

Avaliação da incerteza associada à análise cromatográfica de gás natural

Evaluating the uncertainty associated with the chromatographic analysis of natural gas

Paulo Sikeyuki Sakairi Junior¹, Raony Fontes¹, Márcio A. F. Martins¹, Rui Lima²

¹ Universidade Federal da Bahia, ² Laboratório de Petróleo e Gás – LAPEG

E-mail: raonyfontes@gmail.com

Resumo: Este trabalho tem como objetivo apoiar um laboratório comercial de petróleo e gás no processo de avaliação das incertezas associadas à análise de composição de um gás natural e às suas propriedades físicas com base na norma NBR 15213. O método GUM foi utilizado nesta tarefa, da qual se considerou os comportamentos ideal e real do gás natural, configurando-se assim um aspecto metodológico robusto no processo de tomada de decisão por parte do pessoal do laboratório.

Palavras-chave: Cromatografia gasosa, NBR 15213, abordagem GUM.

Abstract: This work aims to support a commercial laboratory for oil and gas concerning the evaluation of the uncertainties associated with the chromatographic analysis of natural gas, and its physical properties as described in the Brazilian standard NBR 15213. The GUM method was adopted in this task and so the ideal and real behaviors from natural gas were also assumed, thus highlighting it as a methodological robust stage in the making-decision process by the laboratory staff.

Keywords: Gas chromatography, NBR 15213, GUM approach.

1. INTRODUÇÃO

A cromatografia gasosa é um método empregado de forma ampla que permite a separação, identificação e determinação de componentes químicos em misturas complexas [1], sendo um requisito necessário a creditação dos laboratórios nas normas NBR/ISO 17025 [2] e NBR/ISO – 10012 [3], além de seguir a metodologia da ASTM D 1945 [4] para a realização dos ensaios. Particularmente para análises cromatográficas de um gás natural, além do perfil de composição, é importante conhe-

cer suas propriedades de modo a avaliar a qualidade, o preço e sua destinação. Neste sentido, a norma NBR 15213 [5] estabelece uma metodologia para calcular as propriedades do gás natural em várias condições de referência, assumindo comportamento ideal ou real, apresentando expressões para as seguintes propriedades: poder calorífico superior e inferior, massa molar, fator de compressibilidade, densidade absoluta, densidade relativa e índice de Wobbe. Vale ressaltar ainda que a escolha do modelo do gás, se ideal ou real, é uma tarefa

crucial por parte do analista que executa e emite parecer sobre a análise.

Não obstante, todo procedimento experimental ou de medição está sujeito a incertezas [6], o que não seria diferente de uma análise de cromatografia, principalmente por ser um técnica de medição que apresenta significativas fontes de incerteza. Em [7] os autores utilizam os métodos GUM (*Guide to the expression of Uncertainty in Measurement*) [8], Top-Down, Barwick e Ellison e Fuzzy para avaliar a incerteza associada à análise de composição de um gás natural, além de apontar as possíveis fontes de incerteza no procedimento de cromatografia. Entretanto, os mesmos autores [7] demonstram que o número de experimentos cromatográficos realizados diariamente e a complexidade da avaliação da incerteza de medição associada fazem com que essa etapa não seja trivial.

Levando em consideração a importância da avaliação da incerteza de medição tanto para o laboratório, que irá aprimorar os resultados das análises agregando valor ao seu serviço, quanto para o cliente, que possuirá resultados mais confiáveis, a tendência é que a caracterização e a adequada declaração da incerteza de medição em relatórios se tornem uma prática comum num futuro próximo. Dentro deste contexto, este trabalho apresenta resultados da avaliação da incerteza em análises cromatográficas e nas propriedades citadas na NBR 15213 no âmbito de um laboratório comercial de petróleo e gás, prestador de serviços na região nordeste do país e que não tem executado esta tarefa de forma sistemática, justificando o desenvolvimento de uma ferramenta de cálculo automatizada para a melhor difusão e aceitação da abordagem GUM.

2. MÉTODO

Os experimentos foram realizados no laboratório comercial de petróleo e gás em condições controladas de temperatura e pressão (20°C, 1atm) com

o acompanhamento de um técnico especializado. O equipamento utilizado é um cromatógrafo a gás modelo Varian CP-3800 e a metodologia aplicada nos ensaios foi preconizada pela ASTM D 1945, sendo a avaliação da incerteza de medição realizada através do Guia para Expressão da Incerteza de Medição [8].

As fontes de incerteza identificadas e mensuradas foram a repetibilidade (u_x^2), a correção sistemática oriunda do padrão (u_C^2) e a resolução do equipamento (u_R^2).

Para a avaliação da parcela de correção, uma análise do padrão (com seu respectivo certificado) foi realizada, fornecendo um valor de correção sistemática para cada componente do gás. Para a resolução da composição, dada em %, foi assumida uma distribuição uniforme com amplitude de 0,02 centrada no zero.

Uma vez avaliada a incerteza da composição, a normalização da composição (1) e sua respectiva incerteza podem ser avaliada. Em seguida as propriedades, citadas pela norma ABNT NBR 15213, e suas incertezas são então avaliadas pelo método da propagação de variâncias, assumindo fontes não correlacionadas [8].

$$y_i = \frac{x_i}{Z_{(T,p)}} \quad (1)$$
$$\frac{\sum_{i=1}^N x_i}{Z_{(T,p)}}$$

onde, x_i é a estimativa da fração molar não normalizada volumétrica do componente i ; Z é o fator de compressibilidade e y_i é a estimativa da fração normalizada do componente i .

É importante salientar que as incertezas dos dados tabelados das propriedades termodinâmicas foram consideradas na última casa decimal com distribuição uniforme. Dessa maneira, tomando como exemplo a massa molar da mistura gasosa (M), cuja estimativa é dada por (2), e avaliação de sua

respectiva incerteza é representada por (3).

$$M = \sum_{i=1}^N y_i M_i \quad (2)$$

$$u^2(M) = \sum_{i=1}^N y_i^2 u^2(M_i) + \sum_{i=1}^N M_i^2 u^2(y_i) \quad (3)$$

onde, M_i é a massa molar do componente i e N o número de componentes.

Como as fórmulas do Poder Calorífico Superior e Inferior real e ideal da mistura em base molar, $PC S_{real}^n$, $PC S_{ideal}^n$, PCI_{real}^n e PCI_{ideal}^n e Poder Calorífico Superior e Inferior ideal da mistura para base volumétrica, $PC S_{ideal}^v$ e PCI_{ideal}^v , possuem uma estrutura similar à (2), a expressão obtida para a avaliação das suas respectivas incertezas possuirá estrutura semelhante à (3), devendo ser realizada a substituição da massa molar do componente i pela respectiva propriedade que se deseja analisar.

Para a densidade absoluta ideal da mistura e sua incerteza são dadas, respectivamente, por (4) e (5), e a densidade relativa do gás ideal e sua incerteza dada por (6) e (7).

$$p(T,P) = \frac{PM}{RT} \quad (4)$$

$$u^2(\rho) = \left(\frac{M}{RT} u(P) \right)^2 + \left(\frac{P}{RT} u(M) \right)^2 + \left(\frac{PM}{R^2 T} u(R) \right)^2 + \left(\frac{PM}{T^2 R} u(T) \right)^2 \quad (5)$$

onde, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases e P é a pressão.

$$d_i = \sum_{i=1}^N y_i \frac{M_i}{M_{ar}} \quad (6)$$

$$u^2(d_i) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{M_i}{M_{ar}} u(y_i) \right)^2 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{M_{ar}} u(M_i) \right)^2 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{M_i y_i}{M_{ar}^2} u(M_{ar}) \right)^2 \quad (7)$$

onde, M_{ar} é a massa molar do ar.

Para o Poder Calorífico Superior e Inferior real da mistura em base volumétrica, $PC S_{real}^v$ e

PCI_{real}^v , têm-se:

$$PC S_{real}^v = \frac{PC S_{ideal}^v}{Z} \quad (8)$$

$$u^2(PC S_{real}^v) = \frac{u^2(PC S_i^v)}{Z^2} + \frac{(PC S_i^v)^2 u^2(Z)}{Z^2} \quad (9)$$

Algumas propriedades de mistura, como a densidade relativa do gás real, a densidade absoluta do gás real e Índice de Wobbe_{real} e Wobbe_{ideal}, tem equacionamento similar à (8), portanto suas respectivas incertezas são avaliadas por equação similar à (9), devendo ser realizada as devidas substituições para o ajuste da equação.

Seguindo para Poder Calorífico Superior e Inferior real e ideal da mistura em base mássica, $PC S_{ideal}^m$ e $PC S_{real}^m$, as expressões encontradas são representadas por (10) e (11).

$$PC S^m = \sum_{i=1}^N \frac{M_i}{M} y_i PC S_i^m \quad (10)$$

$$u^2(PC S^m) = \left(\frac{PC S_i^m M_i}{M} u(y_i) \right)^2 + \left(\frac{y_i M_i}{M} u(PC S_i^m) \right)^2 + \left(\frac{PC S_i^m y_i}{M} u(M_i) \right)^2 + \left(\frac{PC S_i^m y_i M_i}{M^2} u(M) \right)^2 \quad (11)$$

onde, $PC S_i^m$ é o Poder Calorífico Superior e Inferior, real ou ideal, do componente i em base mássica.

Terminado as avaliações das incertezas dos mensurando apresentados, na última etapa é realizado o cálculo do fator de abrangência k (função dos graus de liberdade efetivos e um nível de confiança de 95%, avaliado através da distribuição t -Student) no intuito de apresentar a incerteza expandida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da avaliação da incerteza de medição são apresentados nas tabelas 1 e 2. É possível observar (tabela 1) que as frações molares não normalizadas do etano (8,4E-4) e propano (1,3E-5)

são menores que as respectivas correções, (-1,0E-3 e -4,4E-4), resultando em estimativas negativas. Dessa forma, assumisse que o gás possui traços de etano (-0,0 ± 0,1) e propano (-0,00 ± 0,05) e, portanto, a estimativa para ambos são assumidas iguais a zero para continuidade no procedimento de avaliação (tabela 2).

Tabela 1: Resultado de medição para fração molar não normalizada

Componentes	\bar{X}	C	x	$u_c(x)$
CH ₄	9,7E-1	-2,9E-3	9,7E-1	0,6E-1
C ₂ H ₆	8,4E-4	-1,0E-3	0,00	0,5E-1
C ₃ H ₈	1,3E-5	-4,4E-4	0,00	0,3E-1
CO ₂	7,1E-3	-8,7E-4	6,20E-3	0,03
N ₂	4,1E-3	5,3E-5	4,2E-3	0,01

Tabela 2: Resultado de medição para fração molar normalizada

Componentes	y	$u_c(y)$	U
CH ₄	9,87E-01	7,97E-04	1,58E-03
C ₂ H ₆	0,00	5,00E-04	9,91E-04
C ₃ H ₈	0,00	2,50E-04	4,97E-04
CO ₂	7,57E-03	2,48E-04	4,94E-04
N ₂	5,43E-03	9,99E-05	2,12E-04

Os resultados encontrados para as propriedades (tabela 3) mostram que o fator de compressibilidade obtido possui um intervalo no qual contém o valor 1 apontando para a idealidade do gás. Nota-se também que os intervalos obtidos para o caso real e para o caso ideal se sobrepõem o que indica que ambas variáveis são estatisticamente iguais. Portanto, o esforço necessário para calcular as incertezas das propriedades termodinâmicas citadas na NBR 15213 pode ser reduzido ao cálculo das propriedades ideais, pois esse resultado seria robusto o suficiente para descrever o comportamento real das propriedades do gás.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou a avaliação da incerteza sobre o procedimento de medição de um gás natural e sua caracterização através das propriedades apresentadas na NBR 15213.

Tabela 3: Resultado de medição - Propriedades do gás natural

Propriedade	Estimativa	u_c	U
M (kg/kmol)	16,138	0,027	0,053
Z	0,998	0,002	0,004
$d_{i \text{ real}}$	0,670	0,001	0,002
$d_{i \text{ ideal}}$	0,669	0,001	0,002
$P_{i \text{ real}}$ (kg/m ³)	0,652	0,083	0,169
$P_{i \text{ ideal}}$ (kg/m ³)	0,65	0,37	0,96
W_{real} (MJ/m ³)	45,65	0,20	0,41
W_{ideal} (MJ/m ³)	45,605	0,068	0,139
PCS_{real} (MJ/m ³)	37,374	0,090	0,183
PCS_{ideal} (MJ/m ³)	37,299	0,051	0,100
PCI_{real} (MJ/m ³)	33,688	0,081	0,165
PCI_{ideal} (MJ/m ³)	33,620	0,046	0,091
$PCS_{\text{ideal e real}}$ (kJ/mol)	876,1	1,2	2,4
$PCI_{\text{ideal e real}}$ (kJ/mol)	788,9	1,1	2,1
$PCS_{\text{ideal e real}}$ (MJ/kg)	55,76	0,12	0,23
$PCI_{\text{ideal e real}}$ (MJ/kg)	50,23	0,11	0,21

É importante salientar que a análise da idealidade fica mais evidente ao apresentar os valores das propriedades acompanhadas de suas incertezas. Nota-se que os intervalos de abrangência avaliados considerando comportamento ideal são menores e estão contido, nos intervalos obtidos através das expressões considerando comportamento real. No entanto, como foi usado apenas o GUM, que assume modelos lineares e intervalos simétricos em torno da média, algumas das equações apresentadas na norma são não lineares, o que sugere a avaliação através do GUM-S1 [9] para melhor discussão dos resultados. Além disso, um estudo sobre a viabilidade econômica da avaliação da incerteza em ensaios cromatográficos é recomendado.

REFERÊNCIAS

- [1] Skoog Da, West DM, Holler FJ, Couch SR. Fundamentos de Química Analítica. Fundamentos de Química Analítica. 2005;p. 374.
- [2] ABNT. NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração; 2005.
- [3] Abnt. NBR/ISO 10012 - Sistemas de gestão de

- medição - Requisitos para processos de medição e equipamento de medição; 2004.
- [4] ASTM, Fuels G. Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography; 1945.
- [5] ABNT. NBR/ISO 15213 - Gás natural e outros combustíveis gasosos - Cálculo do poder calorífico, densidade absoluta, densidade relativa e índice de Wobbe a partir da composição; 2008.
- [6] Albertazzi A, Sousa A. Fundamentos de metrologia científica e industrial. 1st ed. Barueri-SP: Editora Barueri; 2008.
- [7] de Oliveira EC, de Aguiar PF. Comparison of Different Approaches To Evaluate the Uncertainty of Gas Chromatography for. 2009;32(6):1655–1660.
- [8] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, et al. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. 1st ed. Joint Committee for Guides in Metrology - JCGM 100:2008; 2008.
- [9] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, et al. Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method. JCGM 101:2008; 2008.