

Novos Métodos de Ensaio para o Gás Natural e Biometano

Comgás - Companhia de Gás de São Paulo

Abril de 2024

Elaboradores:

Felipe Rosaboni

Jayr Monteiro

Mariana Lara Messias Pereira

Aprovadores:

Beatriz Cristóvão Pessetti

José Claudio Coutinho

Considerações Gerais

À

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP

Prezados,

A Comgás – Companhia de Gás de São Paulo vem por meio desta solicitar a inclusão de novos métodos analíticos para o monitoramento da qualidade do Gás Natural e Biometano.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. COMGÁS	3
1.2. LABORATÓRIO DE QUALIDADE	5
2. DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO	7
2.1. OBJETIVO	7
2.2. MÉTODOS DE ENSAIOS	7
2.3. PANORAMA DE METODOLOGIAS DE ENSAIOS	7
Tabela 1 - Panorama de Metodologias de Ensaio	8
2.4. IMPORTÂNCIA DE MONITORAMENTO DOS INDICADORES	9
2.4.1. OXIGÊNIO	9
2.4.2. COMPOSTOS SULFURADOS	9
2.4.3. PONTO DE ORVALHO	10
2.5. TECNOLOGIAS SUGERIDAS	10
2.5.2. CROMATOGRAFIA DCT PARA SULFURADOS	14
2.5.3. LASER TDLAS PARA UMIDADE E SULFURADOS	18
3. REFERÊNCIAS	23
4. APÊNDICE	24

1. INTRODUÇÃO

1.1. COMGÁS

A Comgás-Companhia de Gás de São Paulo, é a maior distribuidora de gás natural canalizado do país. Possui uma rede de mais de 21 mil quilômetros, levando gás natural para mais de 2,5 milhões de consumidores nos segmentos residencial, comercial e industrial, em 95 municípios do Estado. Sua área de concessão abriga cerca de 27% do Produto Interno Bruto do País.

Como prestadora de serviços públicos, suas atividades são reguladas pela Agência Reguladora de Saneamento e Energia do Estado de São Paulo (ARSESP), órgão do governo do Estado de São Paulo, que concedeu à Comgás um prazo de 30 anos a partir de maio de 1999 para a exploração do serviço público. Prazo que em 2021 foi estendido por mais 20 anos, até 2049.

Boa parte do gás distribuído pela Comgás – hoje, cerca de 60% – provém da Bolívia, trazida pelo gasoduto Bolívia-Brasil. No entanto, nos últimos anos, diversas reservas foram descobertas no território brasileiro, sobretudo nas Bacias de Campos (RJ), de Santos (SP) e do Espírito Santo. Espera-se que estas jazidas em conjunto com as descobertas do Pré-sal comecem a operar efetivamente nos próximos 5 a 7 anos. [COMGAS, 2023]

Segundo o Relatório Anual e de Sustentabilidade da Companhia, é importante visar o crescimento, sem esquecer das estratégias ESG, reforçando assim três pilares:

- I. Viabilizar uma transição energética segura e eficiente (temas materiais: Mudança climática e transição energética; e Eficiência e segurança energética);
- II. Desenvolver as pessoas e a sociedade (temas materiais: Responsabilidade e impacto social positivo; e Diversidade, equidade e inclusão);
- III. Promover um mercado de gás amplo, transparente e competitivo (temas materiais: Ética, compliance e governança corporativa; e Geração e distribuição de valor).

Obs: O Relatório anual e de Sustentabilidade é elaborado em conformidade com as diretrizes da *Global Reporting Initiative* (GRI) – opção Essencial – e do *Sustainability Accounting Standards Board* (SASB), standards IF-GU: *Gas utilities & distributors* e EM-MD: *Oil & Gas midstream*. (SUSTENTABILIDADE COMGAS, 2022)

É importante destacar no âmbito **ESG**, alguns dos reconhecimentos da companhia nos últimos anos, como:

- I. O inventário anual de emissões de GEE é assegurado por terceira parte independente. Desde 2021 recebemos o **Selo Ouro** do Programa Brasileiro GHG *Protocol* por elaboramos o inventário de emissões de gases de efeito estufa na versão completa considerando o Escopo 1 (emissões diretas), Escopo 2 (emissões provenientes da aquisição de energia elétrica) e Escopo 3 (emissões indiretas) com certificação de organismo independente acreditado pelo Inmetro. (PETRONOTÍCIAS, 2023)
- I. Somos empresa **score A-** no programa de Mudanças Climáticas do CDP, a principal instituição internacional que avalia o empenho das companhias em relação a mudanças climáticas. Em nosso segundo ano de reporte, evoluímos o score de B para A-. Isso mostra que a cada ano, nas nossas operações, trabalhamos para diminuir eventuais interferências ambientais, reduzir as emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) e proporcionar desenvolvimento para a sociedade. (COMGÁS, 2023)
- II. Somos ganhadores, pela 14ª vez, do AGA *Safety Achievement Awards for Employee Safety*, prêmio que reconhece o **alto nível de desempenho em segurança**. Essa premiação, além de reconhecer nossa dedicação e desempenho em segurança entre outras empresas do setor de gás, nos inspira a investir cada vez mais em segurança e melhorias para toda a companhia. (ABEGÁS, 2023)
- III. A Comgás é certificada desde 2003 na norma internacional ISO 14001 sobre desempenho ambiental correto na operação e manutenção da rede de distribuição de gás natural na Região Metropolitana de São Paulo e nas regiões de Campinas, Vale do Paraíba e Baixada Santista.

1.2. LABORATÓRIO DE QUALIDADE

O Laboratório de Qualidade do Gás da Comgás partindo de todas as definições e padrões definidos pela **ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017** *Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração* segue a **DELIBERAÇÃO ARSESP Nº 892, DE 19 DE JULHO DE 2019** que dispõe sobre a acreditação de laboratórios químicos utilizados pelas Concessionárias Distribuidoras de Gás Canalizado do Estado de São Paulo, já que é um laboratório certificado pela **Coordenação Geral de Acreditação do INMETRO (CGCRE)** desde 28 de julho de 2003.

Sendo assim, de acordo com a norma e escopo da acreditação, os seguintes ensaios químicos com base na **Resolução ANP nº 16, de 17/06/2008**, além da composição do GN por cromatografia em fase gasosa devem ser considerados:

- Poder Calorífico Superior e Inferior;
- Índice de Wobbe;
- Fator de Compressibilidade;
- Densidade e Densidade relativa;
- Peso Molecular de Combustíveis Gasosos;
- Número de Metano;
- Ponto de Orvalho de Água;
- Determinação de compostos sulfurados (Concentração de Odorante no Gás - COG e Enxofre Total, em mg/m³);

ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017

Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração

DELIBERAÇÃO ARSESP Nº 892, DE 19 DE JULHO DE 2019

Acreditação de laboratórios químicos utilizados pelas Concessionárias Distribuidoras de Gás Canalizado do Estado de São Paulo

Regulamento Técnico ANP nº 2/2008 -
Resolução ANP nº 16, de 17/06/2008

*Dispõe dos ensaios químicos, além da
composição do GN por cromatografia em
fase gasosa*

DELIBERAÇÃO ARSESP Nº 813, de 09 de
outubro de 2018

*Características Físico-Químicas – CFQ do gás
natural canalizado no Estado de São Paulo*

Outra norma de importantíssima criticidade no processo a **DELIBERAÇÃO ARSESP Nº 813, de 09 de outubro de 2018**, cita todas essas características físico-químicas como padrões a serem monitoradas, possuindo os limites mínimos e máximos, além dos métodos de ensaio estabelecidos no Regulamento Técnico ANP nº 16/2008.

Atualmente, o Laboratório Comgás está situado na Rua Lauro Vannucci, 1050 - Fazenda Santa Cândida na cidade de **Campinas**. A unidade é acreditada a ISO 17025:2017 que estabelece requisitos de competência nas atividades analíticas dos laboratórios metrológicos.

Imagem 1 - Fachada do Laboratório – COI Campinas



Fonte: AUTOR, 2023

2. DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO

2.1. OBJETIVO

Esse documento busca apresentar e exemplificar metodologias alternativas para ensaios de componentes físico-químicos do gás natural e do Biometano, tendo em vista a inclusão de novos métodos analíticos nas Resoluções 16, Resolução 886 e Resolução 906 da ANP, conhecendo o cenário tecnológico no qual nos encontramos na atualidade e nas possibilidades de fomento da matriz energética brasileira diante das novas tecnologias buscando um alinhamento com as recursos mundiais disponíveis e alta eficiência analítica nos processos.

2.2. MÉTODOS DE ENSAIOS

Como sabemos, no processo de distribuição e comercialização do gás natural, faz-se necessário conhecer a composição do gás e suas características físico-químicas, sendo que a determinação dos componentes presentes deve ser realizada de uma maneira confiável. A partir disso, é imprescindível que os conceitos metrológicos sejam conhecidos e validados por órgãos reguladores, visto que o processo de comprovação estabelece características de desempenho e suas limitações na identificação dos fatores de variabilidade e de sua extensão podendo interferir em diferentes características. (AUGUSTO, 2021)

2.3. PANORAMA DE METODOLOGIAS DE ENSAIOS

Abaixo iremos destacar as metodologias de ensaios já utilizadas nas Resoluções 16, 886 e 906 da ANP, para as análises de Gás Natural e Biometano correspondentes. Além de destacar os métodos analíticos nos quais iremos sugerir, com foco em eficiência, disponibilidade tecnológica e qualidade no resultado.

Obs: No comparativo, citamos as Resoluções 16 e 886. A Resolução 906, se difere apenas nas normativas referentes ao controle de siloxanos e halogenados. Normativas essas nas quais não citamos neste relatório.

Tabela 1 - Panorama de Metodologias de Ensaios

	ABNT NBR	Normas		Resolução da ANP			
		ASTM D	ISO	16	886	Novo	Incluir
Composição Química	14903	1945	6974	x	x		
Cálculo de Propriedades	15213	3588	6976	x	x		
Número de Metano			15403				
Oxigênio	14903	1945 7607	6974	x	x	x	x
Enxofre Total	15631	5504	6326-3 6326-5 19739		x		x
				x	x		
				x	x		
Gás Sulfídrico (H ₂ S)	15631	5504 6228 4084-07 4323-15 8488	6326-3 19739		x		x
				x	x		
					x		
					x		
Ponto de Orvalho da Água à 1 atm	15765	5454 7904	6327 10101-2 10101-3 115412		x		x
				x	x		
				x	x		
				x	x		
				x	x		
						x	x

Fonte: Autor, 2023.

- Métodos presente na RESOLUÇÃO ANP Nº 16, DE 10 DE JUNHO DE 2010.
- Métodos presente na RESOLUÇÃO ANP Nº 886/906, DE 29 DE SETEMBRO DE 2022.
- Métodos os quais não estão presentes em ambas as resoluções apresentadas.
- Método já presente e aprovado na resolução, porém será proposto para utilização de uma nova tipologia de análise.

Acima foram destacadas 05 (cinco) Normas diferentes, ao qual iremos detalhar tecnicamente adiante.

Para guiar o entendimento do trabalho, será apresentado abaixo a estrutura de desenvolvimento do texto:

2.4. IMPORTÂNCIA DE MONITORAMENTO DOS INDICADORES

2.4.1. OXIGÊNIO

O oxigênio é um contaminante no transporte e na distribuição por dutos de gás natural, podendo gerar grandes impactos nas instalações de armazenamento, e dutos de transporte associados. Com a composição do GN entre 70% a 90% de metano, é interessante monitorar a concentração de oxigênio no fluxo de gás de forma contínua para garantir que a concentração deste não tenha efeitos nocivos.

Além dos danos indesejáveis já citados, do ponto de vista de eficiência, a presença de oxigênio pode reduzir a eficácia da remoção de dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S). Também não adiciona valor de aquecimento específico ao produto final e, portanto, é indesejável para o distribuidor/consumidor. (OXYGEN, 2023)

2.4.2. COMPOSTOS SULFURADOS

O monitoramento dos compostos sulfurados e derivados do enxofre são dados que vem despertando muito interesse analítico e comercial como consequência dos efeitos desses elementos no meio ambiente, sendo fundamental o desenvolvimento de diferentes métodos utilizando técnicas mais viáveis em relação a cromatografia gasosa.

As moléculas de enxofre presentes no gás natural quando em contato direto com a tubulação é muito corrosiva, podendo causar diversos problemas em equipamentos. Esses compostos podem aparecer na forma de sulfeto de hidrogênio (H₂S), sulfeto de carbonila (COS) e odorantes adicionados no processo de distribuição (altamente volátil nas condições normais de temperatura e pressão). Isto representa um ciclo quimicamente complexo, através de diferentes reações químicas ou devido à de-sublimação, que ocorre quando o vapor de enxofre presente no gás natural é convertido ao estado sólido devido a uma série de mecanismos no sistema de tubulações.

Para prevenir tais problemas, é necessário buscar um monitoramento constante de todo o gás processado e distribuído, com qualidade e eficiência.

2.4.3. PONTO DE ORVALHO

Um grande problema pode vir a ocorrer quando houver a associação de diferentes contaminantes com o vapor d'água presente no gás, podendo assim produzir algum tipo de ácido capaz de atacar a tubulação e os equipamentos.

Quando o fluxo de gás está funcionando, a rede pode sofrer diferentes variações de temperatura abaixo ou acima do ponto de orvalho, fazendo com que esse “vapor” mude de fase várias vezes, tendo possibilidade de congelamento causando entupimento da tubulação, ou no caso da água líquida, causando um bloqueio forte suficiente para aumentar a velocidade do gás. (GARZA, 2023)

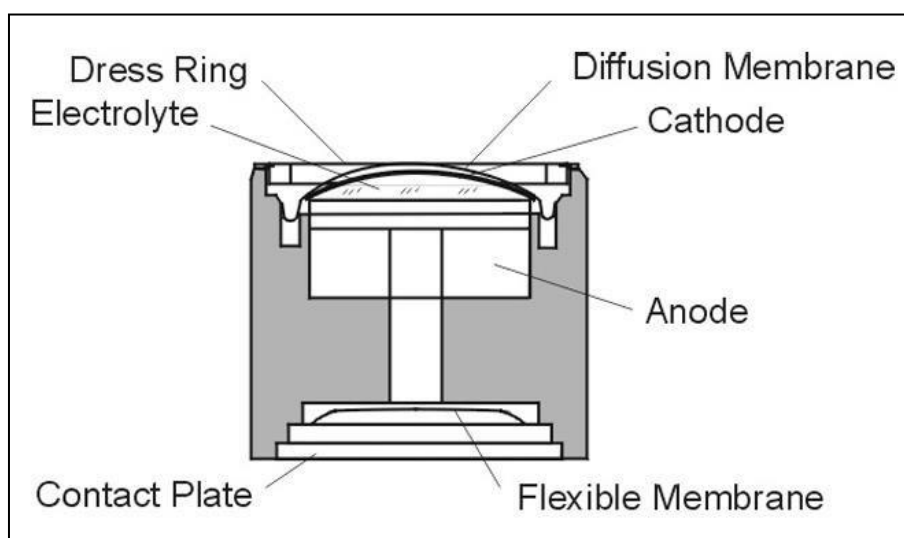
Diante disso, é necessário buscar um monitoramento eficiente e constante de todo o gás processado e distribuído.

2.5. TECNOLOGIAS SUGERIDAS

2.5.1. SENSOR ELETROQUÍMICO PARA ANÁLISE DE OXIGÊNIO

O sensor eletroquímico é uma célula eletrônica que emprega um arranjo de dois ou três eletrodos e na qual as medições de concentração podem ser realizadas em estado estacionário ou transiente. Em condições de difusão limitada, a exposição da célula ao gás de interesse resulta na produção de duas reações químicas, com o princípio da medição de oxigênio por meio de comparação do sinal elétrico produzido por uma amostra desconhecida com a de um padrão de oxigênio em sensor eletroquímico já conhecido. Ao passar uma amostra de gás a uma temperatura constante pela célula, o oxigênio irá se difundir no sensor, reagindo quimicamente no eletrodo, produzindo assim uma saída de corrente elétrica proporcional a concentração desse oxigênio na fase gasosa. A utilização desse método tem trazido respostas lineares sobre as faixas de aplicação que permanecem estáveis durante a vida útil desse sensor.

Figura 1 - Esquemática do Sensor Eletroquímico

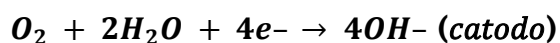


Fonte: TELEDYNE, 2023.

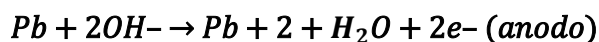
A micro célula de combustível é um cilindro de plástico inerte de apenas 1¼ polegadas de diâmetro e 1¼ polegadas de espessura que pode ser facilmente colocado em qualquer ambiente ou fluxo.

A extremidade superior da célula possui uma membrana de difusão de Teflon, cuja espessura é precisamente controlada. Abaixo da região de difusão da membrana encontra-se o cátodo que se apresenta como o elemento do sensor de oxigênio e garante um umedecimento da superfície superior com o eletrólito, pois é banhado com um metal inerte e possui muitas perfurações. Já o ânodo, presente abaixo do cátodo, é feito de chumbo e procura maximizar a quantidade de metal disponível para reação química. (TELEDYNE,2023)

Todo esse mecanismo é simplificado por meio de reações eletroquímicas. Quando o gás da amostra se difunde através da membrana, o teor de oxigênio no gás de amostra é reduzido na superfície do cátodo pela seguinte reação:

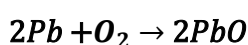


Dessa forma, quando esse oxigênio é reduzido no cátodo, o chumbo é simultaneamente oxidado no ânodo:



Um caminho elétrico externo é formado, e os elétrons liberados na superfície do anodo fluem para a superfície do cátodo. A proporção se dá pela quantidade de oxigênio que atinge o cátodo. Isso é medido e usado para determinar a concentração de oxigênio no gás mistura.

A reação global para a célula de combustível é:



Na ausência de oxigênio, nenhuma corrente é gerada.

Para indicar a quantidade de oxigênio presente na amostra em partes por milhão ou uma porcentagem da mistura de gases, é necessário que a amostra se difunda na célula sob pressão constante.

Se a pressão total aumentar, a taxa com que o oxigênio atinge a cátodo através da membrana difusora também aumentará. A transferência de elétrons e, portanto, a corrente externa, aumentará, embora a concentração de oxigênio da amostra não mudou. É, portanto, importante que a pressão da amostra na célula de combustível (geralmente pressão de ventilação) permanecem relativamente constantes entre as calibrações. (TELEDYNE,2023).

Tecnologia: Sensor Eletroquímico.

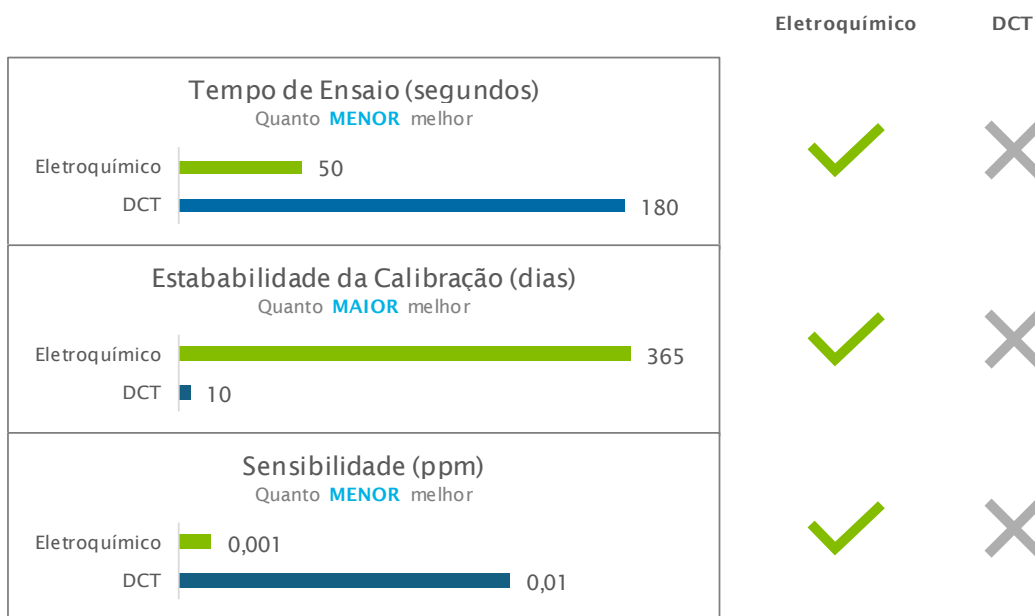
O que muda: Modelo de Operação e ganho de eficiência, pois com o Sensor Eletroquímico será possível monitorar o teor de Oxigênio em tempo real de forma online, dispensando o sistema de amostrador e coleta, com menor frequência de calibração dos equipamentos, tendo assim também um grande ganho no demonstrativo ESG, pois evita purgas de gás para o ambiente, no momento de coletas.

Quantitativo: Maior quantidade de ensaios, possibilitando o monitoramento de qualquer desvio do teor de Oxigênio no Gás Natural e Biometano. Além de realizar ensaios com tempo de resposta próximos a 1s. Esses detectores também possuem calibrações

prolongadas e automatizadas, não necessitando grande volume de insumos e mão de obra qualificada a todo momento paralisando a operação.

Qualitativo: O teor de oxigênio em um gás, é fator importante que influencia diretamente a qualidade do combustível, corrosão interna dos dutos, segurança do usuário e dos operadores.

Figura 2 - Comparação do Método Eletroquímico com o Método DCT (Cromatografia) para Ensaio de Teor de Oxigênio



Fonte: Autor, 2024.

A Comgás utiliza essa tecnologia desde 2014, através do equipamento Teledyne Insta-trans, para fins de validação do teor de oxigênio enviado pelos transportadores de gás natural.

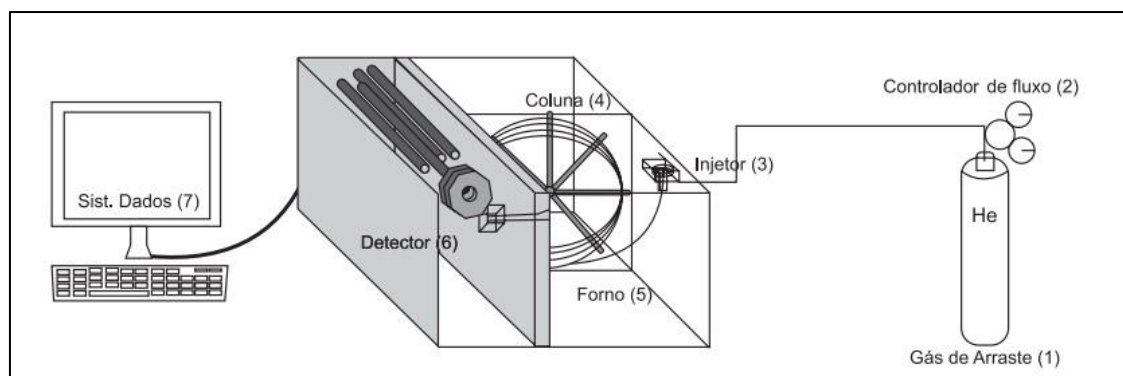
Durante esse período o equipamento mostrou-se muito confiável e estável, exigindo apenas uma calibração anual e troca da célula (baixo custo) a cada dois anos, além de o resultado ser instantâneo, o que garante maior segurança operacional em um processo de monitoramento de qualidade eficiente.

Norma Referência: ASTM D7607.

2.5.2. CROMATOGRAFIA DCT PARA SULFURADOS

A cromatografia é uma técnica em que diferentes substâncias são separadas de acordo com sua afinidade com duas fases presentes no método: uma fase fixa, chamada de estacionária, e outra fase móvel, a qual flui para um ponto específico do sistema. Isto é, um gás em movimento carrega a amostra através de um suporte estacionário (uma coluna, tubulação de metal ou vidro) dentro do instrumento denominado cromatógrafo, no qual é mostrado abaixo. [AGILENT, 2016]

Figura 3 - Esquemática do Sistema de Cromatografia



Fonte: NASCIMENTO, 2018.

Para a separação e a identificação de uma mistura com o GC são necessárias três etapas principais: a injeção de uma amostra no GC (entrada); a separação da amostra em componentes individuais (dentro da coluna do forno); e a detecção dos componentes que estavam presentes na amostra (detector).

Os detectores possuem a função de converter o analito que será eluído em um sinal eletrônico no sistema, sendo assim sua seleção de fundamental importância. Atualmente existem diferentes tipos de detectores no mercado, podendo ser do tipo universal ou seletivos. A escolha desse componente depende das características e sensibilidade do analito a ser analisado. Os principais detectores utilizados são descritos a seguir:

- Detector por emissão atômica (DEA)
- Detector eletroquímico (DE)
- Detector de captura de elétrons (DCE)
- Detector fotométrico de chama (DFC)

- Detector fotométrico de chama pulsante (DFCP)
- Detector seletivo de massas (DSM)
- Detector por fotoionização (DFI)
- Detector por termoionização (DTI)
- Detector por quimiluminescência de enxofre (DQE)
- Detector por condutividade térmica (DCT)
- Detector por acetato de chumbo/H₂S (DAC)

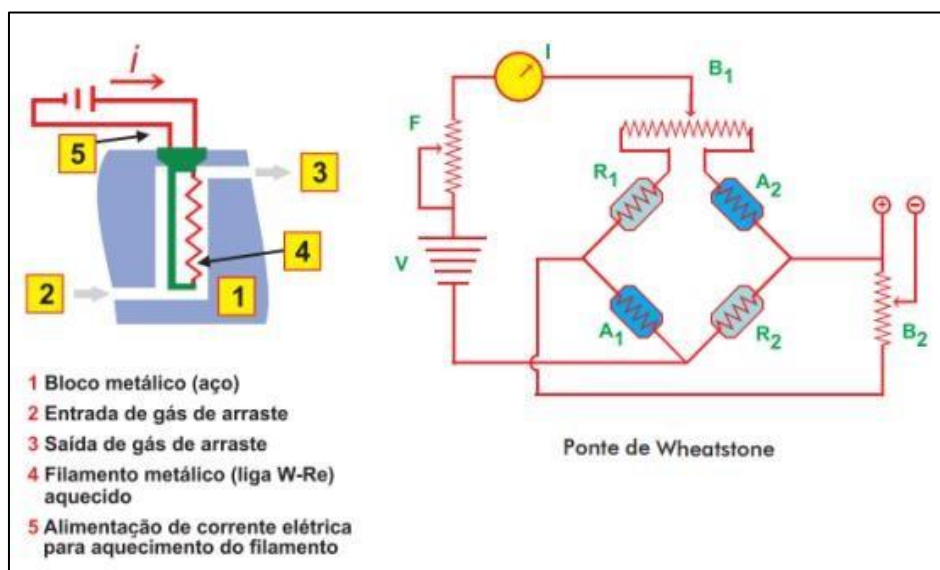
Dos detectores descritos acima, vamos destacar o DCT (Detector por condutividade térmica), muito utilizado principalmente para a composição química.

Segundo a definição da NBR 15631:2008: Os eluentes da coluna cromatográfica fluem através de uma célula onde um filamento é aquecido. Outra célula por onde passa um fluxo de referência contém um segundo filamento. Os dois filamentos são parte de uma ponte de *Wheatstone*. Se o eluente contiver produtos com diferentes condutividades térmicas em relação ao gás que passa pela célula de referência, será induzida uma corrente. Este sinal é então medido.

Do ponto de vista teórico, é um detector considerado universal, sensível à concentração do soluto no gás de arraste (He ou H₂), que contém altíssimas condutividades térmicas, e ao se misturarem com o soluto, apresentarão valores de condutividade térmica menores do que como substâncias puras, o que impede sinais negativos, além de se obter maiores fatores de resposta. (AUGUSTO F., 2018).

Esse detector geralmente possui filamentos de tungstênio (W), níquel (Ni), platina (Pt). De acordo com a passagem do gás pelos filamentos aquecidos eletricamente ocorre transferência de calor, a partir daqui serão registrados valores por meio dos picos dos componentes, como o tempo de passagem e a condutividade térmica, através da comparação entre o gás de arraste com a amostra.

Figura 4 - Esquemática do Detector DCT



Fonte: BARBOSA, L. 2018.

Atualmente, já utilizamos dessa técnica para ensaios de Gás Natural e Biometano, conforme normas abaixo:

- **Gás Natural e Biometano:**

- NBR14903 - Gás Natural — Determinação da composição química por cromatografia em fase gasosa.
- ISO 6974 - Natural Gas — *Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography.*

- **Apenas Biometano:**

- NBR15631 - Gás Natural - Determinação de compostos sulfurados utilizando cromatografia em fase gasosa.

Tecnologia: Detector DCT

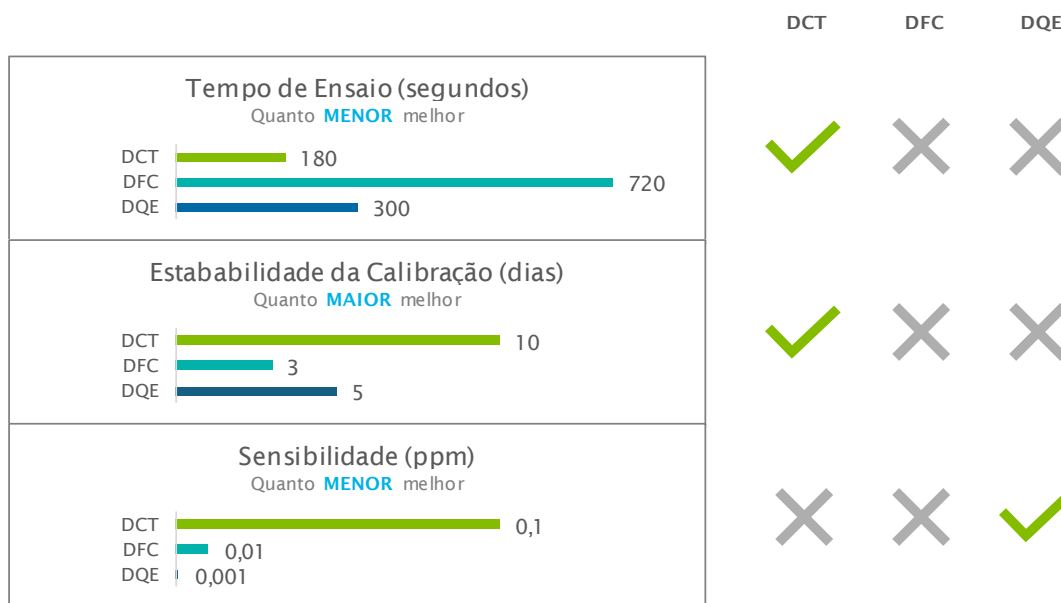
O que muda: Modelo de Operação e ganho de eficiência já que permite um tempo maior de estabilidade da calibração do equipamento, pois é um aparelho de processo (em linha) com monitoramento online. Este tipo de processo elimina todo o gasto com a estratégia de coleta e análise de bancada atual, eliminando custos e reduzindo emissões com os veículos utilizados para deslocamento de amostragem diária.

Quantitativo: Maior quantidade de ensaios, possibilitando o monitoramento de qualquer desvio de Compostos Sulfurados no Gás Natural e Biometano.

Qualitativo: Observando a composição técnica do detector, o DCT mostra-se ser um detector extremamente estável e confiável, além do mesmo, já ser utilizado e aprovado pela Resolução 16 da ANP para ensaios de composição química, conforme NBR 14903 e ISO 6974.

Outros aspectos extremamente relevantes são: tempo ensaio, estabilidade de calibração, custo de aquisição e sensibilidade, comparativo abaixo:

Figura 5 - Comparação do Método DCT (Cromatografia) com os Métodos DQE e DFC para Ensaios de Compostos Sulfurados



Fonte: Autor, 2024.

Observa-se que o DCT leva maior vantagem no tempo de ensaio, estabilidade de calibração, pois é uma tecnologia mais voltada para monitoramento contínuo online (em linha), isto é, não haverá necessidade de coleta e amostragem. Apesar de apresentar uma faixa de sensibilidade maior do que os outros, este valor já é o suficiente para análise nos parâmetros de composição do GN e do odorante (15 a 30mg/m³ de mercaptana e 10mg/m³ de H₂S)

Norma Referência: NBR15631

2.5.3. LASER TDLAS PARA UMIDADE E SULFURADOS

Essa metodologia permite diversos tipos de ensaios em gás natural por espectroscopia em laser de diodo sintonizável (TDLAS - *Tunable Diode Laser Spectroscopy*) permitindo assim um alto grau de seletividade com mínima interferência dos constituintes do gás. É um método online, que possibilita um alto índice de rastreabilidade, eficiência e grande quantidade de ensaios durante o dia, através do comprimento de onda específico do TDL, normalmente entre 1.000 e 10.000nm. Para questões comparativas, um laser individual possui menos de 10nm.

O TDL apresenta a chamada medição sem contato, isto é, o laser e o detector de TDLAS são isolados protegendo a amostra, evitando a incrustação, corrosão e efeitos de memória do sensor de umidade garantindo uma operação confiável a longo prazo, e apresentando uma resposta rápida e bom tempo de análise.

Esses detectores conseguem associar mudanças na concentração do analito muito mais rapidamente do que outras técnicas. Além de não necessitar de frequentes manutenções, já que praticamente não possui componentes consumíveis.

A teoria se baseia na espectroscopia de absorção a laser por meio de diodo sintonizável (TDLAS), que se apresenta como um analisador em laser eficaz para medir o teor de componentes no gás natural que por meio do comprimento de onda infravermelho, isola os picos distintos no espectro de absorção indicando os componentes no fluxo.

Com uma certa frequência, ele vibrará e assim absorverá energia. O comprimento de onda em que essas absorções ocorrem são fixos, únicos e são uma função dessa molécula e do tipo de ligações moleculares que possui.

Além dos comprimentos de onda fundamentais, existem muitos sobretons e bandas de combinação que também absorvem energia em comprimentos de onda mais curtos onde os lasers de temperatura ambiente operam. A luz emitida por um TDL é de apenas 3 picômetros em largura de banda, oferecendo uma enorme melhoria na resolução e tornando a medição específica para apenas uma linha de absorção.

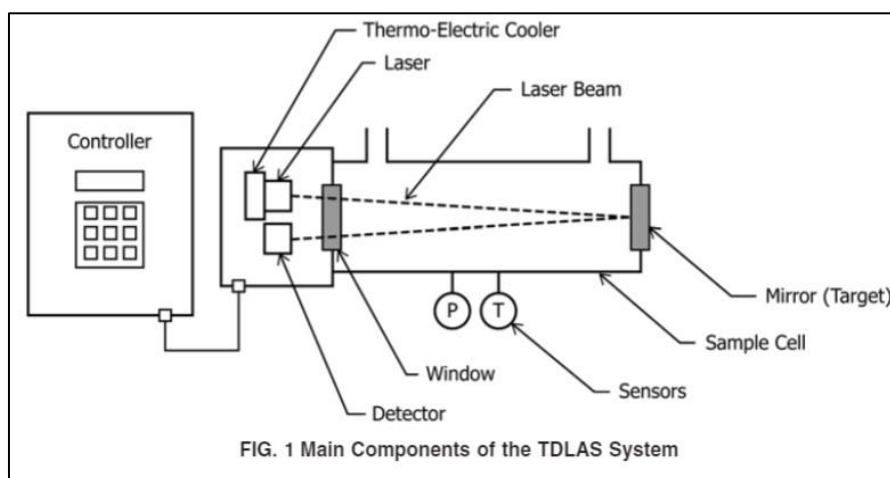
Nos últimos anos, a indústria de telecomunicações forçou um rápido progresso em Tecnologia TDL. A alguns anos, operávamos apenas com grandes sistemas de laser, onde estávamos restritos a um ambiente de laboratório. Hoje, pequenos diodos operando em temperatura e pressão atmosférica permitem uma medição mais prática a ser feita do que as técnicas tradicionais.

Um laser produzido atualmente com tamanho de 0,5mm² por 0,1mm de espessura produz luz com comprimentos de ondas muito específicos em um material semiconductor a depender do parâmetro a ser monitorado e pode ser aplicado a diferentes processos.

A forma do pico advém da resolução que o laser apresenta, isto é, o sinal processado do detector analisa a amplitude do pico de absorção e irá depender da densidade do gás analisado. (GARZA, 2023).

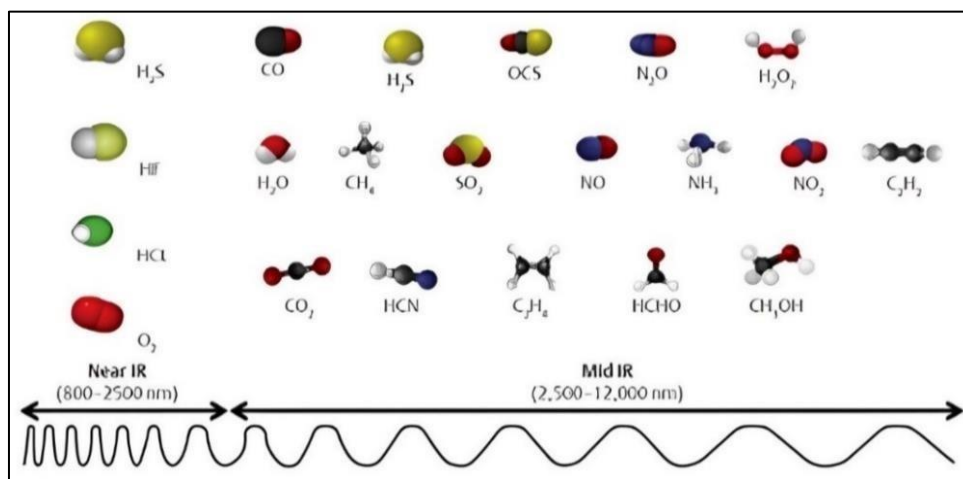
O TDL, emitindo luz, possui uma maior densidade nos picos de absorção, já que eles se alargam com o aumento da pressão. Portanto, é importante que todas as medições sejam realizadas a pressão atmosférica.

Figura 6 - Esquemática de Funcionamento de um Analisador TDL



Fonte: Spectra Sensors, 2022.

Figura 7 - Seletividade de Compostos por Comprimento de Ondas



Fonte: EMERSON, 2023.

Atualmente temos várias normas que abrangem a tecnologia TDLAS em diversos seguimentos, porém vamos destacar as que se aplicam ao Gás Natural e Biometano:

- ASTM D7904 - *Standard test method for determination of water vapor (moisture concentration) in natural gas by tunable diode laser spectroscopy (TDLAS).*
- ASTM D8488- *Standard test method for determination of hydrogen sulfide (h₂s) in natural gas by tunable diode laser spectroscopy (TDLAS).*

A ASTM D7904 teve sua primeira publicação em 2015 e a ASTM D8488 em 2022, relativamente recentes, e mesmo assim, a Comgás utiliza equipamentos com essa tecnologia desde 2011, principalmente para ensaios de ponto de orvalho da água à 1 atm, e com os métodos acreditados pela Cgcre, desde 2020.

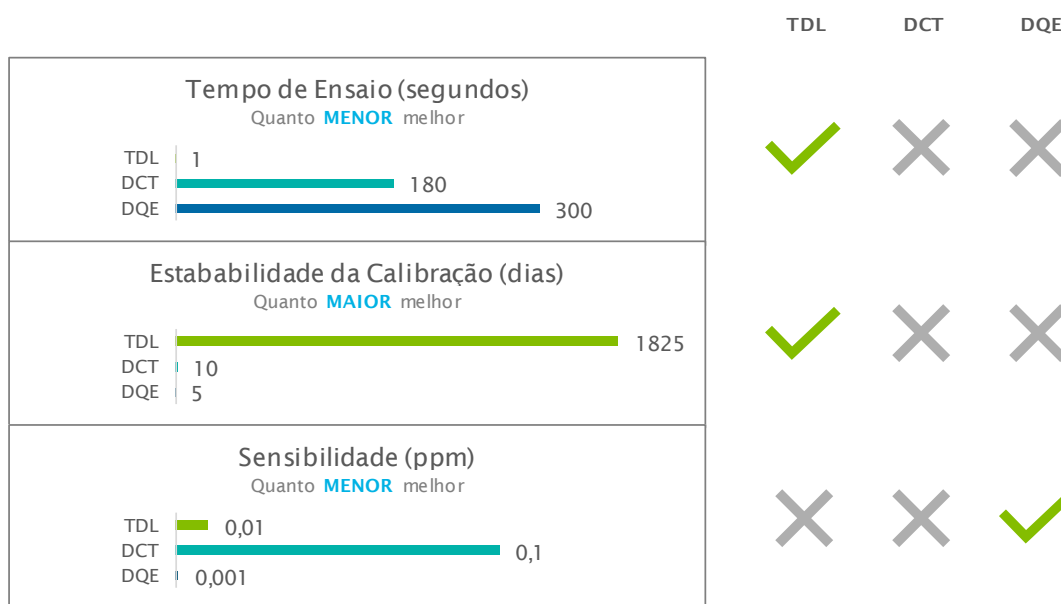
Tecnologia: Tecnologia de absorção a laser (TDL)

O que muda: Todos os métodos descritos nas normas ANP para o H₂S e ponto de orvalho são ensaios direcionados para equipamentos internos de Laboratório (bancada), que possuem características de alta precisão, porém baixa eficiência em tempo de resposta, ou seja, é necessário coletar uma amostra em campo e direcionar ao laboratório para obter o resultado.

Em comparação com outras técnicas cromatográficas para sulfurados como a Quimiluminescência de enxofre (DQE) e o detector por condutividade térmica (DCT), o método TDL oferece capacidade de detecção de diversos elementos, alta precisão com maior alcance dinâmico, menores requisitos de manutenção e largo ciclo de vida útil.

Quantitativo: Medição in-situ (dispensa sistema de amostragem)

Figura 8 - Comparação do Método TDL (Laser) com os Métodos DQE e DCT para Ensaio de Compostos Sulfurados



Fonte: Autor, 2024.

Exemplos de métodos para ensaios de Ponto de Orvalho da Água

Como falado, as normativas citadas na resolução 16 para análise do ponto de orvalho, a ASTM 5454 cita alguns analisadores eletrônicos (Não Específicos), enquanto as outras se baseiam em métodos de bancada, necessitados do processo de amostragem do gás. Como por exemplo a ISO 6327 e a ISO 11541 que utilizam dos métodos citados a seguir:

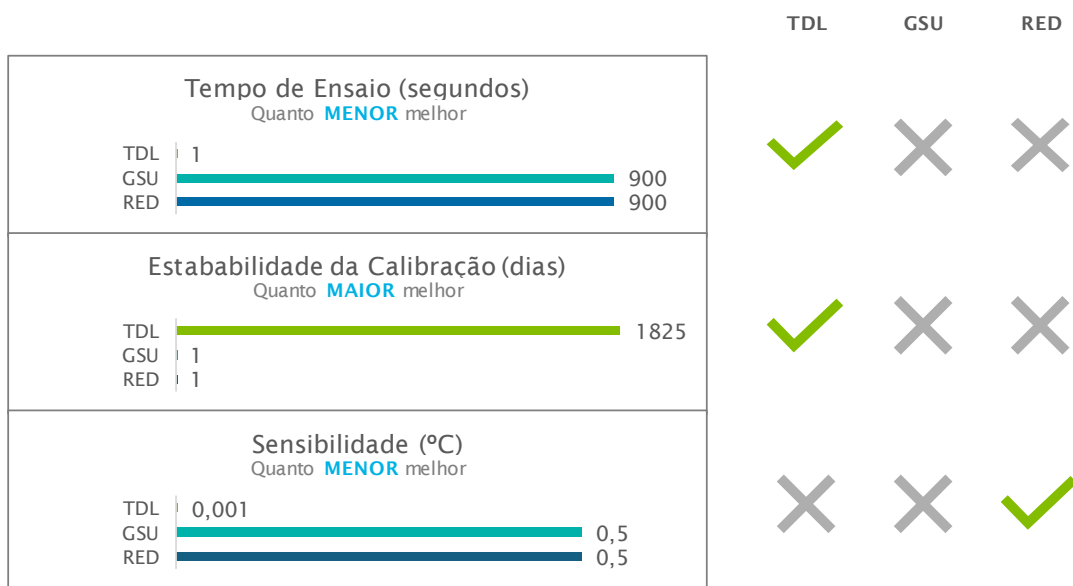
Método de Resfriamento com Espelho de Dewpoint (RED) – ISO 6327

Neste método, um espelho é resfriado até que a umidade presente no gás comece a condensar sobre sua superfície, formando orvalho. A temperatura na qual isso ocorre é medida e corresponde ao ponto de orvalho da água no gás natural.

Método de Análise de Gás Seco e Úmido (GSU)- ISO 11541

Este método envolve a passagem de uma amostra de gás por um filtro de sílica gel ou outro material adsorvente para remover a umidade. A diferença entre as propriedades do gás seco e úmido é então analisada para determinar o ponto de orvalho.

Figura 9 - Comparação do Método TDL (Laser) com os Métodos RED e GSU para Ensaio de Ponto de Orvalho da Água



Fonte: Autor, 2024.

Qualitativo: Baixa manutenção, tempo de resposta (aprox. 1s), alta precisão (banda do espectrômetro é mais estreita que analisadores UV/IR)

Norma Referência: ASTM D7904 e ASTM D8488.

3. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Resolução ANP nº 906, de 18 de novembro de 2022**. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, 24 nov. 2022. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-906-2022>.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Resolução ANP nº 886, de 29 de setembro de 2022**. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, 29 set. 2022. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-886-2022>.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Resolução ANP nº 16, de 17 de junho de 2008**. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, 18 jun. 2008. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-16-2008>.

AUGUSTO, F. Cromatografia a gás: curso em diapositivos. **Revista Chemkeys**, n. 7, p. 1-10, 2018.
DE EUCALYPTUS UROPHYLLA, C. G. A. N. A. A. D. E. G. D. E. P. **LÍVIA DOMINGOS BARBOSA**.
Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/20910/3/CromatografiaGasosaAplicada.pdf>.
Acesso em: 28 jul. 2023.

GARZA, A.; MILLER, S. **Improved measurement of water content in natural gas**.
Disponível em: <https://www.hydrocarbonprocessing.com/magazine/2021/may-2021/process-controlsinstrumentation-and-automation/improved-measurement-of-water-content-in-natural-gas>.
Acesso em: 28 jul. 2023.

ROSEMOUNT; CT5800: **Analisador de gás contínuo** | Emerson BR.
Disponível em: <https://www.emerson.com/pt-br/catalog/rosemount-ct5800-continuous-gasanalyzer-pt-br>
Acesso em: 28 jul. 2023.

Sustentabilidade - Comgás RI.
Disponível em: <https://ri.comgas.com.br/acompanhia/sustentabilidade/>.
Acesso em: 28 jul. 2023.

Teledyne Analytical Instruments OPERATING INSTRUCTIONS FOR INSTA-TRANS Trace and Percent Oxygen Transmitter [s.l: s.n.].
Disponível em: https://www.teledyneai.com/Products/Gas-Analyzers/Documents/man_instatrans.pdf.

Acesso em: 28 jul. 2023.

Nascimento, Ronaldo Ferreira do. Cromatografia gasosa [recurso eletrônico]: aspectos teóricos e práticos / Ronaldo Ferreira do Nascimento, Ari Clecius Alves de Lima, Pablo Gordiano Alexandre Barbosa, Vítor Paulo Andrade da Silva. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

Conceitos básicos de cromatografia gasosa: Teoria Agilent, 2016 **Comgas on LinkedIn**.
Disponível em: <https://www.linkedin.com/posts/comgas_ras2022carbonozero-activity-7042199481764720640-9Gyw/?originalSubdomain=br>.
Acesso em: 11 set.2023.

Comgás conquista prêmio de segurança - ABEGÁS.
Disponível em: <<https://www.abegas.org.br/arquivos/86619>>.
Acesso em: 11 set. 2023.

RELATÓRIO DA COMPASS GÁS & ENERGIA MOSTRA EMPRESA COMPROMETIDA COM METAS DE SUSTENTABILIDADE | Petronotícias.
Disponível em: <<https://petronoticias.com.br/relatorio-dacompass-gasenergia-mostra-empresa-comprometida-com-metas-de-sustentabilidade/>>.
Acesso em: 11 set. 2023.

4. Apêndice

4.1 Normas Utilizadas e Citadas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

NBR 14903	Gás natural – Determinação da composição por cromatografia gasosa
NBR 15213	Cálculo do poder calorífico, densidade, densidade relativa e índice de Wobbe de combustíveis gasosos a partir da composição
NBR15631	Gás natural - Determinação de compostos sulfurados utilizando cromatografia em fase gasosa
NBR 15765	Gás natural e outros combustíveis gasosos - Determinação do teor de vapor de água através de analisadores eletrônicos de umidade

ISO - International Organization for Standardization

ISO 6974	Natural Gas - Determination of Composition with defined uncertainty by gas chromatography.
ISO 6976	Natural Gas - Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition.
ISO 15403	Natural gas - Natural gas for use as a compressed fuel for vehicles.
ISO 6326 - 3	Natural gas - Determination of sulfur compounds Part 3: Determination of hydrogen sulfide, mercaptan sulfur and carbonyl sulfide sulfur by potentiometry
ISO 6326 - 5	Natural gas - Determination of sulfur compounds Part 5: Lingener combustion method
ISO 6327	Gas analysis - Determination of water dew point of natural gas - Cooled surface condensation hygrometers
ISO 19739	Natural gas — Determination of sulfur compounds using gas chromatography
ISO 11541	Natural gas - Determination of water content at high pressure
ISO 10101	Natural gas — Determination of water by the Karl Fischer method

American Society for Testing and Materials

ASTM D 1945	Standard Test Method for analysis of natural gas by gas chromatography
ASTM D5454	Standard Test Method for Water Vapor Content of Gaseous Fuels Using Electronic Moisture Analyzer
ASTM D1945	Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography
ASTM D3588	Standard Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density of Gaseous Fuels
ASTM D7607	Standard Test Method for Analysis of Oxygen in Gaseous Fuels (Electrochemical Sensor Method)

ASTM D5504	Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence
ASTM D6228	Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection
ASTM D 4084	Standard Test Method for Analysis of Hydrogen Sulfide in Gaseous Fuels (Lead Acetate Reaction Rate Method)
ASTM D 4323	Standard Test Method for Hydrogen Sulfide in the Atmosphere by Rate of Change of Reflectance
ASTM D 8488	Standard Test Method for Determination of Hydrogen Sulfide (H ₂ S) in Natural Gas by Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLAS)
ASTM D 7904	Standard Test Method for Determination of Water Vapor (Moisture Concentration) in Natural Gas by Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLAS)