

Relatório Final do Ensaio de
Proficiência para Análise de
Composição de Mistura de Gases
4ª Rodada – Gás Natural



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

**ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO DE MISTURA
DE GASES – 4ª RODADA – GÁS NATURAL**

RELATÓRIO FINAL – Nº 006/11

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - Dimci
Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém – Duque de Caxias
RJ – Brasil – CEP: 25250-020
E-mail para contato: pep-dimci@inmetro.gov.br

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Dameres da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÊ TÉCNICO

Claudia Cipriano Ribeiro (Inmetro/Dimci/Dquim)
Cristiane Rodrigues Augusto (Inmetro/Dimci/Dquim)
Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

SUMÁRIO

1. Introdução	2
2. Materiais e Métodos	4
2.1. Item de Ensaio	4
2.2. Metodologia	5
3. Análise Estatística	6
3.1. Teste de Grubbs	6
3.2. Desvio padrão da Repetitividade e Reprodutibilidade	7
3.3. Índice z	8
4. Avaliação de Desempenho	8
4.1. Resultados do teste para Avaliação de Valores Dispersos (Grubbs)	8
4.2. Repetitividade e Reprodutibilidade	14
4.3. Índice z	31
5. Conclusões	40
6. Agradecimentos	40
7. Laboratórios Participantes	41
8. Referências Bibliográficas	43

1. Introdução

De acordo com a Lei Nacional do Petróleo, Nº 9.478/1997, em seu artigo 6º, parágrafo II, gás natural (GN) é “todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gasíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros”.

A história do consumo de gás natural no Brasil começou modestamente, por volta de 1940, com as descobertas de óleo e gás na Bahia, atendendo as indústrias localizadas no Recôncavo Baiano. Somente em 1980, com a descoberta das bacias em Campos, houve um aumento significativo na exploração, a qual subsequentemente elevou a disponibilidade do gás natural na matriz energética brasileira. O crescimento desta participação foi acelerado após 1999, com o início das importações através do gasoduto Bolívia-Brasil.

Conforme descrito no anuário estatístico de 2009 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no período de 1999 a 2008, a produção nacional de gás natural apresentou crescimento médio de 6,9% ao ano, atingindo 21,6 bilhões m³ em 2008, incluídos os volumes de gás reinjetado, queimado, perdido, consumido nas áreas de produção, refino, processamento e movimentação de gás natural, bem como o volume condensado na forma de LGN. Ao longo desta última década, observou-se um significativo aumento na participação do gás natural na matriz energética brasileira.

O gás natural é produzido a partir de um gás extraído de reservatórios, consistindo de uma mistura de hidrocarbonetos, principalmente metano, etano e propano (e quantidades menores de hidrocarbonetos superiores), que permanecem no estado gasoso sob condições de temperatura e pressão ambientes. Este energético pode ainda apresentar outras substâncias associadas, principalmente dióxido de carbono, nitrogênio, gás sulfídrico, mercaptanas, dissulfeto de carbono e água, que durante o processo de transformação do gás natural bruto em gás natural processado, devem ser removidas na maior quantidade possível. A composição do gás natural pode variar bastante de acordo com o local de que é extraído e processado. (VALLE, M.L.M., 2007).

A comercialização do gás natural está baseada na energia consumida, ou seja, o cálculo do preço do gás natural é um produto do poder calorífico e do volume transferido. Todas as empresas que realizam as atividades de produção, transporte e/ou distribuição de gás natural necessitam medir o poder calorífico do gás natural que está sendo transferido/adquirido, visto que estão envolvidas na cadeia de transferência de custódia do gás natural. A forma mais precisa para determinação do poder calorífico do gás natural é via análise cromatográfica da composição da mistura do gás.

A composição do gás natural pode ser obtida por meio da análise cromatográfica, que é muito utilizada na indústria do petróleo para caracterização de misturas gasosas. A cromatografia gasosa é uma técnica que se baseia no princípio da diferença de velocidade de migração de componentes gasosos através de um meio poroso. A identificação da composição das frações existentes ocorre no interior de um equipamento denominado cromatógrafo. Normalmente, a análise cromatográfica é feita em base seca, ou seja, sem considerar a umidade presente na mistura gasosa. Portanto, a composição final será em base seca, sem considerar a presença de água. A análise cromatográfica, geralmente, não é utilizada para determinação do teor de H₂S e para os demais compostos sulfurados que porventura existam no gás natural. Nesses casos, utilizam-se análises específicas para determinação das respectivas composições (VAZ, C.E.M.; MAIA, J.L.P.; SANTOS, W.G.,2008).

No Brasil a responsabilidade de estabelecer as especificações dos derivados de petróleo e gás natural compete à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Em 2002, a ANP definiu as especificações do gás natural, através da Portaria ANP nº 104, de 8.7.2002 - DOU 9.7.2002, de acordo com as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2002. Esta portaria foi revisada em 2008, através da publicação de uma nova Resolução ANP nº16, de 17.6.2008 - DOU 18.6.2008, que descreve a especificação para este energético, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em todo o território nacional, consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº2/2008.

Nesta resolução estão listados alguns dos componentes que devem ter seus teores controlados, caso contrário podem gerar danos à utilização, tais como os hidrocarbonetos mais pesados, compostos de enxofre (H₂S e mercaptanas) e os compostos inertes tais como o dióxido de carbono (CO₂) e o nitrogênio (N₂). E aplica-se ao gás natural a ser utilizado como combustível para fins industriais, residenciais, comerciais, automotivos e de geração de energia. Esta também estabelece limites de concentração para os principais componentes do gás natural, esses índices variam de acordo com a região do país.

A maioria dos contratos de transferência de custódia do gás natural envolve a medição do volume total fornecido de gás natural em unidades de normais metros cúbicos (Nm³) e a determinação da composição do gás natural, ou seja, a identificação e a quantificação das frações molares dos diversos constituintes presentes nesta mistura gasosa. Quanto maior for o erro na quantificação das frações molares dos componentes do gás natural registrado pela análise cromatográfica visando à determinação do poder calorífico deste energético, pode-se gerar um prejuízo (ou lucro, a depender do lado da comercialização) de milhões de reais ao ano.

Tendo em vista a importância da medição da composição do gás natural, a Comissão de Estudos de Laboratório - CE-203.01 do Comitê Brasileiro de Normas Combustíveis (CB-09) da Associação

Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) solicitou a organização de uma comparação interlaboratorial para determinar os parâmetros de repetitividade e da reprodutibilidade do método descrito na Norma NBR 14903 – Gás natural – Determinação da composição química por cromatografia em fase gasosa.

Neste contexto, a Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), através da Divisão de Comparações Interlaboratoriais e Ensaios de Proficiência (Dicep) e da Divisão de Metrologia Química (Dquim) organizou o Ensaio de Proficiência (EP) para determinação analítica da composição do Gás Natural, seguindo as diretrizes do ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999.

Um Ensaio de Proficiência (EP) é uma ferramenta para a determinação do desempenho de laboratórios em ensaios ou calibrações através de uma Comparação Interlaboratorial (CI), e, são indispensáveis para a avaliação da competência técnica de laboratórios. A importância da realização de programas de ensaio de proficiência (PEP) no País é fundamental para o aumento da credibilidade dos resultados das medições e, conseqüentemente, facilitar o comércio internacional e prevenir barreiras técnicas.

Este EP, portanto, teve por finalidade determinar os parâmetros de repetitividade e reprodutibilidade dos resultados dos laboratórios nacionais participantes, obtidos pelo método de cromatografia gasosa para a determinação da composição do gás natural descritos na Norma citada acima, de modo a complementar os requisitos necessários desta Norma. Além disso, este EP também objetivou a determinação do desempenho dos laboratórios participantes para o ensaio proposto, o monitoramento do desempenho contínuo destes laboratórios para a medição na área de composição de gás natural, contribuindo para a identificação de problemas nos laboratórios e na implementação de ações corretivas por parte dos laboratórios participantes. O mesmo também dará suporte aos laboratórios nacionais no cumprimento dos requisitos para acreditação segundo a NBR ISO/IEC 17025.

Este relatório apresenta os resultados dos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência para Análise de Composição de Mistura de Gases – 4ª rodada – Gás Natural.

2. Materiais e Métodos

2.1. Item de Ensaio

Para fins deste EP, foram disponibilizados dois cilindros contendo misturas de gás natural com composição representativa da média nacional, que foram produzidos pela empresa White Martins através do método gravimétrico. A Tabela 1 apresenta a faixa de composição nominal dos cilindros contendo misturas de gás natural utilizadas neste EP.

Tabela 1 – Faixa nominal de concentração dos cilindros contendo misturas de gás natural

Componentes	Concentração nominal (% mol/mol)
Metano	88,00
Etano	8,00
Propano	2,00
i-Butano	0,15
n-butano	0,25
i-pentano	0,07
n-pentano	0,07
n-hexano	0,06
Nitrogênio	0,70
Dióxido de carbono	0,70

No protocolo deste EP foi definido que seria utilizado para o cálculo de desempenho, o valor de consenso e que cada laboratório participante receberia um cilindro, devidamente identificado, juntamente com um regulador de pressão.

2.2. Metodologia

Inicialmente, os dois cilindros utilizados neste EP, foram estocados no Laboratório de Análise de Gases (Labag) da Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro nas condições de climatização do laboratório, (20 ± 2) °C. Cabe ressaltar, que por mais que o protocolo deste EP tenha definido que seria utilizado o valor de consenso para o cálculo de desempenho, o Inmetro também analisou ambos os cilindros, com o objetivo de verificar se as misturas de gás natural iriam manter-se estáveis, ou seja, se a composição dos cilindros não iria se alterar ao longo deste estudo. Desta forma, o Inmetro analisou os dois cilindros antes do envio dos mesmos para os laboratórios participantes deste EP e após o retorno destes ao Inmetro, e comprovou que não ocorreram mudanças significativas na composição das misturas de gás natural contidas nos cilindros.

A fim de comprovar que a composição das misturas de gás natural contidas nos dois cilindros utilizados neste EP poderiam ser consideradas similares, foram aplicados testes estatísticos nos resultados de medição obtidos pelo Inmetro. Para comprovar a homogeneidade das variâncias dos resultados de medição das duas amostras foi aplicado o teste F de Fisher-Snedecor e para comprovar se as médias dos resultados de medição das duas amostras poderiam ser consideradas estatisticamente iguais foi aplicado o teste t-student (SKOOG, et al., 2006). Desta forma, o Inmetro concluiu que a composição do gás natural contida nos dois cilindros poderiam ser consideradas similares. Portanto, para o cálculo do valor de consenso deste EP foi

considerado um conjunto único de resultados reportados por todos os laboratórios participantes, independentemente do cilindro que o laboratório analisou.

O Inmetro contou com o apoio da empresa de gases especiais White Martins para circulação dos cilindros entre os laboratórios participantes. Após a inscrição dos participantes, a White Martins (empresa responsável pelo transporte do item de ensaio) definiu um roteiro contendo as datas de entrega e retirada do cilindro enviado a cada laboratório participante.

Os laboratórios participantes registraram os resultados de suas medições no formulário de registro de resultado e enviaram este formulário à coordenação do programa por correio eletrônico para o endereço pep-dimci@inmetro.gov.br.

3. Análise Estatística

3.1. Teste de Grubbs

Para verificar a existência de valores dispersos ou *outliers* num conjunto de resultados, utilizando o teste de Grubbs segundo a ISO 5725:1994 (E), os mesmos são ordenados em ordem crescente (x_1, x_2, \dots, x_p). São calculados os valores da estatística de Grubbs (G_{calc}) usando-se as equações 1 e 2.

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad (1)$$

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{s} \quad (2)$$

Onde:

s = desvio padrão;

\bar{x} = média;

x_1 = menor valor;

x_p = maior valor.

Os valores extremos testados (x_1 ou x_p) são classificados como valor aceito, questionável ou disperso, comparando-se o resultado da variável do teste (G_1 ou G_p) com os valores críticos G_{tab} do teste de Grubbs. A interpretação do Teste de Grubbs é apresentada a seguir:

- Se o valor G_{calc} for menor ou igual ao valor do G_{tab} (5%), o valor extremo testado é considerado aceito;
- Se o valor G_{calc} for maior que o valor de G_{tab} (5%) e menor ou igual ao valor de G_{tab} (1%), o valor extremo testado é considerado questionável;

- Se o valor G_{calc} for maior que o valor de G_{tab} (1%), o valor extremo testado é considerado disperso.

3.2. Desvio Padrão da Repetitividade e Reprodutibilidade

Os valores dispersos foram retirados dos cálculos estatísticos da repetitividade e reprodutibilidade. Os desvios padrão referentes à repetitividade e reprodutibilidade das medições dos laboratórios participantes foram calculados segundo as Equações 3 e 4, com o auxílio das Equações 5 a 7, propostas pela ISO 5725:1994 (E).

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad (3)$$

$$s_R^2 = s_l^2 + s_r^2 \quad (4)$$

$$s_l^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\eta} \quad (5)$$

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p n_i \cdot (y_i - \bar{y})^2 \quad (6)$$

$$\eta = \frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad (7)$$

Onde:

n_i é o número de repetições de cada laboratório;

p é o número total de laboratórios;

\bar{y} é a média total;

y_i é a média de cada laboratório;

s_i é o desvio padrão de cada laboratório;

s_r é o desvio padrão referente à repetitividade;

s_l é o desvio padrão entre laboratórios;

s_R é o desvio padrão referente à reprodutibilidade;

3.3. Índice z

Para a avaliação do desempenho dos laboratórios, foi utilizado o índice z (*z-score*) proposto pela ISO/IEC 17043:2010. Esse parâmetro representa uma medida da distância do resultado apresentado por um específico laboratório em relação ao valor de referência do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência. O índice z para este EP foi calculado conforme a Equação 8.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{s} \quad (8)$$

Onde:

y_{ref} é o valor de referência;

y_i é o resultado médio de um laboratório específico i;

s é o desvio padrão do conjunto de dados.

Para este ensaio de proficiência será utilizada a média das médias dos laboratórios como valor de referência (valor de consenso).

A interpretação do índice z é apresentada a seguir:

$|z| \leq 2$ - Resultado satisfatório;

$2 < |z| < 3$ - Resultado questionável;

$|z| \geq 3$ - Resultado insatisfatório.

4. Avaliação de Desempenho

4.1. Resultados dos Laboratórios

Todos os resultados de medição para cada componente presente na mistura gasosa de gás natural enviados pelos laboratórios através do formulário de registro de resultados foram transcritos e compilados nas tabelas abaixo. Cabe ressaltar, que cada laboratório participante foi identificado apenas pela numeração final do seu código de identificação nas tabelas e gráficos apresentados neste relatório.

As Tabelas 2 a 6 apresentam todos os resultados de medição para cada componente, de cada laboratório participante. Os valores numéricos destas tabelas foram transcritos com o mesmo número de dígitos reportados pelos laboratórios. Os valores que estão em destaque em vermelho

foram considerados valores dispersos conforme os resultados do teste de Grubbs, descrito no item 3.1.1.

Tabela 2 – Média e Desvio Padrão Relativo (DPR) dos laboratórios participantes para os componentes Metano e Etano

Laboratório	Metano				Laboratório	Etano			
	Concentração (%mol/mol)		DPR (%)			Concentração (%mol/mol)		DPR (%)	
	1º dia	2º dia	1º dia	2º dia		1º dia	2º dia	1º dia	2º dia
6	88,24	88,25	0,0130	0,0196	6	8,01	8,01	0,0724	0,1442
9	88,40		0,017		9	7,87		0,19	
12	88,31	88,39	0,0025	0,051	12	7,95	7,86	0,02	0,47
14	88,12486	88,1972	0,008838	0,012928	14	8,03453	8,040298	0,028082	0,028702
17	88,3821	88,3958	0,0270	0,0393	17	7,9071	7,8964	0,3606	0,0400
25	88,27	88,25	0,0312	0,0142	25	7,95	7,98	0,3119	0,1992
28	88,213	88,214	0,0056	0,00113	28	8,019	8,025	0,0324	0,04363
30	88,3441	88,3459	0,0050	0,0053	30	7,9495	7,9529	0,0246	0,0145
31	88,39		0,011		31	7,88		0,19	
34	88,456	88,440	0,010	0,004	34	7,901	7,927	0,013	0,037
37	88,2806	88,2984	0,001438788	0,0031187	37	7,9638	7,9685	0,018124284	0,1526203
43	88,3407	88,3489	0,0159	0,0058	43	7,9521	7,9534	0,0436	0,0128
46	88,77	87,77			46	8,32	8,32		
49	88,38		0,40		49	7,30		3,5	
50	88,4959	88,5481	0,0093	0,0089	50	7,7172	7,6802	0,1064	0,1072
53	87,32	87,35	0,15	0,15	53	7,83	7,92	0,10	0,21
56	88,083	88,178	0,031	0,070	56	7,959	7,965	0,046	0,086
61	88,08	88,09	0,00845	0,00845	61	8,092	8,096	0,0368	0,0368
67	87,3763	86,7297	1,2793	1,7649	67	7,4417	7,5397	1,3678	0,4502
68	88,244	88,257	0,0050	0,0014	68	7,994	8,000	0,0325	0,0500
69	88,309	88,296	0,025	0,012	69	7,922	7,937	0,183	0,110
80	88,3052	88,3066	0,0026079	0,000976	80	7,9331	7,9318	0,0255964	0,014171
82	88,201	88,118	0,0019	0,0323	82	8,024	8,022	0,0075	0,2381
88	88,3499	88,3557	0,003533	0,004495	88	7,9928	7,9950	0,039748	0,040806
91	88,30	88,31	0,0066	0,0065	91	7,89	7,88	0	0
95	88,38	88,50		0,7	95	7,95	7,96	0,3	0,2
99	87,234	87,236			99	7,863	7,863		

Obs: Os resultados foram expressos de acordo com o número de casas decimais enviadas por cada participante

Tabela 3 – Média e Desvio Padrão Relativo (DPR) dos laboratórios participantes para os componentes Propano e i-Butano

Laboratório	Propano				Laboratório	i-Butano			
	Concentração (%mol/mol)		DPR (%)			Concentração (%mol/mol)		DPR (%)	
	1º dia	2º dia	1º dia	2º dia		1º dia	2º dia	1º dia	2º dia
6	1,89	1,89	0,3069	0	6	0,13	0,13	0	0
9	1,86		0,31		9	0,14		0	
12	1,98	1,98	0,11	0,32	12	0,16	0,16	0,21	0,22
14	1,894762	1,905206	0,120838	0,057848	14	0,144365	0,144829	0,103865	0,164836
17	1,8770	1,8714	0,0589	0,3541	17	0,1405	0,1404	0,0888	0,0808
25	1,94	1,92	0,0774	0,1042	25	0,13	0,13	0,4546	0
28	1,886	1,883	0,1856	0,16993	28	0,153	0,152	0	0,00003
30	1,8771	1,8774	0,0895	0,0977	30	0,1395	0,1397	1,1951	1,2880
31	1,85		0,62		31	0,14		10,66	
34	1,876	1,883	0,096	0,103	34	0,148	0,150	0,187	0,033
37	1,8858	1,8847	0,015308105	0,0434317	37	0,1431	0,1433	0,330284144	0,7925901
43	1,8770	1,8777	0,0747	0,1294	43	0,1398	0,1398	1,0753	1,9816
46	1,94	1,94			46	0,14	0,14		
49	1,94		0,30		49	0,146		0,40	
50	1,9075	1,9005	0,430	0,390	50	0,1438	0,1427	5,709	5,648
53	1,89	1,91	0	0,25	53	0,15	0,15	0,08	0,00
56	1,877	1,877	0,126	0,377	56	0,145	0,145	0,440	0,382
61	1,932	1,929	0,1489	0,1487	61	0,143	0,144	1,256	1,265
67	2,1717	2,1793	0,3722	2,5934	67	0,1253	0,1267	0,9213	1,2059
68	1,876	1,866	0,0320	0,1233	68	0,152	0,151	0	0,3974
69	1,894	1,891	0,122	0,081	69	0,154	0,154	0,374	0
80	1,9120	1,9123	0,0060393	0,018855	80	0,1443	0,1442	0,2000059	0,105907
82	1,924	1,975	0,1092	0,4557	82	0,122	0,130	0,4918	0,7692
88	1,7894	1,7832	0,011633	0,026502	88	0,1511	0,1490	0,101116	0,201342
91	1,89	1,89	0	0	91	0,16	0,16	0	0
95	1,90	1,90	0,6	0,4	95	0,148	0,148	0,4	0,4
99	1,883	1,883			99	0,142	0,142		

Obs: Os resultados foram expressos de acordo com o número de casas decimais enviadas por cada participante

Tabela 4 – Média e Desvio Padrão Relativo (DPR) dos laboratórios participantes para os componentes n-Butano e i-Pentano

Laboratório	n-Butano				Laboratório	i-Pentano			
	Concentração (%mol/mol)		DPR (%)			Concentração (%mol/mol)		DPR (%)	
	1º dia	2º dia	1º dia	2º dia		1º dia	2º dia	1º dia	2º dia
6	0,22	0,22	0	0	6	0,07	0,07	0	0
9	0,21		2,71		9	0,07		0	
12	0,22	0,22	0,47	0,37	12	0,07	0,07	0,59	0,55
14	0,222975	0,224011	0,044272	0,094888	14	0,068484	0,068725	0,023292	0,212318
17	0,2261	0,2261	0,0373	0,0698	17	0,0689	0,0694	0,6422	0,5688
25	0,22	0,22	0,2727	0,2727	25	0,07	0,07	0,8571	0
28	0,222	0,222	0,2703	0,27033	28	0,071	0,071	0	0,00003
30	0,2290	0,2237	0,7644	0,6501	30	0,0693	0,0694	0,7745	0,9729
31	0,21		4,76		31	0,07		0	
34	0,229	0,232	0,230	0,089	34	0,070	0,071	0,267	0,269
37	0,1591	0,1589	0,108899768	0,2884845	37	0,0761	0,0805	0,151767869	0,5736455
43	0,2240	0,2240	0,5818	1,0717	43	0,0699	0,0695	1,1427	1,7971
46	0,22	0,22			46	0,07	0,07		
49	0,217		0,27		49	0,0698		0,30	
50	0,2224	0,2206	3,701	3,762	50	0,0690	0,0691	12,127	12,331
53	0,23	0,23	0,09	0,09	53	0,08	0,08	0,20	0,40
56	0,222	0,222	0,090	0,379	56	0,070	0,070	0,144	0,344
61	0,230	0,230	1,2488	1,249	61	0,071	0,071	1,318	1,316
67	0,3480	0,3530	0,2874	0,9813	67	0,0837	0,0840	0,6901	2,381
68	0,221	0,220	0,0000	0,0000	68	0,070	0,070	0	0
69	0,222	0,221	0,260	0,261	69	0,072	0,072	0	0
80	0,2221	0,2216	0,2929055	0,162705	80	0,0694	0,0698	0,5195319	0,460317
82	0,217	0,223	0,2765	0,4484	82	0,070	0,073	0,8571	0
88	0,2175	0,2177	0,026541	0,09187	88	0,0705	0,0705	0,32742	0,141844
91	0,22	0,22	0	0	91	0,07	0,07	0	0
95	0,224	0,224	0,4	0,5	95	0,069	0,069	0,3	0,3
99	0,214	0,214			99	0,060	0,060		

Obs: Os resultados foram expressos de acordo com o número de casas decimais enviadas por cada participante

Tabela 5 – Média e Desvio Padrão Relativo (DPR) dos laboratórios participantes para os componentes n-Pentano e n-Hexano

n-Pentano					n-Hexano				
Laboratório	Concentração (%mol/mol)		DPR (%)		Laboratório	Concentração (%mol/mol)		DPR (%)	
	1º dia	2º dia	1º dia	2º dia		1º dia	2º dia	1º dia	2º dia
6	0,07	0,07	0	0	6	0,06	0,06	0	0
9	0,07		0		9	0,08		12,50	
12	0,07	0,07	1,43	0,63	12	0,06	0,06	2,23	2,08
14	0,070228	0,070473	0,126096	0,070473	14	0,059904	0,059569	0,165716	1,230155
17	0,0688	0,0699	0,5571	1,4180	17	0,0583	0,0583	0,0886	0,1085
25	0,07	0,07	0,8824	0	25	0,06	0,06	1,7544	1
28	0,070	0,070	0,0000	0,85713	28	0,062	0,062	0	0,96773
30	0,0691	0,0690	0,8967	1,0835	30	0,0588	0,0590	0,1399	0,1639
31	0,07		7,87		31	0,08		6,93	
34	0,068	0,070	0,272	0,277	34	0,057	0,054	2,555	4,521
37	0,0915	0,0846	3,027619766	0,9844332	37	0,0746	0,0729	0,815748216	0,633291
43	0,0693	0,0691	1,2857	1,7374	43	0,0590	0,0589	0,2054	0,1420
46	0,07	0,07			46	0,06	0,06		
49	0,0697		0,30		49	0,0603		0,33	
50	0,0692	0,0686	11,898	11,927	50	0,0686	0,0662	12,181	12,378
53	0,08	0,08	0,40	0,40	53	0,08	0,08	0,98	1,00
56	0,069	0,069	0,140	0,259	56	0,064	0,061	7,658	0,293
61	0,071	0,071	1,049	1,049	61	0,062	0,062	1,493	1,493
67	0,0830	0,0840	1,2048	2,381	67	0,0880	0,0770	11,864	2,2494
68	0,069	0,069	0,8696	0	68	0,061	0,063	0,9836	0
69	0,071	0,071	0	0,817	69	0,058	0,057	2,002	1,007
80	0,0687	0,0695	0,1681603	0,28777	80	0,0588	0,0589	0,0982445	0,353224
82	0,070	0,073	0	0,8219	82	0,056	0,062	1,0714	1,6129
88	0,0701	0,0697	0,142653	0,082873	88	0,0612	0,0614	0,094287	0,18796
91	0,07	0,07	0	0	91	0,08	0,07	0	0
95	0,067	0,067	0,4	0,6	95	0,060	0,060	0,5	0,5
99	0,065	0,065			99	0,048	0,048		

Obs: Os resultados foram expressos de acordo com o número de casas decimais enviadas por cada participante

Tabela 6 – Média e Desvio Padrão Relativo (DPR) dos laboratórios participantes para os componentes Nitrogênio e Dióxido de Carbono

Nitrogênio					Dióxido de Carbono				
Laboratório	Concentração (%mol/mol)		DPR (%)		Laboratório	Concentração (%mol/mol)		DPR (%)	
	1º dia	2º dia	1º dia	2º dia		1º dia	2º dia	1º dia	2º dia
6	0,67	0,66	0,8657	0	6	0,64	0,64	0	0
9	0,67		0,86		9	0,62		0	
12	0,55	0,57	1,76	9,55	12	0,64	0,63	0,22	0,88
14	0,725559	0,638831	0,789231	2,437177	14	0,654327	0,650856	0,358055	0,501934
17	0,6087	0,6054	1,0663	1,0268	17	0,6625	0,6629	0,7523	0,2603
25	0,65	0,65	0,0926	0	25	0,64	0,65	0	0,929
28	0,663	0,661	0,1810	0,00003	28	0,641	0,640	0,0936	0,09383
30	0,6080	0,5990	0,5578	0,6313	30	0,6608	0,6640	0,7523	0,0920
31	0,68		1,71		31	0,62		0,93	
34	0,568	0,535	1,420	1,007	34	0,628	0,637	0,188	0,076
37	0,6806	0,6728	0,662409872	1,5875023	37	0,6455	0,6454	0,03577601	0,0880996
43	0,6080	0,5976	2,9069	0,1203	43	0,6602	0,6611	0,1183	0,1083
46	0,73	0,73			46	0,68	0,68		
49	0,617		1,4		49	0,644		3,3	
50	0,6537	0,6505	1,256	1,272	50	0,6526	0,6535	1,259	1,291
53	1,76	1,62	1,94	1,82	53	0,59	0,58	0,79	0,82
56	0,762	0,684	1,914	0,470	56	0,645	0,647	0,142	0,036
61	0,643	0,637	0,251	0,251	61	0,675	0,674	0,251	0,251
67	1,5287	1,9300	60,043	63,831	67	0,5670	0,6030	3,1795	1,1609
68	0,673	0,669	0,6687	0,2990	68	0,640	0,635	0,0938	0,0945
69	0,663	0,660	0,087	0,175	69	0,635	0,641	0,710	0,887
80	0,6346	0,6338	0,0656091	0,056888	80	0,6519	0,6513	0,0531385	0,053924
82	0,668	0,667	0,1497	0,0900	82	0,648	0,657	0,0926	0,2283
88	0,6497	0,6500	0,040723	0,017764	88	0,6477	0,6480	0,038853	0,032126
91	0,66	0,67	0	0	91	0,66	0,66	0	0
95	0,629	0,722	2,2	4,9	95	0,650	0,650	0,3	0,1
99	1,591	1,591			99	0,645	0,645		

Obs: Os resultados foram expressos de acordo com o número de casas decimais enviadas por cada participante

4.1.1. Resultados do Teste para Avaliação de Valores Dispersos (Grubbs)

Foi realizado o teste de Grubbs para a verificação de valores dispersos, nos dois dias de análise, utilizando dois critérios, com o objetivo de tornar o teste significativamente mais restritivo.

O primeiro critério refere-se aos resultados de concentração de cada componente do gás natural em relação ao seu valor médio de concentração, enquanto que o segundo levou em consideração o parâmetro desvio padrão relativo (DPR) de cada componente do gás natural em relação aos valores médios dos DPR.

A tabela 7 apresenta os laboratórios participantes cujos resultados de medição por componente foram considerados valores dispersos através do teste de Grubbs aplicado as médias dos resultados e também aos desvios padrão relativos (DPR) dos mesmos.

Tabela 7 – Resultados considerados valores dispersos pelo teste de Grubbs por componente do gás natural

Componente	Laboratórios com resultados considerados valores dispersos pelo Teste de Grubbs com médias dos resultados	Laboratórios com resultados considerados valores dispersos pelo Teste de Grubbs com DPR dos resultados
Metano	53; 67	49; 53; 67; 95
Etano	49; 50; 67	49; 67
Propano	67	67
i-Butano	-	31; 50
n-Butano	67; 37	9; 31; 50; 61
i-Pentano	67; 53; 37	50
n-Pentano	37; 67; 53	31; 37; 50
n-Hexano	-	34; 50
Nitrogênio	53; 67	12; 67; 95
Dióxido de Carbono	53; 67	-

4.2. Repetitividade e Reprodutibilidade

A Tabela 8 apresenta os valores de concentração média total, em % mol/mol, para cada componente do gás natural estudado, que correspondem aos valores de consenso obtidos neste EP, ou seja, estes valores médios foram obtidos através do cálculo da média dos resultados dos participantes para cada componente, excluindo-se os resultados considerados como valores dispersos marcados em vermelho nas Tabelas 2 a 6 e excluindo-se os resultados dos laboratórios que não enviaram os desvios de seus resultados. Nesta Tabela também estão relatados os valores absolutos dos desvios de repetitividade e de reprodutibilidade destes resultados de concentração em % mol/mol, para cada componente do gás natural, bem como seus desvios

padrão relativos (DPR). Os desvios foram calculados através das Equações 3 e 4, com o auxílio das Equações 5, 6 e 7 descritas no item 3.2.

Os laboratórios, códigos 99 e 46, não informaram os valores de desvio padrão relativos para nenhum dos componentes analisados e, portanto, estes laboratórios foram retirados dos cálculos estatísticos da repetitividade e reprodutibilidade. O laboratório de código 95, para o componente Metano, apresentou apenas a média do primeiro dia de análise, mas não informou o desvio padrão relativo deste dia, sendo assim seus resultados não foram considerados para os cálculos estatísticos da repetitividade e reprodutibilidade deste componente.

Tabela 8 – Repetitividade e reprodutibilidade da concentração dos componentes do gás natural por cromatografia gasosa.

Componente	Concentração média total (%mol/mol)	Desvio padrão de repetitividade (s_r)		Desvio padrão de reprodutibilidade (s_R)	
		Valor absoluto (%mol/mol)	DPR (%)	Valor absoluto (%mol/mol)	DPR (%)
Metano	88,29	0,02	0,02	0,11	0,13
Etano	7,96	0,01	0,15	0,06	0,75
Propano	1,89	0,004	0,23	0,04	1,99
i-Butano	0,14	0,001	0,60	0,01	6,72
n-Butano	0,22	0,001	0,35	0,004	1,70
i-Pentano	0,07	0,0004	0,59	0,001	1,39
n-Pentano	0,07	0,0005	0,69	0,001	1,65
n-Hexano	0,06	0,003	3,97	0,008	13,20
Nitrogênio	0,65	0,006	0,99	0,04	6,08
Dióxido de Carbono	0,65	0,004	0,68	0,01	1,98

A Tabela 9 apresenta uma comparação dos valores de consenso para concentração média total, em % mol/mol, para cada componente do gás natural obtidos neste EP com os valores certificados pelo Laboratório de Análise de Gases do Inmetro para estes componentes.

Tabela 9 – Comparação dos valores de consenso para a concentração média total obtidos neste EP com os valores certificados pelo Inmetro

Componente	Concentração média total - y_{ref} (% mol/mol)	Concentração certificada pelo Inmetro - y_{cert} (% mol/mol)	$Y_{cert} - y_{ref}$ (% mol/mol)
Metano	88,29	88,26	0,03
Etano	7,96	7,99	0,03
Propano	1,89	1,88	0,01
i-Butano	0,14	0,15	0,01
n-Butano	0,22	0,22	0,00
i-Pentano	0,07	0,07	0,00
n-Pentano	0,07	0,07	0,00
n-Hexano	0,06	0,06	0,00
Nitrogênio	0,65	0,65	0,00
Dióxido de Carbono	0,65	0,65	0,00

Onde:

y_{ref} é o valor de referência, que neste EP corresponde ao valor de consenso;

y_{cert} é o valor certificado pelo Inmetro;

$y_{cert} - y_{ref}$ é a diferença entre o valor certificado pelo Inmetro e o valor de consenso deste EP.

A estimativa dos parâmetros de repetitividade e reprodutibilidade do método de cromatografia gasosa para determinação da composição química do gás natural em fase gasosa foi realizada conforme descrição da Norma ISO 5725:1994 (E). Cabe ressaltar que os valores obtidos para estes parâmetros neste EP são inferiores aos valores descritos na Norma NBR 14903:2008, contudo, sabe-se que os parâmetros descritos nesta Norma foram retirados de uma outra Norma ASTM D 1945.

Nas tabelas 10 e 11 estão apresentados os valores de repetitividade e de reprodutibilidade máximos determinados neste EP por faixa de concentração dos componentes presentes no gás natural, com o objetivo de tornar os parâmetros mais abrangentes obtidos pelo método de cromatografia gasosa. Além disso, nestas Tabelas também estão reportados os valores da NBR 14903:2008 para comparação.

Tabela 10 – Comparação da repetitividade dos resultados obtida neste EP e descrita na Norma NBR14903:2008

Faixa de concentração dos Componentes (% mol/mol)	Repetitividade obtida neste EP	Repetitividade da NBR 14903:2008
0 a 0,09	0,003	0,01
0,1 a 0,9	0,006	0,04
1,0 a 4,9	0,004	0,07
5,0 a 10	0,01	0,08
Acima de 10	0,02	0,10

Tabela 11 – Comparação da reprodutibilidade dos resultados obtida neste EP e descrita na Norma NBR14903:2008

Faixa de concentração dos Componentes (% mol/mol)	Reprodutibilidade obtida neste EP	Reprodutibilidade da NBR 14903:2008
0 a 0,09	0,008	0,02
0,1 a 0,9	0,04	0,07
1,0 a 4,9	0,04	0,10
5,0 a 10	0,06	0,12
Acima de 10	0,11	0,15

As Figuras a seguir apresentam gráficos de dispersão dos resultados de concentração, em % mol/mol, para todos os componentes do gás natural enviados pelos laboratórios participantes deste EP.

Um gráfico de dispersão é composto por um gráfico cartesiano, onde o eixo horizontal representa os laboratórios participantes e o eixo vertical representa a concentração de cada componente do gás natural estudado. Para a interpretação dos gráficos, devem-se considerar as seguintes definições:

- Cada laboratório é identificado apenas pela numeração final do seu código de identificação.
- A linha preta representa a média total de todos os laboratórios (y), após a exclusão dos valores dispersos e dos resultados enviados sem os valores de desvios padrão.
- Os limites de confiança superior e inferior da repetitividade são representados pelas linhas azuis e definidos como: $y \pm s_r$, onde s_r representa o desvio da repetitividade.
- Os limites de confiança superior e inferior da reprodutibilidade são representados pelas linhas vermelhas e definidos como: $y \pm s_R$, onde s_R representa o desvio da reprodutibilidade.

As Figuras de 1a até 10a apresentam pontos amarelos, que são os valores médios de concentração para cada componente do gás natural analisado e barras de erros, que são os desvios padrão destes resultados, reportados por todos os laboratórios participantes, incluindo

aqueles que obtiveram valores considerados dispersos e os que não enviaram os desvios padrão relativos (DPR) de seus resultados. Contudo, cabe ressaltar, que os mesmos não foram considerados nos cálculos de concentração média total, repetitividade e reprodutibilidade deste EP.

Os laboratórios participantes deste EP que não enviaram os desvios padrão relativos (DPR) de seus resultados não apresentam barras de erros nos gráficos, sendo representados apenas pelos pontos amarelos.

Visando uma melhor visualização dos resultados, também foram criadas as Figuras de 1b até 10b, que apresentam graficamente estes resultados, contudo excluindo-se os laboratórios que obtiveram valores considerados dispersos neste EP, bem como os que não enviaram os desvios padrão relativos (DPR) de seus resultados.

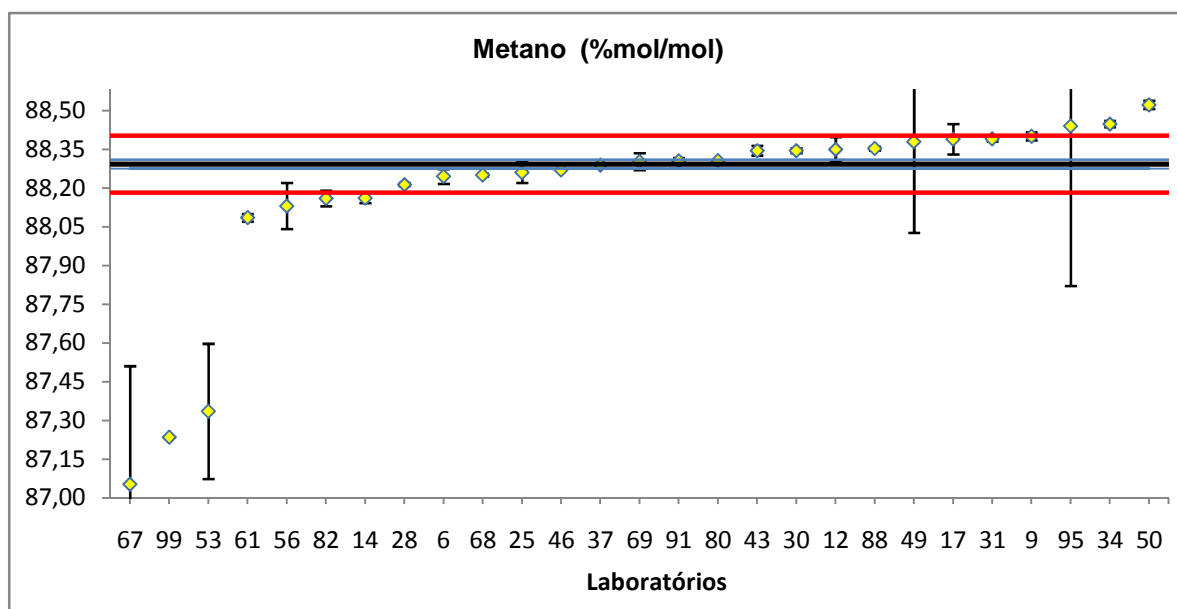


Figura 1a – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente Metano, com todos os laboratórios

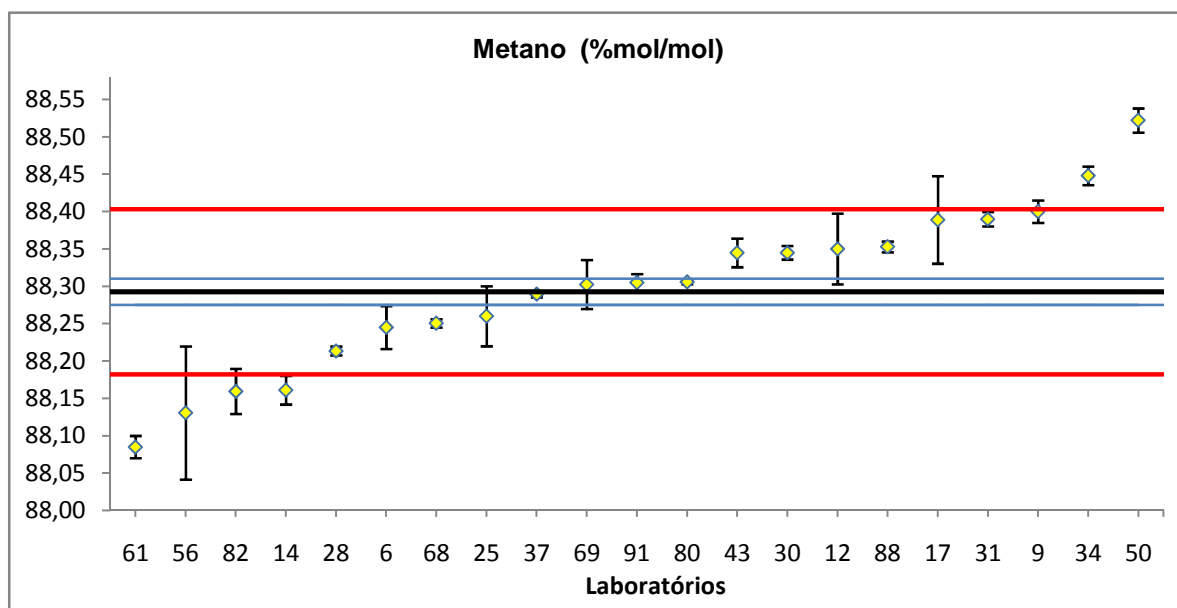


Figura 1b – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente Metano, excluindo os laboratórios que apresentaram valores dispersos

Através dos gráficos das Figuras 1a e 1b, pode-se concluir para o componente metano que a concentração média total (\bar{y}) apresenta o valor de 88,29 % mol/mol e que quatro (04) laboratórios apresentaram resultados entre o intervalo $\bar{y} \pm s_r$, ou seja, entre os limites de repetitividade obtidos para método de cromatografia gasosa em questão. Além disso, treze (13) laboratórios apresentaram resultados entre o intervalo $\bar{y} \pm s_R$, ou seja, entre os limites de reprodutibilidade do método. Contudo, dez (10) laboratórios apresentaram resultados fora deste último intervalo, ou seja, fora dos limites de reprodutibilidade do método. Cabe ressaltar, que os resultados de seis (6) dentre estes dez (10) laboratórios não foram considerados dispersos pelo teste de Grubbs.

Os laboratórios de códigos 99 e 46 não informaram seus desvios padrão relativos (DPR), não sendo possível calcular seus desvios padrão e, portanto, não apresentam barras de erros nos gráficos. Além disso, os desvios padrão dos laboratórios de códigos 67, 53, 49 e 95 foram muito altos, ultrapassando os valores dos limites de repetitividade e de reprodutibilidade do método de cromatografia gasosa em questão. Desta forma, pode-se afirmar que estes laboratórios se encontram fora dos limites de repetitividade e de reprodutibilidade deste método.

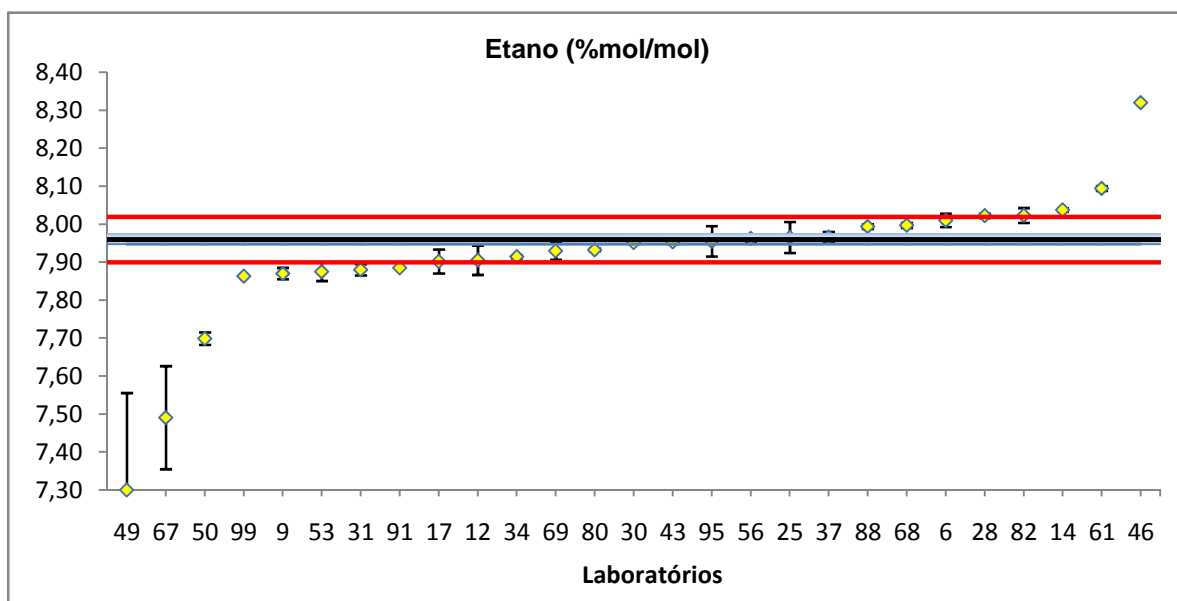


Figura 2a – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente Etano, com todos os laboratórios

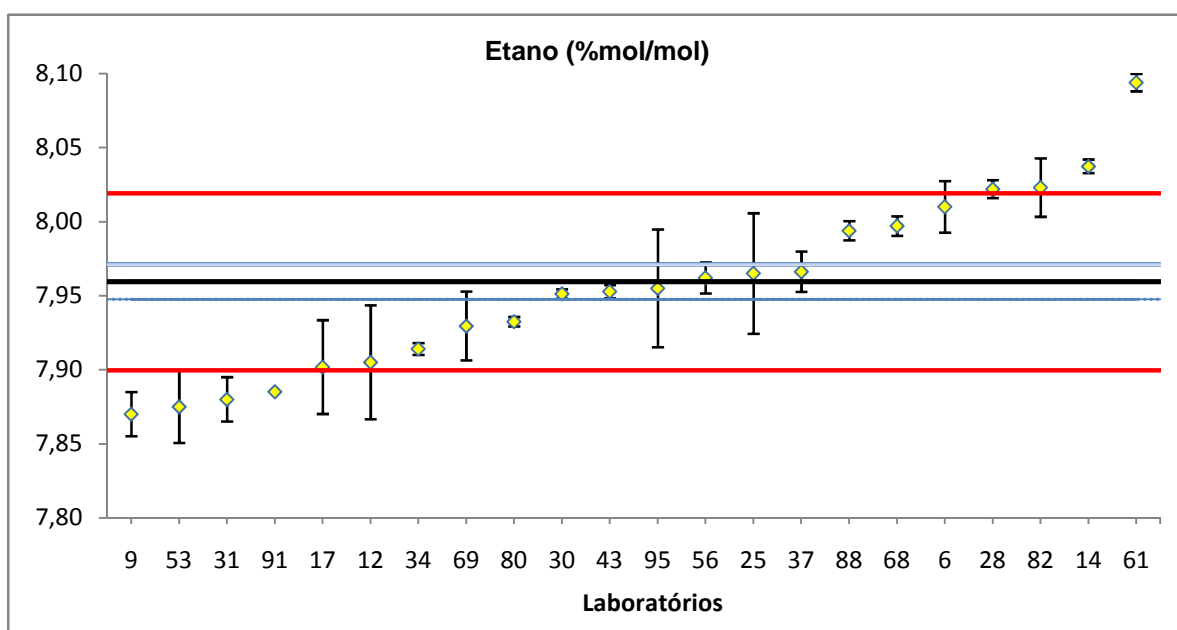


Figura 2b – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente Etano, excluindo os laboratórios que apresentaram valores dispersos

Através dos gráficos das Figuras 2a e 2b, pode-se concluir que a concentração média total (y) apresenta o valor de 7,96 % mol/mol. Nota-se que seis (06) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de repetibilidade obtidos para método de cromatografia gasosa em questão, dez (10) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de reprodutibilidade deste método e onze (11) laboratórios apresentaram resultados fora deste último intervalo, sendo que seis (06) destes laboratórios não foram considerados dispersos pelo teste de Grubbs.

Os laboratórios de códigos 99 e 46 não informaram seus desvios padrão relativos (DPR), não sendo possível calcular seus desvios padrão e, portanto, não apresentam barras de erros nos gráficos. Já os desvios padrão dos laboratórios de códigos 49 e 67 foram muito altos, deixando-os fora dos limites de repetitividade e de reprodutibilidade do método de cromatografia gasosa em questão.

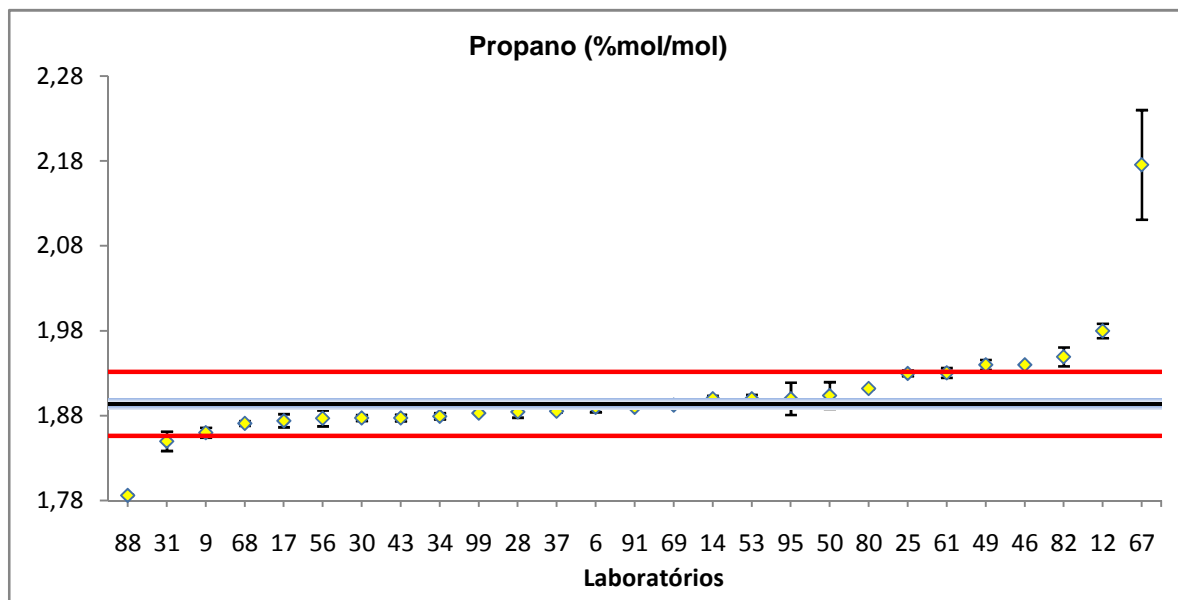


Figura 3a – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente Propano, com todos os laboratórios

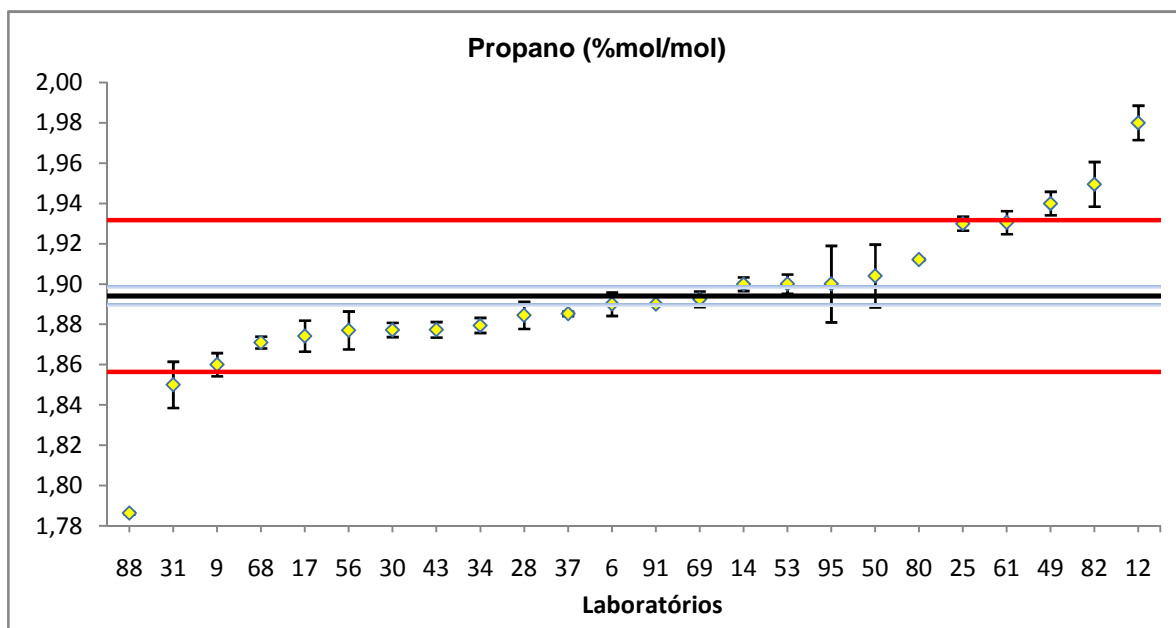


Figura 3b – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente Propano, excluindo os laboratórios que apresentaram valores dispersos

Através dos gráficos das Figuras de 3a e 3b, pode-se concluir que a concentração média total (y) apresenta o valor de 1,89 % mol/mol. Cabe ressaltar que oito (08) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de repetitividade obtidos para método de cromatografia gasosa em questão, doze (12) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de reprodutibilidade deste método e sete (07) laboratórios apresentaram resultados fora deste último intervalo, sendo que cinco (05) destes laboratórios não foram considerados dispersos pelo teste de Grubbs.

Os laboratórios de códigos 99 e 46 não informaram seus desvios padrão relativos (DPR), não sendo possível calcular seus desvios padrão e, portanto, não apresentam barras de erros nos gráficos. O desvio padrão do laboratório de código 67 foi muito alto, sendo assim é possível afirmar que este laboratório obteve resultados fora dos limites de repetitividade e de reprodutibilidade do método de cromatografia gasosa em questão.

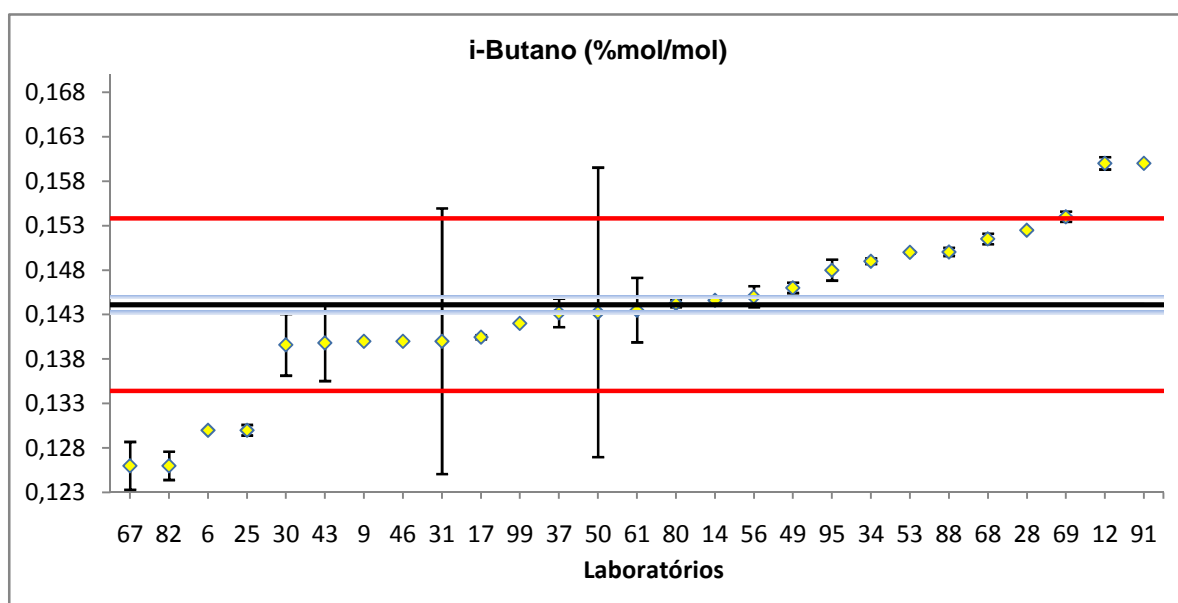


Figura 4a – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente i-Butano, com todos os laboratórios

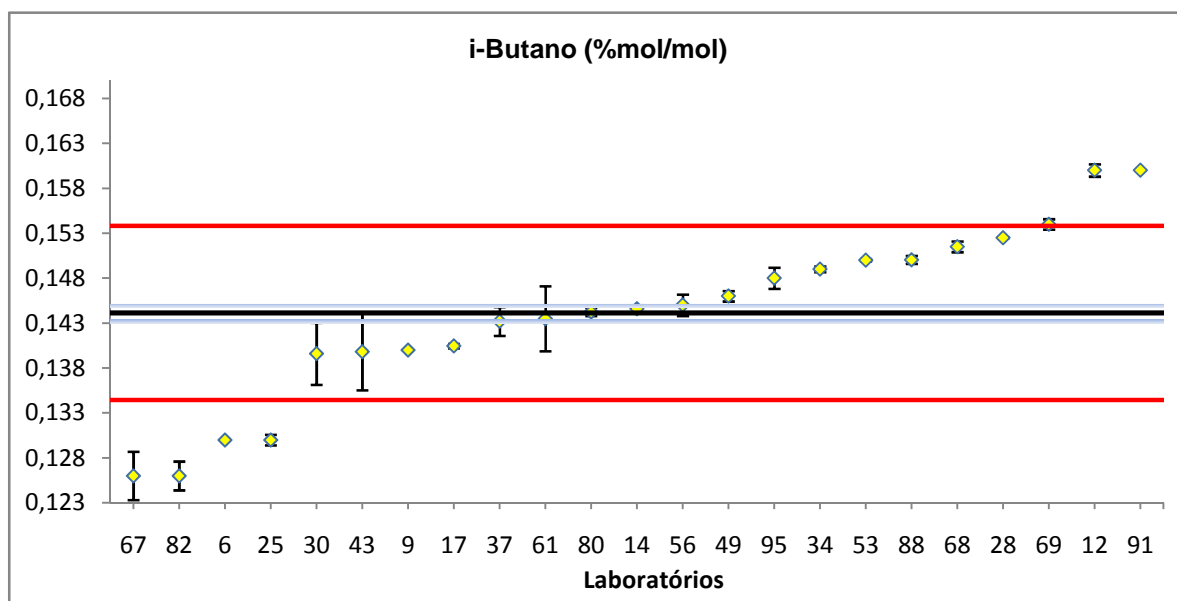


Figura 4b – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente i-Butano, excluindo os laboratórios que apresentaram valores dispersos

Através dos gráficos das Figuras de 4a e 4b, pode-se concluir que a concentração média total (y) apresenta o valor de 0,14 % mol/mol. Observa-se que seis (06) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de repetitividade obtidos para método de cromatografia gasosa em questão, quinze (15) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de reprodutibilidade deste método e seis (06) laboratórios apresentaram resultados fora deste último intervalo, contudo não foram considerados dispersos pelo teste de Grubbs.

Os laboratórios de códigos 99 e 46 não informaram seus desvios padrão relativos (DPR), não sendo possível calcular seus desvios padrão e, portanto, não apresentam barras de erros nos gráficos. Os desvios padrão dos laboratórios de códigos 31 e 50 foram muito altos, ultrapassando os limites de repetitividade e de reprodutibilidade do método de cromatografia gasosa em questão.

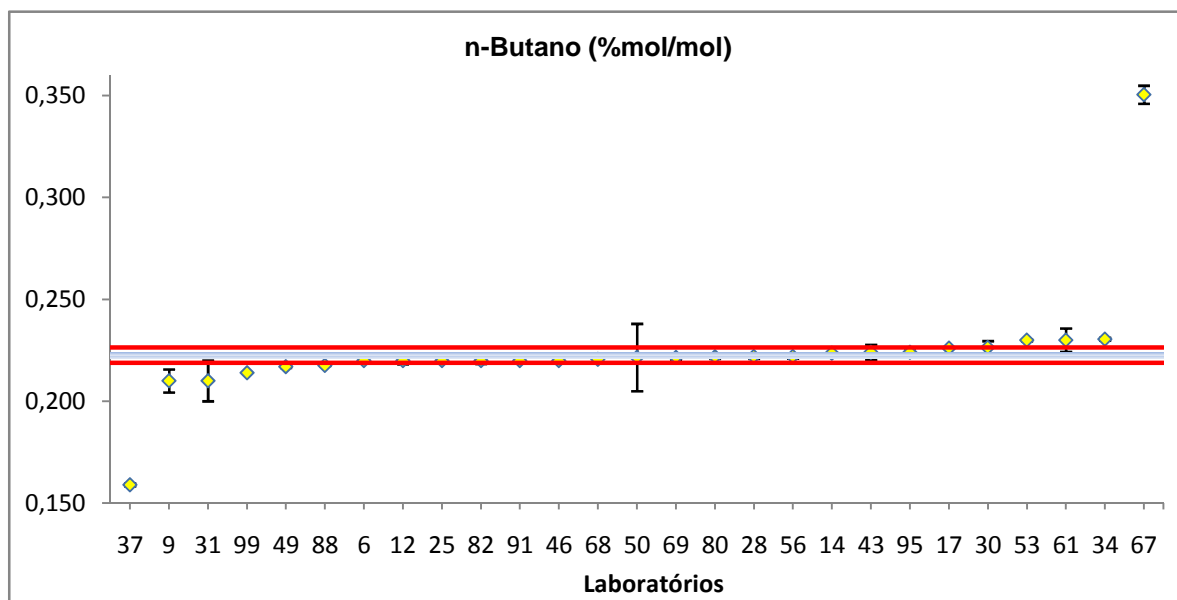


Figura 5a – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente n-Butano, com todos os laboratórios

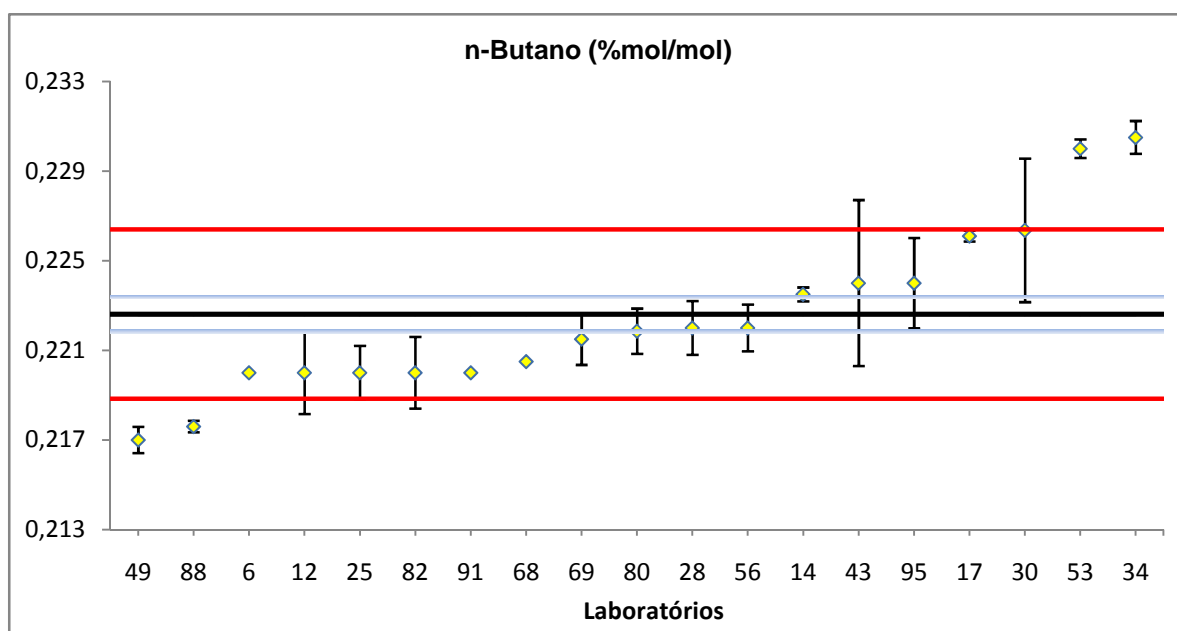


Figura 5b – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente n-Butano, excluindo os laboratórios que apresentaram valores dispersos

Através dos gráficos das Figuras 5a e 5b, pode-se concluir que a concentração média total (y) apresenta o valor de 0,22 % mol/mol. Ressalta-se que seis (06) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de repetibilidade obtidos para método de cromatografia gasosa em questão, onze (11) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de reprodutibilidade deste método e dez (10) laboratórios apresentaram resultados fora deste último intervalo, dentre eles quatro (04) laboratórios não foram considerados dispersos pelo teste de Grubbs.

Os laboratórios de códigos 99 e 46 não informaram seus desvios padrão relativos (DPR), não sendo possível calcular seu desvio padrão e, portanto, não apresentam a barra de erros no gráfico. Os desvios padrão dos laboratórios de códigos 9, 31, 50 e 61 foram muito altos, ultrapassando os valores limites de repetitividade e de reprodutibilidade deste método de cromatografia gasosa.

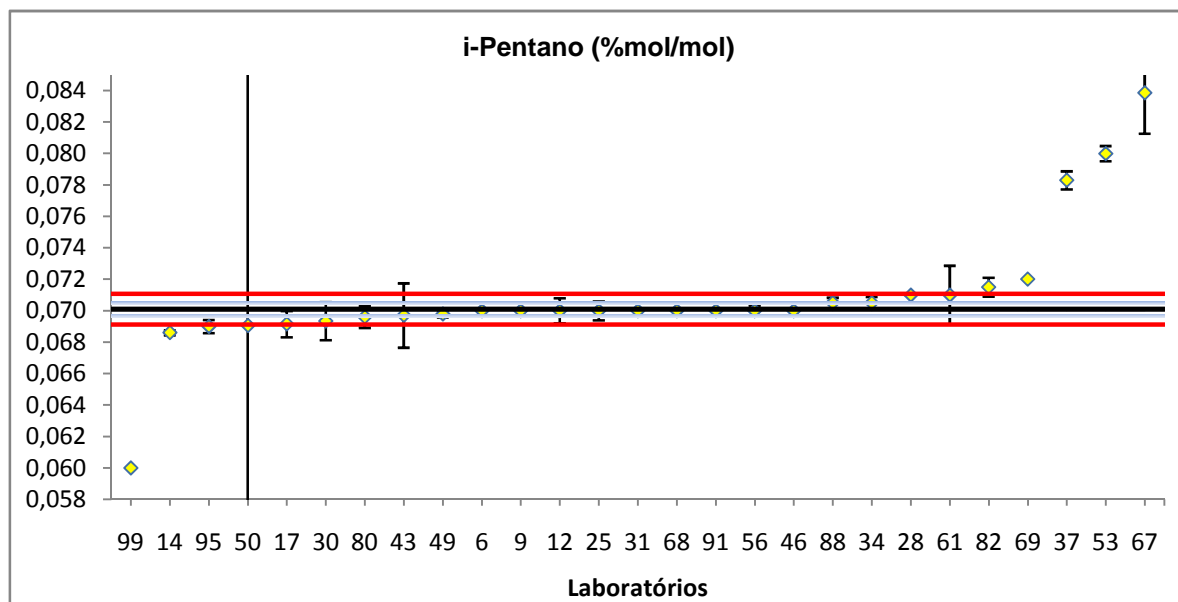


Figura 6a – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente i-Pentano, com todos os laboratórios

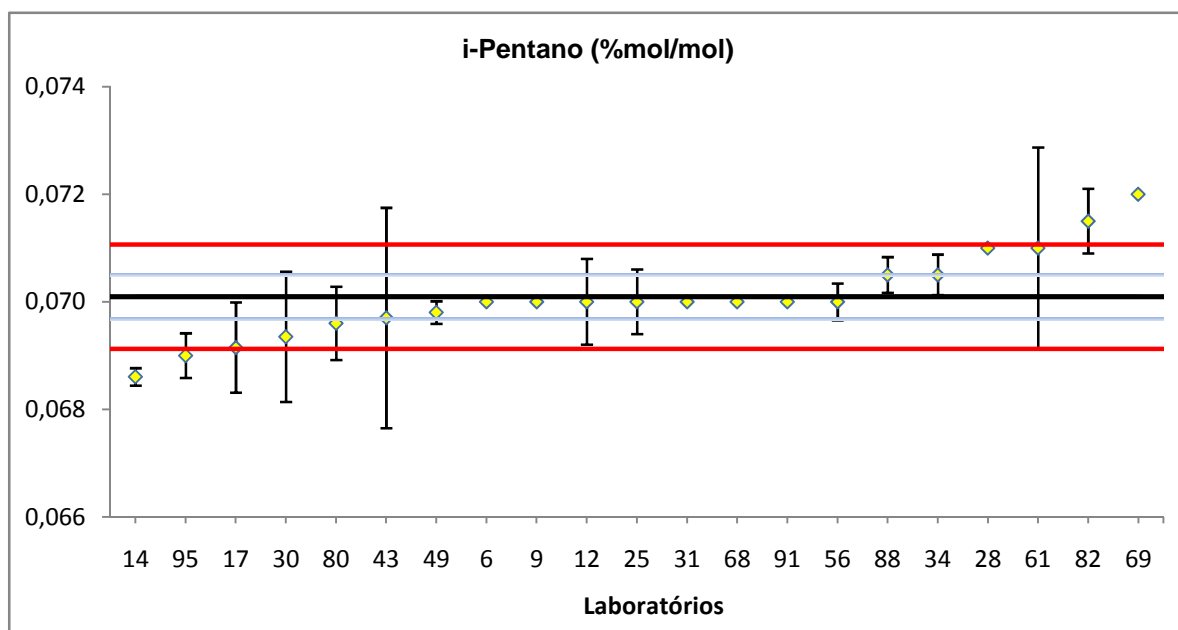


Figura 6b – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente i-Pentano, excluindo os laboratórios que apresentaram valores dispersos

Através dos gráficos das Figuras 6a e 6b, pode-se concluir que a concentração média total (y) apresenta o valor de 0,07 % mol/mol. Pela análise dos gráficos das Figuras 6a e 6b, pode-se afirmar que dezesseis (16) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de repetitividade obtidos para este método, cinco (05) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de reprodutibilidade deste método e seis (06) laboratórios apresentaram resultados fora dos limites de reprodutibilidade, dentre eles dois (02) laboratórios não foram considerados dispersos pelo teste de Grubbs.

Os laboratórios de códigos 99 e 46 não informaram seus desvios padrão relativos (DPR), não sendo possível calcular seus desvios padrão e, portanto, não apresentam barras de erros nos gráficos. Os desvios padrão dos laboratórios de códigos 50, 43, 61 e 67 foram muito altos, ultrapassando os valores dos limites de repetitividade e de reprodutibilidade deste método.

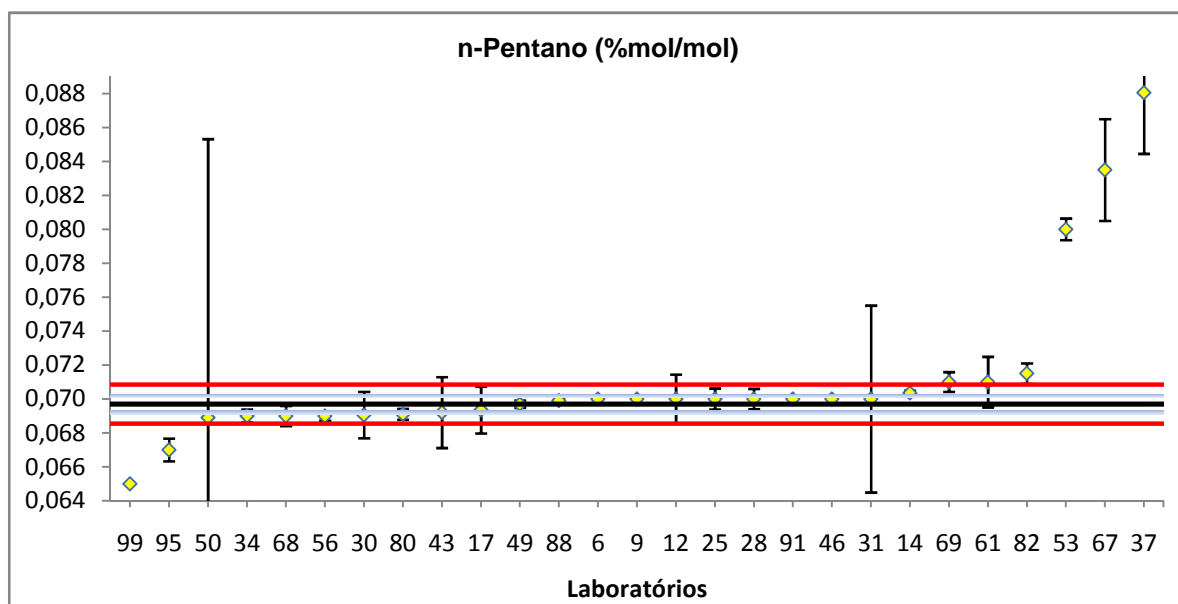


Figura 7a – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente n-Pentano, com todos os laboratórios

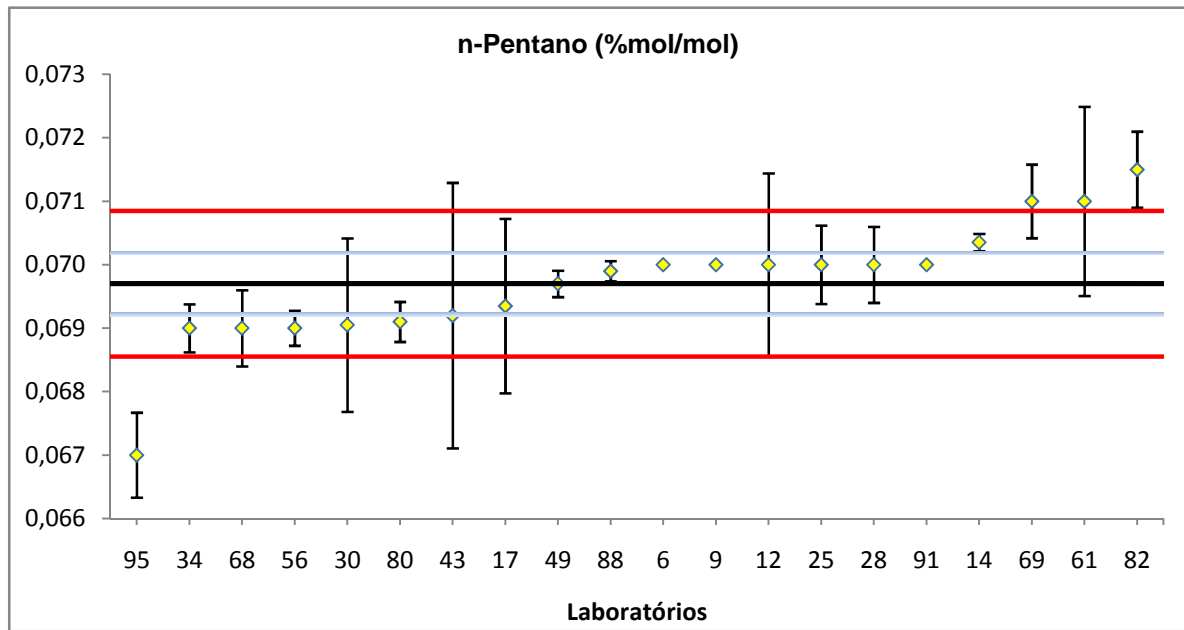


Figura 7b – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente n-Pentano, excluindo os laboratórios que apresentaram valores dispersos

Através dos gráficos das Figuras 7a e 7b, pode-se concluir que a concentração média total (y) apresenta o valor de 0,07 % mol/mol. Analisando os gráficos das Figuras 7a e 7b, é possível afirmar que dezenove (19) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de repetitividade obtidos para este método de cromatografia gasosa, apenas dois (02) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de reprodutibilidade deste método e seis (06) laboratórios apresentaram resultados fora deste último intervalo, sendo que dentre eles, dois (02) laboratórios não foram considerados dispersos pelo teste de Grubbs.

Os laboratórios de códigos 99 e 46 não informaram seus desvios padrão relativos (DPR), não sendo possível calcular seus desvios padrão e, portanto, não apresentam barras de erros nos gráficos. Os desvios padrão dos laboratórios de códigos 50, 43, 31, 67 e 37 foram muito altos, ultrapassando os valores dos limites de repetitividade e de reprodutibilidade do método em questão.

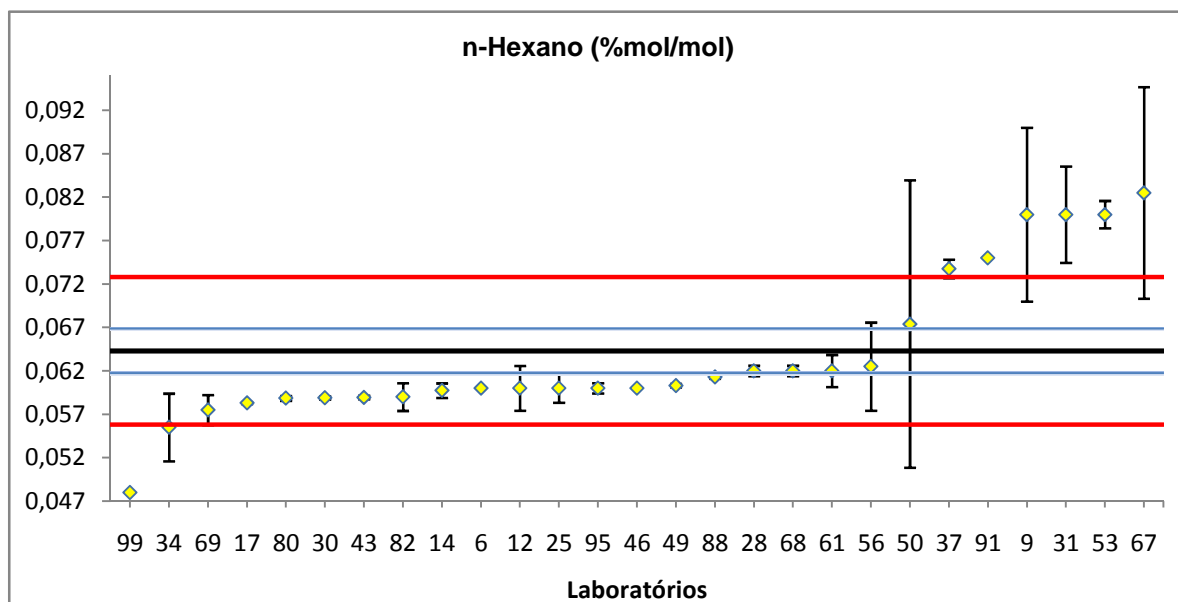


Figura 8a – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente n-Hexano, com todos laboratórios

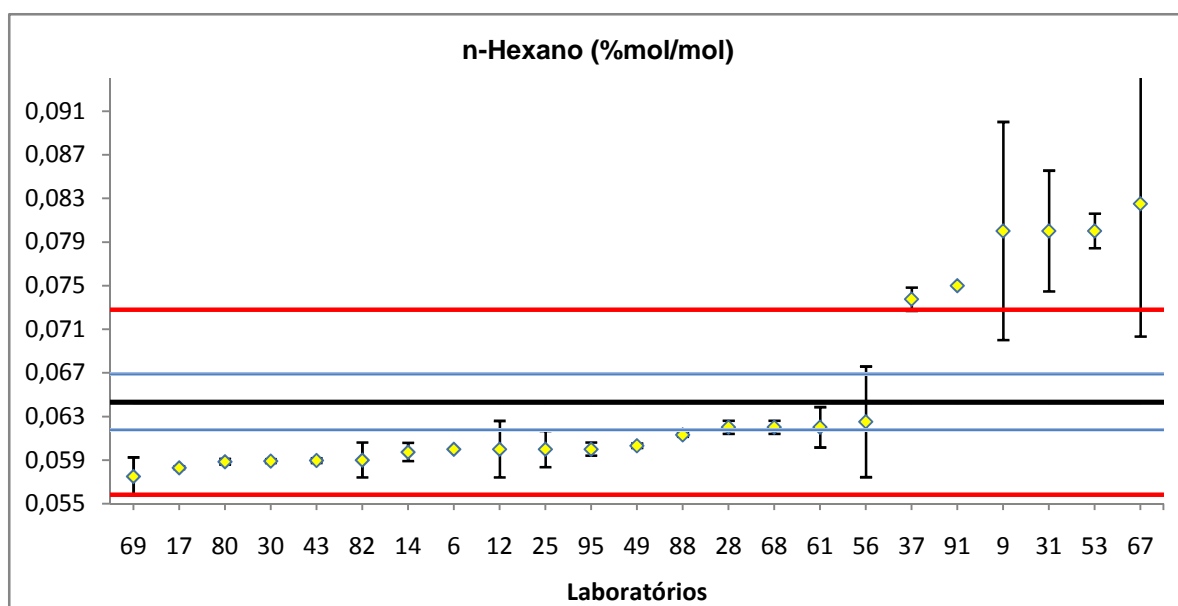


Figura 8b – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente n-Hexano, excluindo os laboratórios que apresentaram valores dispersos

Através dos gráficos das Figuras 8a e 8b, pode-se concluir que a concentração média total (y) apresenta o valor de 0,06 % mol/mol. Baseado na análise dos gráficos das Figuras 8a e 8b, se pode afirmar que cinco (05) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de repetitividade obtidos para este método de cromatografia gasosa, quinze (15) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de reprodutibilidade calculados para este método e sete (07) laboratórios apresentaram resultados fora deste último intervalo. Contudo, dentre estes sete (07) laboratórios, seis (06) deles não foram considerados dispersos pelo teste de Grubbs aplicado.

Os laboratórios de códigos 99 e 46 não informaram seus desvios padrão relativos (DPR), não sendo possível calcular seus desvios padrão e, portanto, não apresentam barras de erros nos gráficos. Os desvios padrão dos laboratórios de códigos 50, 09 e 67 foram muito altos, ultrapassando os valores dos limites de repetitividade e de reprodutibilidade calculados para este método.

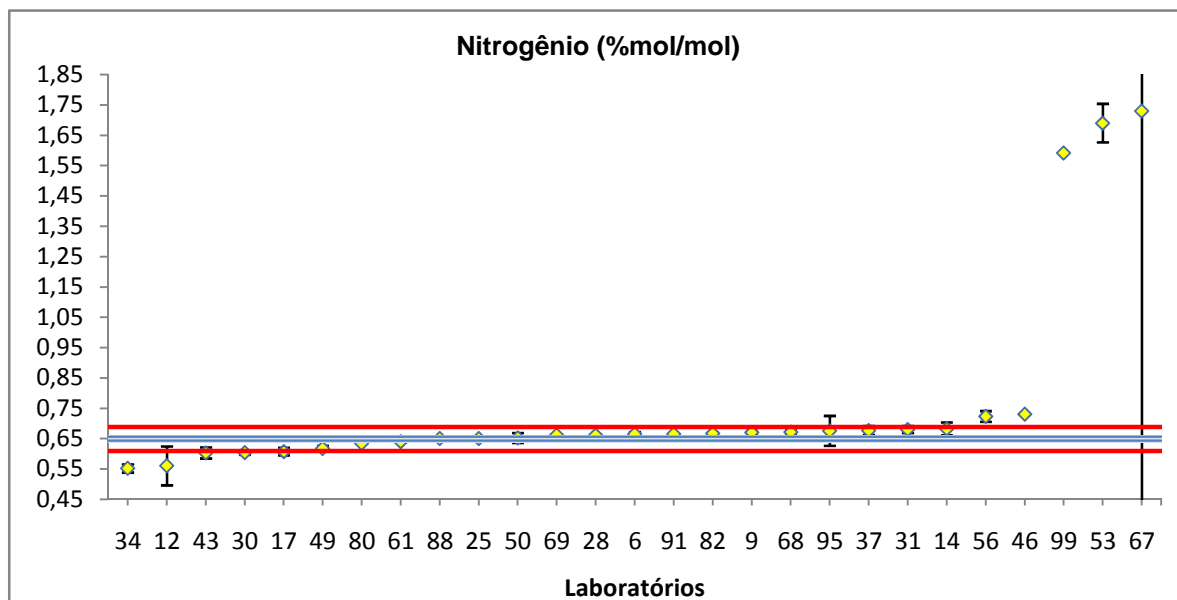


Figura 9a – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente Nitrogênio, com todos os laboratórios

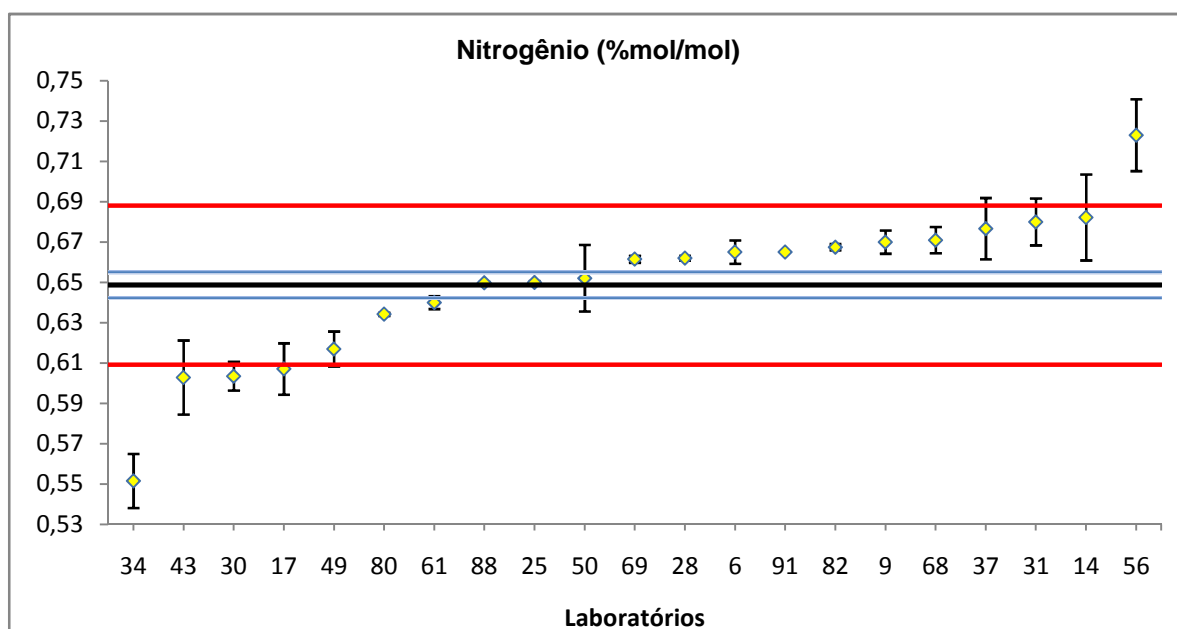


Figura 9b – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente Nitrogênio, excluindo os laboratórios que apresentaram valores dispersos

Através dos gráficos das Figuras 9a e 9b, pode-se concluir que a concentração média total (y) apresenta o valor de 0,65 % mol/mol. Nota-se que apenas três (03) laboratórios apresentaram

resultados entre os limites de repetitividade calculados para este método, quatorze (14) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de reprodutibilidade calculados para este método e dez (10) laboratórios apresentaram resultados fora deste último intervalo calculado, sendo que metade deles, ou seja, cinco (05) laboratórios não foram considerados dispersos pelo teste de Grubbs aplicado.

Os laboratórios de códigos 99 e 46 não informaram seus desvios padrão relativos (DPR), não sendo possível calcular seus desvios padrão e, portanto, não apresentam barras de erros nos gráficos. Os desvios padrão dos laboratórios de códigos 12, 95, 53 e 67 na determinação deste componente foram muito altos, ultrapassando os valores dos limites de repetitividade e de reprodutibilidade calculados para este método.

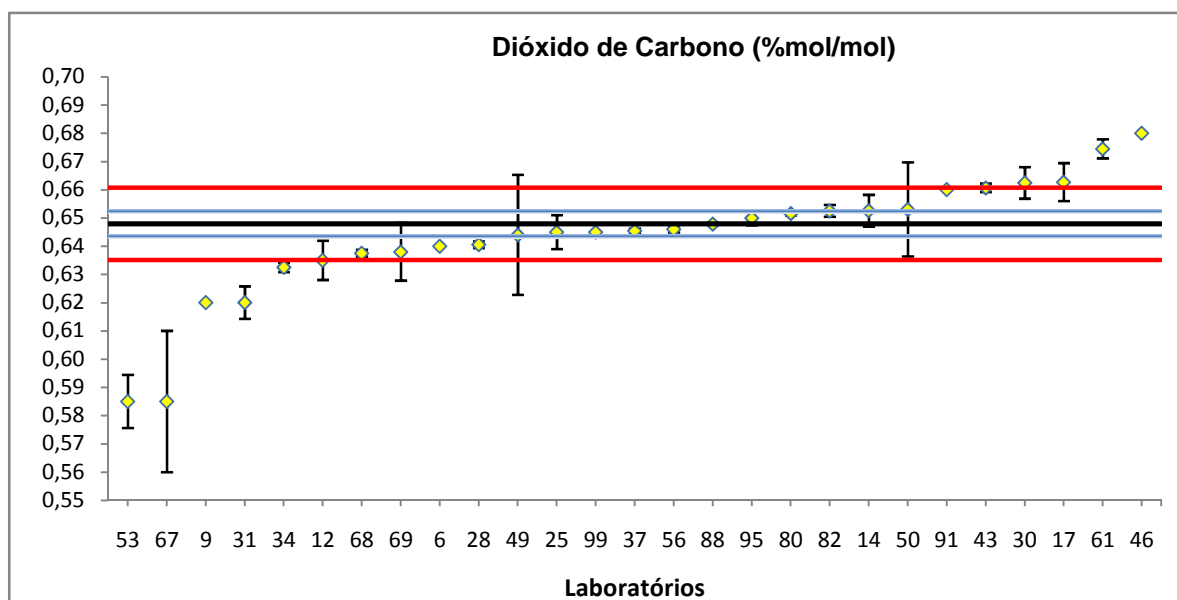


Figura 10a – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente Dióxido de Carbono, com todos os laboratórios

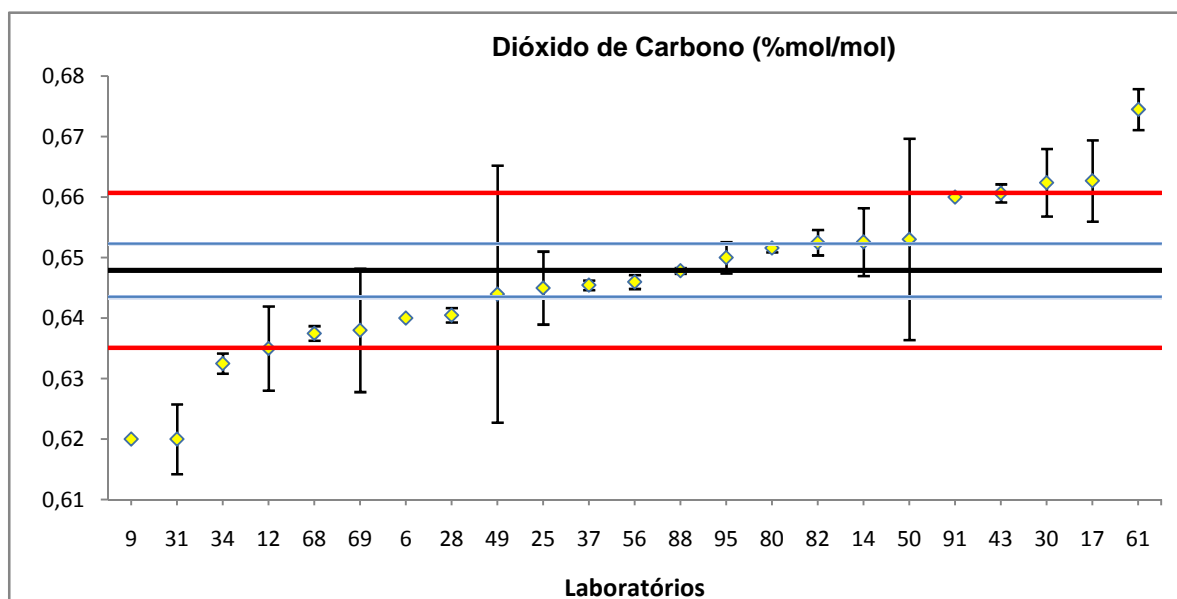


Figura 10b – Gráfico de dispersão dos resultados dos participantes para o componente Dióxido de Carbono, excluindo os laboratórios que apresentaram valores dispersos

Através dos gráficos das Figuras 10a e 10b, pode-se concluir que a concentração média total (y) apresenta o valor de 0,65 % mol/mol. Observa-se que oito (08) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de repetitividade calculados para este método, dez (10) laboratórios apresentaram resultados entre os limites de reprodutibilidade calculados para este método e nove (09) laboratórios apresentaram resultados fora deste último intervalo, sendo que dentre eles seis (06) laboratórios não foram considerados dispersos pelo teste de Grubbs aplicado.

Os laboratórios de códigos 99 e 46 não informaram seus desvios padrão relativos (DPR), não sendo possível calcular seus desvios padrão e, portanto, não apresentam barras de erros nos gráficos. Os desvios padrão dos laboratórios de códigos 67, 49 e 50 foram muito altos, ultrapassando os valores dos limites de repetitividade e de reprodutibilidade calculados para este método.

4.3. Índice z

Para a avaliação de desempenho dos laboratórios foram calculados os valores do índice z, utilizando a média das médias dos resultados de concentração por componente do gás natural como valor de referência e seu desvio padrão. Na tabela 12 e nas Figuras de 11 a 20 estão apresentados estes resultados.

Tabela 12 – Valores de índice z

Metano		Etano		Propano		i-Butano		n-Butano		i-Pentano		n-Pentano		n-Hexano		Nitrogênio		Dióxido de Carbono	
Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z
67	-11,4	49	-11,1	88	-2,9	67	-1,9	37	-17,2	99	-12,5	99	-4,9	99	-1,9	34	-2,6	53	-4,8
99	-9,8	67	-7,9	31	-1,2	82	-1,9	9	-3,4	14	-1,8	95	-2,8	34	-1,0	12	-2,4	67	-4,8
53	-8,8	50	-4,4	9	-0,9	6	-1,5	31	-3,4	95	-1,4	50	-0,8	69	-0,8	43	-1,2	9	-2,1
61	-1,9	99	-1,6	68	-0,6	25	-1,5	99	-2,3	50	-1,3	34	-0,7	17	-0,7	30	-1,2	31	-2,1
56	-1,5	9	-1,5	17	-0,5	30	-0,5	49	-1,5	17	-1,2	68	-0,7	80	-0,6	17	-1,1	34	-1,2
82	-1,2	53	-1,4	56	-0,5	43	-0,5	88	-1,4	30	-0,9	56	-0,7	30	-0,6	49	-0,9	12	-1,0
14	-1,2	31	-1,3	30	-0,4	9	-0,4	6	-0,7	80	-0,6	30	-0,7	43	-0,6	80	-0,4	68	-0,8
28	-0,7	91	-1,3	43	-0,4	46	-0,4	12	-0,7	43	-0,5	80	-0,6	82	-0,6	61	-0,2	69	-0,8
6	-0,4	17	-1,0	34	-0,4	31	-0,4	25	-0,7	49	-0,4	43	-0,5	14	-0,5	88	0,0	6	-0,6
68	-0,4	12	-0,9	99	-0,3	17	-0,4	82	-0,7	6	-0,1	17	-0,4	6	-0,5	25	0,0	28	-0,6
25	-0,3	34	-0,8	28	-0,3	99	-0,2	91	-0,7	9	-0,1	49	0,0	12	-0,5	50	0,1	49	-0,3
46	-0,2	69	-0,5	37	-0,2	37	-0,1	46	-0,7	12	-0,1	88	0,2	25	-0,5	69	0,3	25	-0,2
37	0,0	80	-0,5	6	-0,1	50	-0,1	68	-0,6	25	-0,1	6	0,3	95	-0,5	28	0,4	99	-0,2
69	0,1	30	-0,1	91	-0,1	61	-0,1	50	-0,3	31	-0,1	9	0,3	46	-0,5	6	0,4	37	-0,2
91	0,1	43	-0,1	69	0,0	80	0,0	69	-0,3	68	-0,1	12	0,3	49	-0,5	91	0,4	56	-0,1
80	0,1	95	-0,1	14	0,2	14	0,1	80	-0,2	91	-0,1	25	0,3	88	-0,4	82	0,5	88	0,0
43	0,5	56	0,0	53	0,2	56	0,1	28	-0,2	56	-0,1	28	0,3	28	-0,3	9	0,6	95	0,2
30	0,5	25	0,1	95	0,2	49	0,2	56	-0,2	46	-0,1	91	0,3	68	-0,3	68	0,6	80	0,3
12	0,5	37	0,1	50	0,3	95	0,4	14	0,2	88	0,5	46	0,3	61	-0,3	95	0,7	82	0,3
88	0,6	88	0,6	80	0,5	34	0,5	43	0,4	34	0,5	31	0,3	56	-0,2	37	0,8	14	0,4
49	0,8	68	0,6	25	1,0	53	0,6	95	0,4	28	1,1	14	0,7	50	0,4	31	0,9	50	0,4
17	0,9	6	0,9	61	1,0	88	0,6	17	0,9	61	1,1	69	1,4	37	1,1	14	0,9	91	0,9
31	0,9	28	1,1	49	1,2	68	0,8	30	1,0	82	1,7	61	1,4	91	1,3	56	2,0	43	1,0
9	1,0	82	1,1	46	1,2	28	0,9	53	2,0	69	2,4	82	1,9	9	1,8	46	2,2	30	1,1
95	1,4	14	1,3	82	1,5	69	1,0	61	2,0	37	10,2	53	10,7	31	1,8	99	25,5	17	1,1
34	1,4	61	2,3	12	2,3	12	1,7	34	2,1	53	12,3	67,0	14,4	53	1,8	53	28,2	61	2,0
50	2,1	46	6,1	67	7,5	91	1,7	67	34,7	67	17,1	37,0	19,1	67	2,1	67	29,3	46	2,4

Em vermelho estão em destaque os valores insatisfatórios e em azul os valores questionáveis.

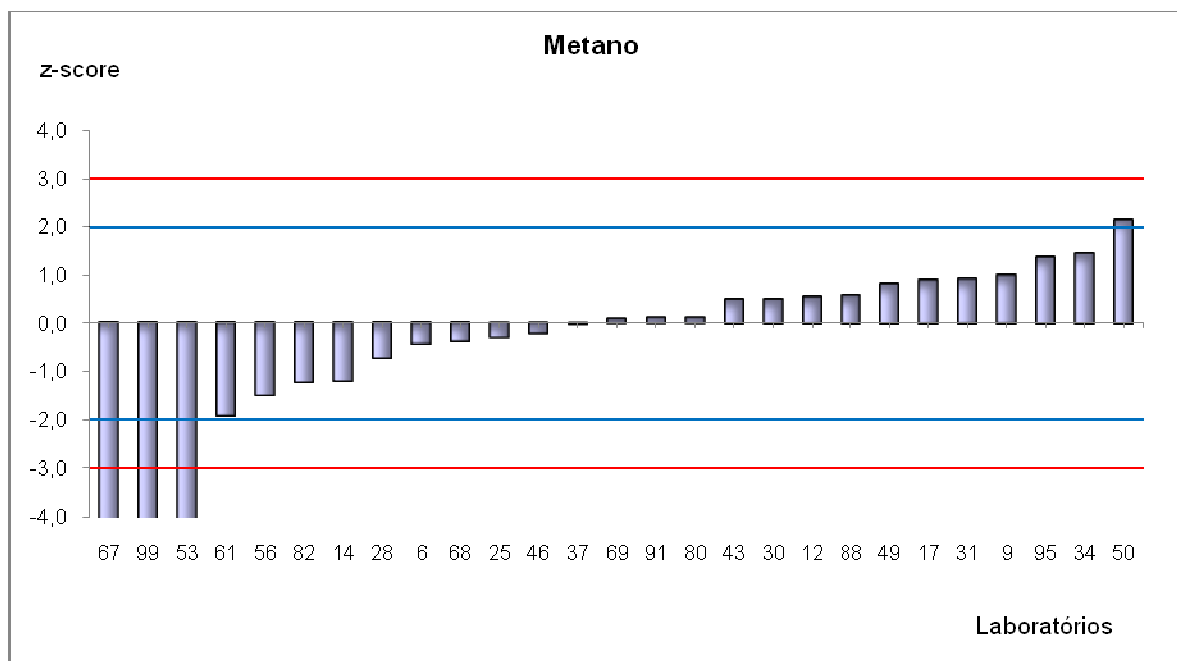


Figura 11 – Gráfico do índice z referente à medição de Metano

Pode-se observar pela Figura 11, que na determinação do componente metano, os laboratórios de códigos 67, 99 e 53 apresentaram resultados insatisfatórios e o laboratório de código 50 apresentou resultado questionável.

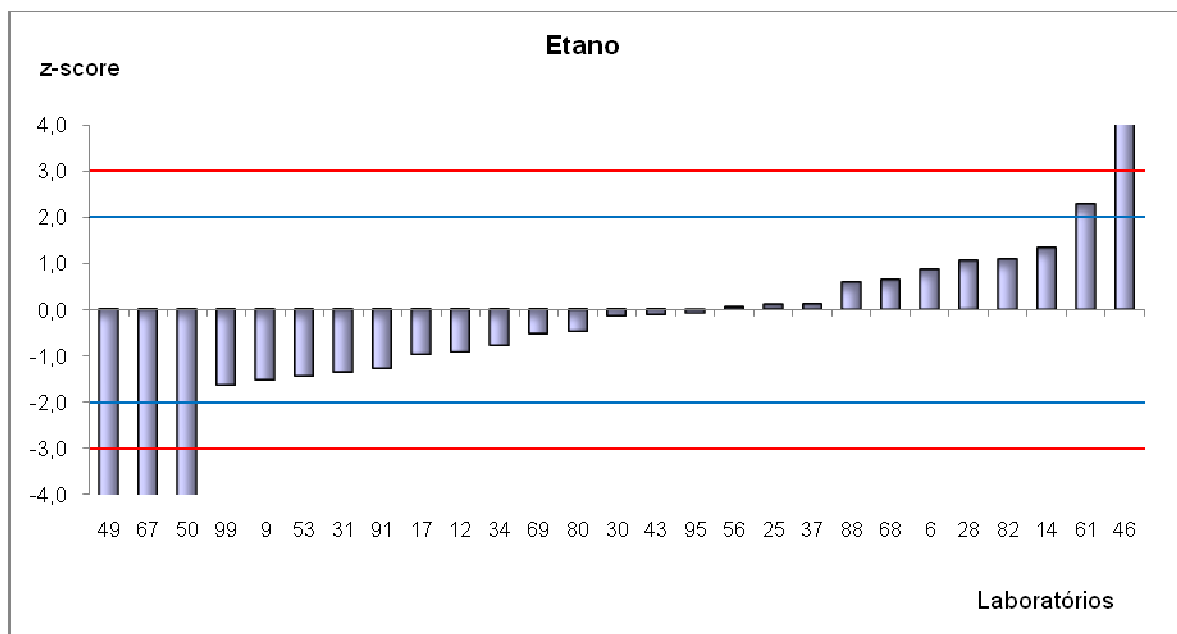


Figura 12 – Gráfico do índice z referente à medição de Etano

Através da análise da Figura 12 é possível notar que os laboratórios de códigos 46, 49, 67 e 50 apresentaram resultados insatisfatórios e o laboratório de código 61 apresentou resultado questionável, na determinação do componente etano.

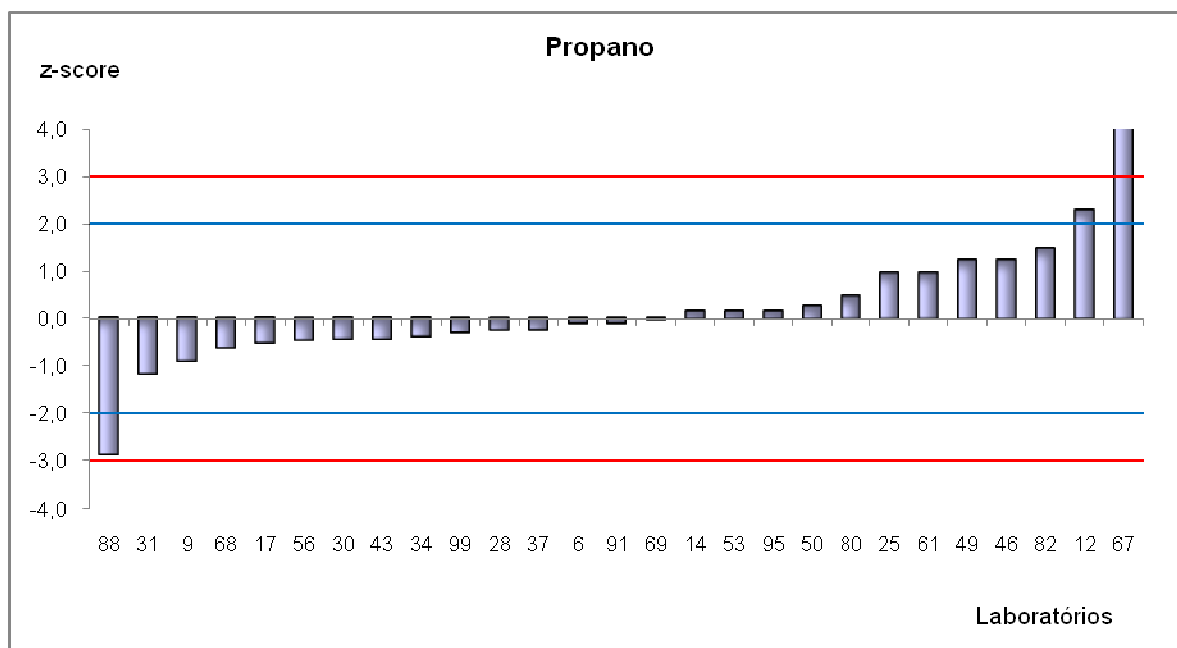


Figura 13 – Gráfico do índice z referente à medição de Propano

Conforme apresentado na Figura 13, na determinação do componente propano, o laboratório de código 67 apresentou resultado insatisfatório e os laboratórios de códigos 88 e 12 apresentaram resultados questionáveis.

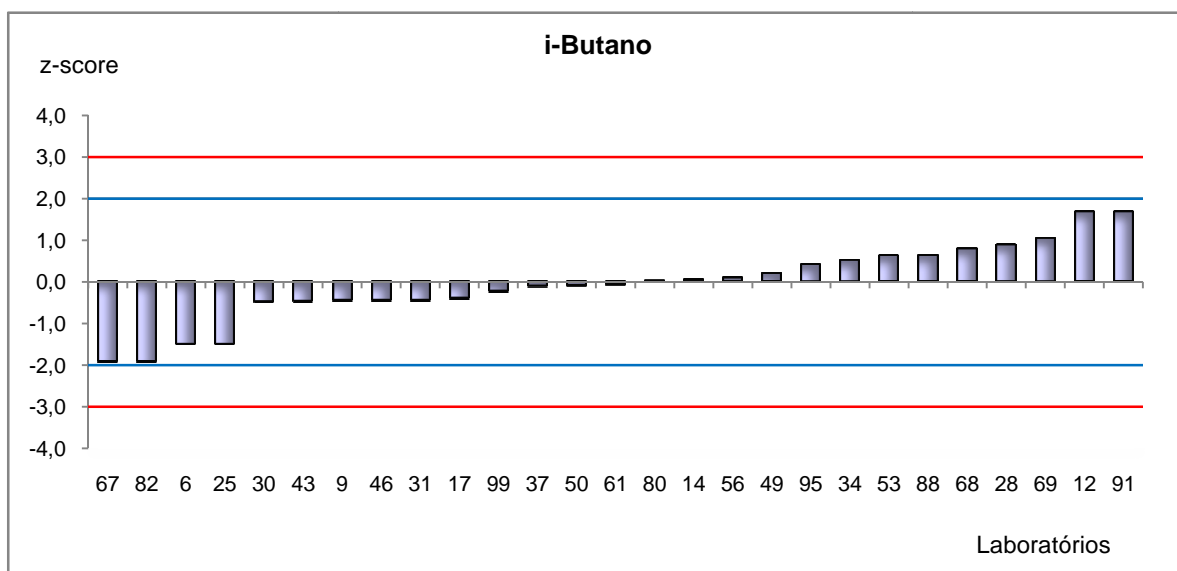


Figura 14 – Gráfico do índice z referente à medição de i-Butano

Nota-se pela Figura 14 que para o componente i-Butano, todos os laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.

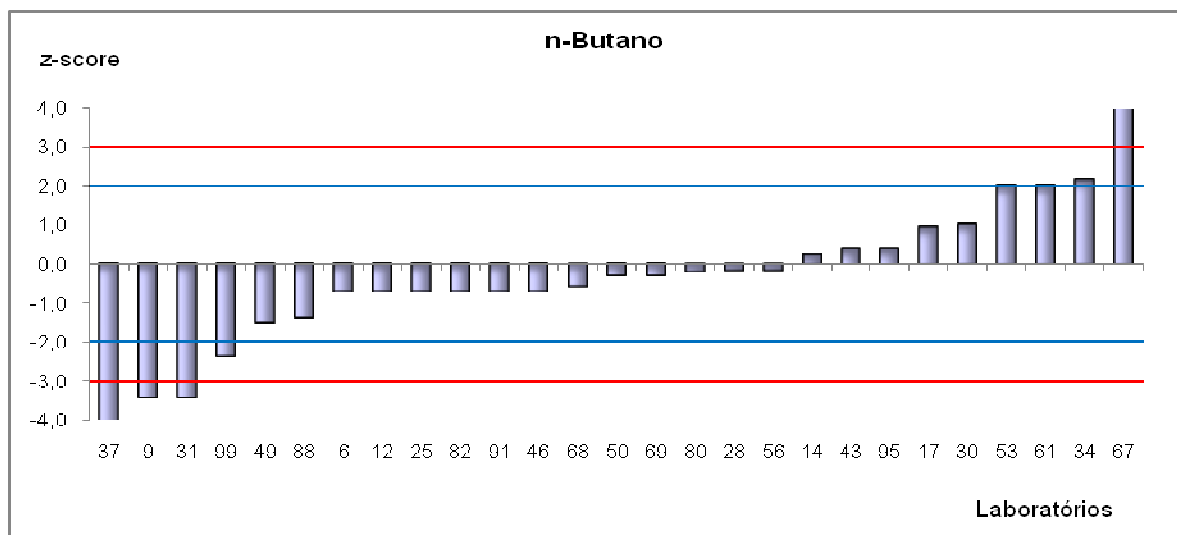


Figura 15 – Gráfico do índice z referente à medição de n-Butano

Para o componente n-Butano, pode-se observar pela Figura 15 que os laboratórios de códigos 37, 9, 31 e 67 apresentaram resultados insatisfatórios e os laboratórios de códigos 99 e 34 apresentaram resultados questionáveis.

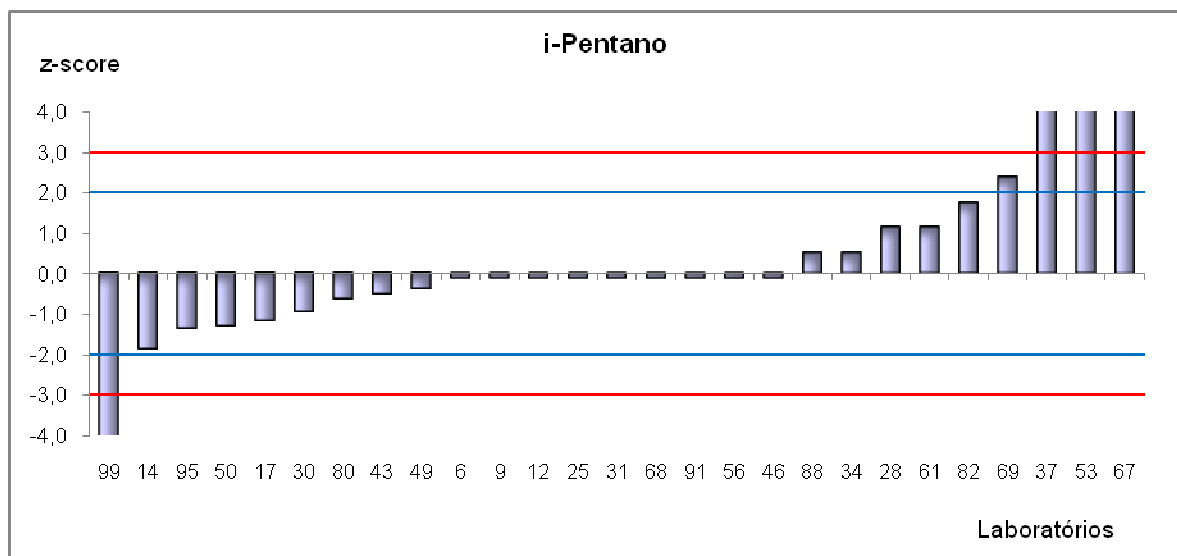


Figura 16 – Gráfico do índice z referente à medição de i-Pentano

Conforme apresentado na Figura 16, os laboratórios de códigos 99, 37, 53, e 67 apresentaram resultados insatisfatórios e o laboratório de código 69 apresentou resultado questionável, na determinação do componente i-pentano.

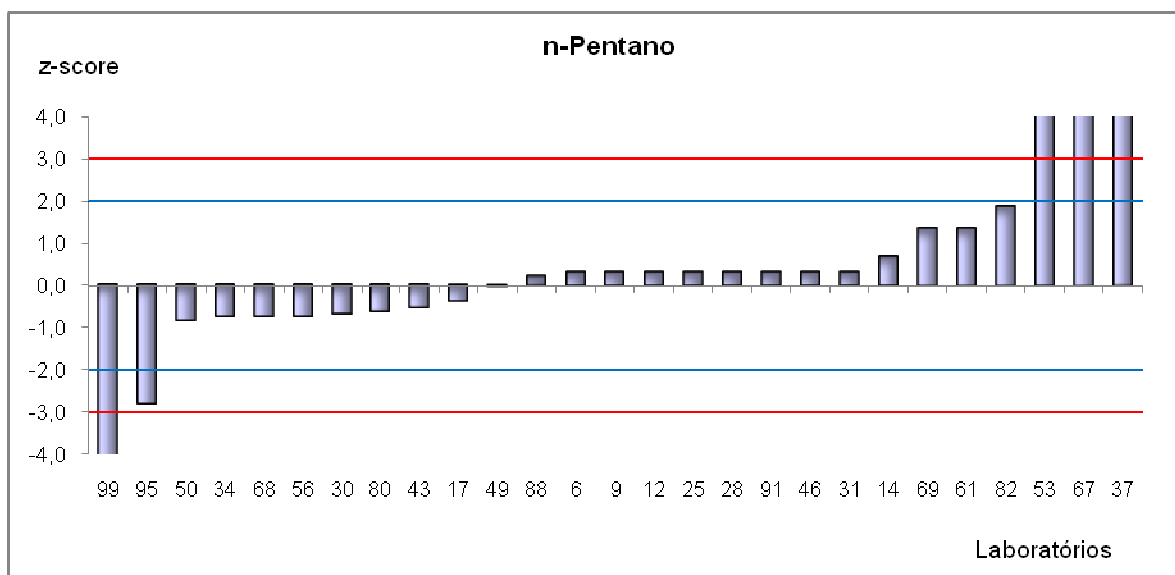


Figura 17 – Gráfico do índice z referente à medição de n-Pentano

Pela figura 17, nota-se que na determinação do componente n-Pentano, os laboratórios de códigos 37, 53, 67 e 99 apresentaram resultados insatisfatórios e o laboratório de código 95 apresentou resultado questionável.

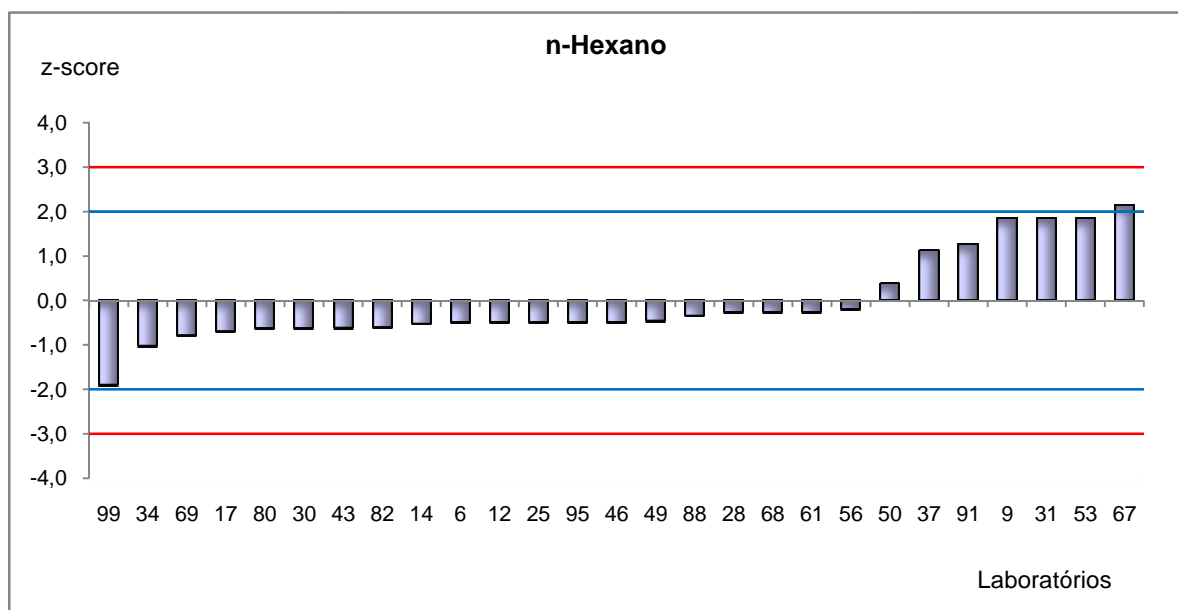


Figura 18 – Gráfico do índice z referente à medição de n-Hexano

Conforme apresentado na Figura 18, somente o laboratório de código 67 apresentou resultado questionável na determinação do componente n-hexano.

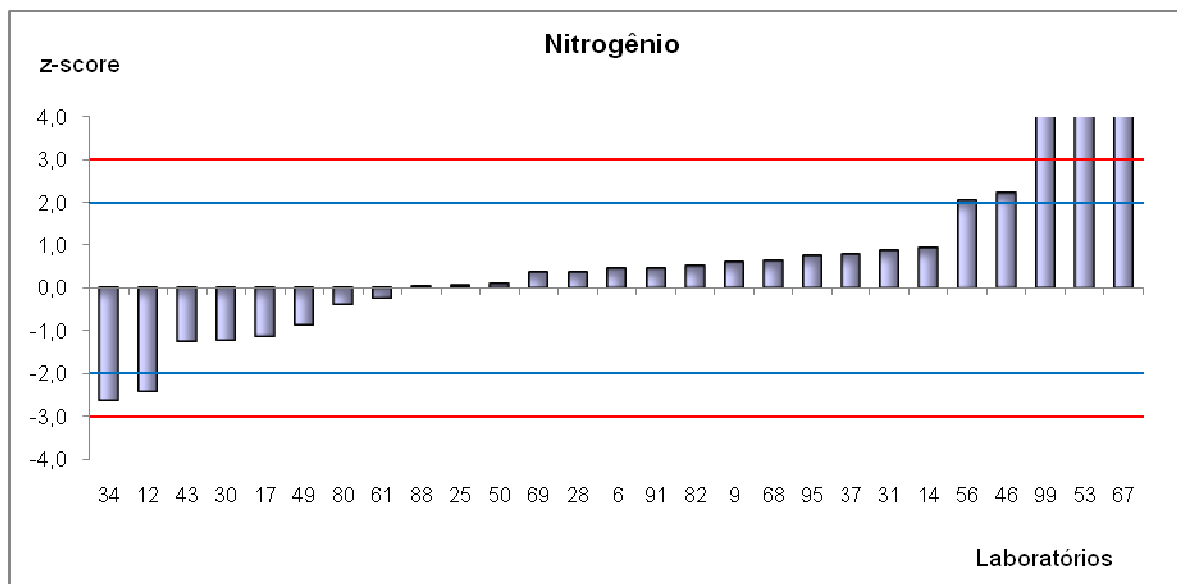


Figura 19 – Gráfico do índice z referente à medição de Nitrogênio

É possível observar que, na determinação do componente nitrogênio, os laboratórios de códigos 53, 67 e 99 apresentaram resultados insatisfatórios e os laboratórios de códigos 12, 34 e 46 apresentaram resultados questionáveis.

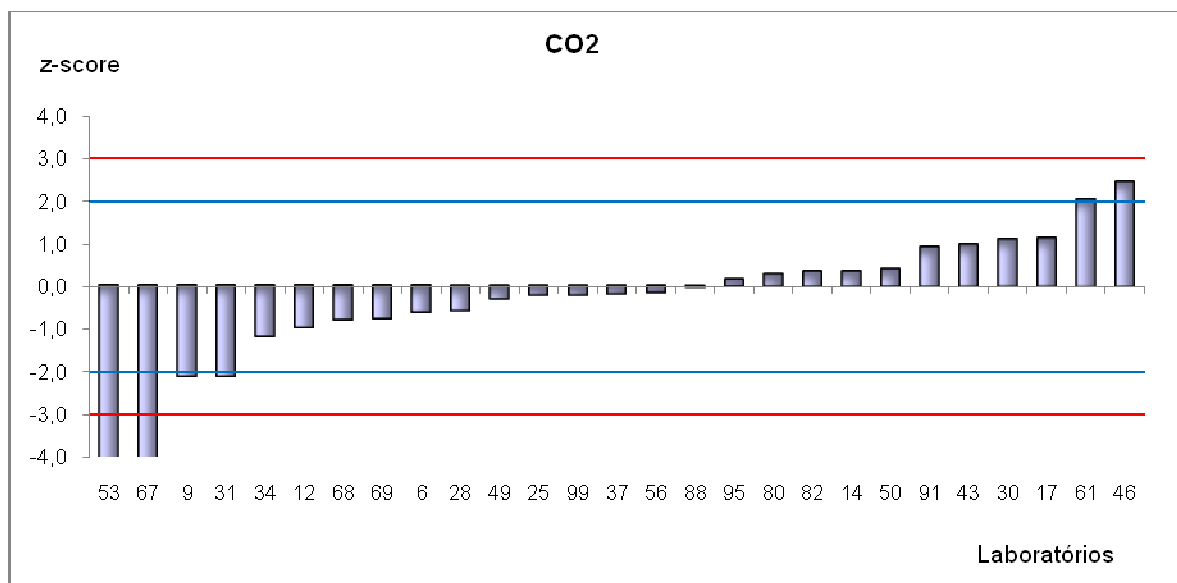


Figura 20 – Gráfico do índice z referente à medição de Dióxido de Carbono

Na Figura 20, nota-se que os laboratórios de códigos 53 e 67 apresentaram resultados insatisfatórios e os laboratórios de códigos 9, 31 e 46 apresentaram resultados questionáveis, na determinação do componente dióxido de carbono.

A Tabela 13 apresenta um resumo do desempenho obtido por cada laboratório participante neste EP para cada componente do gás natural analisado.

Tabela 13 – Resumo do desempenho dos laboratórios participantes neste EP

Código Lab	Metano	Etano	Propano	i-Butano	n-Butano	i-Pentano	n-Pentano	n-Hexano	Nitrogênio	Dióxido de Carbono
6	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
9	S	S	S	S	I	S	S	S	S	Q
12	S	S	Q	S	S	S	S	S	Q	S
14	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
17	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
25	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
28	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
30	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
31	S	S	S	S	I	S	S	S	S	Q
34	S	S	S	S	Q	S	S	S	Q	S
37	S	S	S	S	I	I	I	S	S	S
43	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
46	S	I	S	S	S	S	S	S	Q	Q
49	S	I	S	S	S	S	S	S	S	S
50	Q	I	S	S	S	S	S	S	S	S
53	I	S	S	S	S	I	I	S	I	I
56	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
61	S	Q	S	S	S	S	S	S	S	S
67	I	I	I	S	I	I	I	Q	I	I
68	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
69	S	S	S	S	S	Q	S	S	S	S
80	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
82	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
88	S	S	Q	S	S	S	S	S	S	S
91	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
95	S	S	S	S	S	S	Q	S	S	S
99	I	S	S	S	Q	I	I	S	I	S

S = Satisfatório

Q = Questionável

I = Insatisfatório

5. Conclusões

Este EP atingiu o objetivo de determinar os parâmetros de repetitividade e reprodutibilidade do método de cromatografia gasosa para determinação da composição química do gás natural em fase gasosa, bem como de determinar o desempenho dos laboratórios participantes para o ensaio proposto.

Cada componente do gás natural foi considerado um parâmetro deste EP. Desta forma, os cálculos de repetitividade e reprodutibilidade foram realizados para cada componente do gás natural separadamente, bem como a avaliação da presença de valores dispersos. Sendo assim, um resultado de um laboratório para um determinado componente do gás natural pode ter sido considerado um valor disperso, contudo para outro componente pode ter sido considerado um valor não disperso.

Foram retirados dos cálculos de repetitividade e reprodutibilidade, os resultados de medição por componente dos laboratórios que foram considerados valores dispersos através do teste de Grubbs aplicado com as médias dos resultados de concentração e também com os desvios padrão relativos dos mesmos (DPR). Os resultados de alguns laboratórios sugerem a existência de erros sistemáticos na determinação da composição química do gás natural em fase gasosa pelo método de cromatografia gasosa. Sugerimos a revisão dos procedimentos aplicados e dos cálculos efetuados.

Conhecendo os limites de repetitividade e reprodutibilidade do método em questão, os laboratórios têm a oportunidade de implantar melhorias na determinação da composição química do gás natural em fase gasosa pelo método de cromatografia gasosa, caso necessário.

Ressalta-se que um EP é uma ferramenta da qualidade que tem, dentre outras funções, a identificação de diferenças interlaboratoriais. Porém, a avaliação tem caráter pontual, cabendo uma análise crítica por parte do laboratório sobre seus resultados, sendo que toda a experiência laboratorial deve ser considerada. Portanto, o exercício de EP, de forma sistemática, pode garantir ao laboratório informações sobre sua capacidade de medição, sendo de grande importância para o monitoramento da validade de seus resultados.

Finalmente, deve-se ressaltar que a determinação da repetitividade e da reprodutibilidade de um método através de um ensaio de proficiência fornece uma estimativa real do desempenho do método, dando maior confiabilidade ao mesmo, permitindo também que o laboratório utilize essa informação para implantar a metodologia de maneira adequada e monitorar a qualidade de suas medições.

6. Agradecimentos

Ao Laboratório de Gases Combustíveis (LAGAS) da Divisão de Energia (DIEN) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), ao Centro de Tecnologias do Gás (CTGAS) e aos participantes do CB-09/ABNT pelas discussões técnicas durante a organização deste EP e a White Martins Gases Industriais Ltda pelo apoio logístico.

7. Laboratórios Participantes

Vinte e nove laboratórios se inscreveram na 4ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para Análise de Composição de Mistura de Gases – Gás Natural e somente vinte e sete enviaram resultados.

A identidade dos participantes em relação aos resultados do ensaio é confidencial, sendo conhecido apenas pelo responsável do laboratório e pela organização deste ensaio de proficiência. Os laboratórios foram codificados de forma a não haver possibilidade de associação do resultado com o respectivo laboratório. Os laboratórios participantes não têm conhecimento da identificação dos outros laboratórios.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação desse EP é apresentada na Tabela 14. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de laboratórios participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos laboratórios na apresentação dos resultados.

Tabela 14 – Laboratórios Participantes

Instituição	
1.	Casa Nossa Senhora da Paz Laboratório de Metrologia Química
2.	CEG-Rio S.A. Laboratório de Controle de Qualidade do Gás
3.	CEG-Rio S.A. Laboratório de Controle de Qualidade do Gás
4.	Companhia de Gás de São Paulo Laboratório de Controle da Qualidade do Gás
5.	Companhia Distribuidora de Gás do Rio de Janeiro Controle de Qualidade do Gás
6.	COPEL Time de Laboratório
7.	Instituto Nacional de Tecnologia Laboratório de Gases Combustíveis
8.	Petrobras – Petroleo Brasileiro S/A Laboratório Gás CATU I
9.	Petrobras – Petroleo Brasileiro S/A Laboratório Gás CATU II
10.	Petrobras – Petroleo Brasileiro S/A Laboratório Gás Candeias
11.	PETROBRAS S.A. – UN – ES / ATP – NC/ LP – 02 LP-02

12.	PETROBRAS S.A. – UN – ES / ATP – NC/ OP – PER Cacimbas
13.	Petrobras Transporte S.A. / Transpetro Laboratório de Análises do TECAB
14.	Petrobras Transporte S.A. / Transpetro GER. Malha SE/RJ – MG – Terminal de Campos Elíseos
15.	Petrobras Transporte S.A. / Transpetro GER. Malha SE/SP – Terminal de Guararema
16.	Petrobras Transporte S.A. / Transpetro PR/PE – Cabiúnas (Gasduc I/II e Coletores I/II)
17.	Petrobras Transporte S.A. / Transpetro EDG – Camaçari
18.	PETROBRAS/ E&P- SERV/ US-AP/LF Laboratório de Fluidos
19.	Petrobras/ REVAP/ OT/ DP Laboratório de Desenvolvimento e Qualidade de Produtos
20.	Petróleo Brasileiro S.A. / CENPES/PDEDS/QM
21.	Petróleo Brasileiro S.A. / Recap/OT/DP
22.	Petróleo Brasileiro S.A. UN-SEAL/ATP-AL/OP – Laboratório Pilar
23.	Petróleo Brasileiro S.A. UN RNCE/ ATP – MO / DP
24.	Petróleo Brasileiro S.A. Laboratório UN-BSOL/ BOGPM / URUCU
25.	Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS LAB/UTPF/OPF
26.	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI/ CTGÁS Laboratório de Qualidade do Gás
27.	Linde Gases Ltda Laboratório de Gases Especiais

Total de participantes: 27 laboratórios.

8. Referências Bibliográficas

- ANUÁRIO ESTATÍSTICO. Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis – ANP, 2009. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 16 out. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Gás natural - Determinação da composição química por cromatografia em fase gasosa**. Rio de Janeiro: ABNT/Fórum Nacional de Normalização, 2002. 17p. (NBR 14903).
- BRASIL. Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 1997, pt.2.
- BRASIL. Portaria ANP nº 104, de julho de 2002 - Estabelece a especificação do gás natural, de origem nacional ou importado, a ser comercializado em todo o território nacional. Diário Oficial da União, Brasília, 2002.
- BRASIL. Resolução ANP nº 16, de junho de 2008 - Estabelece a especificação do gás natural, de origem nacional ou importado, a ser comercializado em todo o território nacional. Diário Oficial da União, Brasília, 2008.
- INTERNATIONAL LABORATORY ACCREDITATION COOPERATION - ILAC G13. Guidelines for the requirements for the competence of providers of proficiency testing schemes, 2007
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO/IEC 17043 - Conformity assessment – General requirement for proficiency testing. Geneva, 2010.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”,1994.
- ISO 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”,1994.
- SKOOG, D. A. de et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução M.T.Grassi; revisão técnica: C. Pasquini, 8ª Ed., Thomson: São Paulo, 2006.
- VALLE, M.L.M. **Produtos do setor de combustíveis e lubrificantes**. Editora Publit, 2007.
- VAZ, C.E.M.; MAIA, J.L.P.; SANTOS, W.G. **A indústria do gás natural**. Editora Bluncher, 2008.
- VIM, Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2008). 1ª. Edição Brasileira. Rio de Janeiro, 2009.



Programa de Ensaio de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br