013	0,008
Sensibilidade analítica	116.716,0	249.058,0	332.933,0
Frequência de amostragem (h ⁻¹)	4	4	4

Os métodos utilizados na literatura para este tipo de análise apresentam valores maiores para LOD e LOQ, por exemplo, Augusto, 2011 [25], obteve valores de LOD de 2,03 % mol/mol e de LOQ de 6,17 % mol/mol para metano. A partir dos parâmetros obtidos, observa-se que a faixa de concentração das amostras a serem analisadas é maior que o LOQ, podendo a metodologia ser aplicada em amostras desconhecidas para quantificação dos gases metano, etano e propano. A frequência de amostragem considera todos os procedimentos descritos nas [sessões 3.2.2.1](#), [3.2.2.2](#), [3.2.2.3](#) e [3.2.2.4](#), desde a limpeza do sistema até a aquisição do cromatograma.

4.2.4 Avaliação do procedimento de limpeza

Após o procedimento de limpeza do sistema ([sessão 3.2.2.1](#)), uma alíquota da atmosfera do sistema era analisada para avaliação desta etapa. A [Figura 4.6](#) mostra o cromatograma de uma dessas análises, no qual se observa a linha de base do instrumento utilizado, e também mostra a análise de uma amostra comercial de GNV para comparação.

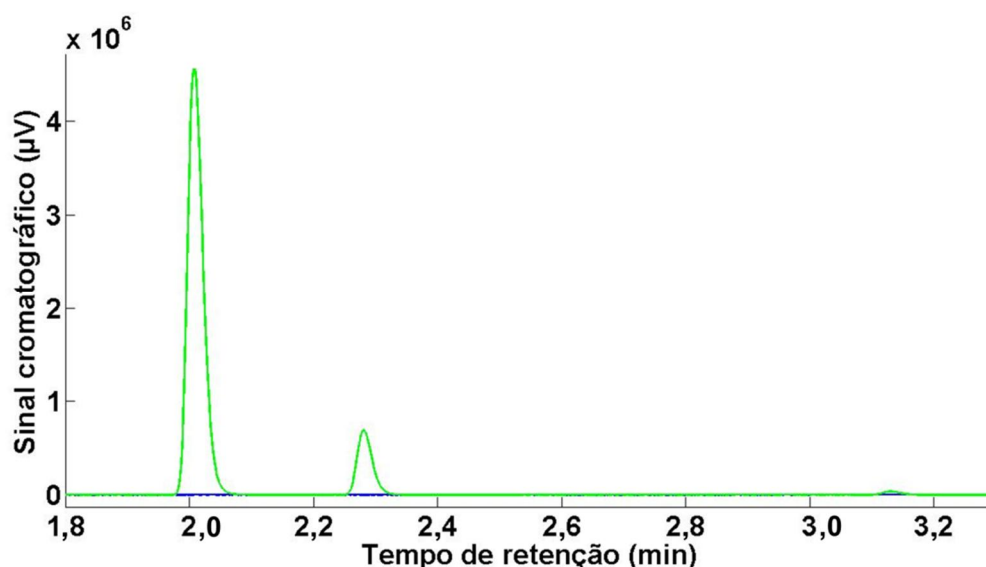


Figura 4.6 - Cromatogramas da verificação da limpeza do sistema utilizado (—) e de uma amostra comercial de GNV (—).

Uma vez limpo, o sistema só apresentará ar e gás nitrogênio, ambos não têm resposta em detector FID de cromatógrafo a gás. E como conclusão, após essa etapa, não restam resíduos no sistema que possam interferir na análise dos hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos presentes na amostra de GNV na [Figura 4.6](#) podem ser facilmente identificados pelos tempos de retenção a partir das análises anteriores dos componentes puros. Sendo assim, essa amostra de GNV possui o componente metano (2,01 minutos), etano (2,28 minutos) e propano (3,13 minutos), os hidrocarbonetos mais pesados presentes nessa amostra não foram analisados, visto que o tempo da análise foi 4 minutos.

4.2.5 Previsões para amostras certificada e comercial

Com o sistema avaliado, é possível fazer previsões utilizando as curvas de calibração construídas. Utilizando três amostras certificadas e uma amostra comercial de GNV coletada em um posto de combustível de João Pessoa, foram

analisadas seguindo o procedimento descrito na [sessão 3.2.2](#), e obtidos seus respectivos sinais cromatográficos. A [Tabela 4.5](#) apresenta os resultados da regressão inversa com o intervalo de confiança para as observações dessas amostras.

Tabela 4.5 - Resultado da regressão inversa a partir das observações (sinais cromatográficos) para amostras de composição certificada (1,2 e 3) e para amostra comercial de GNV (4).

Amostra	Teores (% mol/mol)		
	Metano	Etano	Propano
1	70,0 +/- 1,56	10,4 +/- 0,23	2,4 +/- 0,13
2	90,3 +/- 1,56	0,8 +/- 0,23	0,8 +/- 0,13
3	81,6 +/- 1,56	6,2 +/- 0,23	1,4 +/- 0,13
4	85,6 +/- 1,56	7,6 +/- 0,23	1,1 +/- 0,13

O intervalo com 95 % de confiança em torno da estimativa da concentração, a partir da observação (sinal cromatográfico), é dado pela equação para regressão inversa descrita em Pimentel, 1996 [62]. Para as amostras certificadas, os resultados revelam que os valores obtidos foram satisfatórios. Para a amostra comercial de GNV, os teores dos hidrocarbonetos majoritários (metano, etano e propano) obtidos, mostram que estão dentro da especificação vigente para comercialização na região.

4.2.6 Teste de recuperação em amostras certificada e comercial

O sistema utilizado também foi avaliado em um teste de recuperação envolvendo as três misturas gasosas de composição certificada e uma amostra comercial de GNV coletada em um posto de combustível de João Pessoa. O estudo envolveu a adição de padrão em três alíquotas crescentes de metano, etano e propano a cada uma das quatro amostras, seguida por medição do sinal analítico no cromatógrafo a gás. As frações molares dos analitos foram então determinadas a partir das curvas analíticas visualizadas na [Figura 4.1](#). A [Tabela 4.6](#) apresenta os resultados da recuperação. É interessante notar que as misturas certificadas foram diluídas com nitrogênio antes das adições de padrão para compatibilidade com o procedimento descrito na [sessão 3.2.2.2](#) empregado nas

curvas analíticas da [Figura 4.1](#). Como pode ser visto, foram obtidos valores médios satisfatórios de recuperação global: $99,7 \pm 3,1$; $100,7 \pm 4,4$ e $98,0 \pm 5,8$ para metano, etano e propano, respectivamente, em porcentagem.

Tabela 4.6 - Resultados do teste de recuperação para amostras de composição certificada (1, 2 e 3) e para amostra comercial de GNV (4).

Amostra	Analito	Valor obtido (% mol/mol)	Valor da diluição (% mol/mol)	Valor a adicionado (% mol/mol)			Recuperação (%)		
				1	2	3	1	2	3
1	Metano	70,0	58,2	5,4	10,4	16,8	94,7	99,6	99,9
	Etano	11,0	9,2	0	2,4	4,2	99,9	91,0	103,0
	Propano	2,5	2,1	0	5,0	9,0	104,8	106,8	103,7
2	Metano	90,0	71,2	10,9	14,9	20,6	100,9	100,1	98,6
	Etano	0,8	0,6	6,6	7,8	10,5	95,7	103,5	100,4
	Propano	0,8	0,6	5,4	8,4	10,6	95,4	100,3	103,0
3	Metano	81,0	64,3	9,7	15,5	18,6	96,4	100,6	95,6
	Etano	6,0	4,3	4,8	8,4	10,0	106,4	102,6	101,9
	Propano	1,5	1,2	4,8	7,5	10,4	93,0	95,6	87,6
4	Metano	85,6	68,5	0	5,1	12,9	101,2	102,7	106,0
	Etano	7,6	5,8	0	2,2	3,8	106,3	98,0	99,2
	Propano	1,1	0,8	0	3,4	4,8	97,6	93,0	95,0

Capítulo 5

Conclusão

5 CONCLUSÃO

Este trabalho propôs uma metodologia para produção de misturas gasosas padrões a partir de um sistema automático de preparação, com o objetivo de compreender as variações dos hidrocarbonetos metano, etano e propano no GNV, por intermédio da técnica de cromatografia a gás com detecção FID.

O processo dinâmico de preparação de misturas teve um melhor desempenho com relação ao processo estático de preparação.

Obteve-se uma correlação adequada entre as frações molares programadas dos componentes da mistura e os sinais analíticos resultantes (área do sinal cromatográfico), com valores de R^2 maiores que 0,99. A avaliação da metodologia por meio da ANOVA foi satisfatória, para os três gases metano, etano e propano, os modelos construídos (curvas analíticas) apresentaram significância na regressão e não demonstraram falta de ajuste e nem erros sistemáticos de acordo com o gráfico dos resíduos.

Os parâmetros de desempenho (limite de detecção, limite de quantificação, sensibilidade analítica e frequência de amostragem) foram considerados satisfatórios para a metodologia proposta.

O sistema também foi avaliado em um estudo de recuperação envolvendo três amostras de gás com composição certificada e uma amostra de GNV. E, considerando seus valores percentuais para o metano, etano e propano, conclui-se que foi obtido um nível de recuperação satisfatório. Esses resultados demonstram que a metodologia proposta conduziu a um excelente desempenho analítico.

5.1 Propostas futuras

Como propostas, tem-se a aplicação desta metodologia desenvolvida para produção de misturas gasosas padrões e utilização da espectrometria no infravermelho próximo (NIR), para posterior desenvolvimento de modelos de calibração multivariada. Aplicar os modelos de calibração multivariada (NIR) em predição de amostras reais de GNV, mostrando assim uma alternativa possível e de menor tempo e menor custo de análise comparada às técnicas cromatográficas.

Capítulo 6

Referências

REFERÊNCIAS

1. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Gás Natural, 2011. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=59925&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1414881181815>. Acessado em: 01 de novembro de 2014.
2. PBGÁS – Companhia Paraibana de Gás. O que é Gás Natural, 2014. Disponível em: http://www.pbgas.com.br/?page_id=195. Acessado em: 01 de novembro de 2014.
3. Montes, P. M. F. O potencial do consumo de gás natural pelo setor industrial no Brasil. Dissertação de Mestrado em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
4. PBGÁS – Companhia Paraibana de Gás. Vantagens do Gás Natural, 2014. Disponível em: http://www.pbgas.com.br/?page_id=206. Acessado em: 01 de Novembro de 2014.
5. Speight, James G. Natural Gas - A Basic Handbook. 1. Texas: Gulf Publishing Company, 2007. ISBN 1-933762- 14-4.
6. ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Qualidade do Gás Natural. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=8149> . Acessado em: 01 de novembro de 2014.
7. ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 16, DE 17.6.2008 - DOU 18.6.2008. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/junho/ranp%2016%20-%202008.xml. Acessado em: 01 de novembro de 2014.
8. Lanças, F. M. Cromatografia em Fase Gasosa. São Carlos: Acta, 1993.
9. Zhang, Y.; Qin, C.; Xing, H.; Liu, P. Experimental research on performance response of domestic gas cookers to variable natural gas constituents. J Nat Gas Sci Eng 10 (2013) 41-50.
10. Pasquini, C. e Silva, M. D. H. Determination of Gaseous Analytes in Flow Systems. J Braz Chem Soc 10 (1999) 85-91.
11. Häring, Heinz-Wolfgang. Industrial Gases Processing. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-3-527-31685-4.
12. Knake, R.; Guchardi, R.; Hauser P. C. Quantitative analysis of gas mixtures by voltammetric sensing. Anal Chim Acta 475 (2003) 17–25.
13. Brown, C. W.; Zhou, J. Near-Infrared Spectra of Gases: Identification of Mixtures. Soc for Appl Spec 55 (2001) 44-49.

14. Nakhoukhi, M.; Péré, E.; Creff, R.; Pouchan, C. Determination of the composition of a mixture of gases by infrared analysis and chemometric methods. *J Mol Struct* 744 (2005) 855-859.
15. Konieczka, P.; Switaj-Zawadka, A.; Namiesnik, J. Gaseous standard mixtures – the challenge of obtaining small amounts of measurands. *Trends in Anal Chem* 23 (2004) 450-458.
16. Stominska, M.; Konieczka, P.; Namiesnik, J. Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media. *Trends in Anal Chem* 29 (2010) 419-429.
17. Stominska, M.; Konieczka, P.; Namiesnik, J. New developments in preparation and use of standard gas mixtures. *Trends in Anal Chem* 29 (2014) 135-143.
18. Dantas, H.V.; Barbosa, M. F.; Nascimento, E.C.L.; Moreira, P.N.T.; Galvão, R.K.H.; Araújo, M.C.U. Screening analysis of natural gas with respect to methane content by near-infrared spectrometry. *Microchem J* 114 (2014) 210-215.
19. Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C.; Fortes, P. R.; Raimundo, I. M.; Wilk, A.; Mizaikoff, B. iHWG-mNIR: a miniaturised near-infrared gas sensor based on substrate-integrated hollow waveguides coupled to a micro-NIR-spectrophotometer. *Analyst* 139 (2014) 3572-3576.
20. Towler, B.F. Chapter 6 - Natural Gas, In *The Future of Energ.* Boston: Academic Press, 2014. Pages 89-133, ISBN 9780128010273.
21. Guo, B.; Ghalombor, A. *Natural Gas Engineering Handbook*. Texas: Gulf Publishing Company, 2005. ISBN 0-9765113-3-9.
22. Parkash, S. *Petroleum Fuels Manufacturing Handbook*. New York: McGraw-Hill Companies, 2010. ISBN: 978-0-07-163241-6.
23. Corroll, J. *Natural Gas Hydrats - A Guide for Engenieers*. Burlington: Elsevier Inc., 2009. ISBN: 978-0-7506-8490-3.
24. Augusto, C.R. A influência da incerteza de medição da analise cromatográfica do gás natural no cálculo do poder calorífico superior do gás. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
25. Augusto, C.R. Validação de metodologia analítica para a determinação da composição química do gás natural por cromatografia em fase gasosa aliada à estimativa dos parâmetros de precisão através de comparação laboratorial. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

26. Dantas, H. V. Triagem da Qualidade de Amostras de GNV e GLP usando Espectrometria NIR e Quimiometria. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2010.
27. Oliveira, E. C., Validação, avaliação de incerteza, reconciliação de dados e determinação da conformidade com as especificações aplicadas à cromatografia gasosa on line e off line: A Quimiometria na unidade industrial. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
28. Dantas, H. V. Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria. Tese de Doutorado Química - Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2014.
29. Downie, N. A. Industrial Gases. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN: 0-751-40352-0.
30. ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2006.
31. Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, P.S. Fundamentos de cromatografia. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006.
32. Pinto Segundo Neto, J. L. Uma metodologia analítica rápida para quantificação simultânea de estrógenos em águas usando HPLC-DAD e calibração de segunda ordem. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2014.
33. Degani, A.L.G.; Cass, Q. B.; Vieira, P. C. Cromatografia um breve ensaio. Quim Nova Esc 7 (1998)21-25.
34. Borrás, E.; Ródenasa, M.; Dieguez, J.J.; Pérez-García, M.L.; Lombab, R.; Lavínb, J.; Tortajada-Genaroc, L. A. Development of a gas chromatography — mass spectrometry method for the determination of carbon disulfide in the atmosphere. Microchem J 101 (2012) 37–42.
35. Menezes, H. C.; Paulo, B. P.; Costa, N. T.; Cardeal, Z. L. New method to determination of naphthalene in ambient air using cold fiber-solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. Microchem J 109 (2013) 93–97.
36. Isobe, K.; Kobab, K.; Uedac, S.; Senoo, K.; Harayamad, S.; Suwa, Y. A simple and rapid GC/MS method for the simultaneous determination of gaseous metabolites. J Microbiol Meth 84 (2011) 46–51.

37. Maulini-Duran, C.; Artola, A.; Font, X.; Sánchez, A. A systematic study of the gaseous emissions from biosolids composting: Raw sludge versus anaerobically digested sludge. *Bioresour Technol* 147 (2013) 43–51.
38. Skoog, A. D.; West, D.M.; Holler, F. J.; Crouch, R.S. *Fundamentos de Química Analítica*. São Paulo: Thomson, 2006.
39. Aquino Neto, F.R.; Nunes, D.S.S. *Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins*. Rio de Janeiro: Interciencia, 2003.
40. Poole, C. *Gas Chromatography*. Oxford: Elsevier, 2012. ISBN: 978-0-12-385540-4.
41. Sabin, G. P.; Prestes, O. D.; Martins, M. L.; Adaime, M. B.; Zanella, R. Aumento da resposta analítica por meio da otimização do sistema de injeção sem divisão de fluxo em cromatografia gasosa empregando a lei dos gases ideais. *Quím Nova* 34 (2011) 414-418.
42. Wells G. Comparison of optimized gas chromatography detectors for packed and capillary columns. *J Chromatogr A* 270 (1983) 135-144.
43. Grob Jr., K.; Läubli, T. High oven temperature on-column injection in capillary gas chromatography : I. Sample introduction. *J Chromatogr A* 357 (1986) 345-355.
44. Busera H-R.; Haglundb, P.; Müllera, M. D.; Poigera, T.; Rappeb, C. Discrimination and thermal degradation of toxaphene compounds in capillary gas chromatography when using split/splitless and on-column injection. *Chemosphere* 41 (2000) 473-479.
45. Vázquez, M. M.; Vázquez, M.E.B.; Muniategui, L. S.; López, M. P.; Fernández E F.; Rodríguez, D. P. Application of programmed-temperature split/splitless injection to the trace analysis of aliphatic hydrocarbons by gas chromatography. *J Chromatogr A* 919 (2001) 363-371.
46. Roubani–Kalantzopoulou, F. Determination of isotherms by gas–solid chromatography: Applications. *J Chromatogr A* 1037 (2004) 191-221.
47. Krupčík, J.; Repka, D.; Benická, E.; Hevesi, T.; Nolte, J.; Paschold, B.; Mayer, H. Use of retention temperatures for the identification of phenols separated on OV-1701 capillary columns using linear temperature-programmed gas chromatography. *J Chromatogr A* 448 (1988) 203-218.
48. Richmond, R. Simple calibrated merging of gas chromatography capillary column temperature-programmed retention-index compilations. *J Chromatogr A* 724 (1996) 229-234.

49. Christophe, A.B. Evaluation of linear gradient loaded columns in temperature programmed gas chromatography. *J Chromatogr A* 58 (1971) 195-200.
50. Brown, A. S.; Milton, J. T. M.; Cowper. J. C.; Squire, D. G.; Bremser, W.; Branch, W. R. Analysis of natural gas by gas chromatography Reduction of correlated uncertainties by normalization. *J Chromatogr A* 1040 (2004) 215-225.
51. Miao, Q.; Kong, W.; Zhao, X.; Yang, S.; Yang M. GC-FID coupled with chemometrics for quantitative and chemical fingerprinting analysis of *Alpinia oxyphylla* oil. *J Pharmaceut Biomed* 102 (2015) 436–442.
52. Beebe, K.R.; Pell, R.J.; and Seasholtz, M.B. *Chemometrics: a practical guide*. New York: John Wiley & Sons, 1998. ISBN: 0-171-12451-6.
53. Varmuza, K.; Filzmoser P. *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*. New York: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2009. ISBN 978-1-4200-5947-2.
54. Deming, S. N.; Morgan, S. L. *Experimental Design: A Chemometric Approach*. Amsterdam: Elsevier, 1993. ISBN 0-444-89111-0.
55. Kramer, R. *Chemometric Techniques for Quatitative Analysis*. New York: Marcel Dekker, 1998. ISBN 0-8247-0198-4.
56. Einax J. W.; Zwanziger H. W.; Geib, S. *Chemometrics in Environmental Analysis*. Weinheim : VCH, 1997. ISBN: 3-527-28772-8.
57. Pimentel, M. F.; Barros Neto, B.; Saldanha, T. C. B.; Araújo, M. C. U. Effects of experimental design on calibration curve precision in routine analysis. *J Autom Chem* 20 (1998) 9-15.
58. Honorato, F. A.; Honorato, R. S.; Pimentel, M. F.; Araújo, M. C. U. Analytical curve or standard addition method: how to elect and design—a strategy applied to copper determination in sugarcane spirits using AAS. *Analyst* 127 (2002) 1520-1525.
59. Troya, F.; Lerma-García, M.J.; Herrero-Martínez, J.M.; Simó-Alfonso, E.F. Classification of vegetable oils according to their botanical origin using n-alkane profiles established by GC–MS. *Food Chem* 167 (2015) 36-39.
60. Hou, Y.; Hu, S.; Lindström, M.E.; Li, J. Feasibility of monomer aromatic substances as calibration standards for lignin quantitative analyses in Pyrolysis-GCMS. *J Anal Appl Pyrol* 101(2013) 232-237.
61. Barros Neto, B.; Pimentel, M.F.; Araújo, M.C.U. Recomendações para calibração em química analítica - parte I. fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada). *Quim Nova* 25 (2002) 856–865.

62. Pimentel, M.F.; Barros Neto, B. Calibração: Uma Revisão para Químicos Analíticos. *Quim Nova* 19 (1996) 268–277.
63. Andrade, R.A.N.; Andrade, S.I.E.; Martins, V.L.; Moreira, P.N.T.; Costa, D.J.E.; Lyra, W.S.; Araújo, M.C.U. A flow–batch luminometer. *Microchem J* 108 (2013) 151-155.
64. Wrona, M.; Pezo, D.; Nerin, C. Rapid analytical procedure for determination of mineral oils in edible oil by GC–FID. *Food Chem* 141 (2013) 3993-3999.
65. Mlinko, S. Dobis, E.; Payer, K.; Ottinger, J.; Bánfin, D.; Palágyi, T.; Turi, A. An automatic carbon-14 gas analyzer for organic compounds and biological samples. *Anal Biochem* 83 (1977) 7-19.
66. Sakamoto, K.; Takeno, M.; Sekiguchi, K.; Ishitani, O.; Fukuyama, T.; Utiyama, M. Development of an automatic continuous analyzer for water-soluble gases in air by combining an artificial lung with an ion chromatograph. *Atmos Environ* 36 (2002) 441-448.
67. Grenache, D. G.; Parker, C. Integrated and automatic mixing of whole blood: An evaluation of a novel blood gas analyzer. *Clin Chim Acta* 375 (2007) 153-157.
68. Król, S.; Zabiegała, B.; Namieśnik, J. Monitoring VOCs in atmospheric air I. On-line gas analyzers. *Trends in Anal Chem* 29 (2010) 1092-1100.
69. Taylor, J. K. Standard Reference Materials. Handbook for SRM users. Gaithersburg: NIST special publication, 1985.
70. NIST - National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <http://www.nist.gov/>. Acessado em 20 de dezembro de 2014.
71. Linde Gases Ltda. Gases de alta pureza. Disponível em: http://hiq.linde-gas.com.br/international/web/lg/br/like35lgspgbr.nsf/docbyalias/gas_ultra. Acessado em: 20 de dezembro de 2014.
72. Linde Gases Ltda. Misturas gasosas. Disponível em: http://hiq.linde-gas.com.br/international/web/lg/br/like35lgspgbr.nsf/docbyalias/gas_mix. Acessado em: 20 de dezembro de 2014.

Capítulo 7

APÊNDICE



Contents lists available at ScienceDirect

Microchemical Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/microc

An automatic system for accurate preparation of gas mixtures

Hebertty V. Dantas^a, Mayara F. Barbosa^a, Pablo N.T. Moreira^a, Roberto K.H. Galvão^b, Mário C.U. Araújo^{a,*}^a Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica/Quimiometria (LAQA), Caixa Postal 5093, CEP 58051-970, João Pessoa, PB, Brazil^b Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Divisão de Engenharia Eletrônica, CEP 12228-900, São José dos Campos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 September 2014

Received in revised form 28 November 2014

Accepted 28 November 2014

Available online 5 December 2014

Keywords:

Gas mixture preparation

Automatic methods

Gas chromatography

Methane

Ethane

Propane

ABSTRACT

This paper presents a novel automatic system for preparation of gas mixtures with suitable accuracy for quantitative applications. The system is managed by a purpose-built software, which controls the opening of gas admission valves in order to achieve the desired partial pressures. A piston-driven diaphragm pump is used to force the homogenization of the mixture by closed-loop circulation. The proposed system was tested by preparing binary mixtures of nitrogen with methane, ethane and propane. As a result, good correlation ($R^2 > 0.99$) was obtained between the programmed molar fractions of the mixture components (as set by the user in the system management software) and the corresponding analytical signals measured by a gas chromatograph. A recovery study involving gas mixtures with certified composition was also carried out. On the overall, good recovery was obtained, with percent values of 98.5 ± 2.3 , 100.5 ± 4.6 , and 98.9 ± 6.4 for methane, ethane and propane, respectively. Such findings indicate that the standard additions were properly introduced and suitably mixed with the gas samples, thus corroborating the correct operation of the proposed system.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Gas chromatography (GC) is a widely used method for determining the composition of complex mixtures of chemical species in gaseous phase [1–4]. In the course of a GC analysis, the components of the mixture are separated on the basis of differences in the rate at which they are carried through a stationary phase by a mobile gas phase [5]. A simpler and less costly alternative consists of the use of multivariate instrumental techniques, which may be of value to carry out the analysis in a faster and non-destructive manner, with less chemical waste. Examples reported in the literature include voltammetric analysis [6] and middle or near-infrared spectrometry [7–9].

It is worth noting that such techniques require the use of multivariate calibration to handle the mutual interference of the gas analytes, in order to compensate for the lack of a separation process [10]. For this purpose, gas mixtures with certified composition can be acquired from specialized suppliers in order to build the calibration model. However, these mixtures are costly and may not have a range of analyte concentrations that is wide enough to encompass the composition of subsequent samples to be analyzed. Alternatively, calibration samples could be prepared in the analytical laboratory itself by mixing individual gases. However, the precise manipulation of gases entails difficulties associated to physico-chemical features such as relative volume, diffusion and effusion, expansion and compressibility. In particular, rigorous

control and monitoring of pressure, temperature and flow rate are required [11].

Gas mixing methods can be divided in static and dynamic types [12]. Static methods basically consist of adding the mixture components into a diluting volume. In contrast, dynamic methods involve the combination of different gases in a continuous manner by adjusting the associated flow rates. The main difficulties [13] that arise in the preparation of gas mixtures for use in chemical analyses are: (i) memory effects of component gases caused by adsorption or desorption processes on the inner surface of vessels, tubes and connections, as well as the trapping of small gas amounts in connections, tube deformities and manometers; (ii) difficulty in establishing and maintaining the homogeneity of the sample, because differences in volatility or density of the component gases may cause stratifications in the mixture; (iii) difficulty in ensuring the same operational conditions in the gas transportation, introduction, mixture and sampling phases.

In this context, the present paper proposes a novel automatic system to prepare gas mixtures with suitable accuracy for quantitative applications, such as multivariate calibration of spectrometric methods. The proposed system is based on a simpler architecture that was employed in [14] for near-infrared screening of natural gas. That architecture was useful to facilitate the introduction of natural gas samples into an NIR spectrometer, as well as the simulation of adulterations by mixing the samples with different other gases. However, the control of the gas concentrations in the mixture was not accurate enough for quantitative purposes. The improvements described herein consist of the introduction of a pump to homogenize the gas mixture by forced circulation, the inclusion of automatically controlled solenoid valves and the

* Corresponding author.

E-mail address: laqa@quimica.ufpb.br (M.C.U. Araújo).

Capítulo 8

ANEXOS

Certificado da mistura gasosa número 1



1/1

Data / Date

24/03/2010

Nº 703/10

196945

CPC 330

CERTIFICADO DE ENSAIO

Cliente / Customer

UFPB – MÁRIO UGULINO

Cilindro / Cylinder

Nº do cilindro / Cylinder No

Nº do pedido / Order No

Tipo de cilindro

Cylinder type

A- 10

Conexão da válvula

Valve connection

ABNT-218-2

Pressão de enchimento

Filling pressure 21 °C

5.000 kPa

Volume nominal de gás

Gas volume 20 °C, 101,3 Kpa (a)

0,5m³

Componente Component		Encomenda Order	Resultado da análise Analysis result	Unidade Unit	Incerteza abs. Uncertainty
Metano	CH ₄	70	70,0	% mol/mol	± 0,1
Etano	C ₂ H ₆	11	11,00	% mol/mol	± 0,05
Propano	C ₃ H ₈	2,5	2,50	% mol/mol	± 0,02
n-Butano	C ₄ H ₁₀	1,5	1,50	% mol/mol	± 0,01
Nitrogênio	N ₂	Balanço			

Tolerância de preparação / Blend tolerance

Estabilidade / Shelf life

Temperatura recomendada para uso / armazenagem

Recommended storage and usage temperature

Pressão mínima de uso / Minimum pressure of use

Comentários / Comments:

Mistura Padrão: Primário

Mistura: Inflamável

Método Analítico: µGC – TCD

Nº método / instrução: 222 / BR-INS-0052

Padrão de Referência: Multimix (cil. 286772)

Rastreado a padrões de referência através do certificado: RBC/INMETRO 40.965

A incerteza de medição declarada é baseada em uma incerteza padronizada combinada, multiplicada por um fator de abrangência K=2,0, fornecendo um nível de confiança de aproximadamente 95%

Observações:

: 3 % relativa / % relative

: 36 meses / months

: 0 a / to 40 °C

: 100 kPa

Data de fabricação: 10/03/2010

Data de recebimento cil.: 10/03/2010

Data do ensaio: 22/03/2010

Responsável:

Katia Lukjanenko Alvares
Química

Os resultados declarados referem-se apenas ao item especificado. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem alterações

Linde Gases Ltda.

Endereço Mailing Address / Local Site
Laboratório de Gases Especiais - LGE
Rod. D. Gabriel Paulino Bueno Couto, Km 65
CEP 13212-240 Bairro Japi - Jundiá S.P.Telefone / Telephone
0800 725 4633Telefax / Telefax
(011) 4582 - 4669BR-PRO-0014A 1
<http://hiq.linde-gas.com.br>

Certificado da mistura gasosa número 2

THE LINDE GROUP

Linde

1/1

Data / Date

24/03/2010

Nº 702/10

CERTIFICADO DE ENSAIO

Cliente / Customer

UFPB – MÁRIO UGULINO

Nº do cilindro / Cylinder No

58248A

Nº do pedido / Order No

CPC 331

Cilindro / Cylinder

Tipo de cilindro

Cylinder type

A- 10

Conexão da válvula

Valve connection

ABNT-218-2

Pressão de enchimento

Filling pressure 21 °C

10.000 kPa

Volume nominal de gás

Gas volume 20 °C, 101,3 Kpa (a)

1,0 m³

Componente Component		Encomenda Order	Resultado da análise Analysis result	Unidade Unit	Incerteza abs. Uncertainty.
Metano	CH ₄	90	90,0	% mol/mol	± 0,1
Etano	C ₂ H ₆	3,0	3,00	% mol/mol	± 0,03
Propano	C ₃ H ₈	0,8	0,800	% mol/mol	± 0,008
n-Butano	C ₄ H ₁₀	0,4	0,400	% mol/mol	± 0,004
Nitrogênio	N ₂	Balanco			

Tolerância de preparação / Blend tolerance

: 3 % relativa / % relative

Estabilidade / Shelf life

: 24 meses / months

Temperatura recomendada para uso/ armazenagem

: 0 a / to 40 °C

Recommended storage and use temperature

Pressão mínima de uso / Minimum pressure of use

: 100 kPa

Comentários / Comments:

Mistura Padrão: Primário

Data de fabricação: 10/03/2010

Mistura: Inflamável

Data de recebimento cil.: 10/03/2010

Método Analítico: µGC – TCD

Data do ensaio: 22/03/2010

Nº método / instrução: 222 / BR-INS-0052

Padrão de Referência: Multimix (cil. 286772)

Rastreado a padrões de referência através do certificado: RBC/INMETRO 40.965

A incerteza de medição declarada é baseada em uma incerteza padronizada combinada, multiplicada por um fator de abrangência K=2,0, fornecendo um nível de confiança de aproximadamente 95%

Observações:



Responsável:

Katia Lukjanenko Alvares
Química

Os resultados declarados referem-se apenas ao item especificado. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem alterações

Linde Gases Ltda.

Endereço Mailing Address / Local Site
Laboratório de Gases Especiais - LGE
Rod. D. Gabriel Paulino Bueno Couto, Km 65
CEP 13212-240 Bairro Japi - Jundiaí S.P.Telefone / Telephone
0800 725 4633Telefax / Telefax
(011) 4582 - 4669BR-PRO-0014A 1
<http://hiq.linde-gas.com.br>

Certificado da mistura gasosa número 3

THE LINDE GROUP

Linde

1/1

Data / Date

24/03/2010

N° 704/10

CERTIFICADO DE ENSAIO

Cliente / Customer

UFPB – MÁRIO UGULINO

N° do cilindro / Cylinder No

111834

N° do pedido / Order No

CPC 332

Cilindro / Cylinder

Tipo de cilindro
Cylinder type

A- 10

Conexão da válvula
Valve connection

ABNT-218-2

Pressão de enchimento
Filling pressure 21 °C

10.000 kPa

Volume nominal de gás
Gas volume 20 °C, 101,3 Kpa (a)1,0 m³

Componente Component		Encomenda Order	Resultado da análise Analysis result	Unidade Unit	Incerteza abs. Uncertainty
Metano	CH ₄	81	81,0	% mol/mol	± 0,1
Etano	C ₂ H ₆	6	6,00	% mol/mol	± 0,06
Propano	C ₃ H ₈	1,5	1,50	% mol/mol	± 0,01
n-Butano	C ₄ H ₁₀	0,7	0,700	% mol/mol	± 0,001
Nitrogênio	N ₂	Balanço			

Tolerância de preparação / Blend tolerance

: 3 % relativa / % relative

Estabilidade / Shelf life

: 24 meses / months

Temperatura recomendada para uso/ armazenagem

: 0 a / to 40 °C

Recommended storage and use temperature

Pressão mínima de uso / Minimum pressure of use

: 100 kPa

Comentários / Comments:

Mistura Padrão: Primário

Data de fabricação: 10/03/2010

Mistura: Inflamável

Data de recebimento cil.: 10/03/2010

Método Analítico: µGC – TCD

Data do ensaio: 22/03/2010

N° método / instrução: 222 / BR-INS-0052

Padrão de Referência: Multimix (cil. 286772)

Rastreado a padrões de referência através do certificado: RBC/INMETRO 40.965

A incerteza de medição declarada é baseada em uma incerteza padronizada combinada, multiplicada por um fator de abrangência K=2,0, fornecendo um nível de confiança de aproximadamente 95%

Observações:



Responsável:

Katia Lukjanenko Alvares
Química

Os resultados declarados referem-se apenas ao item especificado. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem alterações

Linde Gases Ltda.

Endereço Mailing Address / Local Site
Laboratório de Gases Especiais - LGE
Rod. D. Gabriel Paulino Bueno Couto, Km 65
CEP 13212-240 Bairro Japi - Jundiaí S.P.Telefone / Telephone
0800 725 4633Telefax / Telefax
(011) 4582 - 4669BR-PRO-0014A 1
<http://hiq.linde-gas.com.br>