



**Carlos Vinicius Caldas Campos**

**Avaliação de métodos de correção de volumes de  
derivados líquidos de petróleo**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
Graduação em Metrologia (Área de concentração:  
Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Elcio Cruz de Oliveira  
Coorientador: Prof. Carlos Roberto Hall Barbosa

Rio de Janeiro

Maio de 2018



**Carlos Vinicius Caldas Campos**

**Avaliação de métodos de correção de volumes de  
derivados líquidos de petróleo**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Elcio Cruz de Oliveira**

Orientador

Programa de Pós-Graduação em Metrologia - PUC-Rio

**Prof. Carlos Roberto Hall Barbosa**

Coorientador

Programa de Pós-Graduação em Metrologia - PUC-Rio

**Prof. Alcir de Faro Orlando**

Programa de Pós-Graduação em Metrologia - PUC-Rio

**Prof. Mauricio Nogueira Frota**

Programa de Pós-Graduação em Metrologia - PUC-Rio

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do

Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 04 de maio de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Carlos Vinicius Caldas Campos**

Formado em Engenharia Eletrônica e de Computação pela UFRJ em 2011, ingressou, no mesmo ano, na Petróleo Brasileiro S.A., no cargo Engenheiro de Equipamentos.

#### Ficha Catalográfica

Campos, Carlos Vinicius Caldas

Avaliação de métodos de correção de volumes de derivados líquidos de petróleo / Carlos Vinicius Caldas Campos ; orientador: Elcio Cruz de Oliveira ; co-orientador: Carlos Roberto Hall Barbosa. – 2018.

102 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação, 2018.

Inclui bibliografia

1. Metrologia – Teses. 2. Metrologia. 3. Derivados de petróleo. 4. Produtos refinados. 5. Correção de volume. 6. Medição. I. Oliveira, Elcio Cruz de. II. Barbosa, Carlos Roberto Hall. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Centro Técnico Científico. Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação. IV. Título.

CDD: 389.1

Dedico este trabalho à minha família, à minha namorada e aos meus amigos por toda a compreensão e apoio que possibilitaram a elaboração deste trabalho.

## Agradecimentos

Ao meu pai Ezio Silva Campos (*in memoriam*) e à minha mãe Maria Cândida Redondo Caldas por terem me dado suporte, educação e apoio, que foram essenciais para que eu concluísse mais esta etapa.

À minha namorada Lia Bruno Kalile pela paciência, carinho e incentivo.

Aos meus amigos Rafael Sant’Anna e André Pelliccione pela chata e efetiva insistência para que eu mantivesse o “foco na missão”.

Aos meus orientadores Elcio Cruz de Oliveira e Carlos Roberto Hall Barbosa por terem acreditado até em momentos em que eu mesmo duvidei que finalizar este trabalho fosse possível.

Aos meus colegas da PUC-Rio pelas discussões técnicas e motivadoras ao longo destes 3 anos de mestrado.

À Petrobras pelo apoio financeiro para o desenvolvimento de parte deste trabalho durante os 2 primeiros anos do mestrado e por disponibilizar tempo tanto para que eu acompanhasse as aulas e estudasse para as disciplinas como para a escrita deste trabalho.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

## Resumo

Campos, Carlos Vinícius Caldas; Oliveira, Elcio Cruz de; Barbosa, Carlos Roberto Hall. **Avaliação de métodos de correção de volumes de derivados líquidos de petróleo.** Rio de Janeiro, 2018. 102p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O objetivo desta dissertação é quantificar e analisar as possíveis diferenças oriundas de métodos de correção de volume de diferentes normas na medição de derivados líquidos de petróleo. Essas correções são necessárias pois variações na temperatura e pressão a que esses fluidos estão submetidos geram variações de volume que podem levar a grandes diferenças entre os volumes medidos por clientes e fornecedores, em virtude de variações nas condições operacionais. De forma a minimizar a influência dessas variações nos volumes a serem considerados, estabeleceu-se uma condição padrão (20 °C e 101,325 kPa) para a qual todos os volumes medidos nas transações realizadas no Brasil devem ser corrigidos. A motivação deste trabalho advém do fato da regulamentação brasileira que rege essas correções ser muito antiga (anos 1970). Esse trabalho é uma oportunidade para analisar métodos de correção de volume mais recentes. Esses métodos podem gerar erros menores nas suas correções a depender das hipóteses adotadas em seus desenvolvimentos. Além disso, uma análise do impacto econômico da adoção desses métodos é realizada. Para estudar estas possíveis diferenças, a metodologia aplicada utiliza distribuições que modelam a variação da massa específica dos produtos ao longo do processo produtivo e, para outros, dados coletados ao longo de certos períodos especificados. São, então, obtidas massas específicas resultantes da aplicação de cada método. De posse das massas específicas calculadas nos resultados, são verificadas diferenças estatisticamente relevantes entre as correções efetuadas por cada método. As conclusões demonstram que essas diferenças justificam a atualização da regulamentação com os métodos contidos nos padrões mais atuais.

## Palavras-chave

Metrologia; Derivados de Petróleo; Produtos Refinados; Correção de Volume; Medição.

## Abstract

Campos, Carlos Vinícius Caldas; Oliveira, Elcio Cruz de (Advisor); Barbosa, Carlos Roberto Hall (Co-Advisor). **Evaluation of volumes correction methods of liquid petroleum derivatives.** Rio de Janeiro, 2018. 102p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The aim of this dissertation is to quantify and analyze the possible differences caused by the application of the correction methods defined on different standards for the measurement of the volume of liquid petroleum derivatives. This correction is necessary because pressure and temperature variations can cause considerable differences between measurements made by customer and supplier, due to operational conditions variations. To standardize this measurement, it was established that all volumes used on transactions in Brazil should be corrected to a base condition (in Brazil, 20 °C and 101.325 kPa). This work's motivation comes from the fact that the Brazilian regulation is quite old (from the 1970s). This work is an opportunity to analyze more recent correction methods. These methods can give smaller errors depending on the hypothesis adopted in its developments. Besides that, an economic impact analysis of these methods adoption is realized. To study these possible differences, the applied methodology uses statistical distributions that model the specific gravity of the products during the productive process and, in other cases, uses data collected during certain periods. Corrected specific gravity values are, then, obtained for each method. With these values at hand, some statistically relevant differences are verified. Conclusions demonstrate that these differences justify the update of Brazilian regulation with the methods contained in standards that are more recent.

## Keywords

Metrology; Oil Derivatives; Refined Products; Volume Correction; Measurement.

## Sumário

1	Introdução	16
1.1.	Definição do Problema de Pesquisa	16
1.2.	Objetivos: Geral e Específicos	17
1.3.	Motivação	18
1.4.	Metodologia	18
1.5.	Estrutura da Dissertação	19
2	Derivados de Petróleo Considerados, Tipos e Condições de Medição	20
2.1.	Derivados de Petróleo Considerados	20
2.1.1.	Óleo Diesel	20
2.1.2.	Gasolina Automotiva	21
2.1.3.	Querosene de Aviação	22
2.2.	Formas de Medição Típicas	23
2.2.1.	Medição em Linha	23
2.2.2.	Medição Estática	24
2.3.	Condições de Medição	25
2.3.1.	Condições Padrão, Base, Observadas e Alternativas	25
2.3.2.	Pressão Base para Hidrocarbonetos Voláteis	25
3	Métodos para Correção de Volume de Derivados	27
3.1.	Breve Histórico dos Métodos	27
3.2.	Resolução CNP 6/70	30
3.2.1.	Interpolação das densidades corrigidas	33
3.2.2.	Implementação das Tabelas	33
3.3.	Algoritmo ASTM D 1250	35
3.4.	Algoritmo API MPMS 11.1 (2012)	36
3.4.1.	Introdução	36
3.4.2.	Equações Básicas	37

3.4.3. Cálculo de CTL e CPL em correções para Temperaturas diferentes de 60 °F	39
3.4.4. Tipos de Cálculo	40
3.4.5. Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90)	40
3.4.6. Correções pelo Uso de Hidrômetro de Vidro	43
3.4.7. Conversão de Unidades de Temperatura e Pressão	43
3.4.8. Implementação do Método	44
3.4.9. Precisão dos CTL	54
3.5. Algoritmo ISO 91-2 (1991)	54
3.5.1. Escopo	54
3.5.2. Fonte dos Procedimentos de Implementação	54
3.6. IP Petroleum Measurement Paper No. 3 (1988)	55
3.6.1. Introdução	55
3.6.2. Implementação do Método	56
4 Sistemática de Comparação entre os Métodos	64
4.1. Distribuições Estatísticas das Massas Específicas	64
4.2. Estrutura e Tipos de Comparação	66
4.3. Comparação Paramétrica	67
4.3.1. Comparação por meio da Análise de Variância (ANOVA)	68
4.3.2. Comparação por meio do teste de Diferença entre Médias (teste-t)	69
4.4. Comparação Não-Paramétrica	70
4.4.1. Comparação pelo Teste H de Kruskal-Wallis	70
4.4.2. Teste U de Mann-Whitney	70
5 Resultados	72
5.1. Considerações Gerais	72
5.2. Diesel S-10 Tipo A	72
5.2.1. Distribuição Sintética	72
5.2.2. Distribuição Experimental	76
5.2.3. Resumo das comparações 2 a 2	80
5.3. Gasolina A	81
5.3.1. Distribuição Experimental	81

5.3.2. Resumo das comparações 2 a 2	84
5.4. QAV-1	85
5.4.1. Distribuição Sintética	85
5.4.2. Distribuição Experimental	88
5.4.3. Resumo das comparações 2 a 2	90
5.5. Impactos Econômicos	91
6 Conclusões	99
7 Referências bibliográficas	101

## Lista de Figuras

Figura 1- Histórico dos métodos de correção para volume de derivados líquidos de petróleo	30
Figura 2 – Obtenção das distribuições de massa específica nas condições padrão correspondentes a cada método	65
Figura 3 – Abordagem inversa para a comparação entre os métodos	66
Figura 4 – Árvore da estrutura e dos tipos de comparação	67
Figura 5 - Histograma dos valores de massa específica do Diesel S-10 Tipo A gerados computacionalmente	73
Figura 6 - Valores p do teste de Kolmogorov-Smirnov aplicado às distribuições sintéticas dos métodos para o Diesel S-10 Tipo A	74
Figura 7 - Valores p da aplicação da ANOVA às distribuições sintéticas dos métodos IP, CNP e API para o Diesel S-10 Tipo A	74
Figura 8 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método IP e do método CNP para o Diesel S-10 Tipo A	75
Figura 9 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método IP e do método API para o Diesel S-10 Tipo A	75
Figura 10 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método CNP e do método API para o Diesel S-10 Tipo A	76
Figura 11 - Histograma dos valores de massa específica do Diesel S-10 Tipo A obtidos por meio de amostragem em tanques	77
Figura 12 - Valores p do teste de Kolmogorov-Smirnov aplicado às distribuições experimentais dos métodos para o Diesel S-10 Tipo A	77
Figura 13 - Valores p do Teste H de Kruskal-Wallis aplicado às distribuições experimentais dos métodos para o Diesel S-10 Tipo A	78
Figura 14 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método CNP para o Diesel S-10 Tipo A	79
Figura 15 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método API para o Diesel S-10 Tipo A	79
Figura 16 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método CNP e do método API para o Diesel S-10 Tipo A	79

Figura 17 - Histograma dos valores de massa específica da Gasolina A obtidos por meio de amostragem em tanques	82
Figura 18 - Valores p do Teste H de Kruskal-Wallis aplicado às distribuições experimentais dos métodos para a Gasolina A	82
Figura 19 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método CNP para a Gasolina A	83
Figura 20 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método API para a Gasolina A	83
Figura 21 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método CNP e do método API para a Gasolina A	84
Figura 22 - Histograma dos valores de massa específica do QAV-1 gerados computacionalmente	85
Figura 23 - Valores p do teste de Kolmogorov-Smirnov aplicado às distribuições sintéticas dos métodos para o QAV-1	86
Figura 24 - Valores p da aplicação da ANOVA às distribuições sintéticas dos métodos IP, CNP e API para o QAV-1	86
Figura 25 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método IP e do método CNP para o QAV-1	87
Figura 26 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método IP e do método API para o QAV-1	87
Figura 27 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método CNP e do método API para o QAV-1	88
Figura 28 - Histograma dos valores de massa específica do QAV-1 obtidos por meio de amostragem em tanques	88
Figura 29 - Valores p do Teste H de Kruskal-Wallis aplicado às distribuições experimentais dos métodos para QAV-1	89
Figura 30 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método CNP para o QAV-1	89
Figura 31 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método API para o QAV-1	90
Figura 32 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método CNP e do método API para QAV-1	90

Figura 33 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 0 °C a 11 °C para o Diesel S-10 Tipo A	92
Figura 34 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 27,5 °C a 50 °C para o Diesel S-10 Tipo A	93
Figura 35 – Diferença de faturamento pelo uso do método CNP em vez do método API para o Diesel S-10 Tipo A	94
Figura 36 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 0 °C a 18 °C para a Gasolina A	95
Figura 37 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 22 °C a 50 °C para a Gasolina A	96
Figura 38 - Diferença de faturamento pelo uso do método CNP em vez do método API para a Gasolina A	96
Figura 39 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 0 °C a 8,5 °C para QAV-1	97
Figura 40 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 30,5 °C a 50 °C para QAV-1	97
Figura 41 - Diferença de faturamento pelo uso do método CNP em vez do método API para QAV-1	98

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Constantes $a_1, a_2, b_1$ e $b_2$	32
Tabela 2 – Limites de Temperatura, Pressão e Massa Específica da API 11.1 (2012)	37
Tabela 3 – Coeficientes de correção da escala ITS-90 para a escala ITPS-68	42
Tabela 4 – Incrementos de Arredondamento ( $\delta$ ) para variáveis do padrão API MPMS 11.1 (2012)	45
Tabela 5 - Limites da API MPMS 11.1 (2012) para a massa específica a 60 °F	46
Tabela 6 – Coeficientes da API MPMS 11.1 (2012) para cálculo de $\rho^*$ e de $\alpha_{60}$	47
Tabela 7 - Limites da API MPMS 11.1 (2012) para a massa específica observada	49
Tabela 8 – Valores de $D_\alpha$ na API MPMS 11.1 (2012)	51
Tabela 9 – Incerteza dos CTL a um nível de confiança de 95 %	54
Tabela 10 – Limites de Temperatura em função da faixa da massa específica a 20 °C	56
Tabela 11 - Coeficientes da Tabela 59B do IP Petroleum Measurement Paper No. 3	60
Tabela 12 - Tabela comparativa dos volumes necessários para que se obtenha os mesmos volumes corrigidos para o Diesel S-10 Tipo A nas faixas de temperatura especificadas (pressão igual a 101,325 kPa em todos os casos)	81
Tabela 13 - Tabela comparativa dos volumes necessários para que se obtenham os mesmos volumes corrigidos para Gasolina A nas faixas de temperatura especificadas (pressão igual a 101,325 kPa em todos os casos)	84
Tabela 14 - Tabela comparativa dos volumes necessários para que se obtenham os mesmos volumes corrigidos para o QAV-1 nas faixas de temperatura especificadas (pressão igual a 101,325 kPa em todos os casos)	91

## Lista de Siglas

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
ANOVA	<i>Analysis of variance</i>
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CIMA	Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool
CNP	Conselho Nacional do Petróleo
CV	Computador de Vazão
DNC	Departamento Nacional de Combustíveis
EI	<i>Energy Institute</i>
EMED	Estação de Medição
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IP	<i>Institute of Petroleum</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
NBS	<i>National Bureau of Standards</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>

# 1 Introdução

## 1.1. Definição do Problema de Pesquisa

A comercialização de petróleo e de seus derivados líquidos é, em geral, feita com base na medição, totalização e faturamento de volumes movimentados entre as empresas. No entanto, assim como para qualquer material, variações de temperatura e pressão a que esses líquidos estão submetidos geram variações de volume, o que pode levar a grandes diferenças entre volumes medidos por clientes e fornecedores.

De forma a evitar ou minimizar essas divergências entre clientes e fornecedores devido às condições de medição, torna-se necessário o estabelecimento de uma condição padrão. No Brasil, em 1959, o então Ministério da Indústria e do Comércio (atual Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços) adotou a temperatura de referência de 20 °C como condição padrão para a medição de derivados de petróleo [1]. Comumente adota-se, também, uma pressão de referência de 101,325 kPa como parte dessa condição padrão. A operação de correção consiste, então, no cálculo do volume ocupado pelo líquido na condição definida como padrão, com base no volume medido em condições de temperatura e pressão conhecidas.

A correção de volumes de derivados de petróleo, no Brasil, é realizada por meio das tabelas anexas da resolução CNP nº 6 de 1970 (CNP 6-70) [1], publicada em 1970 pelo Conselho Nacional do Petróleo (CNP), órgão precursor da atual Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Uma das tabelas anexas dessa resolução relaciona a massa específica (ou a densidade) e temperatura do líquido, cujo volume se deseja corrigir, ao fator de correção a ser aplicado ao volume medido. Uma limitação da resolução é que essas tabelas não levam em consideração o tipo de derivado líquido que está sendo medido. Em padrões internacionais [2-3], há outros métodos para correção de volume que levam

em consideração a particularidade de cada derivado líquido e utilizam diferentes hipóteses em seu desenvolvimento.

Esta dissertação de mestrado analisa e realiza comparações entre as correções de volume realizadas de três formas:

- por meio da CNP 6-70, que é a regulamentação vigente no Brasil;
- por meio de um método para correção de volume publicado pelo instituto britânico *Institute of Petroleum* (IP) [3], instituto posteriormente incorporado ao atual *Energy Institute*; e
- por meio de um método publicado pelo instituto americano *American Petroleum Institute* (API) [2].

Os métodos publicados pelo IP e pelo API podem gerar erros menores que a resolução CNP 6-70 no processo de correção de volumes, tanto por levarem em conta as diferenças entre os derivados, como pela maior disponibilidade de dados e pela sua elaboração ser mais recente, o que propicia que eles se baseiem em hipóteses mais próximas à realidade atual das medições.

Ao se calcular as possíveis diferenças entre os volumes corrigidos por meio dos diferentes métodos com os volumes corrigidos por meio da CNP 6-70, será possível, também, que se estime, sob certas hipóteses, o impacto econômico decorrente da eventual adoção, no Brasil, de um desses métodos alternativos.

## 1.2. Objetivos: Geral e Específicos

Esta dissertação tem como objetivo geral estimar e analisar diferenças obtidas na utilização de métodos mais recentes que o utilizado no Brasil para a correção de volume de derivados líquidos de petróleo.

Os objetivos específicos desta dissertação são:

- Identificar alternativas para o método atualmente utilizado para a correção de volume de derivados líquidos de petróleo no Brasil;
- Mostrar hipóteses adotadas no desenvolvimento de cada método para correção;
- Definir sistemática de comparação entre os métodos com base em ferramentas estatísticas; e

- Calcular impactos econômicos decorrentes de diferenças entre os volumes corrigidos por meio métodos dados como alternativa, caso eles fossem utilizados para o faturamento.

### **1.3. Motivação**

Na comercialização de derivados de petróleo, tão importante quanto manter a periodicidade legalmente recomendada para a calibração dos instrumentos de medição, de forma a garantir a rastreabilidade das medições, é escolher adequadamente o método de correção de volume.

Na escolha desses métodos, é importante ter garantias de que a correção proposta por eles representa bem a variação de volume do produto correspondente a variações nas condições de temperatura e pressão a que esse produto está submetido. Além disso, métodos mais recentes tendem a ser mais exatos, uma vez que eventuais novos testes laboratoriais utilizados em sua elaboração empregam tecnologias de medição mais recentes para a determinação das características de interesse.

### **1.4. Metodologia**

Como os fatores de correção dos métodos são dados em função do tipo de produto, densidade observada, temperatura observada e pressão observada, as análises realizadas nesta dissertação têm por base faixas de densidade típicas de cada produto.

A comparação é realizada com base em suposições (dados simulados) ou medições (dados experimentais) que possibilitam obter informações sobre o comportamento estatístico das variações das densidades de cada produto nessa faixa especificada ao longo do tempo, no processo produtivo. De posse dessas informações, modelos estatísticos são adotados e conclusões quanto à relevância estatística de eventuais diferenças encontradas entre os métodos de correção para diferentes pressões e diferentes temperaturas são traçadas. As comparações são feitas utilizando Análise de Variância (ANOVA) ou teste H de Kruskal-Wallis, para os casos em que há 3 ou mais métodos sendo comparados e avaliação da diferença

entre médias (teste-t) ou teste U de Mann-Whitney, no caso em que apenas 2 métodos são comparados.

## **1.5. Estrutura da Dissertação**

Esta dissertação está dividida em 6 capítulos. A introdução é feita neste Capítulo 1, mostrando a definição do problema de pesquisa, os objetivos gerais e específicos deste trabalho, a motivação e descrevendo brevemente a metodologia adotada.

No Capítulo 2, os derivados de petróleo considerados nos estudos de caso, as formas típicas de medição do volume movimentado e aspectos relativos às condições de pressão e temperatura de medição são descritos.

No Capítulo 3, os métodos para correção de volume de derivados líquidos de petróleo são apresentados. Primeiramente, é traçado um breve histórico dos métodos e, em seguida, é detalhado como é feita a correção de volume conforme cada método. Os métodos são o da Resolução CNP nº 6 de 1970 (Resolução CNP 6/70) [1] e os algoritmos descritos nas normas ASTM D 1250 [4], API MPMS 11.1 [2] e ISO 91-2 [5].

No Capítulo 4, a sistemática de comparação entre os métodos é detalhada, passando pela parte teórica da avaliação estatística das medidas de posição e dispersão, e mostrando como essas ferramentas são aplicadas à comparação dos métodos de correção, de forma a poder apontar diferenças entre eles.

No Capítulo 5, as diferenças obtidas são discutidas e é realizada a análise da significância estatística dessas diferenças. São feitas, também, considerações sobre os impactos econômicos das diferenças julgadas estatisticamente significativas, tomando por base informações de preço atuais

O Capítulo 6 apresenta as conclusões do trabalho e mostra propostas para trabalhos futuros.

## 2

## Derivados de Petróleo Considerados, Tipos e Condições de Medição

### 2.1.

#### Derivados de Petróleo Considerados

Os produtos considerados nos estudos de caso desta dissertação foram determinados tipos de Óleo Diesel, Gasolina e Querosene de Aviação. Informações sobre utilização, regulamentação, tipos e preços médios desses derivados são dadas nas próximas Seções, ressaltando os tipos utilizados nas comparações.

#### 2.1.1.

##### Óleo Diesel

O óleo diesel é um derivado do petróleo constituído por hidrocarbonetos com 10 a 25 átomos de carbono. No Brasil, é majoritariamente usado no transporte rodoviário, seguido por aplicações no setor agropecuário [6]. O óleo diesel tem suas especificações reguladas pela Agência Nacional de Petróleo por meio da Resolução ANP nº 50 de 2013, na qual, dentre outras características, são determinadas cor, quantidade de enxofre, viscosidade e a faixa de massa específica do produto.

De acordo com seu teor de enxofre, o óleo diesel é denominado como:

- Diesel S-10: aquele com teores de enxofre até 10 mg/kg; ou
- Diesel S-500: aquele com teores de enxofre até 500 mg/kg.

E, de acordo com sua proveniência, o Diesel pode ser dito:

- Diesel Tipo A: Diesel puro, que sai das refinarias; ou
- Diesel Tipo B: resultado da mistura do Diesel tipo A, o diesel puro, com 10 % de biodiesel, tal como determinado na Lei nº 13.263/16.

O óleo diesel destaca-se como o combustível mais usado no Brasil [6]. Segundo dados da ANP, em 2016, o consumo de óleo diesel no município do Rio de Janeiro foi de 770 653 600 litros.

Na Resolução ANP nº 50 de 2013 especifica-se a massa específica do Diesel Tipo A entre 815 e 850 kg/m<sup>3</sup> [7].

O preço médio de venda do Diesel A às distribuidoras, sem tributos, foi R\$ 1,9988/litro em 17/04/2018 [8].

Nesta dissertação, dentre os tipos de Diesel, aquele usado as comparações foi o Diesel S-10 Tipo A.

### **2.1.2. Gasolina Automotiva**

A gasolina automotiva é um combustível destinado aos veículos a combustão interna que operam segundo o ciclo Otto. Utilizada em automóveis, motocicletas, *jet skis*, entre outros, a gasolina automotiva é usualmente formada por hidrocarbonetos contendo entre 5 a 10 átomos de carbono [6].

A ANP regulou as especificações da gasolina de uso automotivo por meio da Resolução ANP nº40 de 2013 [9], documento no qual as gasolinas automotivas são classificadas em dois tipos:

- Gasolina A: combustível produzido a partir de processos utilizados no refino de petróleo, nas centrais petroquímicas e formuladores, destinado aos veículos automotivos dotados de motores ciclo Otto, isento de componentes oxigenados; ou
- Gasolina C: combustível obtido da mistura de gasolina A e etanol anidro combustível, nas proporções definidas pela legislação em vigor.

A gasolina comercializada em postos é a Gasolina C, que pode conter compostos como álcoois e éteres que lhe são adicionados nas bases distribuidoras.

Em função de sua octanagem, característica antidetonante que propicia melhor desempenho quando usada em motores esportivos, a gasolina também pode ser denominada comum ou *premium* (octanagem mais alta).

No Brasil, na formação da Gasolina C, adiciona-se o etanol na forma anidra em percentual fixado pelo Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA) por meio da Resolução CIMA nº 1 de 2015. Esse percentual é de 27 % em volume para a Gasolina Comum e de 25 % em volume para a Gasolina Premium. Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina pode apresentar, em sua composição,

aditivos com propósitos diversos, entre os quais citam-se os detergentes e os controladores de depósitos [6].

Segundo dados da ANP, o consumo de Gasolina C no município do Rio de Janeiro em 2016 foi de 1 102 128 702 litros [10].

Dentre as especificações das gasolinas de uso automotivo da Resolução ANP nº 40 de 2013, são encontradas características como cor, aspecto, octanagem, corrosividade e teor de enxofre, não havendo; no entanto, uma especificação para a massa específica da gasolina.

Nesta dissertação, o tipo de Gasolina empregado nas comparações foi a Gasolina A. No conjunto de dados experimentais utilizados para as análises nesta dissertação, a mediana dos valores de massa específica a 20 °C da Gasolina A, 728,4 kg/m<sup>3</sup>, conforme será visto na Seção 5.3.1.

O preço médio de venda da Gasolina A às distribuidoras, sem tributos, foi R\$ 1,7229/litro em 17/04/2018 [8].

### **2.1.3. Querosene de Aviação**

Utilizado em turbinas aeronáuticas, o Querosene de Aviação (QAV) é um derivado que possui predominância de hidrocarbonetos com 9 a 15 átomos de carbono [6].

De acordo com sua aplicação, o QAV é classificado em dois tipos:

- Combustível para aviação civil (QAV-1); ou
- Combustível para aviação militar (JP-5).

Essa distinção entre as aplicações civil e militar se faz necessária pois, em alguns casos, o QAV militar pode exigir características de volatilidade e de escoamento mais rigorosas devido a variações de pressão e de temperatura provocadas pelas súbitas decolagens e aterrisagens que podem ocorrer em aviões militares [6].

Especificações para o QAV-1, como ponto de congelamento, viscosidade, poder calorífico e massa específica, são reguladas pela ANP por meio da Resolução ANP nº 37 de 2009 [11]. De acordo com essa resolução, a massa específica do QAV-1 a 20 °C deve estar entre 771,3 e 836,6 kg/m<sup>3</sup>.

Essas especificações visam atender exigências para o uso em turbinas aeronáuticas tais como proporcionar máxima autonomia de voo, minimizar

formação de resíduos gerados na queima, escoar em baixas temperaturas e oferecer segurança no manuseio e estocagem.

Segundo dados da ANP, ao longo de 2016 foram consumidos, no município do Rio de Janeiro, 1 144 538 238 litros de QAV-1 [10] com preço médio, sem impostos, de R\$ 1,53/litro [12].

O tipo de Querosene de Aviação utilizado para as comparações entre os métodos nesta dissertação foi o QAV-1.

## **2.2. Formas de Medição Típicas**

Na movimentação de produto entre o fornecedor e o cliente, é necessário que se totalize e fature o volume transferido. A medição para essa totalização pode ser feita em linha ou em tanque. Cada um desses tipos de medição será detalhado nas Seções a seguir.

### **2.2.1. Medição em Linha**

A medição em linha consiste em inferir a quantidade de produto movimentado por meio das vazões medidas ao longo de certo intervalo de tempo. No caso de derivados líquidos, usualmente, essa medição de vazão é realizada com medidores de tipos turbina, ultrassônico e os que se baseiam no efeito *Coriolis*, devido a requisitos de exatidão.

Os medidores de vazão são instalados em estruturas especialmente projetadas para garantir as melhores condições de medição, conhecidas como Estações de Medição (EMEDs). As EMEDs são constituídas por trechos da tubulação onde são instalados filtros, válvulas, medidores de pressão, medidores de temperatura e um padrão de trabalho, que pode ser um outro medidor de vazão, chamado medidor mestre (do inglês, *master meter*) ou um padrão de volume, chamado provador. O medidor mestre e o padrão de volume são usados para a realização de calibrações periódicas do medidor em operação.

As medidas de vazão, juntamente com as medidas correspondentes de pressão e de temperatura, são continuamente transmitidas a um equipamento, chamado Computador de Vazão (CV), que realiza a correção dessa vazão para condições pré-

estabelecidas (condições base), por meio de um método de correção, e totaliza o volume movimentado, com base nas vazões corrigidas e no intervalo de tempo entre as vazões consideradas.

Os métodos de correção implementados nos CVs são os métodos de correção de volume considerados nesta dissertação, uma vez que os fatores de correção a serem aplicados são os mesmos.

### **2.2.2. Medição Estática**

Na Medição Estática ou Medição em Tanque, a quantidade de produto movimentado é estimada por meio de medidas obtidas no tanque.

Idealmente, considerando o tanque como um cilindro, a medição da altura (nível) possibilita determinar diretamente, por um modelo simples, o volume de produto armazenado. Realizando essa medição antes e depois de uma transferência de produto, obtém-se o volume movimentado. No caso real, os tanques possuem aspectos construtivos que fazem com que esse modelo cilíndrico não gere confiabilidade adequada às operações de compra e venda. Para contornar esse problema, é realizado, a cada 5 anos, um processo chamado arqueação do tanque.

O processo de arqueação consiste em se obter medidas no tanque para obter a relação empírica do nível com o volume de produto armazenado. Essa relação constará no chamado Certificado de Arqueação do tanque e possibilitará inferir os volumes armazenados com mais exatidão.

Obtido o volume armazenado antes da movimentação, este deve ser corrigido. Para isso é necessário que se obtenha uma medida de temperatura e uma medida de pressão. Nos tanques, essa temperatura pode variar ao longo da coluna líquida. Sendo assim, podem ser instalados sensores em várias alturas, de forma a melhor caracterizar a temperatura a que o produto está submetido por meio de uma temperatura média. Quanto à pressão, para os produtos aqui abordados, seu armazenamento é feito em tanques atmosféricos, nos quais os produtos ficam à pressão atmosférica.

Em posse das medidas iniciais de volume, pressão e temperatura, é realizada a correção do volume armazenadas para as condições base por meio dos métodos estudados nesta dissertação.

O mesmo procedimento é adotado para a medição do volume corrigido após a movimentação. Assim, pela subtração dos dois volumes corrigidos, obtém-se o volume corrigido do movimento, que poderá, então, ser usado para o faturamento.

Os métodos de correção de volume, neste caso, estão implementados em sistemas de controle de inventário, por exemplo, nos quais os dados de volume, pressão e temperatura são inseridos.

## **2.3. Condições de Medição**

### **2.3.1. Condições Padrão, Base, Observadas e Alternativas**

Conforme definido na API MPMS 11.1 (2012) [2], os termos “condições padrão”, “condições base”, “condições observadas” e “condições alternativas” foram adotados ao longo desta dissertação.

As condições observadas são a temperatura e a pressão estática (ou simplesmente pressão) nas quais a massa específica (ou densidade) do fluido é medida. As condições base ou condições padrão são condições pré-estabelecidas. A fim de atender aos requisitos da indústria de petróleo, as condições base adotadas nessa dissertação são 20 °C e 101,325 kPa.

Condições alternativas são outras condições de pressão e temperatura para as quais a massa específica ou o volume podem ser corrigidos.

Dessa forma, ao se citar a massa específica observada, volume observado, temperatura observada ou pressão observada, esse é o valor da grandeza nas condições observadas. Analogamente, são definidas terminologias para as condições base e para as condições alternativas.

### **2.3.2. Pressão Base para Hidrocarbonetos Voláteis**

Para hidrocarbonatos voláteis, a pressão base é a pressão de saturação para o líquido (isto é, sua pressão de “ponto de bolha”). É, geralmente, assumido que a pressão de saturação é menor que a pressão atmosférica e que, então, há pouco erro em aplicar a correção em uma pressão base constante de 101,325 kPa, para líquidos

com pressão de equilíbrio de vapor menores que a pressão atmosférica (101,325 kPa, 1 atm, 0 psig ou 14,696 psia).

Para líquidos com uma pressão de equilíbrio de vapor maior que a atmosférica, a pressão de equilíbrio de vapor deve ser subtraída dos valores de entrada de pressão antes das sequências de cálculo.

### 3 Métodos para Correção de Volume de Derivados

#### 3.1. Breve Histórico dos Métodos

Os primeiros fatores de correção para expansão termal de hidrocarbonetos líquidos foram formalmente divulgados em 1916, pela instituição americana *National Bureau of Standards* (NBS), atual *National Institute of Standards and Technology* (NIST), por meio da *Circular No. 57*. Esses dados foram sendo aprimorados e, em 1945, o instituto britânico *Institute of Petroleum* (IP), atual *Energy Institute* (EI), publicou as tabelas para medição de petróleo, em unidades britânicas [2].

Em 1952, as tabelas americanas e britânicas foram combinadas e oferecidas em três sistemas de unidades: unidades americanas, unidades britânicas e unidades do sistema métrico. Essas tabelas foram publicadas de forma conjunta pela instituição americana *American Society for Testing Materials* (ASTM) e pelo então IP. Essas tabelas são comumente referidas como as tabelas de 1952 (*1952 Tables*) ou Tabelas do livro azul (*Blue Book Tables*) [2].

As tabelas de 1952 continham vários conjuntos de tabelas de fatores de correção e conversão usados na medição de hidrocarbonetos líquidos. As tabelas eram numeradas de 1 até 58, cada uma lidando com uma conversão de unidades, conversão de massa específica ou correção do volume. Essas tabelas foram adotadas em 1965 pela instituição americana *American Petroleum Institute* (API) [2]. Em 1963, o IP, com base nas tabelas de 1952, publicou tabelas para correção para 20 °C [13].

Em 1970, o Conselho Nacional de Petróleo (CNP), posteriormente designado Departamento Nacional de Combustíveis (DNC) e que, por fim, teve suas atribuições incorporadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), aprovou, por meio da Resolução nº 6 de 1970, tabelas para a correção, para 20 °C, para a densidade e volume de derivados de petróleo, as quais, no momento de sua

aprovação, passaram a ser obrigatórias para a correção de volumes de derivados de petróleo comercializados no Brasil [1].

Em 1974, a API começou uma iniciativa para reconfirmar as tabelas de fatores de correção de volumes. Isso resultou em um programa maior de medição de massa específica feito pelo NBS atendendo a uma solicitação da API. Esse esforço culminou na reescrita das principais seções das tabelas de 1952, produzindo novas tabelas de correção e massa específica, referidas como tabelas de 1980 (*1980 Tables*) [2].

As tabelas de 1980 separaram a correção de massa específica e de volume em dois grupos maiores de *commodities*: petróleo e derivados. Foram desenvolvidas tabelas, também, para um terceiro grupo, conhecido como “Aplicações Especiais”. Uma letra foi acrescentada após a numeração atribuída em 1952 [2]:

- “A” para petróleo;
- “B” para derivados; e
- “C” para aplicações especiais.

As tabelas de 1980 constituíram um grande esforço de coleta e análise de dados. Para a elaboração dessas tabelas, a então NBS realizou, de 1974 a 1979, com base em contrato firmado junto à API, medições em um conjunto de amostras de petróleo e de derivados provenientes de várias partes do mundo. Havia 225 amostras dos mais variados produtos, tais como óleo combustível pesado, componentes do *blend* de gasolina e 124 amostras de petróleo. Essas amostras representavam uma ampla faixa de qualidade, aproximadamente 45 % da produção de óleo e das reservas conhecidas naquele período [2].

O mais importante com relação às tabelas de 1980 foi que elas substituíram as tabelas impressas de 1952 por equações matemáticas. Como as equações eram, à época, a base para o padrão, as tabelas poderiam ser, facilmente, incorporadas a algoritmos de computador por meio de procedimentos de implementação. Foram esses procedimentos de implementação que constituíram o documento de 1980 em si, e não as tabelas numéricas [2]. Essas tabelas foram publicadas originalmente pela API e reimpressas pela ASTM. Elas foram designadas ASTM D1250; API Std 2540; IP 200. Elas também foram publicadas pela organização internacional *International Organisation for Standardisation* (ISO) no padrão internacional ISO

91-1 (1982) e pela instituição inglesa *British Standard Institution* (BSI) no padrão BS6441:1983 [3].

Os procedimentos de implementação publicados em 1980 foram a primeira tentativa de produzir resultados idênticos em vários computadores, com configurações diversas de *hardware* e *software*. Essas diferenças acarretavam, frequentemente, respostas diferentes para a mesma sub-rotina. Dessa forma, antes de sua publicação, o procedimento foi modificado de modo a garantir respostas consistentes entre configurações diferentes. Isso tornou o procedimento muito complexo e, por consequência, acabou resultando em um elevado risco de erros de programação por parte dos usuários [2].

O Volume X das tabelas API-ASTM-PI de Medição de Petróleo de 1980 explica os métodos usados na derivação das tabelas de correção para 60 °F e para 15 °C, contida nos Volumes de I a IX e inclui tanto procedimentos de implementação como programas em FORTRAN [3].

As tabelas de 1980 se basearam em dados obtidos utilizando a Escala Prática Internacional de Temperatura de 1968 (IPTS-68). Essa escala, posteriormente, foi substituída pelo Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90). O padrão API 11.1 (2004) leva isso em consideração ao corrigir os valores de temperatura de entrada para a base do IPTS-68 antes de realizar qualquer outro cálculo [2]. As massas específicas padrão, como a da água, por exemplo, também foram ajustadas para levar em conta os pequenos desvios nas temperaturas padrão associadas.

Em 1988, o IP produziu procedimentos de implementação para 20 °C pela extensão dos procedimentos utilizados para tabelas de 15 °C, publicados no *Petroleum Measurement No. 3*. Esses procedimentos foram adotados internacionalmente como documento de referência pela ISO-91-2 (1988) [2].

Na versão de 2004, os procedimentos de implementação da API 11.1 foram atualizados para refletir mudanças na tecnologia dos computadores e da medição. A correção do densímetro de vidro passou a constar como uma parte opcional dos métodos, em vez de ser empregada em todos os casos, e o método de correção teve suas faixas de temperatura e de massa específica expandidas (para menores temperaturas e para maiores massas específicas) [2].

Também na versão de 2004, a API MPMS 11.1 incluiu a correção de pressão, o que representou uma mudança importante em relação aos fatores de correção das tabelas de 1980, que consideram apenas a temperatura. No entanto, se

a pressão é 101,325 kPa, então não há correção de pressão e o padrão fornecerá valores para o fator de correção consistentes com as tabelas de 1980 [4]. Além disso, essa revisão também incorporou as tabelas de 20 °C [2].

Uma linha do tempo com os pontos principais desse breve histórico é mostrada na Figura 1.

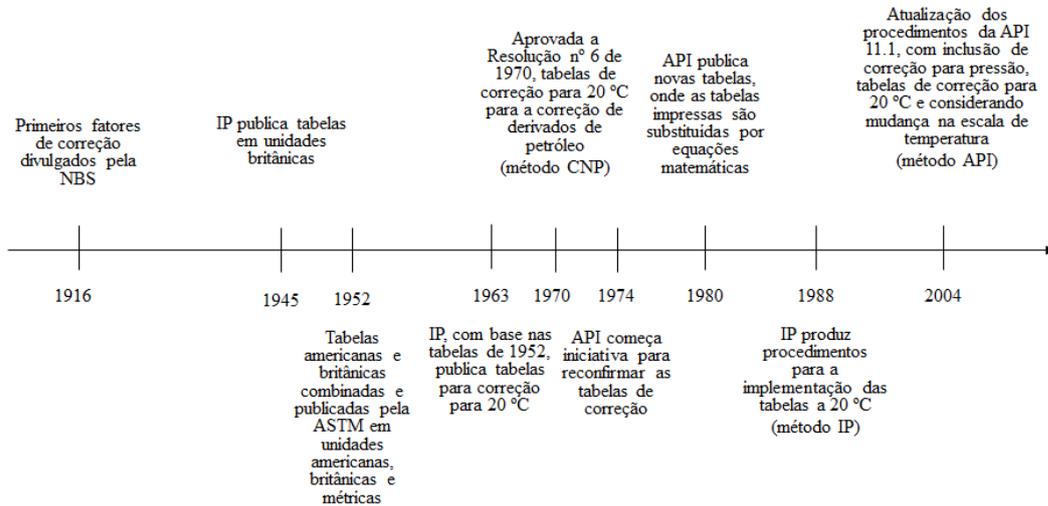


Figura 1- Histórico dos métodos de correção para volume de derivados líquidos de petróleo

### 3.2. Resolução CNP 6/70

A resolução CNP nº6 de 1970 apresenta duas tabelas anexas, com valores dados com base na densidade relativa observada,  $d_{\theta/4}$ , que é a densidade relativa medida nas condições observadas de pressão e temperatura. Os coeficientes dessa resolução foram originados a partir das tabelas de 1952 e sofreram algumas modificações com base em estudos efetuados pela Petrobras em colaboração com o Instituto Nacional de Pesos e Medidas (INPM), atual Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro). Essas tabelas passaram a ser utilizadas a fim de atender a conveniências da CNP, uma vez que a Portaria nº 27 de 19 de abril de 1959 adotou a temperatura de referência de 20 °C para a medição de derivados líquidos de petróleo [1].

Na primeira tabela anexa, os valores da densidade relativa a 20 °C,  $d_{20/4}$ , correspondentes àqueles valores observados em uma dada temperatura  $\theta$ , em °C, são mostrados no topo de cada coluna, sendo que a temperatura  $\theta$  correspondente é mostrada à esquerda de cada linha. De forma a obter a massa específica do produto, o valor obtido para a densidade relativa deve ser multiplicado pela massa específica

da água a 4 °C. Nessa dissertação, o valor utilizado para a massa específica da água a 4 °C foi 1000 kg/m<sup>3</sup>.

Os valores dessa tabela têm por base aqueles publicados pela IP em 1963, que são dados pela Equação [13]

$$d_{\theta/4} = d_{20/4} * (1 + p_2 * (\theta - 20) + p_4 * (\theta - 20)^2) + p_1 * (\theta - 20) + p_3 * (\theta - 20)^2. \quad ( 3.1 )$$

As Equações 3.2 a 3.5 são utilizadas para a determinação dos coeficientes  $p_1, p_2, p_3$  e  $p_4$ , respectivamente.

$$p_1 = f_3 * f_4 \left( a_1 + 16b_1 - \frac{f_1}{f_2} * (a_2 + 16b_2) \right) [^{\circ}\text{C}^{-1}] \quad ( 3.2 )$$

$$p_2 = \frac{f_3}{f_2} * (a_2 + 16b_2) [^{\circ}\text{C}^{-1}] \quad ( 3.3 )$$

$$p_3 = f_5 * f_4 * \left( b_1 - \frac{f_1}{f_2} * b_2 \right) [^{\circ}\text{C}^{-2}] \quad ( 3.4 )$$

$$p_4 = \frac{f_5 * b_2}{f_2} [^{\circ}\text{C}^{-2}] \quad ( 3.5 )$$

$$f_1 = 8a_1 + 64b_1 \quad ( 3.6 )$$

$$f_2 = 1 + 8a_2 + 64b_2 \quad ( 3.7 )$$

$$f_3 = \frac{9}{5} [^{\circ}\text{F}/^{\circ}\text{C}] \quad ( 3.8 )$$

$$f_4 = 0,999042 \quad ( 3.9 )$$

$$f_5 = f_3^2 = \frac{81}{25} [(^{\circ}\text{F}/^{\circ}\text{C})^2] \quad ( 3.10 )$$

onde  $a_1, a_2, b_1$  e  $b_2$  são dados na Tabela 1.

Tabela 1 – Constantes  $a_1, a_2, b_1$  e  $b_2$ 

Faixa de densidade $d_{20/4}$	$a_1 * 10^6 [^{\circ}\text{F}^{-1}]$	$a_2 * 10^6 [^{\circ}\text{F}^{-1}]$	$b_1 * 10^6 [^{\circ}\text{F}^{-2}]$	$b_2 * 10^6 [^{\circ}\text{F}^{-2}]$
até 0,498	-2462	3215	-10,14	17,38
de 0,498 a 0,518	-2391	3074	-8,41	13,98
de 0,518 a 0,539	-2294	2887	-8,39	13,87
de 0,539 a 0,559	-2146	2615	-5,46	8,55
de 0,559 a 0,579	-1920	2214	-5,51	8,55
de 0,579 a 0,6	-2358	2962	-12,25	20,15
de 0,6 a 0,615	-1361	1300	-0,49	0,6
de 0,615 a 0,635	-1237	1100	-0,49	0,6
de 0,635 a 0,655	-1077	850	-0,49	0,6
de 0,655 a 0,675	-1011	750	-0,49	0,6
de 0,675 a 0,695	-977	700	-0,49	0,6
de 0,695 a 0,746	-1005	740	-0,49	0,6
de 0,746 a 0,766	-1238	1050	-0,49	0,6
de 0,766 a 0,786	-1084	850	-0,49	0,6
de 0,786 a 0,806	-965	700	-0,49	0,6
de 0,806 a 0,826	-843,5	550	-0,49	0,6
de 0,826 a 0,846	-719	400	-0,49	0,6
de 0,846 a 0,871	-617	280	-0,49	0,6
de 0,871 a 0,896	-512	160	-0,49	0,6
de 0,896 a 0,996	-394,8	30	-0,49	0,6
acima de 0,996	-542,6	177,8	2,31	-2,2

No caso em que se deseja obter o valor  $d_{20/4}$  correspondente a um valor  $d_{\theta/4}$  dado, como os coeficientes  $p_1, p_2, p_3$  e  $p_4$  são função de  $d_{20/4}$ , o valor de  $d_{20/4}$  poderá ser obtido de forma iterativa, conforme metodologia descrita na Seção 3.2.2.2.

A segunda tabela anexa da resolução mostra os fatores de correção que devem ser aplicados aos volumes medidos a uma temperatura  $\theta$  para que se obtenha os volumes correspondentes a 20 °C. Para a utilização desta tabela, o procedimento é análogo ao da primeira.

### 3.2.1. Interpolação das densidades corrigidas

Se  $d_{\theta/4}$  for dada com precisão numérica maior que as 3 casas decimais mostradas no topo de cada coluna das tabelas anexas à resolução, o valor da densidade relativa a 20 °C correspondente deve ser determinado com base na interpolação linear dos valores adjacentes àquele dado. Isto é, sejam  $(d_{20/4})_{sup}$  e  $(d_{20/4})_{inf}$ , respectivamente, os valores corrigidos de  $(d_{\theta/4})_{sup}$ , menor valor com 3 casas decimais maior que  $d_{\theta/4}$ , e  $(d_{\theta/4})_{inf}$ , maior valor com 3 casas decimais menor que  $d_{\theta/4}$ . O valor da densidade relativa  $d_{20/4}$  será calculado com base em

$$d_{20/4} = \frac{((d_{20/4})_{sup} - (d_{20/4})_{inf})}{((d_{\theta/4})_{sup} - (d_{\theta/4})_{inf})} * (d_{\theta/4} - (d_{\theta/4})_{inf}) + (d_{20/4})_{inf}. \quad (3.11)$$

### 3.2.2. Implementação das Tabelas

De forma a possibilitar a comparação das correções realizadas por meio da resolução CNP nº6 de 1970, foi necessário que se realizasse sua implementação por meio de um algoritmo que melhor aproximasse os valores mostrados nas tabelas anexas. Utilizou-se, nessa dissertação, a metodologia de cálculo descrita em [14], porém realizando-se o arredondamento dos valores finais, conforme descrito na Seção a seguir.

#### 3.2.2.1. Arredondamento dos Valores

De forma a apresentar valores com número de casas decimais correspondente às tabelas anexas a essa resolução, adotou-se um procedimento de arredondamento de valores análogo àquele descrito na norma API MPMS 11.1 (2012), aqui apresentado na Seção 3.4.8.1, o qual é aplicado sobre o valor final obtido para a densidade  $d_{20/4}$  e para o fator de correção, tendo como única particularidade a escolha de  $\delta$  que, neste caso, segue a seguinte regra tanto para essa densidade como para o fator de correção:

$$\delta = \begin{cases} 0,001, & \text{se } d_{20/4} < 0,65 \\ 0,0001, & \text{se } d_{20/4} \geq 0,65 \end{cases} \quad ( 3.12 )$$

### 3.2.2.2.

#### Metodologia de Cálculo

O procedimento descrito nesta seção refere-se aos valores da densidade relativa observada na temperatura  $\theta$ ,  $d_{\theta/4}$ , com precisão numérica de até 3 casas decimais. Para valores com 3 ou mais casas decimais, o procedimento a seguir pode ser aplicado para o cálculo dos valores  $(d_{20/4})_{sup}$  e  $(d_{20/4})_{inf}$ , correspondentes a  $(d_{\theta/4})_{sup}$  e  $(d_{\theta/4})_{inf}$ , e o valor da densidade relativa a 20 °C,  $d_{20/4}$ , será então calculado conforme descrito na Seção 3.2.1.

#### Entradas:

Densidade relativa observada na temperatura  $\theta$ ,  $d_{\theta/4}$

Temperatura Observada,  $\theta$

#### Saída:

Densidade relativa a 20 °C,  $d_{20/4}$

Fator de correção do volume,  $VCF$

**Passo 1:** Inicializar  $d_{20/4}$

$$d_{20/4} = d_{\theta/4} \quad ( 3.13 )$$

**Passo 2:** Calcular os valores dos coeficientes  $p_1, p_2, p_3$  e  $p_4$  conforme as Equações 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5.

**Passo 3:** Calcular o novo valor para a estimativa de  $d_{20/4}$  por meio da Equação

$$d_{20/4} = \frac{d_{\theta/4} - p_1 * (\theta - 20) - p_3 * (\theta - 20)^2}{1 + p_2 * (\theta - 20) + p_4 * (\theta - 20)^2} \quad ( 3.14 )$$

**Passo 4:** Caso o novo valor de  $d_{20/4}$  esteja na mesma faixa de valores mostrada na primeira coluna da Tabela 1 que a estimativa anterior, passar ao Passo 5. Caso contrário, voltar ao Passo 2.

**Passo 5:** Calcular o termo de correção relativo ao hidrômetro

$$HYC = 1 - 0,000023(\theta - 20) - 0,00000002(\theta - 20)^2 \quad ( 3.15 )$$

**Passo 6:** Aplicar o termo de correção do hidrômetro

$$d_{20/4} = d_{20/4} * HYC \quad ( 3.16 )$$

**Passo 7:** Calcular o valor de VCF

$$VCF = 1 + p_2 * (\theta - 20) + p_2 * (\theta - 20)^2 + \frac{p_1 * (\theta - 20) + p_3 * (\theta - 20)^2}{d_{20/4}} \quad ( 3.17 )$$

**Passo 8:** Arredondar o valor de  $d_{20/4}$ , conforme descrito na Seção 3.2.2.1.

**Passo 9:** Arredondar o valor de  $VCF$ , conforme descrito na Seção 3.2.2.1.

### 3.3.

#### Algoritmo ASTM D 1250

Esse padrão ASTM D 1250 é, na verdade, um guia que discute o uso dos fatores de correção para temperatura e pressão para petróleo, derivados e óleos lubrificantes, que foi desenvolvido de maneira conjunta pela ASTM *International*, pelo API e pelo instituto britânico *Energy Institute* [4].

Como dito na Seção 3.1, desde a revisão de 1980, o padrão adotado passou a contar com os procedimentos para implementação dos algoritmos de correção, não tabelas impressas e nem um conjunto de equações, e esse padrão revisado tem como adjunto o padrão API MPMS 11.1 (2004), que contém esses procedimentos e os desdobramentos. O padrão API MPMS 11.1 (2004), conforme mostrado na Seção 3.4, indica como medições de volume em condições base podem ser corrigidas por meio do uso de um fator de correção de volume e também provê métodos para efetuar a correção do volume em condições alternativas para as condições base ou para condições base alternativas.

A combinação das correções em virtude das variações de volume e das variações de pressão com relação às condições base é coletivamente referida como

Correção para Temperatura e Pressão de um Líquido (CTPL). O fator relativo à correção de temperatura, conhecido como Correção para o efeito da Temperatura no Líquido (CTL), é historicamente conhecido como VCF, do inglês *Volume Correction Factor*. O fator relativo à correção de pressão é conhecido como Correção para o efeito da Pressão sobre o Líquido (CPL) [4].

Importante ressaltar, neste ponto, que o fator VCF se refere historicamente apenas ao CTL, uma vez que a incorporação do CPL ao padrão API MPMS 11.1 para a correção de volume ocorreu apenas em 2004.

Outro ponto importante é que o arredondamento da densidade, em tabelas métricas, mudou de intervalos de  $0,5 \text{ kg/m}^3$  para intervalos de  $0,1 \text{ kg/m}^3$ , de forma a melhorar a discriminação.

### **3.4. Algoritmo API MPMS 11.1 (2012)**

#### **3.4.1. Introdução**

Em 2004, foi publicada a versão base do padrão API MPMS 11.1, que foi reafirmada em 2012, incorporando modificações que haviam sido publicadas como um adendo, em 2007.

Os procedimentos desse padrão abrangem três grupos de *commodities* distintos: Petróleo, Derivados e Óleos Lubrificantes. Também é mostrado um algoritmo para uma categoria denominada aplicações especiais, para que se realize a correção de volume com base em resultados experimentais. Este algoritmo está fora do escopo desta dissertação.

Os limites para esse padrão são mostrados na Tabela 2. Apenas os valores da massa específica em  $\text{kg/m}^3$  a  $60^\circ\text{F}$ , temperatura em  $^\circ\text{C}$ , pressão em *psig* e coeficiente de expansão termal,  $\alpha_{60}$ , em  $^\circ\text{F}^{-1}$  são valores da definição. Os outros valores, nas demais unidades, foram arredondados aos dígitos significativos mostrados e, portanto, podem estar numericamente fora dos limites reais estabelecidos pelos valores da definição.

**Tabela 2 – Limites de Temperatura, Pressão e Massa Específica da API 11.1 (2012)**

	Petróleo	Derivados	Óleos Lubrificantes
<b>Massa Específica</b>			
kg/m <sup>3</sup> a 60 °F	610,6 a 1163,5		800,9 a 1163,5
kg/m <sup>3</sup> a 20 °C	606,12 a 1161,15		798,11 a 1160,71
Temperatura, °C	-50 a 150		
<b>Pressão</b>			
psig	0 a 1,500		
kPa manométrico	0 a 1,034 x 10 <sup>4</sup>		
<b>Coeficiente de expansão termal, <math>\alpha_{60}</math></b>			
°F <sup>-1</sup>	230,0 x 10 <sup>6</sup> a 930,0 x 10 <sup>6</sup>		
°C <sup>-1</sup>	414,0 x 10 <sup>6</sup> a 1674,0 x 10 <sup>6</sup>		

Nesse padrão, o termo condições base usuais (do inglês, *customary base conditions*) comumente se refere às condições de temperatura igual a 60 °F e pressão igual a 0 psig e o termo condições base métricas se refere às condições de temperatura igual a 20 °C ou 15 °C e pressão igual a 101,325 kPa. No entanto, conforme citado na Seção 2.3.1, o termo condição base, nesta dissertação, refere-se apenas às condições de temperatura igual a 20 °C e pressão igual a 101,325 kPa.

### 3.4.2. Equações Básicas

#### 3.4.2.1. Correção das Condições Base para Condições Alternativas

A correção da massa específica de um líquido das condições base para condições alternativas no padrão API MPMS 11.1, é realizada por meio de um cálculo direto em um processo dividido em 2 partes. Primeiramente, dada a massa específica  $\rho(\theta_b, P_b)$  nas condições base (temperatura  $\theta_b$  e pressão  $P_b$ ), aplica-se o fator relativo à correção de temperatura, conhecido como Correção para o efeito da Temperatura no Líquido (CTL), que realizará a correção termal, levando a uma massa específica intermediária  $\rho(\theta, P_b)$  dada por

$$\rho(\theta, P_b) = CTL * \rho(\theta_b, P_b) \quad ( 3.18 )$$

Realiza-se, então, a correção devida à variação de pressão por meio do fator conhecido como Correção para o efeito da Pressão sobre o Líquido (CPL), segundo a Equação

$$\rho(\theta, P) = CPL * \rho(\theta, P_b) . \quad ( 3.19 )$$

Deve-se notar que a correção combinada realizada por meio do fator conhecido como Correção para Temperatura e Pressão de um Líquido (CTPL) é, simplesmente, a correção combinada dos dois primeiros fatores, ou seja,

$$CTPL = \frac{\rho(\theta, P)}{\rho(\theta_b, P_b)} = \frac{\rho(\theta, P_b)}{\rho(\theta_b, P_b)} * \frac{\rho(\theta, P)}{\rho(\theta, P_b)} = CTL * CPL . \quad ( 3.20 )$$

Portanto, dado o *CTPL* correspondente, a massa específica nas condições alternativas é dada por

$$\rho(\theta, P) = CTPL * \rho(\theta_b, P_b) . \quad ( 3.21 )$$

Por definição, as massas específicas nas condições base e nas condições alternativas podem ser expressas em função da massa de líquido *m*, do volume nas condições base *Vol(T<sub>b</sub>, P<sub>b</sub>)* e do volume nas condições alternativas *Vol(T, P)*, respectivamente, por

$$\rho(\theta_b, P_b) = \frac{m}{Vol(\theta_b, P_b)} \text{ e} \quad ( 3.22 )$$

$$\rho(\theta, P) = \frac{m}{Vol(\theta, P)} . \quad ( 3.23 )$$

Substituindo-se a Equação 3.22 e a Equação 3.23 na Equação 3.20, chega-se à equação que possibilita a correção do volume,

$$Vol(\theta, P) = \frac{Vol(\theta_b, P_b)}{CTPL} . \quad ( 3.24 )$$

### 3.4.2.2.

#### Correção das Condições Observadas para Condições Alternativas

A correção a partir de condições observadas quaisquer para qualquer condição alternativa pode ser realizada combinando os fatores de correção de cada conjunto de condições para a condição base. Sejam *CTL<sub>o</sub>*, *CPL<sub>o</sub>* e *CTPL<sub>o</sub>* os fatores

para a correção da massa específica observada na temperatura observada  $\theta_o$  e pressão observada  $P_o$  para as condições padrão, definidos por

$$CTL_o = \frac{\rho(\theta_o, P_b)}{\rho(\theta_b, P_b)}, \quad ( 3.25 )$$

$$CPL_o = \frac{\rho(\theta_o, P_o)}{\rho(\theta_o, P_b)} e \quad ( 3.26 )$$

$$CTPL_o = \frac{\rho(\theta_o, P_o)}{\rho(\theta_b, P_b)}. \quad ( 3.27 )$$

Com isso, observando que

$$\rho(\theta, P) = \frac{\rho(\theta, P)}{\rho(\theta_b, P_b)} * \frac{\rho(\theta_b, P_b)}{\rho(\theta_o, P_o)} * \rho(\theta_o, P_o), \quad ( 3.28 )$$

isolando  $CTL$  na Equação 3.18 e utilizando a definição de  $CTL_o$  dada pela Equação 3.25, pode-se reescrever a Equação 3.28 e a correção da massa específica  $\rho(\theta_o, P_o)$  para  $\rho(\theta, P)$  pode ser calculada pela Equação

$$\rho(\theta, P) = \frac{CTPL}{CTPL_o} * \rho(\theta_o, P_o). \quad ( 3.29 )$$

De forma análoga à dedução da Equação 3.24, pode-se concluir que a correção do volume, nesse caso, será dada por

$$Vol(\theta, P) = \frac{CTPL_o}{CTPL} * Vol(\theta_o, P_o). \quad ( 3.30 )$$

### 3.4.3. Cálculo de CTL e CPL em correções para Temperaturas diferentes de 60 °F

No desenvolvimento do padrão API MPMS 11.1 (2012), tentou-se encontrar equações que possibilitassem que as correções fossem efetuadas diretamente para as temperaturas 60 °F, 15 °C e 20 °C. No entanto, verificou-se que este objetivo não seria possível mantendo todos os dados numericamente consistentes. Sendo assim, a correção para 60 °F teve de ser incorporada a todos os cálculos de CTL e CPL [2].

#### 3.4.4. Tipos de Cálculo

No padrão API MPMS 11.1 (2012), há três tipos distintos de cálculos:

- Tipo 1 – Dada a massa específica nas condições de 60 °F e 0 psig, corrige a massa específica (e o volume) para uma condição de pressão e temperatura alternativa;
- Tipo 2 – Dada a massa específica observada em uma condição de temperatura e de pressão (denotadas como massa específica observada, temperatura observada e pressão observada, respectivamente), a massa específica (e o volume) são corrigidos para a condição de 60 °F e 0 psig;
- Tipo 3 – Dada a massa específica observada em uma condição de temperatura e pressão conhecidas, corrige-se a massa específica (e o volume) para uma condição de temperatura e de pressão alternativas. Denota-se a massa específica resultante como a massa específica alternativa, bem como a pressão e a temperatura para as quais se deseja realizar a correção, como pressão alternativa e temperatura alternativa, respectivamente.

Conforme citado na Seção 3.4.3, a condição de 60 °F teve de ser incorporada em todos os cálculos realizados com base no padrão API MPMS 11.1 (2012). No caso das correções para as condições com temperatura igual a 20 °C ou igual a 15 °C, isso foi realizado fazendo com que essas correções fossem todas implementadas como cálculos do Tipo 3, em que as condições alternativas são 20 °C e 101,325 kPa e 15 °C e 101,325 kPa, respectivamente.

#### 3.4.5. Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90)

O Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) publica a escala internacional de temperatura. O seu propósito é definir procedimentos pelos quais termômetros específicos práticos com uma qualidade requerida podem ser calibrados de forma que os valores da temperatura obtida deles possam ser precisos,

reprodutíveis e que, simultaneamente, aproximem de forma bastante próxima dos valores termodinâmicos. A escala de temperatura providencia valores definidos para a temperatura de vários fenômenos (por exemplo, o ponto triplo da água é definido como 273,16 K e o ponto de congelamento do estanho é 505,078 K) e meios de interpolar os valores de temperatura entre esses pontos fixos.

Uma vez que a escala internacional de temperatura é utilizada para a calibração de termômetros, os valores de parâmetros físicos que dependem da temperatura irão, a princípio, depender de qual escala é utilizada quando o parâmetro é medido ou referenciado. No entanto, como as mudanças entre as escalas são relativamente pequenas, os efeitos vão se tornar perceptíveis apenas para níveis de precisão elevados.

Os dados coletados para a versão de 1980 do padrão API MPMS 11.1 e usados para desenvolver as correlações foram baseados nas medições realizadas com a escala de temperatura IPTS-68, em vigência de 1968 a 1990 [2]. No entanto, equipamentos de medição atuais são calibrados de forma consistente com a escala de temperatura ITS-90, que sucedeu a escala IPTS-68 em 1990.

Um efeito sutil da mudança da escala de temperatura é que a temperatura padrão habitual, 60 °F, sofreu um ligeiro deslocamento. A temperatura de 60 °F na ITS-90 equivale a 60,007 °F na IPTS-68. A fim de contornar esta problemática, quaisquer valores de entrada  $\rho_{60}$  determinados hoje em dia devem ser corrigidos para um valor equivalente  $\rho^*$  antes que o valor possa ser usado nas correlações.

Para realizar essa correção, deve-se realizar o seguinte procedimento [2]:

### **Entrada**

Temperatura consistente com a escala ITS-90,  $\theta_{F,90}$  (se expressa em graus Fahrenheit) ou  $\theta_{C,90}$  (se expressa em graus Celsius)

### **Saída**

Temperatura consistente com a escala IPTS-68,  $\theta_{F,68}$  (se expressa em graus Fahrenheit) ou  $\theta_{C,68}$  (se expressa em graus Celsius)

**Passo 1:** Se a temperatura estiver expressa em graus Fahrenheit, calcular a temperatura em graus Celsius, por meio da Equação

$$\theta_{C,90} = \frac{\theta_{F,90}-32}{1,8} . \quad ( 3.31 )$$

**Passo 2:** Calcular o valor escalado de temperatura, dado por

$$\tau = \frac{\theta_{C,90}}{630} \quad ( 3.32 )$$

e usar a seguinte Equação para calcular a correção de temperatura:

$$\Delta_{\theta} = (a_1 + (a_2 + (a_3 + (a_4 + (a_6 + (a_7 + a_8 * \tau) * \tau) * \tau) * \tau) * \tau) * \tau) * \tau . \quad ( 3.33 )$$

Os coeficientes  $a_i$  são dados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Coeficientes de correção da escala ITS-90 para a escala ITPS-68**

$i$	$a_i$
1	-0,148759
2	-0,267408
3	1,080760
4	1,269056
5	-4,089591
6	-1,871251
7	7,438081
8	-3,536296

**Passo 3:** Determinar a temperatura equivalente na escala ITPS-68:

$$\theta_{C,68} = \theta_{C,90} - \Delta_{\theta} \quad ( 3.34 )$$

**Passo 4:** Se a temperatura de entrada estava expressa em graus Fahrenheit, converter a temperatura  $\theta_{C,68}$  para graus Fahrenheit, por meio de

$$\theta_{F,68} = 1,8 \theta_{C,68} + 32 . \quad ( 3.35 )$$

### 3.4.6. Correções pelo Uso de Hidrômetro de Vidro

Quando um hidrômetro de vidro é utilizado para a medição da massa específica do líquido, correções especiais devem ser realizadas para levar em consideração a expansão termal do vidro quando a temperatura é diferente de quando o hidrômetro foi calibrado. As tabelas de 1980 generalizaram equações para corrigir leituras do hidrômetro e essas correções fizeram parte das tabelas com numeração ímpar. Os procedimentos detalhados para a correção de leituras do hidrômetro de vidro estão, no entanto, além do escopo do padrão API MPMS 11.1 (2012) e não serão tratados nesta dissertação.

### 3.4.7. Conversão de Unidades de Temperatura e Pressão

Como citado na Seção 3.4.3, a condição base de 60 °F teve de ser incorporada em todos os cálculos realizados com base no padrão API MPMS 11.1 (2012). Da mesma forma, a pressão base de 0 *psig* teve de ser incorporada aos cálculos. De forma a compatibilizar as unidades de medida das constantes, das condições base e dos valores a serem corrigidos com base no método descrito no padrão, são dados fatores para essas conversões no próprio padrão. As conversões de interesse nesta dissertação são descritas a seguir.

Dada uma temperatura em graus Celsius  $\theta_{\text{C}}$ , o valor da temperatura convertido em graus Fahrenheit  $\theta_{\text{F}}$  será dado por

$$\theta_{\text{F}} = 1,8 * \theta_{\text{C}} + 32 . \quad ( 3.36 )$$

Dada uma pressão manométrica em kilopascals,  $P_{\text{kPa}}$ , o valor da pressão convertido em libras-força por polegada quadrada (denotado nesta dissertação *psig*, do inglês *pounds per square inch gauge*)  $P_{\text{psig}}$  será dado por

$$P_{\text{psig}} = \frac{P_{\text{kPa}}}{6,894757} . \quad ( 3.37 )$$

### 3.4.8. Implementação do Método

As implementações base dos algoritmos contidos no padrão API foram realizadas de acordo com as instruções contidas no padrão. Cada uma das receitas de implementação, mostradas nas Seções 3.4.8.2 a 3.4.8.5, possui exemplos de cálculos no padrão. Esses exemplos foram usados para testar as implementações, atendendo ao requisito estabelecido pelo padrão de que pelo menos seis dígitos significativos de todas as variáveis listadas nos exemplos coincidam para que as implementações possam ser consideradas validadas.

#### 3.4.8.1. Arredondamento de Valores

Em versões anteriores do padrão da API, os valores requeriam arredondamentos em vários estágios dos procedimentos de cálculo [2]. Os procedimentos de implementação descritos no padrão API MPMS 11.1 (2012) não requerem arredondamento de valores iniciais ou intermediários. O arredondamento de valores de entrada deve ser usado apenas quando se estiver criando representações tabulares dos resultados dos procedimentos de implementação, quando os valores iniciais e finais são arredondados apenas para exibição. Os valores intermediários, entanto, nunca devem ser arredondados.

Quando necessário, o arredondamento dos valores relativos ao padrão API MPMS 11.1 (2012) deve seguir o seguinte procedimento [2]:

**Entrada:**

Variável de entrada,  $X$

**Saída:**

Saída arredondada,  $X_{arred}$

**Passo1:** Normalizar a variável de entrada segundo

$$Y = \frac{|x|}{\delta}, \quad ( 3.38 )$$

onde  $|X|$  é o valor absoluto da variável de entrada,  $Y$  é a variável normalizada e  $\delta$  é o incremento de arredondamento, mostrado, de acordo com a variável que se deseja arredondar, na Tabela 4.

**Tabela 4 – Incrementos de Arredondamento ( $\delta$ ) para variáveis do padrão API MPMS 11.1 (2012)**

Tipo da Variável	Unidade de Medida	Incremento de Arredondamento ( $\delta$ )
Massa Específica	kg/m <sup>3</sup>	0,1
Temperatura	°F	0,1
	°C	0,05
Pressão	psig	1
	kPa (manométrico)	5
Coeficiente de Expansão Termal ( $\alpha_{60}$ )	°F <sup>-1</sup>	$1 * 10^{-7}$
	°C <sup>-1</sup>	$2 * 10^{-7}$
<i>CTL</i>		$1 * 10^{-5}$
Fator escalado de compressibilidade ( $F_p$ )	psi <sup>-1</sup>	0,001
	kPa <sup>-1</sup>	0,0001
<i>CPL</i>		$1 * 10^{-5}$
<i>CTPL</i>		$1 * 10^{-5}$

**Passo 2:** Encontrar o inteiro mais próximo da variável normalizada. Se a porção decimal de  $Y$  não for exatamente igual a 0,5, então usar a seguinte equação para o arredondamento:

$$I = \text{truncar}(Y + 0,5), \quad ( 3.39 )$$

onde *truncar* é a função de truncamento que tem como resultado apenas a parte inteira do número. No entanto, se a porção decimal de  $Y$  for igual a 0,5, então usar a seguinte equação para o arredondamento:

$$I = \begin{cases} \text{truncar}(Y) + 1, & \text{se } \text{truncar}(Y) \text{ é ímpar} \\ \text{truncar}(Y), & \text{se } \text{truncar}(Y) \text{ é par} \end{cases} \quad ( 3.40 )$$

**Passo 3:** Calcular o valor arredondado por meio de

$$X_{\text{arred}} = \frac{X}{|X|} * \delta * I. \quad ( 3.41 )$$

### 3.4.8.2.

#### Correção das Condições 60 °F e 0 psig para Condições Alternativas

Para uma massa específica a 60 °F e 0 psig, o procedimento a seguir possibilita a correção da massa específica para uma temperatura e pressão

alternativas dadas em graus Fahrenheit e libras-força por polegada quadrada, respectivamente.

**Entradas:**

*Commodity* do líquido (Petróleo, Derivado ou Óleo Lubrificante)

Massa específica a 60 °F,  $\rho_{60}$  (60 °F e 0 psig) ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Temperatura alternativa,  $(\theta_{alt})_{\text{°F}}$  (°F)

Pressão alternativa,  $(P_{alt})_{\text{psig}}$  (psig)

**Saídas:**

Massa específica nas condições alternativas,  $\rho_{alt}$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Fator de Correção para o efeito da Temperatura no Líquido,  $CTL^*$

Correção para o efeito da Pressão sobre o Líquido, CPL

**Passo 1:** Verificar se os valores de entrada estão na faixa do padrão API MPMS 11.1 (2012). As inequações com os limites válidos são

$$-58,0 \text{ °F} \leq (\theta_{alt})_{\text{°F}} \leq 302,0 \text{ °F} , \quad ( 3.42 )$$

$$0 \text{ psig} \leq (P_{alt})_{\text{psig}} \leq 1500 \text{ psig} \text{ e} \quad ( 3.43 )$$

$$\rho_{60,min} \leq \rho_{60} \leq \rho_{60,max} . \quad ( 3.44 )$$

onde  $\rho_{60,min}$  e  $\rho_{60,max}$  são dados na Tabela 5, em função da *commodity* do líquido. Se alguma das entradas não estiver na faixa especificada, sair do procedimento.

**Tabela 5 - Limites da API MPMS 11.1 (2012) para a massa específica a 60 °F**

<i>Commodity</i>	$\rho_{60,min}$	$\rho_{60,max}$
Petróleo	610,6 $\text{kg}/\text{m}^3$	1163,5 $\text{kg}/\text{m}^3$
Derivado		
Óleo Lubrificante	800,9 $\text{kg}/\text{m}^3$	

**Passo 2:** Deslocar a temperatura alternativa  $(\theta_{alt})_{\text{°F}}$  para a base da ITPS-68 seguindo o procedimento descrito na Seção 3.4.5. Chamar este novo valor de  $(\theta_{alt})_{\text{°F}}^*$ .

**Passo 3:** Deslocar a massa específica nas condições base,  $\rho_{60}$ , para a base da ITPS-68 por meio de

$$\rho^* = \rho_{60} * \{1 + \exp[A * (1 + 0,8 * A)] / (1 + A * (1 + 1,6 * A) * B)\}, \quad ( 3.45 )$$

onde

$$\delta_{60} = 0,013749795547, \quad ( 3.46 )$$

$$A = \frac{\delta_{60}}{2} * \left[ \left( \frac{K_0}{\rho_{60}} + K_1 \right) * \frac{1}{\rho_{60}} + K_2 \right], \quad ( 3.47 )$$

$$B = \frac{2K_0 + K_1 * \rho_{60}}{K_0 + (K_1 + K_2 * \rho_{60}) * \rho_{60}} \quad ( 3.48 )$$

e os coeficientes  $K_i$  usados nessas equações dependem do grupo da *commodity* do líquido. A Tabela 6 fornece os coeficientes a serem utilizados.

**Tabela 6 – Coeficientes da API MPMS 11.1 (2012) para cálculo de  $\rho^*$  e de  $\alpha_{60}$**

<i>Commodity</i>	Faixa Massa Específica (kg/m <sup>3</sup> )	$K_0$	$K_1$	$K_2$
Petróleo	$610,6 \leq \rho_{60} \leq 1163,5$	341,0957	0,0	0,0
Óleo Combustível	$838,3127 \leq \rho_{60} \leq 1163,5$	103,8720	0,2701	0,0
Derivados de Aviação	$787,5195 \leq \rho_{60} \leq 838,3127$	330,3010	0,0	0,0
Zona de Transição	$770,3520 \leq \rho_{60} \leq 787,5195$	1489,0670	0,0	-0,00186840
Gasolinas	$610,6 \leq \rho_{60} \leq 1163,5$	192,4571	0,2438	0,0
Óleo Lubrificante	$800,9 \leq \rho_{60} \leq 1163,5$	0,0	0,34878	0,0

**Passo 4:** Determinar o coeficiente de expansão termal a 60 °F,  $\alpha_{60}$  por meio de

$$\alpha_{60} = \left( \frac{K_0}{\rho^*} + K_1 \right) * \frac{1}{\rho^*} + K_2 \quad ( 3.49 )$$

usando os  $K_i$  dados na Tabela 6.

**Passo 5:** Calcular a diferença entre a temperatura alternativa e a temperatura base, dada por

$$\Delta\theta = (\theta_{alt})^*_{\circ F} - 60,0068749. \quad ( 3.50 )$$

**Passo 6:** Calcular o Fator de Correção para o efeito da Temperatura no Líquido  $CTL^*$ , dado por

$$CTL^* = \exp\{-\alpha_{60} * \Delta\theta * [1 + 0,8 * \alpha_{60} * (\Delta\theta + \delta_{60})]\}. \quad ( 3.51 )$$

onde  $\delta_{60}$  é dado pela Equação 3.46.

**Passo 7:** Calcular o Fator de Compressibilidade Escalado  $F_p$  por meio de

$$F_p = \exp\left(-1,9947 + 0,00013427 * (\theta_{alt})^*_{\circ F} + \frac{793920 + 2326,0 * (\theta_{alt})^*_{\circ F}}{(\rho^*)^2}\right). \quad ( 3.52 )$$

**Passo 8:** Calcular a Correção para o efeito da Pressão sobre o Líquido, CPL, por meio de

$$CPL = \frac{1}{1 - 10^{-5} * F_p * (P_{alt})_{psig}}. \quad ( 3.53 )$$

**Passo 9:** Corrigir a massa específica para as condições alternativas:

$$\rho_{alt} = CTL * CPL * \rho_{60} \quad ( 3.54 )$$

### 3.4.8.3.

#### Correção das Condições Observadas para Condições 60 °F e 0 psig

Para uma massa específica medida em certa temperatura e pressão dadas em graus Fahrenheit e libras-força por polegada quadrada, respectivamente, o procedimento a seguir possibilita a correção dessa massa específica para 60 °F e 0 psig.

#### Entradas:

*Commodity* do líquido (Petróleo, Derivado ou Óleo Lubrificante)

Massa específica observada,  $\rho_o$  (kg/m<sup>3</sup>)

Temperatura observada,  $(\theta_o)_{\circ F}$  (°F)

Pressão observada,  $(P_o)_{psig}$

**Saídas:**Fator de correção para 60 °F,  $CTL_{60}$ Massa específica a 60 °F,  $\rho_{60}$ 

Correção para o efeito da Pressão sobre o Líquido, CPL

**Passo 1:** Verificar se os valores de entrada estão na faixa do padrão API MPMS 11.1 (2012). As inequações com os limites válidos são

$$-58,0 \text{ °F} \leq (\theta_{alt})_{\text{°F}} \leq 302,0 \text{ °F} \quad ( 3.55 )$$

$$0 \text{ psig} \leq (P_o)_{\text{psig}} \leq 1500 \text{ psig e} \quad ( 3.56 )$$

$$\rho_{o,min} \leq \rho_o \leq \rho_{o,max} \quad ( 3.57 )$$

onde  $\rho_{o,min}$  e  $\rho_{o,max}$  são dados na Tabela 7.

**Tabela 7 - Limites da API MPMS 11.1 (2012) para a massa específica observada**

<i>Commodity</i>	$\rho_{o,min}$	$\rho_{o,max}$
Petróleo	470,5 kg/m <sup>3</sup>	1201,8 kg/m <sup>3</sup>
Derivado	470,4 kg/m <sup>3</sup>	1209,5 kg/m <sup>3</sup>
Óleo Lubrificante	714,3 kg/m <sup>3</sup>	1208,3 kg/m <sup>3</sup>

**Passo 2:** Usar a massa específica observada  $(P_o)_{\text{psig}}$  como estimativa inicial para a massa específica a 60 °F,  $\rho_{60}^{(0)}$ , ou seja,

$$\rho_{60}^{(0)} = (P_o)_{\text{psig}} \quad ( 3.58 )$$

se  $(P_o)_{\text{psig}}$  atende aos limites  $\rho_{60,min}$  e  $\rho_{60,max}$  dados na Tabela 5. Em caso negativo,  $\rho_{60}^{(0)}$  será dado por

$$\rho_{60}^{(0)} = \begin{cases} \rho_{60,min}, & \text{se } (P_o)_{\text{psig}} < \rho_{60,min} \\ \rho_{60,max}, & \text{se } (P_o)_{\text{psig}} > \rho_{60,max} \end{cases} \quad ( 3.59 )$$

**Passo 3:** Seguindo o procedimento descrito na Seção 3.4.8.2, sem verificar se os valores de entrada estão na faixa do padrão (ou seja, sem realizar o Passo 1),

calcular o  $CTL^*$ , o  $CPL$  e o  $\alpha_{60}$  (denotados aqui  $CTL^{(m)}$ ,  $CPL^{(m)}$  e  $\alpha_{60}^{(m)}$ , respectivamente) usando a estimativa atual para a massa específica a 60 °F,  $\rho_{60}^{(m)}$  como  $\rho_{60}$ ,  $(\theta_o)_{\circ F}$  como  $(\theta_{alt})_{\circ F}$  e  $(P_o)_{psig}$  como  $(P_{alt})_{psig}$ .

**Passo 4:** Se o resultado dessa estimativa atual,  $\rho_{60}^{(m)}$ , atender à Inequação

$$\rho_o - \rho_{60}^{(m)} * CTL^{(m)} * CPL^{(m)} < 1 * 10^{-6}, \quad ( 3.60 )$$

passar ao Passo 7.

**Passo 5:** Revisar a estimativa para a massa específica a 60 °F. A equação recursiva geral é

$$\rho_{60}^{(m+1)} = \rho_{60}^{(m)} + \Delta\rho_{60}^{(m)} \quad ( 3.61 )$$

onde

$$\Delta\rho_{60}^{(m)} = \frac{E^{(m)}}{1 + D_{\theta}^{(m)} + D_P^{(m)}}, \quad ( 3.62 )$$

$$E^{(m)} = \frac{\rho_o}{CTL^{(m)} * CPL^{(m)}} - \rho_{60}^{(m)}, \quad ( 3.63 )$$

$$D_{\theta}^{(m)} = D_{\alpha}^{(m)} * \alpha_{60}^{(m)} * (\theta_o - 60) * (1 + 1,6 * \alpha_{60}^{(m)} * (\theta_o - 60)), \quad ( 3.64 )$$

$$D_P^{(m)} = \frac{2 * CPL^{(m)} * P_o * F_P^{(m)} * (7,93920 + 0,02326 * \theta_o)}{(\rho_{60}^{(m)})^2} \quad ( 3.65 )$$

e  $D_{\alpha}$  é dado na Tabela 8. Notar que, quando a *commodity* do líquido for um derivado líquido de petróleo, o subgrupo pode mudar ao longo do curso das iterações. Caso  $\rho_{60}^{(m)} + \Delta\rho_{60}^{(m)}$  esteja fora dos limites estabelecidos no padrão, ou seja, caso não seja atendida a Inequação

$$\rho_{60,min} \leq \rho_{60}^{(m)} + \Delta\rho_{60}^{(m)} \leq \rho_{60,max}, \quad ( 3.66 )$$

onde  $\rho_{60,min}$  e  $\rho_{60,max}$  são dados na Tabela 5, em vez de utilizar a Equação 3.61 para o cálculo de  $\rho_{60}^{(m+1)}$ , utilizar

$$\rho_{60}^{(m+1)} = \begin{cases} \rho_{60,min} , se \rho_{60}^{(m)} + \Delta\rho_{60}^{(m)} < \rho_{60,min} \\ \rho_{60,max} , se \rho_{60}^{(m)} + \Delta\rho_{60}^{(m)} \leq \rho_{60,max} \end{cases} \quad ( 3.67 )$$

Tabela 8 – Valores de  $D_\alpha$  na API MPMS 11.1 (2012)

<i>Commodity</i> (Tabela)	Faixa de massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	$D_\alpha$	
Petróleo (A)	$610,6 \leq \rho_{60}^{(m)} < 1163,5$	2,0	
Derivado (B)	Óleo Combustível	$838,3127 \leq \rho_{60}^{(m)} \leq 1163,5$	1,3
	Óleo Combustível de Aviação	$787,5195 \leq \rho_{60}^{(m)} \leq 838,3127$	2,0
	Faixa de Transição	$770,3520 \leq \rho_{60}^{(m)} \leq 787,5195$	8,5
	Gasolinas	$610,6 \leq \rho_{60}^{(m)} \leq 1163,5$	1,5
Óleo Lubrificante (D)	$800,9 \leq \rho_{60}^{(m)} \leq 1163,5$	1,0	

**Passo 6:** Incrementar o contador de iterações para  $m + 1$ . Se este valor for menor ou igual que 15, ir para o Passo 3. Caso contrário, emitir um erro de não convergência e sair do procedimento.

**Passo 7:** Após o critério de convergência do Passo 4 ser atendido, fazer

$$\rho_{60} = \rho_{60}^{(m)} , \quad ( 3.68 )$$

$$CTL_{60} = CTL^{(m)} \text{ e} \quad ( 3.69 )$$

$$CPL = CPL^{(m)} . \quad ( 3.70 )$$

#### 3.4.8.4.

#### Correção das Condições Métricas Observadas para as Condições Base (20 °C e 101,325 kPa)

Para uma massa específica medida em certa temperatura e pressão, dada em graus Celsius e kilopascal, respectivamente, o procedimento a seguir possibilita a correção dessa massa específica para 20 °C e 101,325 kPa.

#### Entradas:

*Commodity* do líquido (Petróleo, Derivado ou Óleo Lubrificante)

Temperatura Base,  $\theta_b = 20$  °C (°C)

Temperatura observada,  $\theta_o$  (°C)

Massa específica observada,  $\rho_o$  (kg/m<sup>3</sup>)

Pressão observada,  $P_o$  (kPa)

**Saída:**

Massa específica nas condições métricas de base,  $\rho_b$  (kg/m<sup>3</sup>)

**Passo 1:** Converter  $\theta_b$ ,  $\theta_o$  e  $P_o$  para graus Fahrenheit e libras-força por polegada quadrada, conforme procedimentos mostrado na Seção 3.4.7. Chamar essas variáveis  $(\theta_b)_{°F}$ ,  $(\theta_o)_{°F}$  e  $(P_o)_{psig}$ .

**Passo 2:** Calcular  $\rho_{60}$  correspondente à massa específica observada  $\rho_o$  usando  $\rho_o$ ,  $(\theta_o)_{°F}$  e  $(P_o)_{psig}$  como as entradas o procedimento descrito na Seção 3.4.8.3. Se o procedimento retornar uma condição de erro, sair do procedimento.

**Passo 3:** Usando o valor de  $\rho_{60}$ , calculado no Passo 2 e  $(\theta_b)_{°F}$  e  $0$  *psig* como as entradas  $(\theta_{alt})_{°F}$ ,  $(P_{alt})_{psig}$  do procedimento descrito na Seção 3.4.8.2, a saída  $\rho_{alt}$  desse procedimento será  $\rho_b$ .

**3.4.8.5.**

**Correção das Condições Base (20 °C e 0 kPa) para Condições Alternativas**

Para uma massa específica nas condições base, o procedimento a seguir possibilita a correção da massa específica para uma temperatura e pressão alternativas, dadas em graus Celsius e kilopascals, respectivamente.

**Entradas:**

*Commodity* do líquido (Petróleo, Derivado ou Óleo Lubrificante)

Temperatura Base,  $\theta_b = 20$  °C (°C)

Massa específica nas condições métricas de base,  $\rho_b$  (kg/m<sup>3</sup>)

Temperatura alternativa,  $\theta_{alt}$  (°C)

Pressão alternativa,  $P_{alt}$  (kPa)

**Saída:**

Massa específica nas condições alternativas,  $\rho_{alt}$  (kg/m<sup>3</sup>)

**Passo 1:** Converter a temperatura base  $\theta_b$ , temperatura alternativa  $\theta_{alt}$  e pressão alternativa  $P_{alt}$  para graus Fahrenheit e libras-força por polegada quadrada, conforme procedimentos mostrado na Seção 3.4.7. Chamar essas variáveis de  $(\theta_b)_{\circ F}$ ,  $(\theta_{alt})_{\circ F}$  e  $(P_{alt})_{psig}$

**Passo 2:** Calcular o fator de correção para 60 °F,  $CTL_{60}$ , e a massa específica a 60 °F  $\rho_{60}$  correspondentes à massa específica nas condições base métricas  $\rho_b$  usando  $\rho_b$  e  $(\theta_b)_{\circ F}$  como entradas para o procedimento descrito na Seção 3.4.8.3. Se o procedimento retornar uma condição de erro, sair do procedimento.

**Passo 3:** Calcular o fator de correção para o efeito de temperatura,  $CTL^*$ , e o fator de correção para o efeito de pressão,  $CPL$ , usando o valor de  $\rho_{60}$ , calculado no Passo 2,  $(\theta_{alt})_{\circ F}$  e  $(P_{alt})_{psig}$  como entradas para o procedimento descrito na Seção 3.4.8.2.

**Passo 4:** Calcular os fatores de correção para a temperatura da base métrica combinando os fatores para 60 °F. O fator de Correção para o efeito da Temperatura no Líquido é

$$CTL = \frac{CTL^*}{CTL_{60}} \quad ( 3.71 )$$

e o fator combinado de correção de temperatura e pressão é

$$CTPL = CTL * CPL \quad ( 3.72 )$$

**Passo 5:** Arredondar o valor de CTPL de acordo com as orientações mostradas na Seção 3.4.8.1. Chamar esse valor arredondado de  $CTPL_{arred}$

**Passo 6:** Corrigir a massa específica nas condições base métricas,  $\rho_b$  para as condições alternativas por meio de

$$\rho_{alt} = CTP_{L_{arred}} * \rho_b \quad ( 3.73 )$$

### 3.4.9. Precisão dos CTL

O padrão API MPMS 11.1 (2012) fornece as incertezas dos CTL a um nível de confiança de 95 % conforme pode ser verificado na Tabela 9. Para as porções de 250 °F e 300 °F não são fornecidas incertezas por se tratar de uma extrapolação dos dados disponíveis quando o padrão foi elaborado.

**Tabela 9 – Incerteza dos CTL a um nível de confiança de 95 %**

Temperatura	100 °F	150 °F	200 °F	250 °F
Petróleo e Produtos	0,05 %	0,15 %	0,25 %	0,35 %

Nesta dissertação, essas incertezas não foram utilizadas, uma vez que elas não são consideradas diretamente no cálculo dos volumes corrigidos, que é o objeto de comparação desta dissertação. Esses valores podem, no entanto, ser considerados no cálculo da incerteza da malha da medição do volume (ou vazão) do produto movimentado, que está fora do escopo realizado aqui, que trata apenas da correção de volume.

## 3.5. Algoritmo ISO 91-2 (1991)

### 3.5.1. Escopo

Essa 2ª parte do padrão ISO 91 se refere aos procedimentos para implementação da correção de densidades e de volumes para a temperatura de referência 20 °C [5].

### 3.5.2. Fonte dos Procedimentos de Implementação

Os procedimentos de implementação utilizados pela ISO 91-2 (1991) [5] são aquelas publicadas pela IP no documento *Petroleum Measurement Paper No.*

3: *Computer Implementation Procedures for Correcting Densities and Volumes to 20 °C* (1988) [3] e que serão melhor detalhados na Seção 3.6.

### 3.6. IP Petroleum Measurement Paper No. 3 (1988)

#### 3.6.1. Introdução

No padrão IP *Petroleum Measurement Paper* No. 3 (IP PMP No. 3), que abrange a temperatura de referência de 20 °C, os procedimentos de implementação seguem, precisamente, o mesmo layout que aqueles apresentados no Volume X das tabelas API-ASTM-PI de Medição de Petróleo de 1980 [3].

As implementações detalhadas nesse padrão são:

- TAB59A – Petróleo – Correção da massa específica observada para massa específica a 20 °C;
- TAB60A – Petróleo – Correção de volume para 20 °C contra massa específica a 20 °C;
- TAB59B – Derivados – Correção da massa específica observada para massa específica a 20 °C;
- TAB60B – Derivados – Correção de volume para 20 °C contra massa específica a 20 °C;
- TAB59D – Óleos lubrificantes – Correção da massa específica observada para massa específica a 20 °C; e
- TAB60D – Óleos lubrificantes – Correção de volume para 20 °C contra massa específica a 20 °C.

Para cada um dos procedimentos de implementação dados, o padrão contém exemplos, os quais devem ser utilizados como testes para quaisquer programas de computador que tomem por base os procedimentos do padrão.

Os limites de temperatura, para cada faixa de massa específica a 20 °C, abrangidos pelo padrão, são listados na Tabela 10.

**Tabela 10 – Limites de Temperatura em função da faixa da massa específica a 20 °C**

Tabelas	Massa específica a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	Faixa de temperatura (°C)
	610 a 778	-18 a 95
59A e 60A	778 a 824	-18 a 125
	824 a 1075	-18 a 150
	653 a 778	-18 a 95
59B e 60B	778 a 824	-18 a 125
	824 a 1075	-18 a 150
	800 a 824	-18 a 125
59D e 60D	824 a 1164	-18 a 150

### 3.6.2. Implementação do Método

Para esta dissertação, foi utilizada a implementação da tabela TAB59B, que realiza a correção da massa específica observada de derivados para a massa específica a 20 °C e detalhada na Seção 3.6.2.2. Essa implementação será denotada, nos próximos capítulos, como método IP.

#### 3.6.2.1. Arredondamento de Valores

Para uma variável  $X$ , este procedimento fornece o valor arredondado em  $d$  casas decimais e considerando um valor  $u$  como unidade para o arredondamento, seguindo os critérios de aproximação adotados no padrão IP PMP No. 3.

#### Entradas:

Variável de entrada,  $X$

Casas decimais,  $d$

Unidade,  $u$

#### Saída:

Saída arredondada,  $X_{arred}$

**Passo 1:** Calcular a variável de entrada truncada em  $d - 1$  casas decimais. Denotar o valor absoluto dessa variável como  $|X|_{arred}^{(0)}$ .

**Passo 2:** Calcular uma nova estimativa para o valor absoluto da variável arredondada,  $|X|_{arred}^{(m)}$ , pela Equação

$$|X|_{arred}^{(m)} = |X|_{arred}^{(m-1)} + \frac{u}{10^d} \quad ( 3.74 )$$

**Passo 3:** Se  $|X|_{arred}^{(m)} + \frac{u}{10^d} < X$ , incrementar  $m$  e voltar para o Passo 2. Caso contrário, passar ao Passo 4.

**Passo 4:** Se  $|X|_{arred}^{(m)} + \frac{u}{10^d} - |X| < |X| - |X|_{arred}^{(m)} + \varepsilon$ , onde  $\varepsilon$  é um número pequeno positivo, aqui escolhido igual a  $10^{-10}$ , pois o maior  $d$  que será utilizado na Seção 3.6.2.2 é  $d = 9$ , então  $X_{arred}$  será dado por

$$X_{arred} = \frac{X}{|X|} * \left( |X|_{arred}^{(m)} + \frac{u}{10^d} \right). \quad ( 3.75 )$$

Caso contrário,  $X_{arred}$  será dado por

$$X_{arred} = \frac{X}{|X|} * |X|_{arred}^{(m)}. \quad ( 3.76 )$$

### 3.6.2.2.

#### TAB59B – Derivados – Correção da massa específica observada para massa específica a 20 °C

Para uma massa específica medidas em certa temperatura, dada em graus Celsius, o procedimento a seguir possibilita a correção dessa massa específica para 20 °C.

#### Entradas:

Massa Específica Observada,  $\rho_o$  (kg/m<sup>3</sup>)

Temperatura Observada,  $\theta_o$  (°C)

#### Saída:

Massa Específica a 20 °C,  $\rho_{20}$  (kg/m<sup>3</sup>)

**Passo 1:** Arredondar as variáveis de entrada

- Arredondar  $\rho_o$  para o 0,5 kg/m<sup>3</sup> mais próximo conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1 (utilizar  $d = 1$  e  $u = 5$ ).
- Arredondar  $\theta_o$  para o 0,05 °C mais próximo conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1 (utilizar  $d = 2$  e  $u = 5$ ).

**Passo 2:** Calcular a diferença entre a temperatura observada e a temperatura base.

$$\Delta_{20} = \theta_o - 20,00 \quad ( 3.77 )$$

**Passo 3:** Caso o valor  $\rho_o$  dado seja proveniente da leitura de um hidrômetro, calcular  $HYC$  conforme detalhado a seguir. Caso contrário, fazer  $HYC = 1$  e seguir para o Passo 4.

**Passo 3.1:** Calcular  $TERM1$  por meio da Equação a seguir e arredondar o valor obtido na 9ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1 (utilizar  $d = 9$  e  $u = 1$ ).

$$TERM1 = 0,000023 \Delta_{20} \quad ( 3.78 )$$

**Passo 3.2:** Calcular  $TERM2$  por meio da Equação a seguir e arredondar o valor obtido na 9ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1.

$$TERM2 = 0,000000002 \Delta_{20}^2 \quad ( 3.79 )$$

**Passo 3.3:** Calcular o valor de  $HYC$  utilizando os valores arredondados de  $TERM1$  e  $TERM2$  por meio da seguinte equação:

$$HYC = 1,000000000 - TERM1 - TERM2 . \quad ( 3.80 )$$

**Passo 4:** Aplicar o termo de correção do hidrômetro a  $\rho_o$  e arredondar o valor obtido na 2ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1 (utilizar  $d = 2$  e  $u = 1$ ).

$$\rho'_o = \rho_o * HYC \quad ( 3.81 )$$

**Passo 5:** Inicializar a massa específica a 15 °C como

$$\rho_{15} = \rho'_o . \quad ( 3.82 )$$

**Passo 6:** Calcular a diferença entre a temperatura observada e 15 °C.

$$\Delta_{15} = \theta_o - 15,00 \quad ( 3.83 )$$

**Passo 7:** Calcular o coeficiente de expansão termal,  $\alpha_{15}$ . Se  $\rho_{15} < 770 \text{ kg/m}^3$  ou  $\rho_{15} \geq 788$ , utilizar Passo 7A. Caso contrário, utilizar Passo 7B.

**Passo 7A:** Utilizando  $K_0$  e  $K_1$  da Tabela 11, calcular  $\alpha_{15}$  conforme descrito a seguir.

**Passo 7A.1:** Calcular  $TERM1$  pela Equação a seguir e truncar valor obtido na 8ª casa decimal.

$$TERM1 = \frac{K_0}{\rho_{15}} \quad ( 3.84 )$$

**Passo 7A.2:** Calcular  $TERM2$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 10ª casa decimal.

$$TERM2 = \frac{TERM1}{\rho_{15}} \quad ( 3.85 )$$

**Passo 7A.3:** Calcular  $TERM3$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 10ª casa decimal.

$$TERM3 = \frac{K_1}{\rho_{15}} \quad ( 3.86 )$$

**Passo 7A.4:** Calcular  $\alpha_{15}$  pela Equação a seguir com os valores truncados de  $TERM1$ ,  $TERM2$  e  $TERM3$  e arredondar o valor obtido na 7ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1.

$$\alpha_{15} = TERM2 + TERM3 \quad ( 3.87 )$$

**Passo 7B:** Dados  $A = -0,00336312$  e  $B = 2680,3206$ , calcular  $\alpha_{15}$  conforme descrito a seguir.

**Passo 7B.1:** Calcular  $TERM1$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 6ª casa decimal.

$$TERM1 = \frac{B}{\rho_{15}} \quad ( 3.88 )$$

**Passo 7B.2:** Calcular  $TERM2$  pela Equação a seguir e arredondar o valor obtido na 8ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1.

$$TERM2 = \frac{TERM1}{\rho_{15}} \quad ( 3.89 )$$

**Passo 7B.3:** Calcular  $\alpha_{15}$  pela Equação a seguir com o valor truncado de  $TERM1$  e os valores arredondados de  $TERM2$  e  $TERM3$  e arredondar o valor obtido na 7ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1.

$$\alpha_{15} = A + TERM2 \quad ( 3.90 )$$

Tabela 11 - Coeficientes da Tabela 59B do IP Petroleum Measurement Paper No. 3

Massa Específica a 20 °C (kg/m³)	$K_0$	$K_1$
653 a 770	346,4228	0,4388
788 a 839	594,5418	0,0000
839 a 1075	186,9696	0,4862

**Passo 8:** Calcular o fator de correção de volume para 15 °C.

**Passo 8.1:** Calcular  $TERM1$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 9ª casa decimal.

$$TERM1 = \alpha_{15} * \Delta_{15} \quad ( 3.91 )$$

**Passo 8.2:** Calcular  $TERM2$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 9ª casa decimal.

$$TERM2 = 0,8 TERM1 \quad ( 3.92 )$$

**Passo 8.3:** Calcular  $TERM3$  pela Equação a seguir e arredondar o valor obtido na 9ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1.

$$TERM3 = TERM1 * TERM2 \quad ( 3.93 )$$

**Passo 8.4:** Calcular  $TERM4$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 8ª casa decimal.

$$TERM4 = -TERM1 - TERM3 \quad ( 3.94 )$$

**Passo 8.5:** Calcular  $VCF_{15}$  pela Equação a seguir e arredondar o valor obtido na 6ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1.

$$VCF_{15} = e^{TERM4} \quad ( 3.95 )$$

**Passo 9:** Calcular  $\rho_{15}$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 3ª casa decimal.

$$\rho_{15} = \frac{\rho'_0}{VCF_{15}} \quad ( 3.96 )$$

**Passo 10:** Repetir do passo 7 ao passo 9, inclusive, até que o valor de  $\rho_{15}$  relativo a duas iterações sucessivas varie menos que  $0,05 \text{ kg/m}^3$ .

**Passo 11:** Calcular novamente  $\alpha_{15}$ . Utilizar o mesmo procedimento adotado no Passo 7, porém utilizando o novo valor de  $\rho_{15}$ , obtido no Passo 10.

**Passo 12:** Calcular  $VCF_{20}$ .

**Passo 12.1:** Calcular  $TERM1$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 9ª casa decimal.

$$TERM1 = \alpha_{15} * \Delta_{20} \quad ( 3.97 )$$

**Passo 12.2:** Calcular  $TERM2$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 9ª casa decimal.

$$TERM2 = \alpha_{15} * TERM1 \quad ( 3.98 )$$

**Passo 12.3:** Calcular  $TERM3$  pela Equação a seguir e arredondar o valor obtido na 9ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1.

$$TERM3 = 8 TERM2 \quad ( 3.99 )$$

**Passo 12.4:** Calcular  $TERM4$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 9ª casa decimal.

$$TERM4 = 0,8 TERM1 \quad ( 3.100 )$$

**Passo 12.5:** Calcular  $TERM5$  pela Equação a seguir e arredondar o valor obtido na 9ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1.

$$TERM5 = TERM1 * TERM4 \quad ( 3.101 )$$

**Passo 12.6:** Calcular  $TERM6$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 8ª casa decimal.

$$TERM6 = TERM1 - TERM3 - TERM5 \quad ( 3.102 )$$

**Passo 12.7:** Calcular  $VCF_{20}$  pela Equação a seguir e arredondar o valor obtido na 6ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1.

$$VCF_{20} = e^{TERM6} \quad ( 3.103 )$$

**Passo 13:** Calcular a massa específica a 20 °C.

**Passo 13.1:** Calcular  $\rho_{20}$  pela Equação a seguir e truncar o valor obtido na 3ª casa decimal.

$$\rho_{20} = \frac{\rho_T}{VCF_{20}} \quad (3.104)$$

**Passo 13.2:** Arredondar o valor truncado de  $\rho_{20}$  na 1ª casa decimal conforme procedimento apresentado na Seção 3.6.2.1.

## 4

# Sistemática de Comparação entre os Métodos

### 4.1.

#### Distribuições Estatísticas das Massas Específicas

A comparação entre métodos de correção, em geral, é realizada ponto a ponto, o que dificulta a visualização do comportamento dos métodos em aplicações específicas. Desta forma, nesta dissertação, adotou-se uma abordagem que utiliza distribuições das massas específicas das amostras resultantes do processo produtivo ao longo do tempo. Isto é, ao se amostrar um certo produto em estoque em certo dia, obtém-se um valor de massa específica. Ao se realizar essa amostragem em outro momento, pode-se obter outro valor. O conjunto dos valores obtidos por um conjunto dessas amostragens possibilita caracterizar o processo produtivo desse produto por meio de uma distribuição estatística de massas específicas.

Algumas das distribuições estatísticas utilizadas foram obtidas por meio de dados gerados em computador (distribuições sintéticas), ou seja, dados simulados, e outras obtidas por meio de dados experimentais (distribuições experimentais), ou seja, dados coletados em campo. No caso do Diesel S-10 Tipo A e do Querosene de Aviação (QAV-1), como há especificações da Agência Nacional de Petróleo (ANP) para as massas específicas [7] [11], foram utilizadas duas distribuições para cada produto, sendo uma distribuição sintética, gerada com base nas especificações, e uma distribuição experimental. No caso da Gasolina A, que não possui especificação para sua massa específica, utilizou-se apenas a distribuição experimental.

Para a geração dos dados em computador, considerou-se que estes provinham de distribuições Gaussianas com probabilidade bilateral de que 95 % das amostras dos produtos atendam às especificações apresentadas. Esses dados foram gerados através do *software* Matlab<sup>®</sup>. Com base no valor máximo especificado  $\rho_{maxEsp}$  e no valor mínimo especificado  $\rho_{minEsp}$  para cada produto, a média da distribuição das massas específicas a 20 °C  $\bar{\rho}_{20}^{sintetica}$  foi calculada como a média aritmética entre esses extremos, ou seja,

$$\bar{\rho}_{20}^{sintetica} = \frac{(\rho_{maxEsp} + \rho_{minEsp})}{2} \quad (4.1)$$

e o desvio padrão dado por

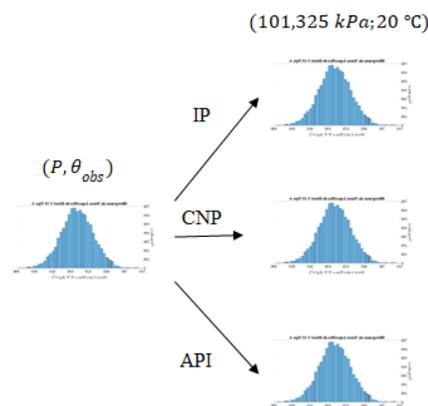
$$\sigma_{20}^{sintetica} = \frac{(\rho_{maxEsp} - \rho_{minEsp})}{2 * 1,96} \quad (4.2)$$

Calculados esses valores, os 10000 pontos dessas distribuições foram calculados a partir de uma variável aleatória  $N(0,1)$  fazendo-se

$$N(\bar{\rho}_{20}^{sintetica}, \sigma_{20}^{sintetica}) = \bar{\rho}_{20}^{sintetica} + \sigma_{20}^{sintetica} * N(0,1). \quad (4.3)$$

Os dados reais são as massas específicas a 20 °C de amostras dos produtos coletadas em tanques entre junho de 2015 e junho de 2017. Essa coleta é feita através de garrafas retiradas dos tanques. Essas garrafas são levadas laboratório e a determinação da massa específica é realizada pelo método ASTM D4052 e os resultados inseridos no sistema de controle de inventário.

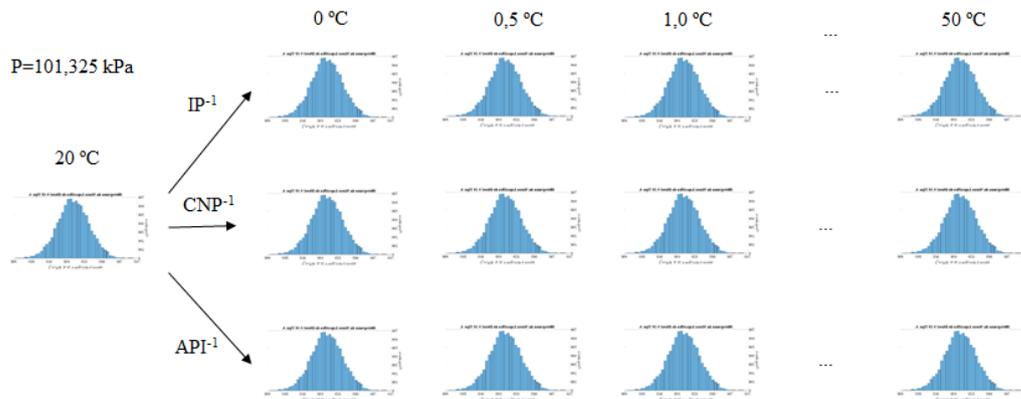
A abordagem mais intuitiva para iniciar a comparação dos métodos seria: dada a distribuição das massas específicas de um certo produto nas condições observados, obtém-se as distribuições correspondentes a cada método na condição padrão, conforme ilustrado na Figura 2. No entanto, como as especificações são dadas para os produtos nas condições padrão e os dados reais também são referentes aos produtos nessas condições, então adotou-se uma abordagem inversa.



**Figura 2 – Obtenção das distribuições de massa específica nas condições padrão correspondentes a cada método**

Nessa abordagem inversa, dadas as distribuições dos produtos a 20 °C, calcula-se a distribuição estatística correspondente a cada método de correção de volume na temperatura alternativa desejada, ou seja, o conjunto de massas específicas que, ao serem corrigidas para 20 °C por meio daquele método,

resultariam nas massas específicas da distribuição dada. Dessa forma, para cada temperatura considerada, são obtidas as distribuições estatísticas que serão utilizadas nas comparações. Foram calculadas as distribuições para 101 temperaturas alternativas, de 0 °C a 50 °C, variando de 0,5 °C em 0,5 °C e mantendo a pressão igual a 101,325 kPa em todos os casos, conforme ilustrado pela Figura 3.



**Figura 3 – Abordagem inversa para a comparação entre os métodos**

No padrão API MPMS 11.1 (2012), o procedimento descrito na Seção 3.4.8.5 possibilita a obtenção de massas específicas nas condições alternativas a partir de massas específicas na condição base. No entanto, tanto no caso do procedimento descrito na Seção 3.2.2, método CNP, quanto do procedimento descrito na Seção 3.6.2.2, método IP, só foi possível obter massas específicas nas condições base a partir de massas específicas em condições observadas ou em condições alternativas. Nestes casos, foi aplicado um método de busca binária sobre a implementação dos métodos CNP e IP que, dada uma massa específica nas condições base, testava valores até encontrar a massa específica correspondente nas condições alternativas.

## 4.2. Estrutura e Tipos de Comparação

Para a comparação dos métodos de correção de volumes, foram estabelecidas sistemáticas que possibilitassem a análise, por meio das distribuições dos dados resultantes dos métodos, se há diferenças estatisticamente significativas entre os 3 métodos e para as comparações entre 2 métodos.

Um passo importante para a decisão de como comparar as distribuições de cada método é saber se cada uma delas pode ser considerada Gaussiana. Desta forma, foi aplicada, a cada uma das distribuições, o teste de Kolmogorov-Smirnov.

Em seguida, realizou-se comparação entre os 3 métodos. Detectadas diferenças estatisticamente relevantes entre os 3 métodos, passou-se à comparação 2 a 2, ou seja, cada par de métodos foi comparado de forma a analisar as diferenças obtidas entre eles.

Para os casos em que as distribuições de todos os métodos em uma dada temperatura puderam ser consideradas Gaussianas, foram realizadas comparações paramétricas, detalhadas na Seção 4.3. Para os casos em que essas distribuições não puderam ser consideradas Gaussianas, foram realizadas comparações não-paramétricas, detalhadas na Seção 4.4. Tanto a decisão quanto ao tipo de comparação quanto os respectivos testes que serão utilizados em cada caso podem ser vistos na Figura 4.

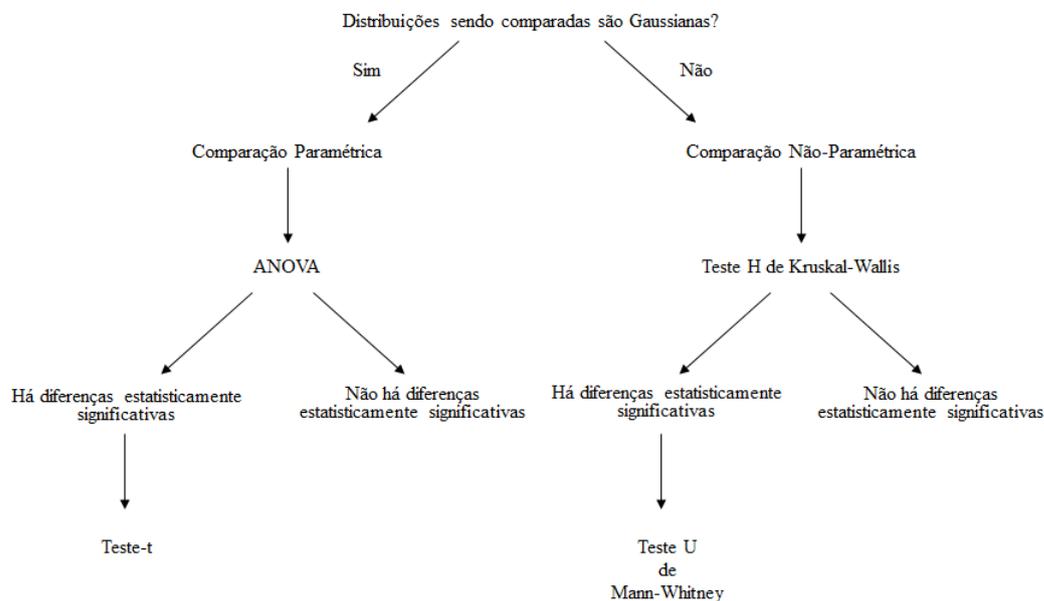


Figura 4 – Árvore da estrutura e dos tipos de comparação

### 4.3. Comparação Paramétrica

Quando as distribuições puderam ser consideradas Gaussianas, a comparação entre os 3 métodos foi realizada por meio do teste de hipóteses ANOVA. Nessa mesma situação, a comparação entre 2 métodos foi realizada por meio do teste de diferença entre médias (teste-t).

### 4.3.1. Comparação por meio da Análise de Variância (ANOVA)

Na Análise de Variância (ANOVA) de um fator, as amostras dos  $K$  ( $K \geq 3$ ) métodos a serem comparados são utilizadas para o cálculo da variação entre os métodos ( $V_B$ ) e para o cálculo da variação dentro dos métodos ( $V_w$ ). Essas variações são, então, utilizadas para o cálculo de uma razão que possui distribuição  $F$ . Por meio desta distribuição são calculados os valores  $p$  da ANOVA, conforme será detalhado a seguir.

Caso os  $K$  métodos sejam ordenados por um critério qualquer, sendo as  $N$  amostras da distribuição estatística de um método  $k$  denotadas por  $X_{k1}, X_{k2}, X_{k3}, \dots, X_{kN}$ , a variação entre os métodos será dada por

$$V_B = N * \sum_{k=1}^K (\bar{X}_k - \bar{X})^2, \quad (4.4)$$

onde  $\bar{X}_k$  é a média da distribuição estatística do método  $k$  e  $\bar{X}$  é a média dos valores das amostras de todos os métodos, ou seja,

$$\bar{X}_k = \frac{1}{N} * \sum_{n=1}^N X_{kn}, \quad (4.5)$$

$$\bar{X} = \left(\frac{1}{KN}\right) * \sum_{k=1}^K \sum_{n=1}^N X_{kn} \quad (4.6)$$

e  $N$  é o número de amostras de cada distribuição, igual para todos os métodos em cada uma das comparações realizadas.

Calcula-se, então, a variação total, dada por

$$V = \sum_{k=1}^K \sum_{n=1}^N (X_{kn} - \bar{X})^2. \quad (4.7)$$

Por meio da variação total, calcula-se a variação dentro dos métodos, por meio dos resultados das Equações 4.4 e 4.7, dada por

$$V_w = V - V_B. \quad (4.8)$$

Pelos valores de  $V_B$  e  $V_w$ , pode-se obter os valores dos desvios quadráticos médios  $S_B^2$  e  $S_w^2$ , dados por

$$S_B^2 = \frac{V_B}{K-1} \text{ e} \quad (4.9)$$

$$S_w^2 = \frac{V_w}{K*(N-1)}. \quad ( 4.10 )$$

A razão desses desvios quadráticos médios  $S_B^2/S_w^2$  terá distribuição  $F$  com  $K - 1$  graus de liberdade no numerador e  $K(N - 1)$  no denominador [15]. Por meio do valor dessa razão e do valor  $p$ , probabilidade de haver razões maiores ou iguais a essa, verifica-se se é possível afirmar que as médias dos métodos comparados são diferentes com certo grau de confiança. Para este nível de significância,  $p < 5 \%$ , será considerado que há diferença estatisticamente significativa entre as médias dos métodos.

### 4.3.2.

#### Comparação por meio do teste de Diferença entre Médias (teste-t)

Para a comparação de 2 métodos com distribuições estatísticas com desvios padrão não necessariamente iguais, pode ser utilizado o teste-t.

Sejam as distribuições estatísticas de um método A e de um método B em uma dada temperatura e pressão com pares de média amostral e desvio padrão amostral dados por  $\bar{x}_A$  e  $s_A$  e  $\bar{x}_B$  e  $s_B$ , respectivamente. A comparação por meio do teste-t será feita com base no valor da estatística  $t$ , dada por

$$t = (\bar{x}_A - \bar{x}_B) / \sqrt{\frac{s_A^2}{N} + \frac{s_B^2}{N}}. \quad ( 4.11 )$$

Como as distribuições estatísticas correspondentes aos métodos A e B são supostas ser Gaussianas, a estatística  $t$  terá distribuição que poderá ser aproximada pela distribuição t-Student com número de graus de liberdade  $\nu$  calculado pela equação de Welch-Satterthwaite [16], ou seja,

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_A^2 + s_B^2}{N}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_A^2}{N}\right)^2}{N-1} + \frac{\left(\frac{s_B^2}{N}\right)^2}{N-1}}. \quad ( 4.12 )$$

Assim, para um dado nível de confiança  $C$ , verificam-se os limites máximo  $t_+$  e mínimo  $t_- = -t_+$  que a estatística  $t$  pode assumir sem que se considere haver diferença estatisticamente significativa.

#### 4.4. Comparação Não-Paramétrica

Nos casos em que as distribuições estatísticas dos métodos não podem ser consideradas Gaussianas, as comparações entre os 3 métodos foram realizada por meio do teste H de Kruskal-Wallis e as comparações 2 a 2 por do teste U de Mann-Whitney.

##### 4.4.1. Comparação pelo Teste H de Kruskal-Wallis

O teste H de Kruskal-Wallis tem por base uma estatística calculada a partir da ordenação de todos os dados envolvidos em ordem crescente.

Sejam as  $K \times N$  amostras dos métodos  $k = 1, 2, \dots, K$  denotadas por  $X_{11}, X_{12}, \dots, X_{1N}, X_{21}, X_{22}, \dots, X_{2N}, \dots, X_{K1}, X_{K2}, \dots, X_{KN}$ . Primeiro ordenam-se as amostras e são atribuídos postos relativos à posição das amostras nessa ordenação. Somam-se os postos das amostras relativas a cada distribuição. A soma referente a cada método  $k$  é denotada por  $R_k$ . Calcula-se, então, uma estatística H dada por

$$H = \left( \frac{12}{K \cdot N \cdot (K \cdot N + 1)} \right) * \sum_{k=1}^K \left( \frac{R_k^2}{N} \right) - 3(K \cdot N + 1) . \quad (4.13)$$

Sabendo-se que a distribuição amostral de  $H$  é muito próxima à distribuição  $X^2$  com  $K - 1$  graus de liberdade, o teste H fornece um método não-paramétrico para a análise de variância de experimentos de um fator [15].

O valor  $p$  do teste H de Kruskal-Wallis será a probabilidade de haver valores maiores ou iguais a H. Para  $p < 5\%$  pode-se afirmar com 95% de confiança que há diferença entre os métodos. Para este nível de significância, há diferença estatisticamente significativa entre os métodos.

##### 4.4.2. Teste U de Mann-Whitney

Partindo da mesma ideia do teste H de Kruskal-Wallis, de ordenar as amostras envolvidas na comparação e somar os seus postos, o teste U de Mann-Whitney possibilita a comparação não-paramétrica entre dois métodos. Seja  $R_A$  a soma dos postos das amostras provenientes da distribuição de um método A para uma dada temperatura e pressão. Calcula-se uma estatística  $U$  dada por

$$U = N^2 + \frac{N*(N+1)}{2} - R_A . \quad ( 4.14 )$$

A distribuição de  $U$  é simétrica e, para  $N \geq 8$ , possui distribuição amostral aproximadamente Gaussiana [15], de forma que a estatística  $Z_{MW}$  dada por

$$Z_{MW} = \frac{U - \mu_U}{\sigma_U} , \quad ( 4.15 )$$

onde

$$\mu_U = \frac{N^2}{2} \text{ e} \quad ( 4.16 )$$

$$\sigma_U = \frac{N^2*(2N+1)}{12} , \quad ( 4.17 )$$

é aproximadamente normal com média zero e variância unitária [15]. Portanto, para valores bicaudais de  $Z_{MW}$  maiores que 1,96 ou menores que  $-1,96$ , limites acima do qual estão 97,5 % e abaixo do qual estão 2,5 % dos valores da distribuição normal, respectivamente, pode-se afirmar que há diferença entre os métodos com 95 % de confiança. Nessas situações é dito, para este nível de significância, que há diferença estatisticamente significativa entre os métodos A e B.

## 5 Resultados

### 5.1. Considerações Gerais

Tanto as comparações para o Diesel S-10 Tipo A como aquelas realizadas para a Gasolina A e para o Querosene de Aviação (QAV-1) foram efetuadas usando o *software* MATLAB®.

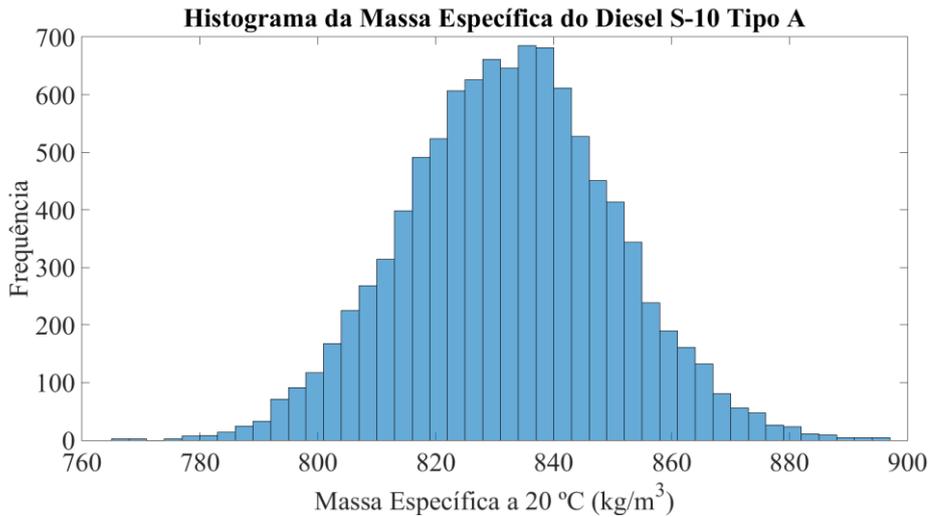
No primeiro passo do método IP, é realizado um arredondamento da massa específica a ser corrigida, conforme mostrado na Subseção 3.6.2. De forma a compensar esse arredondamento nas comparações, em todos os testes, as amostras provenientes do método IP foram acrescidas de uma variável aleatória uniforme com amplitude 0,5.

### 5.2. Diesel S-10 Tipo A

Para o Diesel S-10 Tipo A, foram realizadas comparações, primeiramente, com uma distribuição sintética de 10000 pontos e, posteriormente, com uma distribuição experimental de 2975 pontos.

#### 5.2.1. Distribuição Sintética

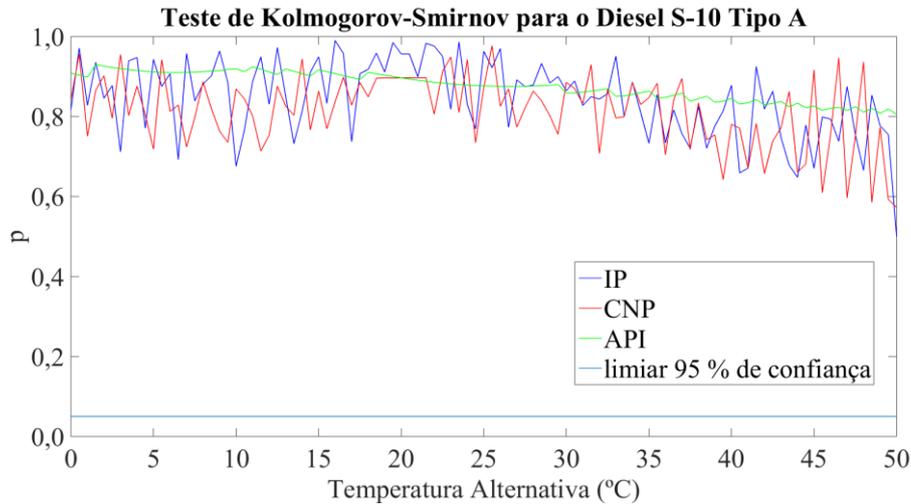
A distribuição sintética de 10000 pontos foi gerada conforme detalhado na Seção 4.1, usando o *software* MATLAB®. Como, para o Diesel S-10 Tipo A, a ANP especifica que a massa específica a 20 °C deve estar entre 815 kg/m<sup>3</sup> e 850 kg/m<sup>3</sup> [7], então, neste caso, utilizou-se  $\rho_{minEsp} = 815 \text{ kg/m}^3$  e  $\rho_{maxEsp} = 850 \text{ kg/m}^3$  nas Equações 4.1 e 4.2, obtendo-se  $\bar{\rho}_{20}^{sintetica} = 832,5 \text{ kg/m}^3$  e  $\sigma_{20}^{sintetica} \cong 8,9 \text{ kg/m}^3$ . Assim, obteve-se a distribuição mostrada no histograma da Figura 5, com média amostral 832,5 kg/m<sup>3</sup> e desvio padrão amostral 8,9 kg/m<sup>3</sup>.



**Figura 5 - Histograma dos valores de massa específica do Diesel S-10 Tipo A gerados computacionalmente**

A partir da distribuição dada, foram obtidos três conjuntos de distribuições, um correspondente a cada método em cada temperatura. Como a aplicação de algumas sistemáticas de comparação mostradas no Capítulo 4 depende das distribuições envolvidas serem Gaussianas, realizou-se o Teste de Kolmogorov-Smirnov com as distribuições correspondentes a cada método em cada temperatura. Esse teste é necessário pois, apesar de as distribuições experimentais terem sido obtidas a partir de uma distribuição Gaussiana, não se pode afirmar essas distribuições sejam Gaussianas. Os valores-p do Teste para as distribuições de cada método em cada temperatura podem ser vistos na Figura 6.

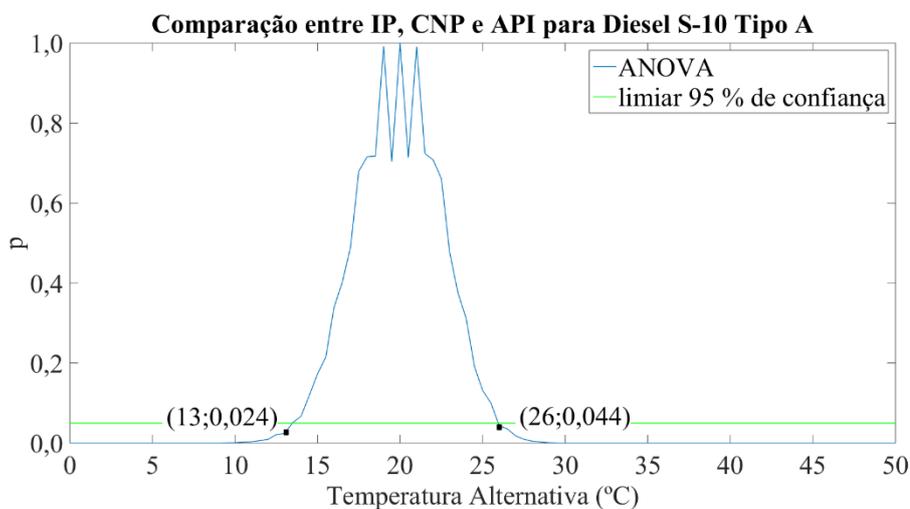
Em todos os testes, as amostras provenientes do método IP tiveram de ser acrescidas de uma variável aleatória uniforme com amplitude  $0,5 \text{ kg/m}^3$ , de forma a compensar o arredondamento efetuado no primeiro passo do método, conforme descrito na Subseção 3.6.2.



**Figura 6 - Valores p do teste de Kolmogorov-Smirnov aplicado às distribuições sintéticas dos métodos para o Diesel S-10 Tipo A**

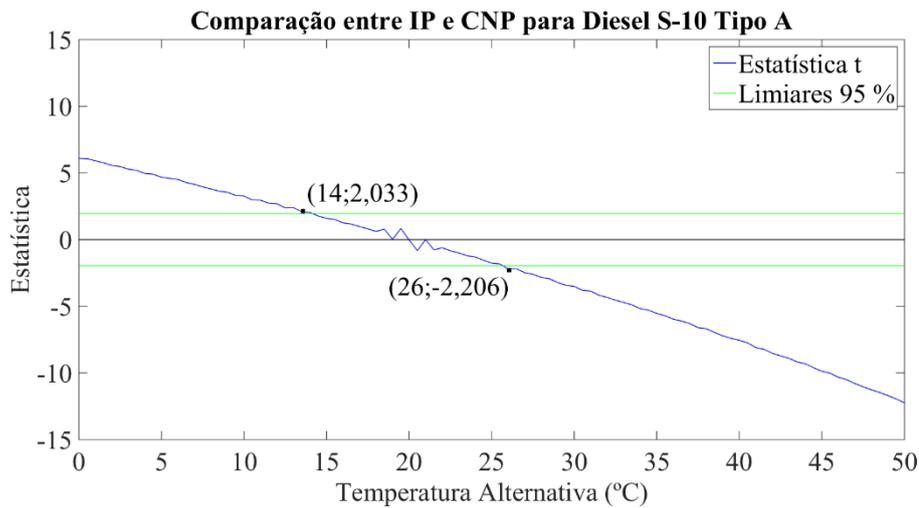
Na Figura 6, como o valor de p é maior que 5 % em todos os casos analisados, pode-se afirmar com 95 % de confiança que as distribuições correspondentes a cada método provêm de distribuições Gaussianas. Sendo assim, as comparações, nesta seção, serão realizadas utilizando a ANOVA e o teste-t.

Para determinar se há diferença estatisticamente significativa entre os três métodos, realizou-se, inicialmente, a comparação 3 a 3, por meio do teste ANOVA. Conforme citado na Seção 4.3.1, na comparação por meio do teste ANOVA, caso o valor p encontrado seja menor que 5 %, é dito que a diferença entre os dois métodos naquela temperatura é estatisticamente significativa. Assim, pelos resultados mostrados na Figura 7 pode-se afirmar, com 95 % de confiança, haver diferença estatisticamente significativa entre os métodos para temperaturas menores que 13 °C e para temperaturas maiores que 26 °C.

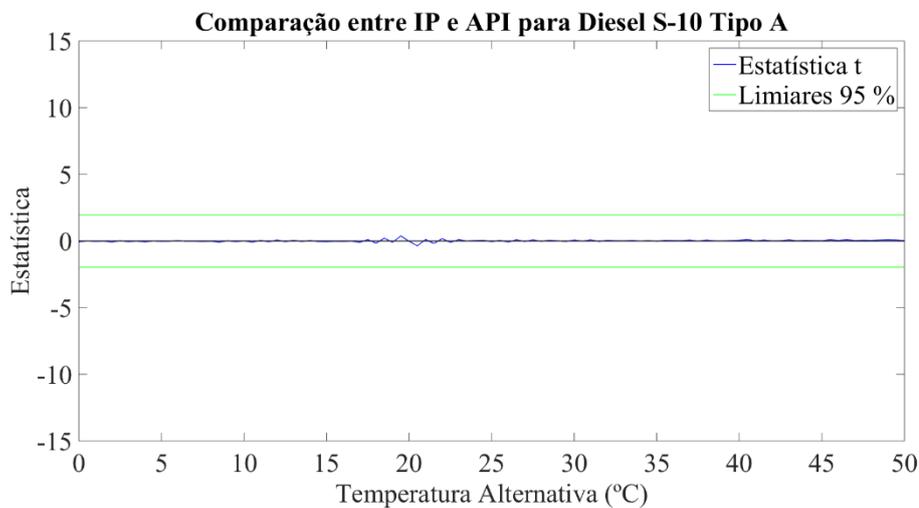


**Figura 7 - Valores p da aplicação da ANOVA às distribuições sintéticas dos métodos IP, CNP e API para o Diesel S-10 Tipo A**

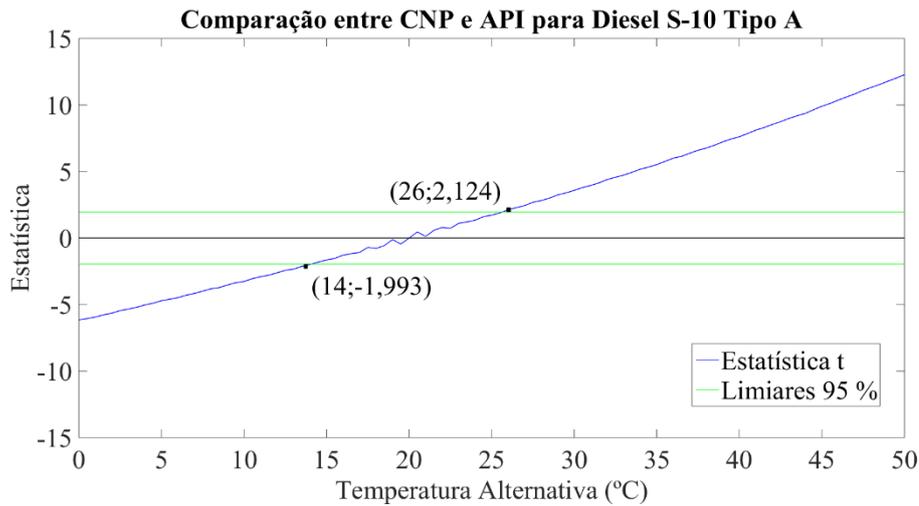
Sabendo-se haver diferenças estatisticamente significativa entre os métodos, o próximo passo é determinar entre quais métodos essas diferenças ocorrem, bem como analisar o sinal dessas diferenças, ou seja, saber se um tal método corrige para uma massa específica maior ou menor que outro. Para isso, foi aplicado o teste-t em comparações 2 a 2. Os resultados dessas comparações podem ser vistos na Figura 8, na Figura 9 e na Figura 10.



**Figura 8 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método IP e do método CNP para o Diesel S-10 Tipo A**



**Figura 9 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método IP e do método API para o Diesel S-10 Tipo A**



**Figura 10 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método CNP e do método API para o Diesel S-10 Tipo A**

Pelos resultados das comparações 2 a 2, é possível afirmar, com 95 % de confiança, que há diferenças estatisticamente significativas entre os métodos IP e CNP e entre os métodos CNP e API, para a distribuição sintética adotada, em temperaturas menores que 14 °C e temperaturas maiores que 26 °C. Já entre os métodos IP e API, não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas. Além disso, tem-se que as médias das distribuições sintéticas do método IP são maiores que as médias das distribuições sintéticas do método CNP para temperaturas menores que 14 °C e menores para temperaturas maiores que 26 °C. Da maneira análoga, pode-se afirmar que as médias das distribuições sintéticas do método CNP são menores que as médias das distribuições sintéticas do método API para temperaturas menores que 14 °C e maiores para temperaturas maiores que 26 °C.

### 5.2.2. Distribuição Experimental

Com base nas coletas efetuadas em tanques, conforme descrito na Seção 4.1, obteve-se a distribuição experimental para o Diesel S-10 Tipo A. O histograma dessa distribuição é mostrado na Figura 11. Essa distribuição possui 2975 valores.

De forma a verificar a aplicabilidade das sistemáticas de comparação a este caso, testou-se, então, a hipótese de que as distribuições experimentais dos métodos são Gaussianas. Conforme pode ser verificado na Figura 12, essa hipótese pôde ser

rejeitada com nível de confiança de 95 %, uma vez que os valores de p obtidos foram menores que 5 % em todas as temperaturas testadas. Desta forma, neste caso, a ANOVA e o teste-t não são aplicáveis. Sendo assim, os testes que serão aplicados nesta Seção são o teste H de Kruskal-Wallis, para a comparação 3 a 3 e o teste U de Mann-Whitney, para as comparações 2 a 2.

Como serão aplicados métodos não-paramétricos nesta Seção, as medidas de posição e de dispersão que melhor caracterizam a distribuição experimental, para essa abordagem, são a mediana e o intervalo interquartil (diferença entre o 1º e o 3º quartil). A mediana da distribuição experimental é  $836,3 \text{ kg/m}^3$  e o intervalo interquartil é igual a  $8,9 \text{ kg/m}^3$ .

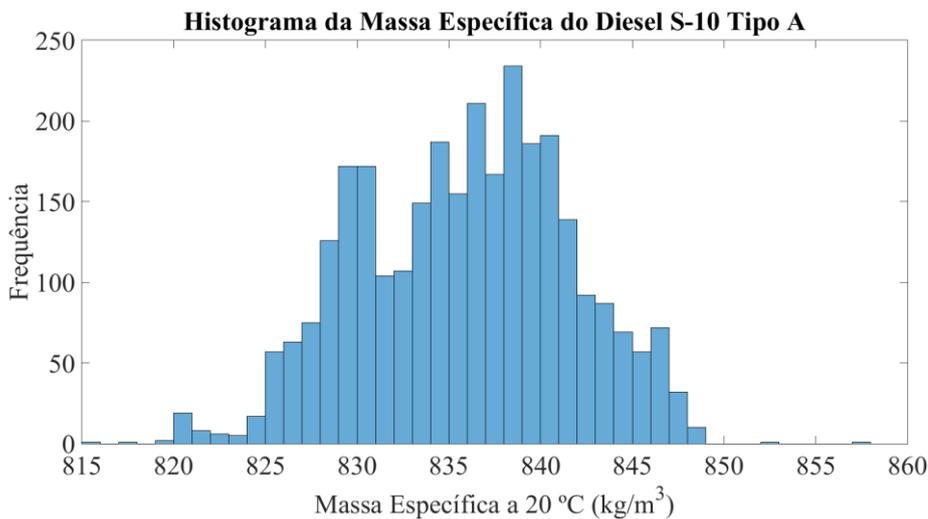


Figura 11 - Histograma dos valores de massa específica do Diesel S-10 Tipo A obtidos por meio de amostragem em tanques

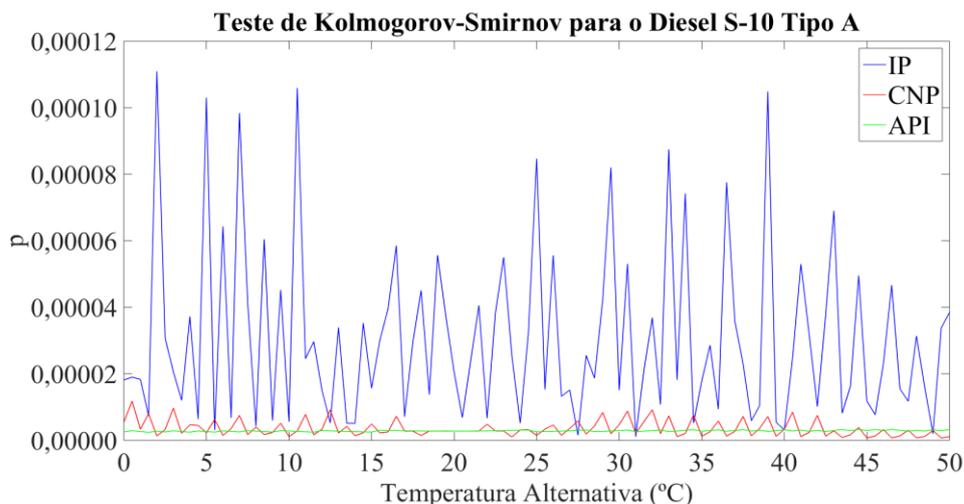
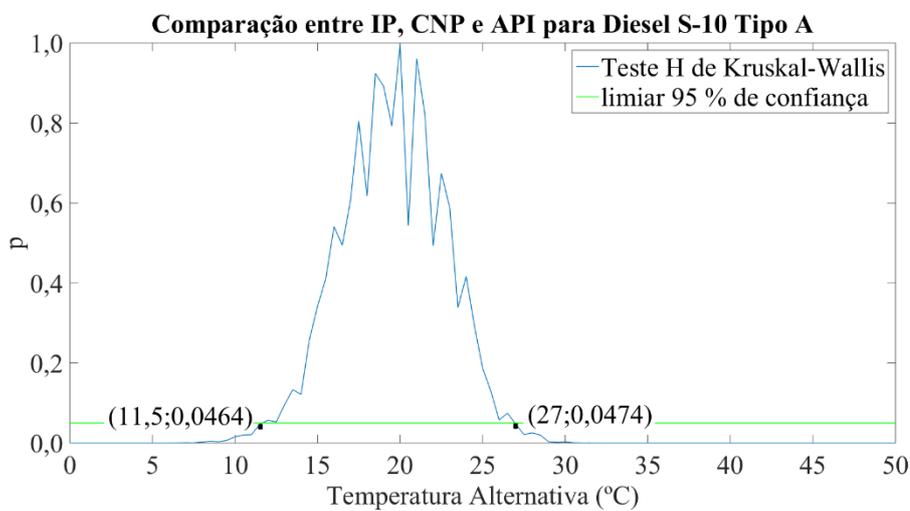


Figura 12 - Valores p do teste de Kolmogorov-Smirnov aplicado às distribuições experimentais dos métodos para o Diesel S-10 Tipo A

Tal como nos testes realizados com a distribuição experimental, primeiro realizou-se a comparação 3 a 3, neste caso por meio do teste H de Kruskal-Wallis, de forma a determinar se é possível afirmar haver diferenças estatisticamente significativas entre os métodos neste caso. Em seguida, passou-se às comparações 2 a 2, realizadas por meio do teste U de Mann-Whitney.

Na comparação 3 a 3, como mostrado na Figura 13, os resultados do Teste H de Kruskal-Wallis permitem afirmar, com 95 % de confiança, haver diferenças estatisticamente significativas entre os métodos para temperaturas menores que 11,5 °C e para temperaturas maiores que 27 °C.



**Figura 13 - Valores p do Teste H de Kruskal-Wallis aplicado às distribuições experimentais dos métodos para o Diesel S-10 Tipo A**

Nas comparações 2 a 2, há resultados semelhantes aos da distribuição sintética, mudando apenas os limites de temperaturas a partir dos quais pode-se afirmar haver diferenças estatisticamente significativas, conforme pode ser visto na Figura 14, na Figura 15 e na Figura 16. Em se tratando de comparações realizadas por meio de métodos não paramétricos, em vez de se poder afirmar algo com relação à média das distribuições, pode-se afirmar que as distribuições experimentais do método IP têm medianas maiores que a do método CNP para temperaturas menores que 11 °C e medianas menores para temperaturas maiores que 27 °C. De forma análoga, pode-se afirmar que as medianas das distribuições sintéticas do método CNP são menores que as medianas das distribuições sintéticas do método API para temperaturas menores que 12,5 °C e maiores para temperaturas maiores que 27,5 °C.

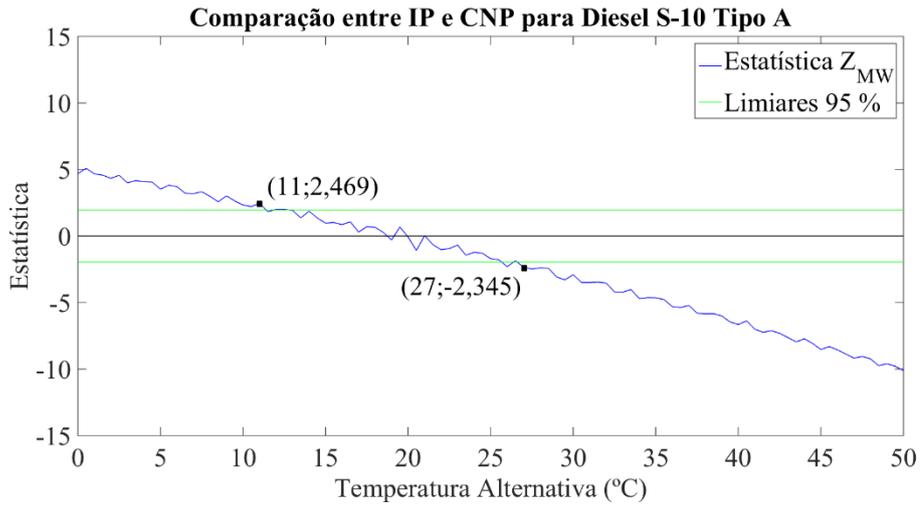


Figura 14 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método CNP para o Diesel S-10 Tipo A

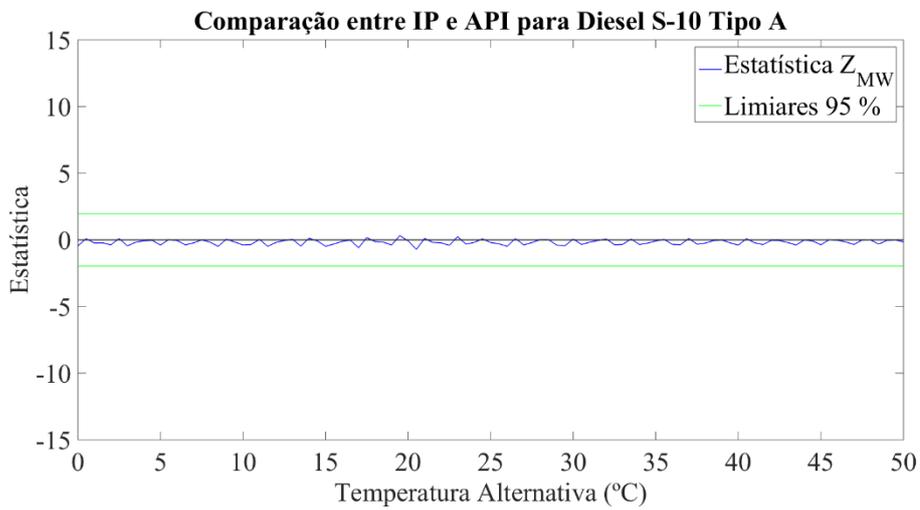


Figura 15 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método API para o Diesel S-10 Tipo A

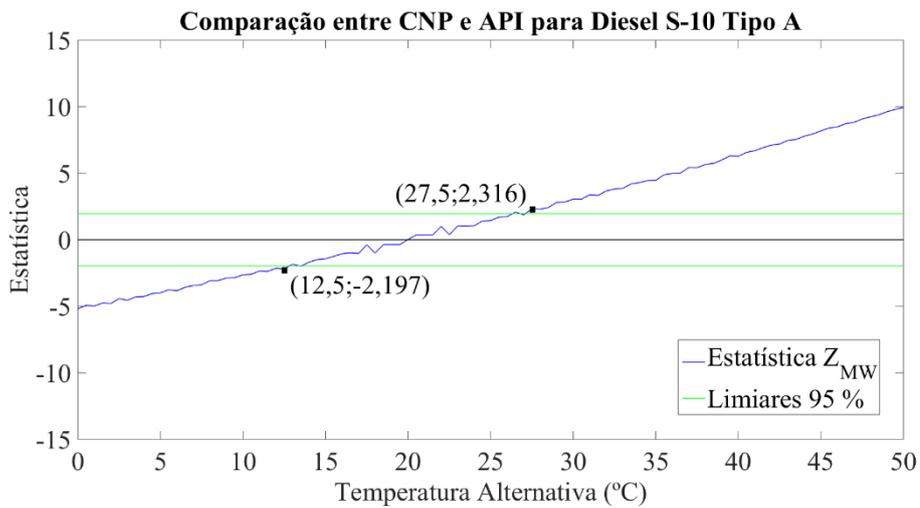


Figura 16 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método CNP e do método API para o Diesel S-10 Tipo A

### 5.2.3. Resumo das comparações 2 a 2

As comparações 2 a 2 permitiram estabelecer faixas de temperaturas para os quais as distribuições correspondentes a certo método possuem maior ou menor medida de posição (média, nas comparações paramétricas, ou mediana, nas comparações não paramétricas) que as de outro.

Na Figura 8, como visto na Seção 5.2.1, as medidas de posição das distribuições correspondentes ao método IP são maiores que aquelas correspondentes ao método CNP para temperaturas menores que 14 °C. Com isso, pode-se inferir que, para que se obtenha a mesma massa específica corrigida quando as correções são realizadas por meio do método IP, é necessário que se meça uma massa específica maior do que se o método de correção aplicado for o método CNP, para essas temperaturas. Como

$$\rho = \frac{m}{Vol}, \quad ( 5.1 )$$

onde  $\rho$  é massa específica do líquido,  $Vol$  o seu volume e  $m$  a massa desse volume de líquido, então, equivalentemente, pode-se afirmar que, para que se obtenha o mesmo volume corrigido, é necessário que se meça um volume menor caso as correções sejam efetuadas pelo método IP do que aquele medido caso as correções sejam pelo método CNP, nessa faixa de temperatura. Para as temperaturas acima de 26 °C, essa tendência se inverte, sendo necessário, para que se obtenha o mesmo volume corrigido, que se meça um volume maior caso as correções sejam efetuadas pelo método IP do que aquele medido caso as correções sejam pelo método CNP.

Essa análise pode ser realizada de forma análoga nas demais comparações 2 a 2. Os resultados dessa análise em todas as comparações 2 a 2 realizadas para o Diesel S-10 Tipo A são mostrados na Tabela 12.

**Tabela 12 - Tabela comparativa dos volumes necessários para que se obtenha os mesmos volumes corrigidos para o Diesel S-10 Tipo A nas faixas de temperatura especificadas (pressão igual a 101,325 kPa em todos os casos)**

Distribuições		T menor que	Volume necessário	T maior que	Volume necessário
Sintéticas	IP x CNP	14 °C	IP<CNP	26 °C	IP>CNP
	IP x API	-	IP=API	-	IP=API
	CNP x API	14 °C	CNP>API	26 °C	CNP<API
Experimentais	IP x CNP	11 °C	IP<CNP	27 °C	IP>CNP
	IP x API	-	IP=API	-	IP=API
	CNP x API	12,5 °C	CNP>API	27,5 °C	CNP<API

Por meio dos testes realizados, é possível afirmar que, no caso do Diesel S-10 Tipo A, para que se obtenha o mesmo volume corrigido em temperaturas menores que 11 °C, é necessário que se meçam volumes menores quando se corrige com o método API ou com o método IP do que quando se corrige com o método CNP. Já para temperaturas maiores que 27,5 °C, é necessário que se meçam volumes maiores quando se corrige com o método API ou com o método IP do que quando se corrige com o método CNP.

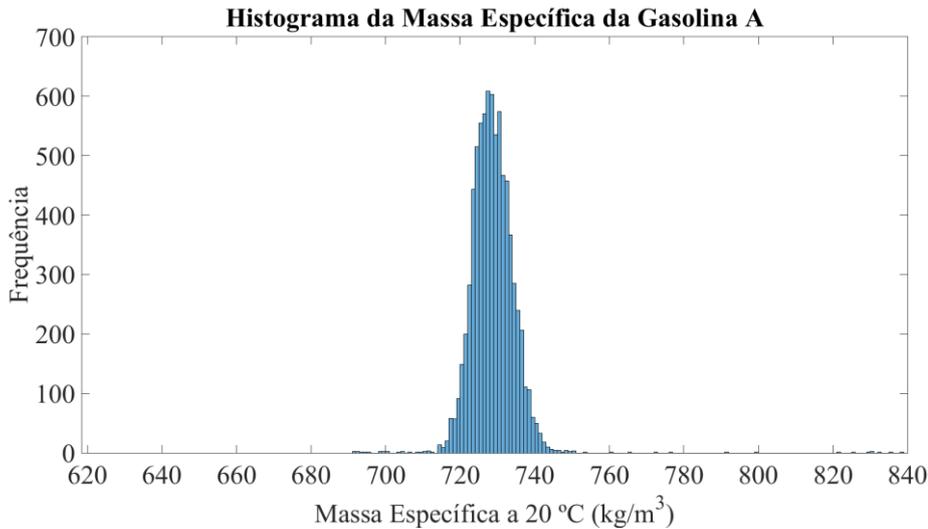
### 5.3. Gasolina A

Para a Gasolina A, conforme citado na Seção 4.1, não há especificações quanto à massa específica. Desta forma, as comparações foram realizadas utilizando apenas a distribuição experimental.

#### 5.3.1. Distribuição Experimental

A distribuição experimental utilizada possui 7760 pontos, tendo o histograma mostrado na Figura 17. Os valores p do teste de Kolmogorov-Smirnov aplicado às distribuições experimentais dos métodos para a Gasolina A foram da ordem de  $10^{-28}$ , possibilitando a rejeição, com 95 % de confiança, das hipóteses de essas distribuições serem Gaussianas. Assim, neste caso, as comparações foram

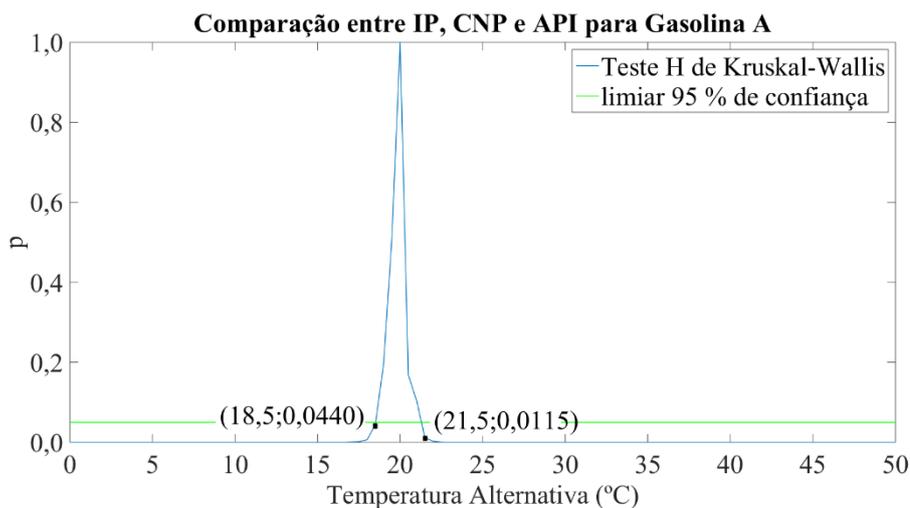
realizadas com os métodos não-paramétricos. A mediana da distribuição experimental é 728,4 kg/m<sup>3</sup> com intervalo interquartil igual a 6,9 kg/m<sup>3</sup>.



**Figura 17 - Histograma dos valores de massa específica da Gasolina A obtidos por meio de amostragem em tanques**

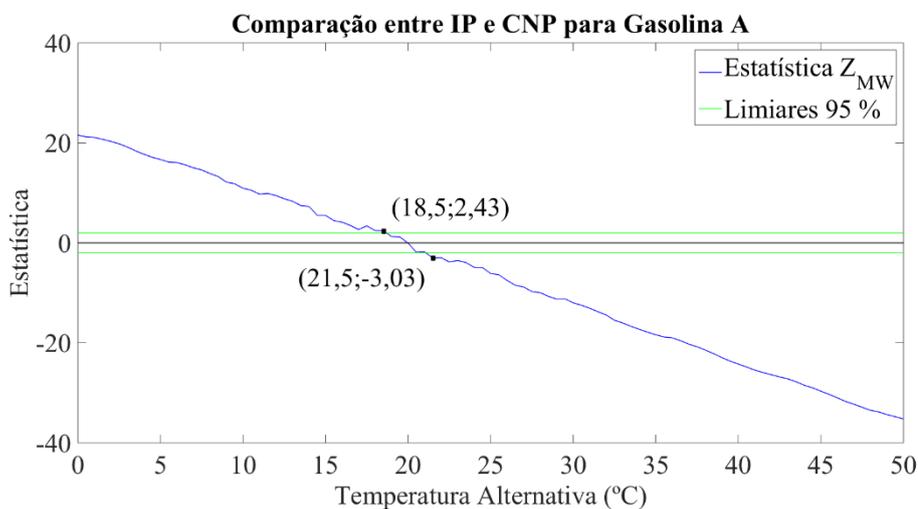
Tal como as distribuições do Diesel S-10 Tipo A, realizou-se, primeiramente, a comparação 3 a 3, entre o método IP, método, CNP e o método API, para determinar possíveis faixas em que se pudesse afirmar haver diferença estatisticamente significativa, passando, posteriormente, às comparações 2 a 2.

Aplicando o teste H de Kruskal-Wallis, constatou-se haver diferença estatisticamente significativa entre os métodos para temperaturas menores que 18,5 °C e temperaturas maiores que 21,5 °C, conforme pode ser verificado na Figura 18.

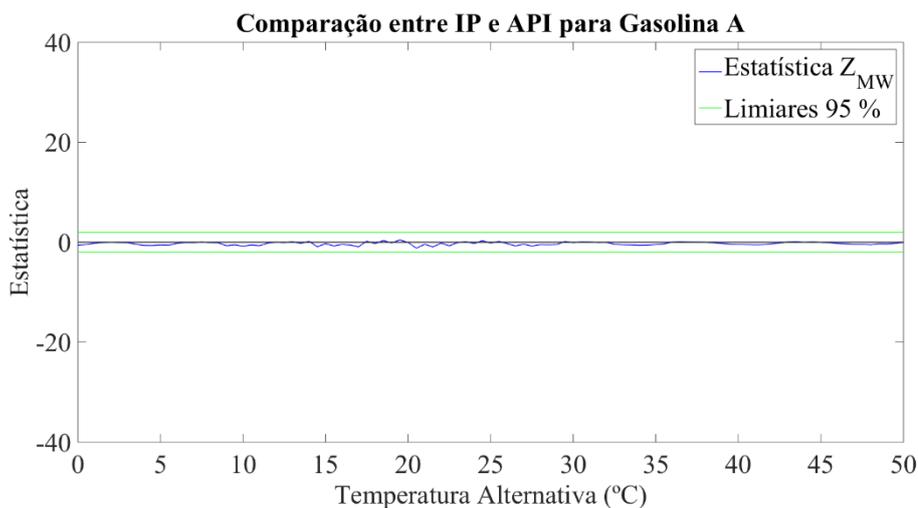


**Figura 18 - Valores p do Teste H de Kruskal-Wallis aplicado às distribuições experimentais dos métodos para a Gasolina A**

Nas comparações 2 a 2, aplicando o teste U de Mann-Whitney, verificou-se haver diferença estatisticamente significativa entre o método IP e o método CNP para temperaturas menores que 18,5 °C e temperaturas maiores que 21,5 °C, conforme mostrado na Figura 19. Na comparação entre as distribuições correspondentes ao método IP e as correspondentes ao método API, assim como ocorreu para o caso do Diesel S-10 Tipo A, não houve diferenças estatisticamente significativas, como pode ser verificado na Figura 20. Na comparação entre o método CNP e o método API, foram detectadas diferenças estatisticamente significativas para temperaturas menores que 18 °C e temperaturas maiores que 22 °C, como mostrado na Figura 21.



**Figura 19 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método CNP para a Gasolina A**



**Figura 20 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método API para a Gasolina A**

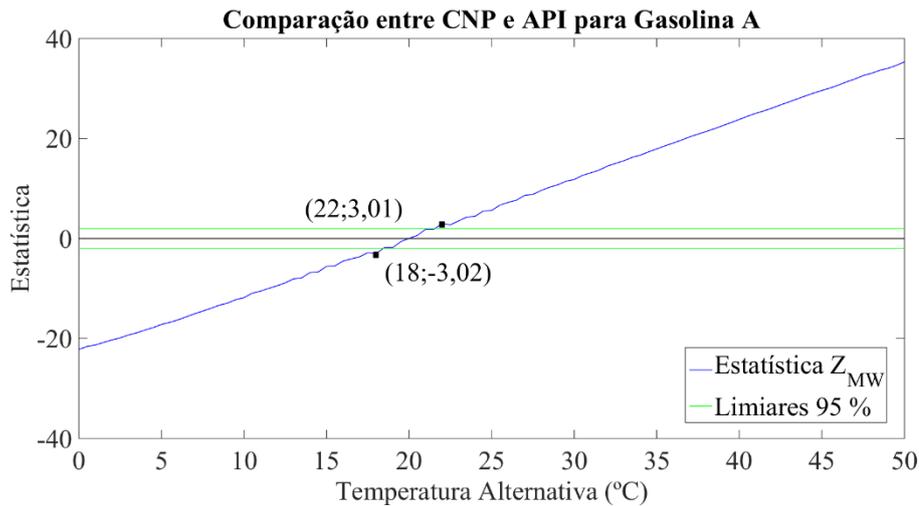


Figura 21 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método CNP e do método API para a Gasolina A

### 5.3.2. Resumo das comparações 2 a 2

Os resultados das comparações 2 a 2 podem ser resumidos em termos dos volumes necessários para que se obtenha o mesmo volume corrigido por meio dos métodos, de forma análoga ao realizado na Seção 5.2.3.

Tabela 13 - Tabela comparativa dos volumes necessários para que se obtenham os mesmos volumes corrigidos para Gasolina A nas faixas de temperatura especificadas (pressão igual a 101,325 kPa em todos os casos)

Distribuições	T menor que	Volume necessário	T maior que	Volume necessário
IP x CNP	18,5 °C	IP < CNP	21,5 °C	IP > CNP
IP x API	-	IP = API	-	IP = API
CNP x API	18 °C	CNP > API	22 °C	CNP < API

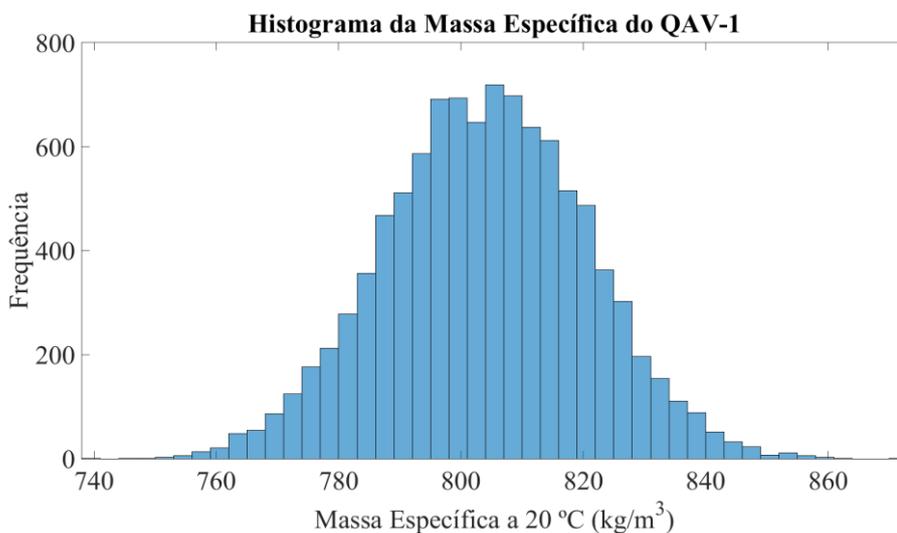
Portanto, é possível afirmar que, no caso da Gasolina A, para que se obtenha o mesmo volume corrigido em temperaturas menores que 18 °C, é necessário que se meçam volumes menores quando se corrige com o método API ou com o método IP do que quando se corrige com o método CNP. Já para temperaturas maiores que 22 °C, é necessário que se meçam volumes maiores quando se corrige com o método API ou com o método IP do que quando se corrige com o método CNP.

## 5.4. QAV-1

Para o QAV-1, foram realizadas comparações, primeiramente, com uma distribuição sintética de 10000 pontos e, posteriormente, com uma distribuição experimental de 1851 pontos.

### 5.4.1. Distribuição Sintética

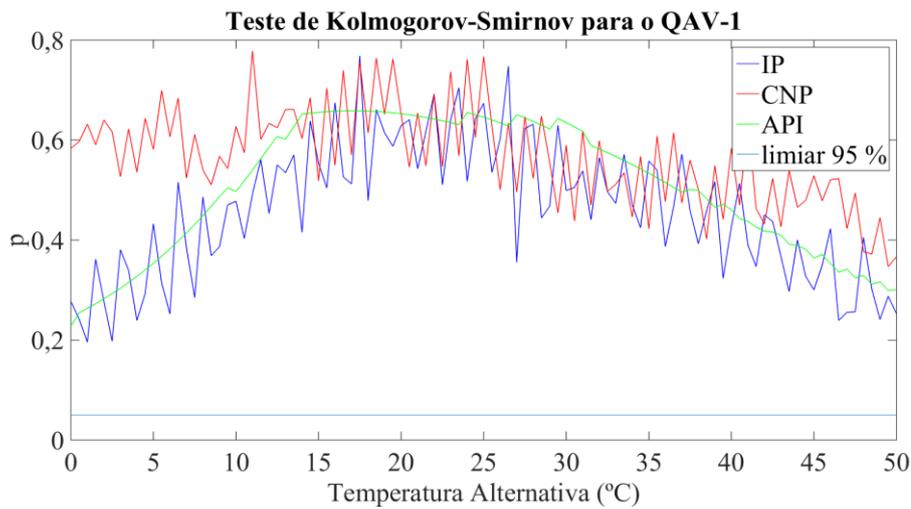
A distribuição sintética de 10000 pontos foi gerada usando o *software* MATLAB®. Por especificação da ANP, a massa específica do QAV-1 a 20 °C deve estar entre 771,3 kg/m<sup>3</sup> e 836,6 kg/m<sup>3</sup> [11]. Assim, de forma a manter 95 % dos valores gerados dentro das especificações, utilizou-se  $\rho_{minEsp} = 771,3 \text{ kg/m}^3$  e  $\rho_{maxEsp} = 836,6 \text{ kg/m}^3$  nas Equações 4.1 e 4.2, obtendo-se  $\bar{\rho}_{20}^{sintetica} = 804 \text{ kg/m}^3$  e  $\sigma_{20}^{sintetica} \cong 17 \text{ kg/m}^3$ . Assim, obteve-se a distribuição mostrada no histograma da Figura 22, com média amostral 804 kg/m<sup>3</sup> e desvio padrão amostral 16 kg/m<sup>3</sup>.



**Figura 22 - Histograma dos valores de massa específica do QAV-1 gerados computacionalmente**

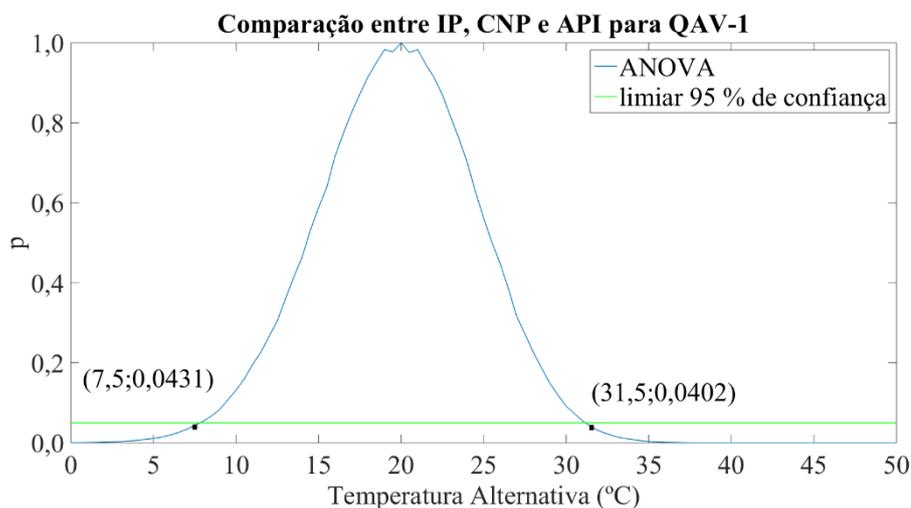
As distribuições sintéticas correspondentes aos métodos têm os valores  $p$  do teste de Kolmogorov-Smirnov mostrado na Figura 23. Como valor de  $p$  foi maior que 5 % em todos os casos, então a hipótese das distribuições serem Gaussianas não pôde ser descartada e, portanto, neste caso, as comparações serão realizadas

com os métodos paramétricos. Como nos casos anteriores, inicialmente será mostrada a comparação 3 a 3, passando em seguida às comparações 2 a 2.



**Figura 23 - Valores p do teste de Kolmogorov-Smirnov aplicado às distribuições sintéticas dos métodos para o QAV-1**

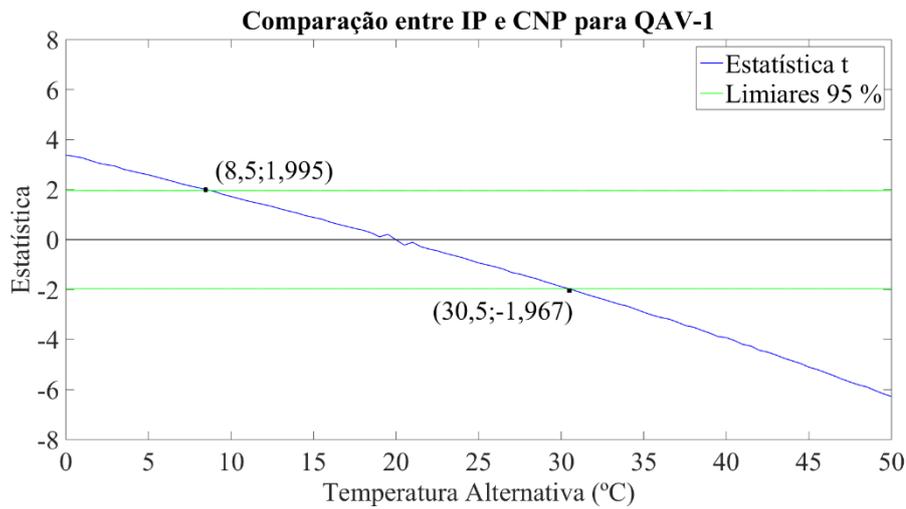
Na comparação 3 a 3, verificou-se haver diferença estatisticamente significativa entre os métodos para temperaturas menores que 7,5 °C e temperaturas maiores que 31,5 °C, como pode ser verificado na Figura 24.



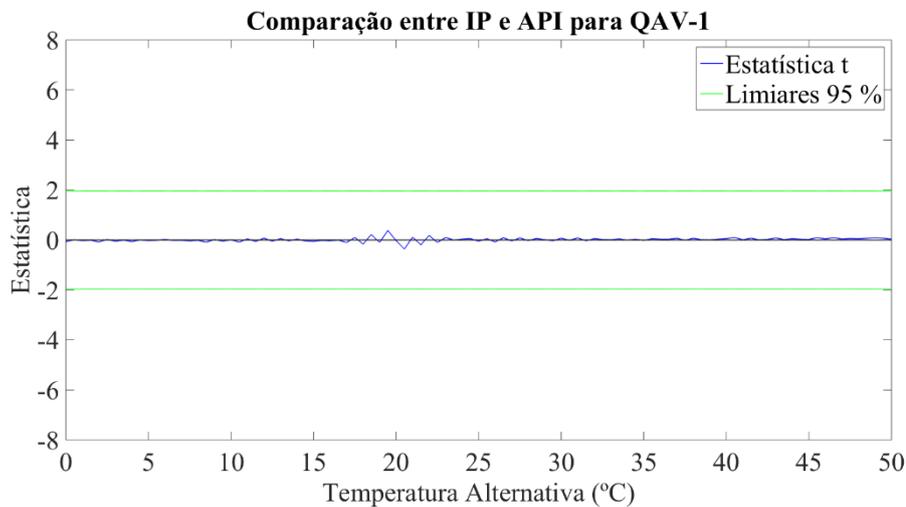
**Figura 24 - Valores p da aplicação da ANOVA às distribuições sintéticas dos métodos IP, CNP e API para o QAV-1**

Nas comparações 2 a 2, verificou-se, por meio do teste t, haver diferença estatisticamente significativa entre o método IP e o método CNP para temperaturas menores que 8,5 °C e temperaturas maiores que 30,5 °C, conforme mostrado na

Figura 25. Na comparação entre o método IP e o método API, mais uma vez, não houve diferenças estatisticamente significativas, como pode ser verificado na Figura 26. Na comparação entre o método CNP e o método API, foram detectadas diferenças estatisticamente significativas para temperaturas menores que 8,5 °C e temperaturas maiores que 30,5 °C, como mostrado na Figura 27.



**Figura 25 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método IP e do método CNP para o QAV-1**



**Figura 26 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método IP e do método API para o QAV-1**

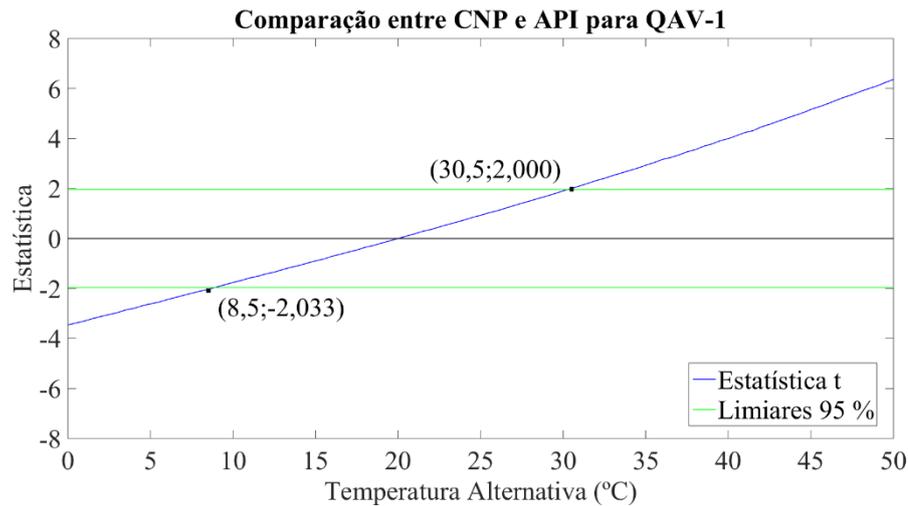


Figura 27 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições sintéticas do método CNP e do método API para o QAV-1

#### 5.4.2. Distribuição Experimental

A distribuição experimental utilizada possui 1851 pontos, tendo o histograma mostrado na Figura 28. Os valores p do teste de Kolmogorov-Smirnov aplicado às distribuições experimentais foram da ordem de  $10^{-56}$ , possibilitando rejeitar as hipóteses de que quaisquer dessas distribuições sejam Gaussianas, com 95 % de confiança. Sendo assim, as comparações foram realizadas com os métodos não-paramétricos. A mediana da distribuição experimental é  $808,4 \text{ kg/m}^3$  com intervalo interquartil igual a  $7,8 \text{ kg/m}^3$ .

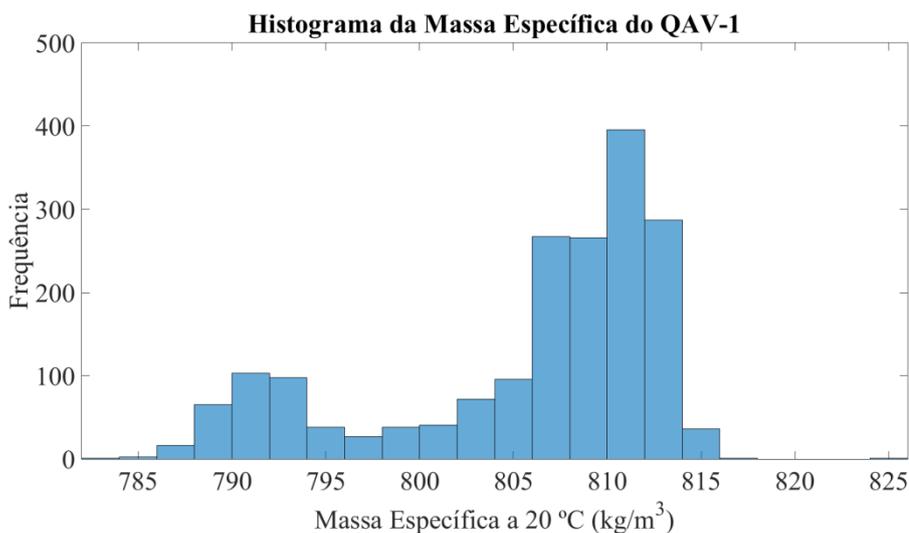
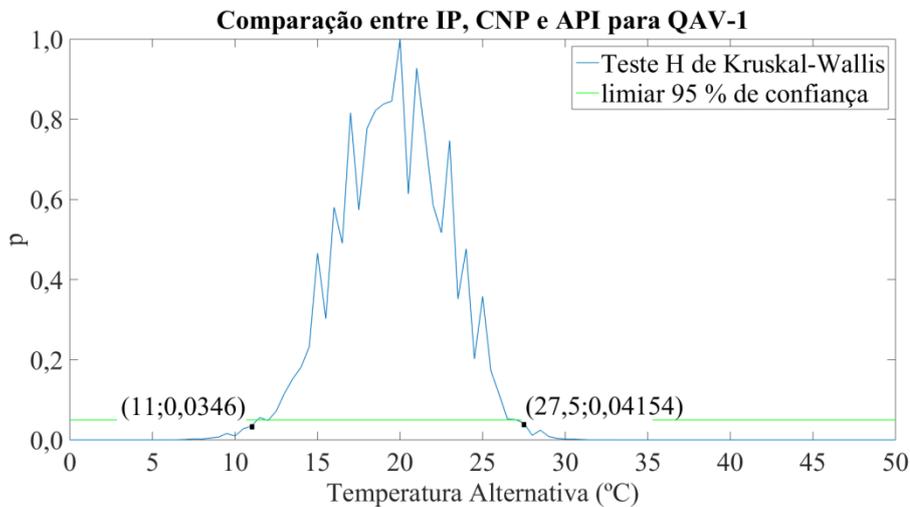


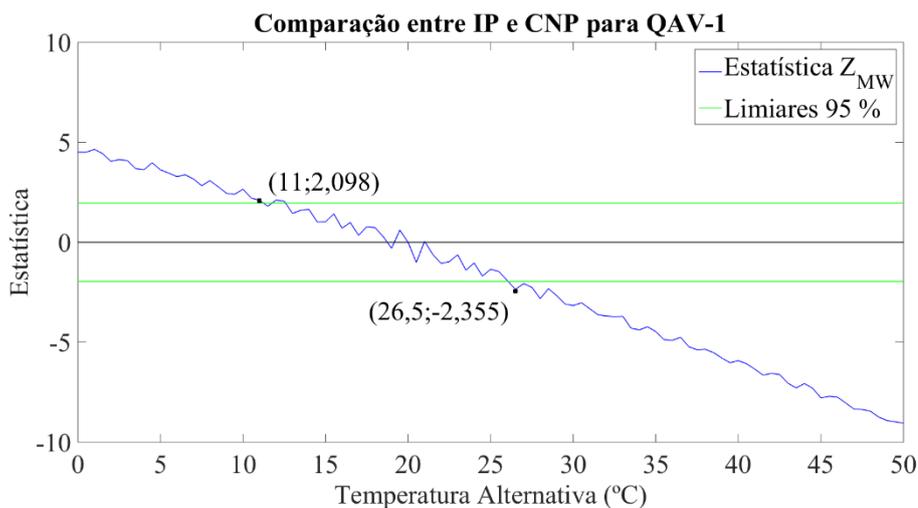
Figura 28 - Histograma dos valores de massa específica do QAV-1 obtidos por meio de amostragem em tanques

Pelos valores p da comparação 3 a 3 é possível afirmar que há diferença estatisticamente significativa entre os métodos para temperaturas menores que 11 °C e temperaturas maiores que 27,5 °C, como pode ser verificado na Figura 29.



**Figura 29 - Valores p do Teste H de Kruskal-Wallis aplicado às distribuições experimentais dos métodos para QAV-1**

Passando às comparações 2 a 2, a aplicação do teste t mostrou haver diferenças estatisticamente significativas entre o método IP e o método CNP para temperaturas menores que 11 °C e temperaturas maiores que 26,5 °C, conforme mostrado na Figura 30. Na comparação entre o método IP e o método API, Figura 31, também não houve diferenças estatisticamente significativas neste caso. Na comparação entre o método CNP e o método API, foram detectadas diferenças estatisticamente significativas para temperaturas menores que 12 °C e temperaturas maiores que 27 °C, como mostrado na Figura 32.



**Figura 30 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método CNP para o QAV-1**

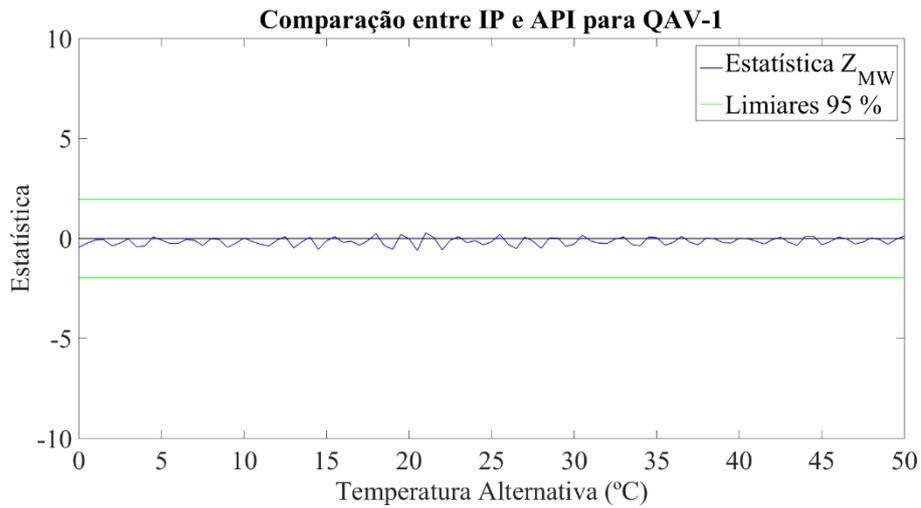


Figura 31 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método IP e do método API para o QAV-1

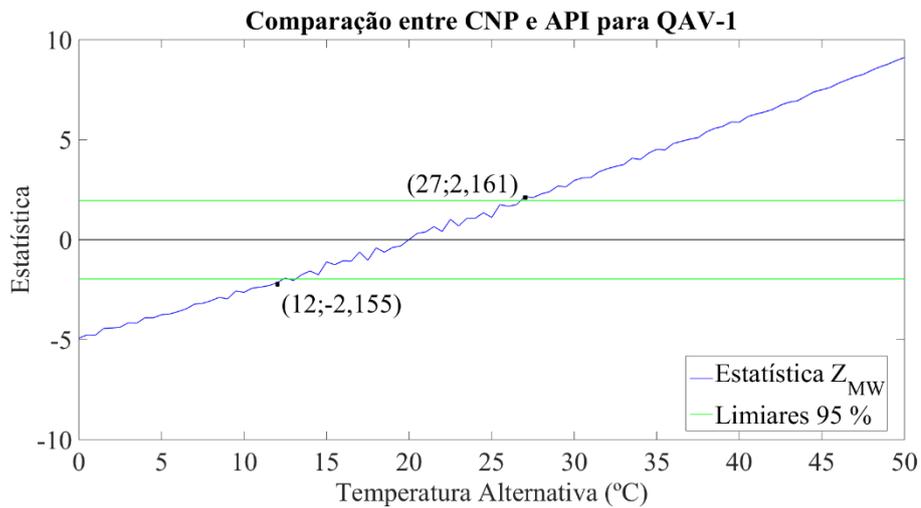


Figura 32 - Comparação 2 a 2 entre as distribuições experimentais do método CNP e do método API para QAV-1

### 5.4.3. Resumo das comparações 2 a 2

Tal como apresentado nos casos do Diesel S-10 Tipo A e da Gasolina A, os resultados das comparações 2 a 2 resumidos em termos dos volumes necessários para que se obtenha o mesmo volume corrigido são mostrados na Tabela 14.

**Tabela 14 - Tabela comparativa dos volumes necessários para que se obtenham os mesmos volumes corrigidos para o QAV-1 nas faixas de temperatura especificadas (pressão igual a 101,325 kPa em todos os casos)**

Distribuições		T menor que	Volume necessário	T maior que	Volume necessário
Sintéticas	IP x CNP	8,5 °C	IP<CNP	30,5 °C	IP>CNP
	IP x API	-	IP=API	-	IP=API
	CNP x API	8,5 °C	CNP>API	30,5 °C	CNP<API
Experimentais	IP x CNP	11 °C	IP<CNP	26,5 °C	IP>CNP
	IP x API	-	IP=API	-	IP=API
	CNP x API	12 °C	CNP>API	27 °C	CNP<API

No caso da QAV-1, pode-se afirmar que para obter o mesmo volume corrigido em temperaturas menores que 8,5 °C, é necessário que se meçam volumes menores quando se corrige com o método API ou com o método IP do que quando se corrige com o método CNP. Já para temperaturas maiores que 30,5 °C, são necessários volumes maiores quando se corrige com o método API ou com o método IP do que quando se corrige com o método CNP.

### 5.5. Impactos Econômicos

Nesta seção são analisados os impactos econômicos da utilização de um dos métodos de correção em detrimento a outro, durante o faturamento dos volumes movimentados.

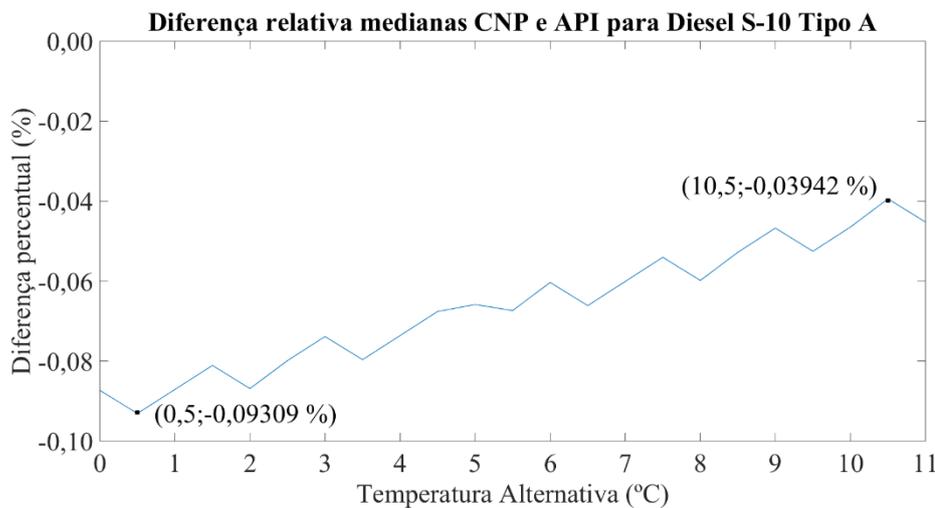
Nas seções anteriores, mostrou-se que, tanto nos casos de correção de volume de Diesel S-10 Tipo A, como nos de Gasolina e nos de QAV-1 não houve diferenças estatisticamente significativas entre as correções realizadas por meio do método IP e as correções realizadas por meio do método API. Assim, nesta Seção são realizadas somente comparações entre a utilização do método CNP e do método API, considerando que os mesmos resultados podem ser estendidos para a comparação do método CNP com o método IP, portanto.

Para os três produtos, as análises são realizadas utilizando os dados provenientes das distribuições experimentais, por se tratar de um caso mais representativo da situação de produção real.

Pelos resultados apresentados na Seção 5.2, para o Diesel S-10 Tipo A, os métodos possuem diferenças estatisticamente significantes para temperaturas menores que 11 °C e maiores que 27 °C, podendo-se portanto analisar a diferença relativa entre as medianas das distribuições, sendo essa diferença calculada como

$$Diferença (\%) = 100 * \frac{(mediana(\rho_{CNP}) - mediana(\rho_{API}))}{mediana(\rho_{CNP})}. \quad ( 5.2 )$$

Essas diferenças, para a faixa de 0 °C a 11 °C, são mostradas na Figura 33.



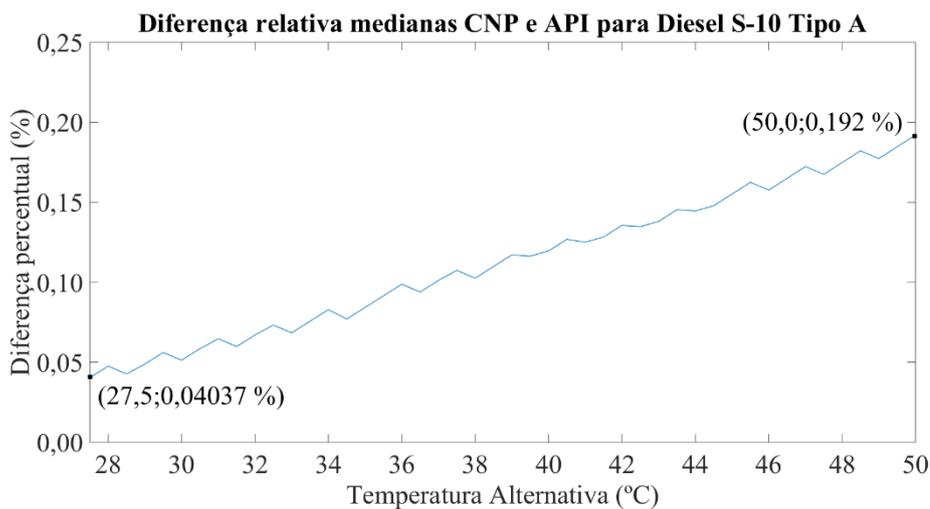
**Figura 33 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 0 °C a 11 °C para o Diesel S-10 Tipo A**

É importante lembrar que essas diferenças são calculadas para a massa específica. Assim, é dito que, ao se efetuar correções com o método CNP de uma massa específica a 0,5 °C e outra a 10,5 °C para o valor correspondente da massa específica a 20 °C, mantendo a pressão constante de 101,325 kPa, são necessárias massas específicas aproximadamente 0,09 % e 0,04 % menores, respectivamente, que aquelas que seriam necessárias caso se utilizasse o método API para que se obtenha a mesma massa específica corrigida. Isso implica ser necessário que se meçam volumes aproximadamente 0,09 % e 0,04 % maiores para que se obtenha o mesmo volume corrigido ao se corrigir de 0,5 °C e de 10,5 °C para 20 °C com o método CNP em vez do método API.

Portanto, ao utilizar o método CNP, tem-se um faturamento 0,09% e 0,04 % menores para as medições realizadas nestas temperaturas do que se teria caso se utilizasse o método API.

Como as diferenças relativas para as temperaturas maiores que 0,5 °C são menores (em módulo) que 0,09 %, essa temperatura fornece um máximo para essa diferença de faturamento, dentre as temperaturas analisadas. Analogamente, como as diferenças relativas para as temperaturas menores que 10,5 °C são maiores (em módulo) que 0,04 %, essa temperatura fornece um mínimo para essa diferença de faturamento.

Para o caso das diferenças relativas em temperaturas maiores ou iguais a 27,5 °C, mostrado na Figura 34, o comportamento é o inverso. Ou seja, ao utilizar o método CNP, tem-se faturamentos 0,04 % e 0,19% maiores para as medições realizadas a 27,5 °C e 50 °C, respectivamente, do que se teria caso se utilizasse o método API.

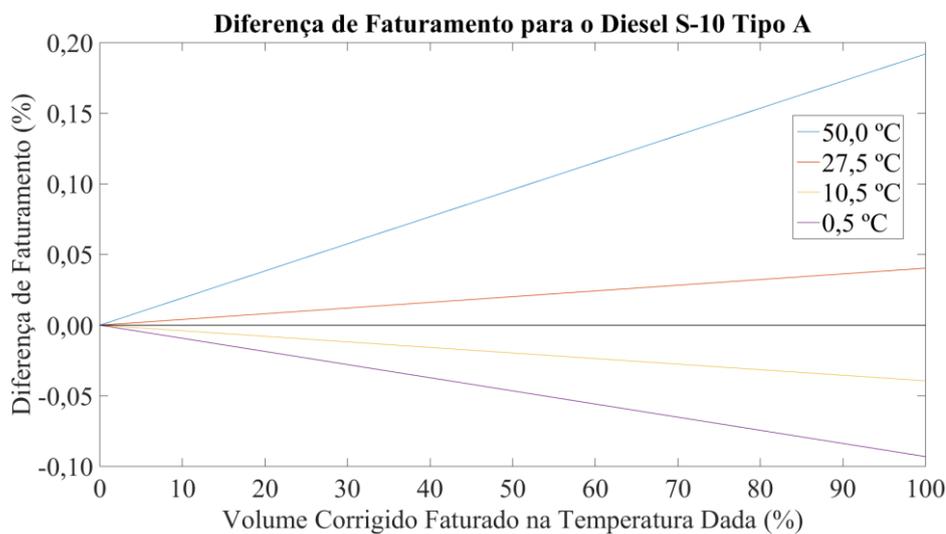


**Figura 34 -Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 27,5 °C a 50 °C para o Diesel S-10 Tipo A**

Dependendo do percentual do volume a ser faturado que foi medido a certa temperatura, a diferença devido a utilização de certo método no faturamento total pode variar. Essa variação pode ser vista na Figura 35. Assim, se 5 % volume foi medido a 50 °C, isso implica um faturamento total 0,09 % maior pela utilização do método CNP em vez do método API para a correção do volume medido a essa temperatura. Essa diferença pode chegar a 0,192 % caso 100 % da medição faturamento seja realizada com o produto a 50 °C. Se 5 % do volume corrigido tiver

vido medido a 27,5 °C, a diferença será de 0,02 % e se 100 % da medição for realizada a esta temperatura, a diferença no faturamento total será de 0,04 %.

No caso de a medição ser realizada a 10,5 °C, a diferença no faturamento total devido ao volume medido nessa temperatura será de 0,02 % a menos pela utilização do método CNP em vez do método API caso esse volume corresponda a 5 % do volume corrigido. Essa diferença pode chegar a 0,04 % caso esse volume corresponda a 100 % do volume corrigido. Já se a medição for realizada a 0,5 °C, a diferença no faturamento total será de 0,04 % a menos para o caso de 5 % e de 0,09 % para o caso em que todo o volume é medido a esta temperatura.



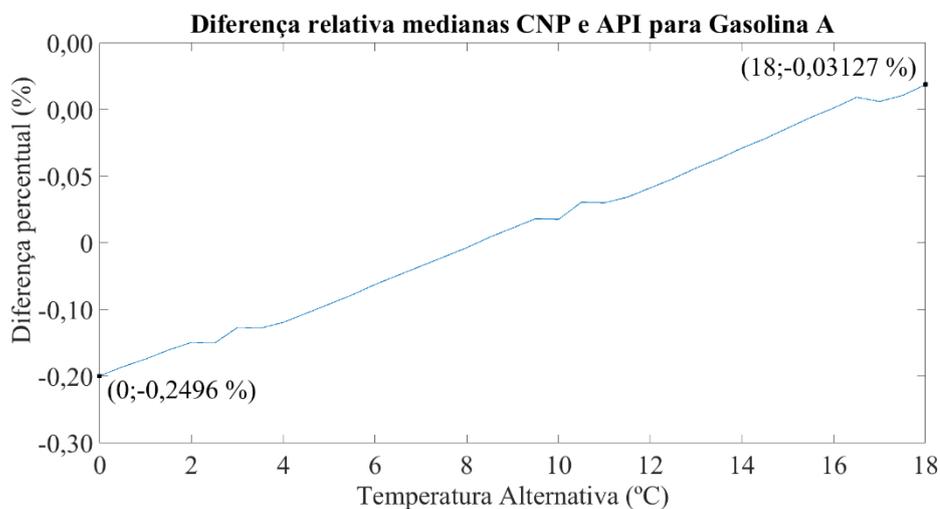
**Figura 35 – Diferença de faturamento pelo uso do método CNP em vez do método API para o Diesel S-10 Tipo A**

Das informações apresentadas na Seção 2.1.1, tem-se que o volume consumido de óleo diesel no município do Rio de Janeiro em 2016 foi de 770 653 600 litros. Como este valor se refere ao Diesel Tipo B, que possui 10 % de biodiesel em volume na mistura, isso implica o consumo de aproximadamente 690 milhões de litros de Diesel Tipo A no Diesel Tipo B.

Considerando o preço médio de venda do Diesel Tipo A às distribuidoras em 17/04/2018, de 1,9988/litro, esse volume equivaleria a um faturamento de aproximadamente R\$ 1.386.000.000,00. Portanto, como a diferença no faturamento total pode chegar a 0,192 %, a mais no caso em que 100 % do volume corrigido é medido a 50 °C e 0,09 % a menos no caso em que 100 % do volume corrigido está a 0,5 °C, então é possível concluir que o faturamento pode ser até R\$ 2.660.000,00

maior, no primeiro caso, ou R\$ 124.800.000,00 menor, no segundo caso, com a utilização do método CNP em lugar do método API para a correção de volumes que tenham sido medidos na faixa de temperaturas analisada (0 °C a 50 °C).

No caso da Gasolina, o volume de Gasolina C consumido no município do Rio de Janeiro foi de 1 102 128 702 litros em 2016. Como há 27 % de etanol anidro, em volume, na Gasolina C, isso implica um consumo de, aproximadamente, 800 milhões de litros de Gasolina A. Com o preço médio da Gasolina A em R\$ 1,7229/litro em 17/04/2018, esse volume geraria um faturamento de aproximadamente R\$ 1.380.000.000,00.

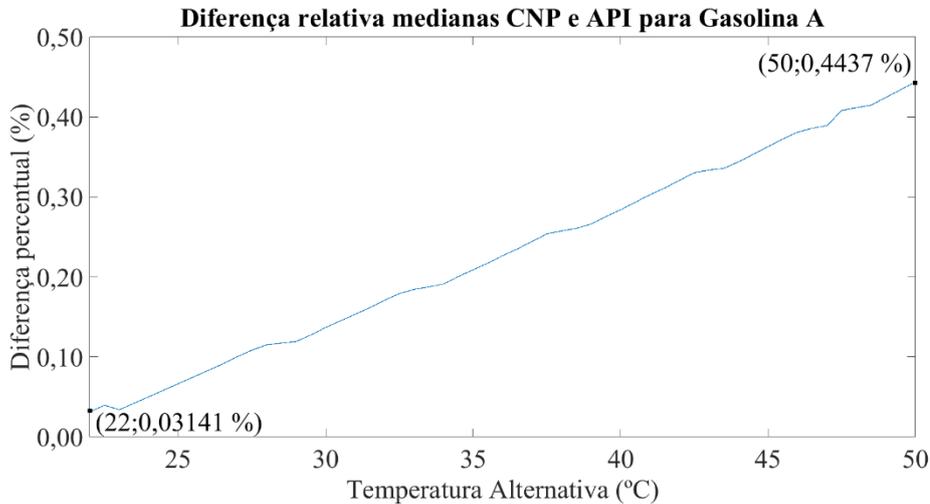


**Figura 36 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 0 °C a 18 °C para a Gasolina A**

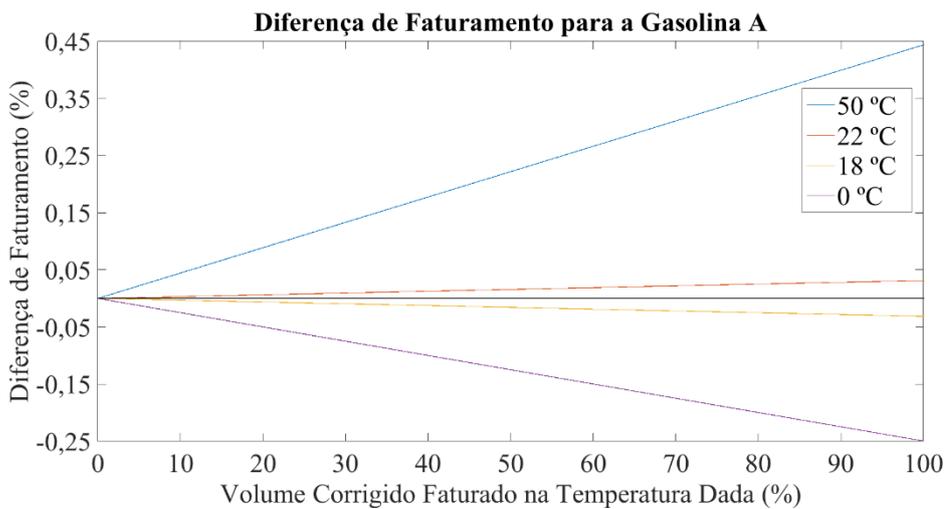
Por análise semelhante à do caso do Diesel S-10 Tipo A, a utilização do método CNP para a correção de volumes medidos em temperaturas entre 0 °C e 18 °C à obtenção de um faturamento 0,03 % a 0,25 % menor que aquele caso o método API fosse aplicado, conforme pode ser visto na Figura 36. Já o faturamento de volumes medidos entre 22 °C e 50 °C, conforme pode ser visto na Figura 37, será de 0,03 % a 0,44 % maior que aquele obtido pela utilização do método API para a correção.

No faturamento total, o impacto dessa diferença de faturamento varia conforme mostrado na Figura 38. Para os dados apresentados, a utilização do método CNP em vez do método API faz com que esse faturamento seja R\$ 3.450.000,00 menor, se todo o volume tiver sido medido a 0 °C. Caso todo o volume tenha sido medido a 50 °C, a utilização do método CNP em vez do método

API faz com que esse faturamento seja R\$ 6.072.000,00 maior. Ou seja, a utilização do método API, caso todos os volumes tenham sido medidos na faixa de 0 °C a 50 °C poderia levar a um faturamento até R\$ 3.450.000,00 menor ou até R\$ 6.072.000,00 maior que aquele obtido.

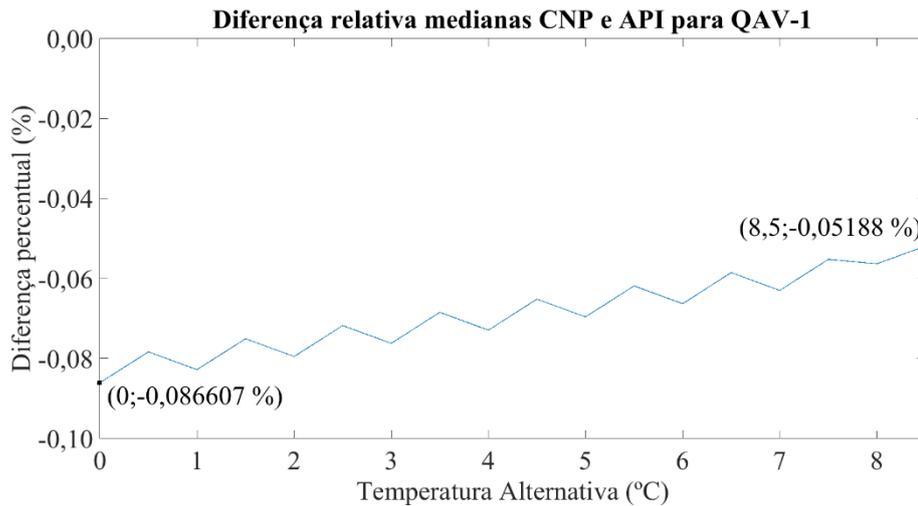


**Figura 37 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 22 °C a 50 °C para a Gasolina A**

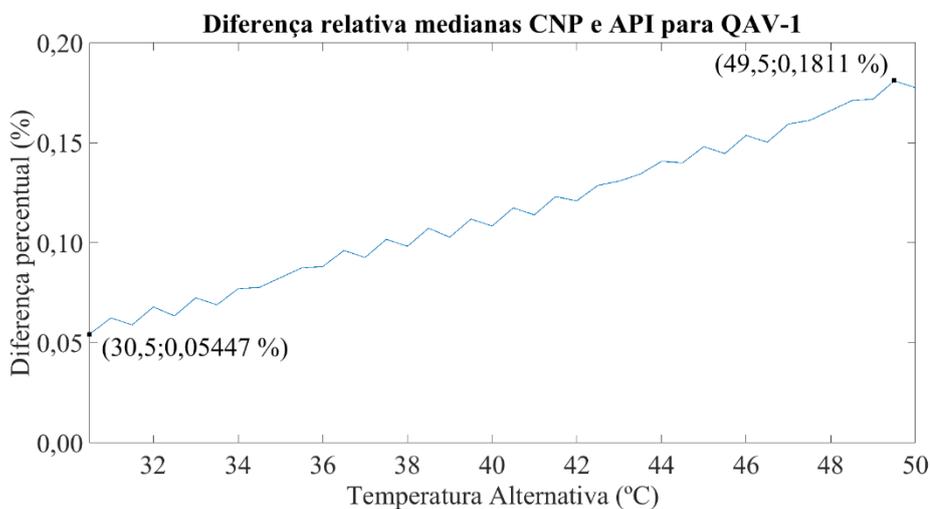


**Figura 38 - Diferença de faturamento pelo uso do método CNP em vez do método API para a Gasolina A**

Para o QAV-1, a diferença para temperaturas entre 0 °C e 8,5 °C varia entre 0,05 % e 0,09 %, conforme pode ser verificado na Figura 39. Já para temperaturas maiores 30,5 °C e 50 °C, essa diferença varia de aproximadamente 0,05 % a 0,18 %, como mostrado na Figura 40. O impacto dessas diferenças sobre o faturamento total pode ser analisado na Figura 41.

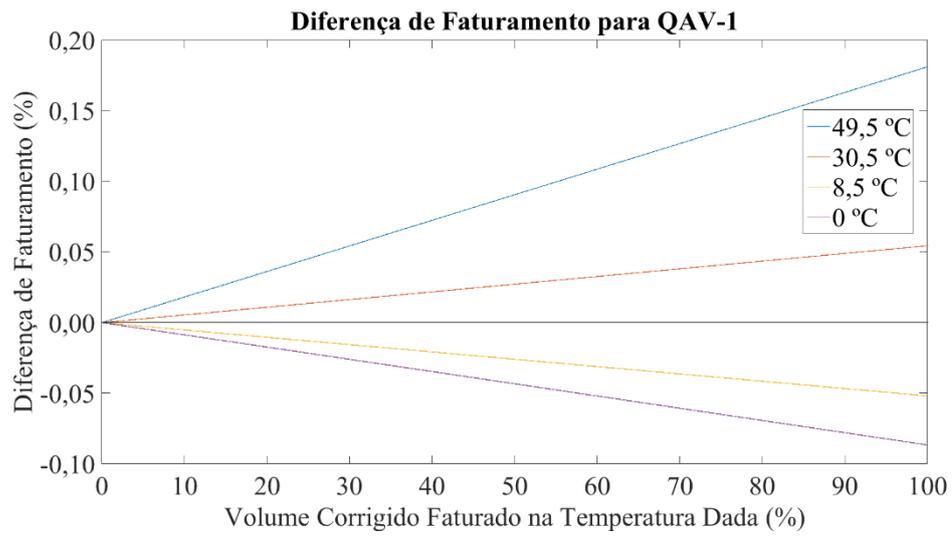


**Figura 39 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 0 °C a 8,5 °C para QAV-1**



**Figura 40 - Diferença relativa entre medianas das distribuições experimentais dos métodos CNP e API para temperaturas alternativas de 30,5 °C a 50 °C para QAV-1**

Como, ao longo de 2016, foram consumidos, no município do Rio de Janeiro, 1 144 538 238 litros de QAV-1 com preço médio, sem impostos, de R\$ 1,53/litro, o faturamento médio foi de R\$ 1.751.143.504,14. Assim, de forma análoga ao raciocínio aplicado nas análises realizadas para o Diesel e para a Gasolina, a utilização do método API em vez do método CNP para a correção de volume do QAV-1 poderia levar desde a obtenção de um faturamento aproximadamente R\$ 1.518.000,00 menor a um faturamento aproximadamente R\$ 3.170.000,00 maior.



**Figura 41 - Diferença de faturamento pelo uso do método CNP em vez do método API para QAV-1**

## 6 Conclusões

Nesta dissertação foram quantificadas e analisadas diferenças entre o método para correção de volumes de derivados líquidos atualmente utilizado no Brasil (método CNP), o método descrito no documento IP *Petroleum Measurement Paper Nr. 3* (1988) [3] (método IP) e o método contido na norma API MPMS 11.1 de 2004 (método API) [2]. Foram mostradas hipóteses adotadas no desenvolvimento desses métodos e os passos dos seus algoritmos, tais como utilização de hidrômetro na medição de massa específica, correção do valor da medida de temperatura dos termômetros calibrados na escala ITS-90 para a escala ITPS-68 e as técnicas de arredondamento utilizadas.

Definiu-se uma sistemática para a comparação entre os métodos para a correção de volume. Essa sistemática leva em conta a distribuição estatística dos valores de massa específica que se obtém para o produto, o que caracteriza o processo produtivo. Por meio de testes de hipóteses, essa sistemática permitiu estabelecer faixas de temperatura nas quais as diferenças entre as correções efetuadas por cada método puderam ser consideradas estatisticamente relevantes. Analisou-se os casos em que essas correções foram aplicadas a volumes medidos de Diesel S-10 Tipo A, de Gasolina A e de QAV-1

Para as faixas em que houve diferenças estatisticamente relevantes, foram feitas considerações sobre os impactos econômicos da utilização do método API em vez do método CNP, tomando por base informações de consumo e preço atuais.

Não foi possível detectar diferenças estatisticamente significativas entre correções efetuadas por meio do método IP e do método API. Enquanto isso, o método CNP mostrou gerar faturamentos menores que os demais para temperaturas baixas e faturamentos maiores que os demais para temperaturas altas, para os 3 produtos analisados.

Como trabalhos futuros pode-se realizar a comparação dos métodos de correção frente à incerteza inerente ao processo de medição. No caso da medição em linha, essa incerteza seria a incerteza combinada do medidor de vazão, medidor

de pressão, medidor de temperatura e aquela devida a condições ambientais. Já no caso da medição estática, a combinação das incertezas dos medidores de temperatura, do medidor de nível, possíveis incertezas associadas à arqueação e aquelas associadas às condições ambientais, por exemplo.

Uma outra oportunidade de aplicação da sistemática aqui apresentada é o estudo dos cenários em que há significância estatística das correções de pressão, fator inserido nos métodos de correção de volume pela norma API MPMS 11.1 em 2004, conforme descrito na Seção 3.1, e os impactos da aplicação dessa correção.

## 7

### Referências bibliográficas

- 1 MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. **Resolução CNP nº 6 de 25.6.1970 - 1521ª Sessão Ordinária - DOU 13.7.1970**. Rio de Janeiro. 1970.
- 2 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Manual of Petroleum Measurement Standards Chapter 11 - Physical Properties Data Section 1 - Temperature and Pressure Volume Correction Factors for Generalized Crude Oils, Refined Products, and Lubricating Oil**. Washington DC. 2012.
- 3 THE INSTITUTE OF PETROLEUM (IP). **Petroleum measurement paper Nr. 3: Computer Implementation Procedures for correcting densities and volumes to 20 °C**. Londres, RU. 1988.
- 4 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D1250 - Standard Guide of Use of Petroleum Measurement Tables**. West Conshohocken, PA, EUA. 2013.
- 5 ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DE NORMALIZAÇÃO (ISO). **Petroleum measurement tables - Part 2: Tables based on a reference temperature of 20 °C**. Genebra, Suíça. 1991.
- 6 FARAH, M. A. **Petróleo e seus Derivados**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- 7 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). **Resolução ANP nº 50 de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013**. [S.l.]. 2013.
- 8 PETROBRAS. Composição de Preços de Venda às Distribuidoras. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/composicao-de-precos-de-venda-as-distribuidoras/>>. Acesso em: 17 abr. 2018.
- 9 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). **RESOLUÇÃO ANP Nº 40, DE 25.10.2013 - DOU 28.10.2013 - REPUBLICADA DOU 30.10.2013**. [S.l.]: [s.n.], 2013.
- 10 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). Dados Estatísticos. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 17 abril 2018.

- 11 RESOLUÇÃO ANP nº 37 de 1.12.2009 - DOU 2.12.2009. [S.l.]: [s.n.]. 2009.
- 12 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). Anuário Estatístico 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>>. Acesso em: 17 abril 2018.
- 13 INSTITUTE OF PETROLEUM (IP). **Petroleum Measurement tables - metric units of measurement based on reference temperature of 20 °C**. Londres. 1963.
- 14 CENTRO DE PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO LEOPOLDO A. MIGUEZ DE MELLO (CENPES). **Cálculo de Volume por Medida Dinâmica em GLP e Gasolina**. Rio de Janeiro, Brasil. 2002.
- 15 SPIEGEL, M. R.; STEPHENS, L. **Estatística 4ª Edição - Coleção Schaum**. [S.l.]: Bookman, 2009.
- 16 SOUZA, R. C.; VÁSQUEZ, J. D. H.; PINHO, J. A. M. **Notas de Aula: Estatística para Metrologia**. Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Pós-MQI), PUC-Rio. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.]. 2015.
- 17 MARTINS, N. **Manual de Medição de Vazão através de Placas de Orifício, Bocais e Venturis**. Rio de Janeiro, Brasil: Interciência, 1998.