



Pedro Lincoln de Souza Filho

**Avaliação metrológica em operações de
transferências de custódia de GLP**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Metrologia da PUC-Rio

Orientador: Prof. Elcio Cruz de Oliveira

Rio de Janeiro,
maio de 2021



Pedro Lincoln de Souza Filho

**Avaliação metrológica em operações de
transferências de custódia de GLP**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Metrologia da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Elcio Cruz de Oliveira

Orientador

Programa de Pós-Graduação em Metrologia – PUC-Rio

Prof. Alexandre Mendes

IFRJ

Prof. José Daniel Hernández Vásquez

Universidad Antonio Nariño

Dra. Maria Helena Farias

INMETRO

Rio de Janeiro, 07 de maio de 2021

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

Pedro Lincoln de Souza Filho

Graduou-se Gestão da Produção Industrial no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro. É Assistente em Administração deste Instituto.

Ficha Catalográfica

Souza Filho, Pedro Lincoln de

Avaliação metrológica em operações de transferências de custódia de GLP / Pedro Lincoln de Souza Filho; orientador: Elcio Cruz de Oliveira. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Centro Técnico Científico, Programa de Pós-Graduação em Metrologia, 2021.

70f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, Programa de Pós-Graduação em Metrologia, 2021.

Inclui bibliografia

1. Metrologia - Teses. 2. Metrologia para Qualidade e Inovação - Teses. 3. Metrologia. 4. GLP. 5. Diferença máxima admissível. 6. Incerteza de medição. I. Oliveira, Elcio Cruz de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Centro Técnico Científico. Programa de Pós-Graduação em Metrologia. III. Título.

CDD 389.1

Dedico esta dissertação à minha Tia Ester (*in memoriam*), que nos deixou,
com a lembrança dos primeiros ensinamentos na música e nas exatas.

Agradecimentos

Ao meu orientador Elcio Cruz de Oliveira, pela oportunidade e paciência.

À minha esposa Beatriz Monteiro pela paciência e incentivo.

À minha mãe Rosangela da Silva, ao meu irmão Lucas da Silva e ao meu pai Pedro Lincoln por todo apoio e paciência durante esse período.

Aos membros da comissão examinadora pelas contribuições a este trabalho.

À PUC-Rio pelos auxílios concedidos sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos Professores do PósMQI pelos ensinamentos, incentivos e apoio.

À equipe administrativa do PósMQI, Márcia Ribeiro e Paula Guimarães, pelas orientações técnicas e administrativas.

À Engenheira Camila Borges de Souza Schuina, da PETROBRAS TRANSPORTE S.A., Barra do Riacho, pelos dados experimentais e pelas explicações.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Resumo

Souza Filho, Pedro Lincoln; Oliveira, Elcio Cruz; **Avaliação metrológica em operações de transferências de custódia de GLP**. Rio de Janeiro 2021. 70p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Esta dissertação visa a aplicar uma metodologia para avaliar as diferenças máximas permissíveis nas operações de transferência de custódia de GLP para cada operação em particular, utilizando testes de hipóteses baseados na incerteza de medição, em contraponto à utilização de valores pré-estabelecidos em normas e regulamentos técnicos metrológicos. Tais documentos propõem um valor único de incerteza máximas nas medições de transferência de custódia, sem estabelecer diferenças máximas permissíveis nas operações entre dois sistemas, cabendo aos fornecedores e clientes negociar este parâmetro, o que frequentemente causa disputas. Os resultados mostraram que, em um sistema isolado, ao contrário de outros métodos, as condições ambientais não influenciam o método de medição de massa e sua incerteza. Nenhuma diferença máxima permissível de massa transferida de GLP entre caminhões-tanque e estações de medição excede 1,0 %; em contraste, quando uma esfera de armazenamento é parte de um dos sistemas de medição, este parâmetro depende completamente das condições operacionais e definitivamente um valor único não deve ser considerado.

Palavras-Chave

Metrologia; GLP; Diferença máxima admissível; Incerteza de medição em operações de transferência de custódia; Estação de medição; Esfera de armazenamento; Caminhão-tanque.

Abstract

Souza Filho, Pedro Lincoln; Oliveira, Elcio Cruz (Advisor); **Metrological evaluation in LPG custody transfer operations**. Rio de Janeiro, 2021. 70p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This dissertation aims to apply a methodology to assess the maximum allowable differences in LPG custody transfer operations for each particular operation, using hypothesis tests based on measurement uncertainty, as opposed to using pre-established values in metrological standards and technical regulations. Such documents propose a single value for maximum uncertainty in custody transfer measurements, without establishing maximum permissible differences in operations between two systems, leaving it up to suppliers and customers to negotiate this parameter, which often causes disputes. The results showed that in an isolated system, unlike other methods, environmental conditions do not influence the mass measurement method and its uncertainty. No maximum permissible difference of transferred mass of LPG between tank trucks and measuring stations exceeds 1.0 %; in contrast, when a storage sphere is part of one of the measuring systems, this parameter completely depends on the operating conditions and definitely a single value should not be considered.

Keywords

Metrology; LPG; Maximum Permissible Difference; Measurement Uncertainty in Operations for Custody Transfer; Metering Station; Storage Sphere; Tank Truck.

Sumário

1 Introdução	14
1.1 Definição do problema da pesquisa	14
1.2 Objetivos: geral e específicos	16
1.3 Motivação	17
1.4 Metodologia	17
1.5 Estrutura da dissertação	18
2 Fundamentação teórica	19
2.1 Conceitos básicos sobre medição	19
2.2 Transferência de custódia	21
2.3 Conceitos básico sobre medição de GLP	21
2.4 Gás Liquefeito de Petróleo - GLP	22
2.5 Principais usos do GLP	23
2.6 Produção e consumo	23
3 Métodos de medição de massa e estimativas da incerteza de medição	26
3.1 Esfera de Armazenamento: medição e estimativa da incerteza de medição	26
3.2 Estação de Medição: medição e estimativa da incerteza de medição	34
3.3 Caminhões-tanques (CT): medição e estimativa da incerteza de	

medição	47
4 Avaliação metrológica	49
4.1 Teste de hipótese para comparação de medições	49
4.2 Experimental	49
5 Resultados e discussão	52
5.1 Esferas de Armazenamento	52
5.2 Estação de medição	55
5.3 Caminhões-tanque	55
5.4 Diferenças máximas permissíveis	56
6 Conclusões	59

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Coeficientes.....	40
Tabela 2 – Constantes para a correlação e sua incerteza expandida para um limite de confiança de 90%	45
Tabela 3 – Condições operacionais de medição na Esfera de Armazenamento 1	50
Tabela 4 – Condições operacionais de medição na Esfera de Armazenamento 2	50
Tabela 5 – Condições operacionais de medição na Esfera de Armazenamento 3	51
Tabela 6 – Resultados de medição em diferentes cenários na Esfera de Armazenamento 1	52
Tabela 7 – Resultados de medição em diferentes cenários na Esfera de Armazenamento 2	53
Tabela 8 – Resultados de medição em diferentes cenários na Esfera de Armazenamento 3	55
Tabela 9 – Resultados de medição de GLP em Caminhões-tanque	56
Tabela 10 – Diferenças Máximas Permissíveis entre operações de Transferência de Custódia entre Esfera de Armazenamento 1, Caminhão-tanque e Estação de Medição	57
Tabela 11 – Diferenças Máximas Permissíveis entre operações de Transferência de Custódia entre Esfera de Armazenamento 2, Caminhão-tanque e Estação de Medição	57
Tabela 12 – Diferenças Máximas Permissíveis entre operações de Transferência de Custódia entre Esfera de Armazenamento 3, Caminhão-tanque e Estação de Medição	58

Lista de Figuras

Figura 1 – Exemplos da cadeia de produção GLP	21
Figura 2 - Exemplos de usos de GLP.....	23
Figura 3 - Esfera de Armazenamento	27
Figura 4 - Exemplo de EMED.....	35
Figura 5 - Estimativa do VCF	36
Figura 6 – Estimativa do Fator de Compressibilidade	36
Figura 7 – Estimativa da pressão acima da pressão de equilíbrio do ponto de bolha.....	37
Figura 8 – Pulsos gerados por um medidor de turbina.....	46
Figura 9 – Exemplos de Caminhões-tanque	47
Figura 10 - Comportamento da Incerteza de medição nas Esfera de Armazenamento 1	54
Figura 11 - Comportamento da Incerteza de medição nas Esfera de Armazenamento 2	54

Lista de Siglas e Abreviaturas

ABNT	Associação Brasileira de Norma Técnicas
AIGLP	<i>Asociación Iberoamericana de Gas Licuado de Petróleo</i> Associação Ibero-americana de Gás Liquefeito de Petróleo
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i> Instituto Americano do Petróleo
BIPM	<i>Bureau international des poids et mesures</i> Escritório Internacional de Pesos e Medidas
CT	Caminhões-tanque
DMA	Diferença Máxima Admissível
EA	Esferas de Armazenamento
EMA	Erro Máximo Admissível
EMED	Estação de Medição
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GUM	<i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements</i> Guia para a Expressão da Incerteza de Medição,
INMETR	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
O	
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> Organização Internacional para Padronização
JCGM	<i>Joint Committee for Guides in Metrology</i> Comitê Conjunto para Guias em Metrologia
LPG	<i>Liquefied Petroleum Gas</i> Gás Liquefeito de Petróleo
OIML	<i>Organisation Internationale de Metrologie Legale</i> Organização Internacional de Metrologia Legal
PósMQI	Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Qualidade e Inovação

MPMS	<i>Manual of Petroleum Measurement Standards</i> Manual de Padrões de Medição de Petróleo
RTM	Regulamento Técnico Metrológico
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
WLPGA	<i>World LPG Association</i> Associação Internacional do GLP

1

Introdução

Neste capítulo introdutório serão apresentadas as principais definições do problema da pesquisa, bem como o objetivo geral e os objetivos específicos propostos para responder a pergunta definida no problema. Apresentam-se ainda a motivação da presente dissertação e a descrição de sua metodologia, por fim, apresenta-se detalhadamente a estrutura da dissertação.

1.1

Definição do problema da pesquisa

O controle metrológico das medições de massa de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) no Brasil é realizado com base no Regulamento Técnico Metrológico (RTM) publicado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) na Portaria INMETRO [1]. nº 064 de 11 de abril de 2003 Esta portaria foi publicada “Considerando as Recomendações n.ºs 117 e 105, da Organização Internacional de Metrologia Legal - OIML”

O RTM a que se refere a Portaria INMETRO [1]. nº 064 de 11 de abril de 2003 “estabelece as exigências, metrológicas e técnicas, aplicáveis aos sistemas de medição [...] em **transferência de custódia** de [...] derivados líquidos [de petróleo] sujeitos ao controle metrológico e fixa os requisitos para aprovação de modelo de partes desses **sistemas de medição**” e “se aplica a todos os sistemas de medição equipados com medidores para volumes de líquidos, [...] [e] também se aplica aos **sistemas de medição** nos quais as medições de volume sejam convertidas em indicações de massa”.

O INMETRO [1] informa que foram consideradas recomendações internacionais como a OIML [2] R 117-1 *Dynamic measuring systems for liquids other than water Part 1: Metrological and technical requirements*, Sistemas de medição dinâmica para líquidos diferentes de água. Parte 1: Requisitos Técnicos e Metrológicos, bem como a OIML [3] R 105. *Direct mass flow measuring systems for quantities of liquids*, Sistemas de medição direta de fluxo de massa para quantidades de líquidos, ressalta-se que a recomendação internacional OIML [3] R 105 já se encontra substituída pela recomendação internacional OIML [2] R117-1.

O INMETRO, no documento Vocabulário Internacional de Termos de

Metrologia Legal (VIML), [4] define **sistema de medição** como o “Conjunto dum ou mais instrumentos de medição [...] montado e adaptado para fornecer informações destinadas à obtenção dos valores medidos, dentro de intervalos especificados para grandezas de naturezas especificadas.”

Como cada operadora possui um sistema de medição diferente, cada operadora obtém um **resultado de medição** diferente quando mede a mesma massa de GLP transferida. O INMETRO [4], no documento VIML, não apresenta a definição de resultado de medição, por outro lado, o documento Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM 2012) [5] Conceitos fundamentais e gerais e termos associados define como **resultado de medição** o “Conjunto de valores atribuídos a um mensurando, juntamente com toda outra informação pertinente disponível. [...] Um resultado de medição é geralmente expresso por um único **valor medido e uma incerteza de medição.**” O INMETRO [5] define a **incerteza de medição** como um:

Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas. [...] A incerteza de medição inclui componentes provenientes de efeitos sistemáticos, tais como componentes associadas a correções e a valores atribuídos a padrões[...]. A incerteza de medição geralmente engloba muitos componentes. Algumas delas podem ser estimadas por uma avaliação do Tipo A da incerteza de medição, a partir da distribuição estatística dos valores provenientes de séries de medições e podem ser caracterizadas por desvios-padrão. As outras componentes, as quais podem ser estimadas por uma avaliação do Tipo B da incerteza de medição, podem também ser caracterizadas por desvios-padrão estimados a partir de funções de densidade de probabilidade baseadas na experiência ou em outras informações.

No contexto das transferências de custódia no Brasil o INMETRO [1] define como “**Transferência de custódia**: a transferência legal e/ou comercial de um bem físico entre operadoras”, neste trabalho, o bem físico é o GLP, dessa forma, cada operadora seja o cliente, seja o fornecedor, realiza a medição da massa do GLP transferido. Por conseguinte, o resultado de medição de massa de GLP obtido por clientes e fornecedores é diferente.

Diante dos diferentes resultados de medição, clientes e fornecedores recorrem ao RTM do INMETRO [1] para verificar os **Erros Máximos Admissíveis (EMA)** para que possam argumentar sobre a idoneidade do resultado de medição da massa transferida na transferência de custódia.

O INMETRO, no documento Vocabulário Internacional de Termos de **Metrologia Legal** [4] define **Erro Máximo Admissível** como “valor extremo do

erro de medição, com respeito a um valor de referência conhecido, admitido por **especificações** ou **regulamentos** para uma dada medição, instrumento de medição ou sistema de medição”

Quando tais operadores comparam a **Incerteza de medição** incluída em seu **resultado de medição** com os valores de **EMA**, por vezes a **Incerteza de medição** estimada por cada um destes ultrapassa o valor do EMA, o que gera desgastes e disputas para os envolvidos em transações comerciais de transferência de custódia de GLP.

Dentro do tema das medições de massas de GLP nas transações de transferência de custódia, o problema de pesquisa da presente dissertação é: como comparar o resultado de medição de massa de GLP obtido por clientes e por fornecedores nas transações de transferência de custódia com a finalidade de reduzir desgastes?

1.2

Objetivos: geral e específicos

Com base nos resultados de medição fornecidos por uma companhia que respondeu por 99,52% do GLP entregue no Brasil no ano de 2018 [6], para solucionar o problema apontado, a presente dissertação tem como objetivo geral avaliar metrologicamente tais dados e propor uma metodologia para a estimativa da Diferença Máxima Admissível, ou seja, propor que a cada transação comercial de transferência de custódia de GLP sejam avaliados os resultados de medição obtidos pelos envolvidos, estimando-se a partir disso, a Diferença Máxima Admissível, que, uma vez estimada servirá de parâmetro para avaliação e comparação dos resultados de medição apresentados pelas operadoras em transferência de custódia. Ressalta-se que os dados fornecidos dizem respeito a informações contratuais não sendo possível incluí-los nessa dissertação, foram incluídas somente as estimativas da incerteza de medição

Os objetivos específicos desta dissertação são:

- i) Detalhar as diferentes formas de armazenamento e medição de massas de GLP que são utilizadas nas transferências de custódia no Brasil;
- ii) Detalhar os procedimentos para estimativa da incerteza de medição de cada tipo de medição de massa de GLP utilizadas nas transferências de custódia no Brasil;
- iii) Estimar a diferença máxima admissível entre modais de movimentação por meio de um teste de hipóteses que utilize as incertezas de medição como

premissas.

1.3 Motivação

A motivação da presente dissertação é servir como proposta de metodologia para que sejam reduzidos os desgastes e disputas entre operadores nas transações comerciais de transferência de custódia de GLP. Entende-se que o resultado desta dissertação contribuirá para o aprimoramento do controle metrológico dos resultados de medição nas transações comerciais de transferência de custódia de GLP. Embora o foco do presente trabalho seja o mercado brasileiro, a companhia que forneceu os dados obedece a todos os regulamentos e normas técnicas internacionais aplicáveis, dessa forma, a presente dissertação também se coloca como proposta para solucionar disputas em outros países que também adotam a Recomendação do OIML [2].

1.4 Metodologia

Esta dissertação é classificada de acordo com a taxonomia apresentada por Vergara [7] que qualifica as pesquisas em relação a dois aspectos, quanto aos fins e quantos aos meios.

Quanto aos fins a presente dissertação é **explicativa**, pois visa a esclarecer quais fatores contribuem, de alguma forma, para a ocorrência de um determinado fenômeno, ou seja, busca explicar quais fatores contribuem para o problema apresentado que consiste nas disputas e desgastes entre fornecedores e clientes nas transferências de custódia de GLP; **descritiva**, pois descreve as metodologias para estimativa da incerteza de medição nas medições da massa de GLP nas transferências de custódia descrevendo os detalhes bem como as normas utilizadas e **aplicada**, pois é fundamentalmente motivada pela necessidade de resolver problemas concretos e tem, portanto, finalidade prática apresentando uma proposta de solução para o problema descrito utilizando a avaliação metrológica dos dados históricos apresentados.

Quanto aos meios de investigação, esta dissertação pode ser classificada como: **documental** pois foi realizada em documentos públicos, como portarias, normas regulamentos publicados por organismos e órgãos nacionais e internacionais como o INMETRO, a ABNT, a ISO, a API, dentre outros, e **bibliográfica** pois empreendeu o estudo sistematizado de materiais publicados

em livros, revistas, periódicos, sites governamentais e de organizações da sociedade civil, como a ANP, a AIGLP e WLPGA

1.5

Estrutura da dissertação

A presente dissertação está estruturada em seis capítulos.

O Capítulo 1 introduz o tema e apresenta a definição do problema da pesquisa, os objetivos: geral e específicos, a motivação, a metodologia e a estrutura da dissertação.

O capítulo 2, apresenta a fundamentação teórica acerca do Gás Liquefeito de Petróleo – GLP, os conceitos básicos sobre medição e sobre medição de GLP e o conceito de transferência de custódia.

O capítulo 3 apresenta os métodos de medição de massa e estimativas da incerteza de medição de cada tipo de movimentação.

No capítulo 4 é apresentada a avaliação metrológica com os dados fornecidos. E o teste de hipótese utilizado para realizar a avaliação metrológica dos resultados das medições. Destaca-se que o experimento realizado na presente dissertação se refere ao tratamento dos dados disponibilizados para o estudo, contudo, tais dados não podem ser divulgados tendo em vista se tratar de informações contratuais.

O capítulo 5 apresenta as condições operacionais, os resultados das medições e suas incertezas associadas por cada modal e estabelece as diferenças máximas admissíveis para cada tipo de movimentação típica.

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

2 Fundamentação teórica

Este capítulo apresenta o que é GLP; seus usos e aplicações; o contexto do mercado brasileiro com um breve resumo dos dados de produção e consumo de GLP no Brasil em comparação com os dados dos dez maiores produtores mundiais; o que é transferência de custódia e alguns exemplos e; detalha as diferentes formas de armazenamento e medição de massas de GLP utilizadas nas transferências de custódia no Brasil.

Ressalta-se que os dados de mercado são apresentados como justificativa e contextualização da relevância do tema da presente dissertação, não sendo, com isso, seu foco. Nesta dissertação o foco é avaliação metrológica.

2.1 Conceitos básicos sobre medição

De acordo com INMETRO [5] um **sistema de medição** é um “Conjunto dum ou mais instrumentos de medição [...] destinadas à obtenção dos valores medidos, dentro de intervalos especificados para grandezas de naturezas especificadas.” O INMETRO [5] define ainda **instrumento de medição** como um “Dispositivo utilizado para realizar medições, individualmente ou associado a um ou mais dispositivos suplementares.”; **modelo matemático** [5] como a “relação matemática entre todas as grandezas que se sabe estarem envolvidas numa medição”; **função de medição** como

“Função de **grandezas** cujo valor, quando calculado a partir de valores conhecidos das **grandezas de entrada** num modelo de medição, é um valor medido da **grandeza de saída** no modelo de medição. [...] Uma função de medição também é utilizada para calcular a **incerteza de medição**”;

O INMETRO [5] define **Grandeza de entrada num modelo de medição**:

“**Grandeza** que deve ser medida, ou grandeza cujo **valor** pode ser obtido de outro modo, para calcular um **valor medido** de um **mensurando** [...] Uma grandeza de entrada num **modelo de medição** é frequentemente uma grandeza de saída dum **sistema de medição**. [...] As **indicações**, as **correções** e as **grandezas de influência** são grandezas de entrada num modelo de medição.”

O INMETRO [5] também define: **grandeza de influência** como: “**Grandeza**

que, numa **medição** direta, não afeta a grandeza efetivamente medida, mas afeta a relação entre a **indicação** e o **resultado de medição** e **correção** como: “Compensação dum efeito sistemático estimado [...] [e] pode assumir diferentes formas, tais como a adição dum valor ou a multiplicação por um fator, ou pode ser deduzida a partir duma tabela”

O documento Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM 2012) [5] Conceitos fundamentais e gerais e termos associados define como **resultado de medição** o “Conjunto de valores atribuídos a um mensurando, juntamente com toda outra informação pertinente disponível. [...] Um resultado de medição é geralmente expresso por um único **valor medido e uma incerteza de medição**.” O INMETRO [5] define a **incerteza de medição** como um:

Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas. [...] A incerteza de medição inclui componentes provenientes de efeitos sistemáticos, tais como componentes associadas a correções e a valores atribuídos a padrões[...]. A incerteza de medição geralmente engloba muitas componentes. Algumas delas podem ser estimadas por uma avaliação do Tipo A da incerteza de medição, a partir da distribuição estatística dos valores provenientes de séries de medições e podem ser caracterizadas por desvios-padrão. As outras componentes, as quais podem ser estimadas por uma avaliação do Tipo B da incerteza de medição, podem também ser caracterizadas por desvios-padrão estimados a partir de funções de densidade de probabilidade baseadas na experiência ou em outras informações.

O Guia para a expressão de incerteza de medição (GUM) [8], resume a estimativa da incerteza de medição, nas seguintes etapas: Determinação do mensurando e seu modelo matemático, identificação das possíveis fontes de incerteza, quantificação da fontes de incerteza, determinação da incerteza-padrão das fontes de incerteza, combinação das incertezas-padrão e seus coeficientes de sensibilidade, declaração da incerteza expandida e seus graus de liberdade para um determinado nível de confiança.

Uma vez apresentados os conceitos referentes à medição, apresentam-se a seguir os conceitos relacionados à medição de GLP.

2.2

Transferência de custódia

No contexto das transferências de custódia no Brasil o INMETRO [1] define como “**Transferência de custódia**: a transferência legal e/ou comercial de um bem físico entre operadoras”, neste trabalho, o bem físico é o Gás Liquefeito de Petróleo - GLP.

Na figura 1, adaptada de WLPGA [9] são ilustrados os casos onde ocorre transferência de custódia (TC) de GLP.



Figura 1 – Exemplos da cadeia de produção GLP adaptado de WLGPA [9]

Como se apresenta na figura 1, a transferência de custódia ocorre quando se transfere o GLP de uma modal de armazenamento ou transporte para o outro, ou seja, de um sistema de medição para outro.

Uma vez apresentados os casos onde ocorre transferência de custódia, serão apresentadas, em seguida, alguns conceitos básicos pertinentes ao tema que será discutido para que, nos próximos subcapítulos, sejam detalhados os sistemas de medição de GLP em cada modal de armazenamento.

2.3

Conceitos básico sobre medição de GLP

De acordo com Baker [10] os sistemas de medição de GLP usam tanto métodos gravimétricos quanto métodos volumétricos. Estes dois tipos de métodos são aplicáveis tanto em condições de medições dinâmicas, quanto medições estáticas.

No caso da medição em esfera de armazenamento (EA), trata-se de medição volumétrica em condições estáticas; no caso da medição em Estações

de Medição (EMED), medição volumétrica em condições dinâmicas e, no caso da medição em caminhões-tanque (CT), a medição é gravimétrica em condições estáticas. A massa de GLP transferida é medida por ambos os operadores envolvidos. No subcapítulo seguinte são apresentadas de maneira breve as condições e formas de medição de GLP.

Além disso as transações comerciais com GLP são declaradas em condições de base [1], sendo necessário, de acordo com o INMETRO [1] que sejam aplicados fatores de correção de temperatura, pressão e de compressibilidade para a obtenção de resultados de medição em condições base.

De acordo com INMETRO [1], “**condições de base** são condições especificadas para as quais o volume mensurado do líquido é convertido”. As condições base para declaração dos resultados de medição de massa de GLP nas transações de transferência de custódia são [1] 20°C de temperatura e 101,325 kPa de pressão.

2.4

Gás Liquefeito de Petróleo - GLP

De acordo com a ANP [11], o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) é o conjunto de hidrocarbonetos, majoritariamente composto por três ou quatro átomos de carbono (propano, propeno, butano e buteno), podendo apresentar-se isoladamente ou em mistura entre si e com pequenas frações de outros hidrocarbonetos.

O GLP permanece no estado líquido somente se uma pressão suficientemente maior que a pressão de equilíbrio de vapor for mantida. Em sistemas de medição de líquido, a pressão adequada deve ser mantida para evitar a vaporização causada por alterações de pressão atribuídas a tubulações, válvulas e tubos de medição. Quando o gás liquefeito de petróleo é armazenado em tanques ou recipientes, uma parte do líquido é vaporizada e preenche o espaço acima do líquido. A quantidade vaporizada é influenciada pela temperatura e pela constante de equilíbrio para a mistura de componentes.

O GLP é mais compressível e tem um coeficiente de expansão térmica maior que os hidrocarbonetos mais pesados. A aplicação de fatores de correção de temperatura e de compressibilidade é necessária para a obtenção de resultados em condições padrão, quando se estima a massa a partir do volume e a densidade em condições de temperaturas e pressões do local em que a medição foi realizada.

Principais usos do GLP

De acordo com a *Asociación Iberoamericana de Gas Licuado de Petróleo*, Associação Ibero-americana de Gás Liquefeito de Petróleo (AIGLP), [12] o GLP é utilizado principalmente como combustível doméstico em fogões, fornos, aquecedores de água. Na indústria, é usado principalmente em processos que exigem queimas livres de impurezas, onde os gases de combustão têm contato direto com o produto ou em áreas com emissões limitadas para a atmosfera. Outras aplicações são encontradas em fábricas de combustível industrial ou como combustível para empilhadeira e na indústria petroquímica para a produção de pneus de borracha e polímeros.



Figura 2 - Exemplos de usos de GLP

2.5 Produção e consumo

A *World Liquefied Petroleum Gas Association* Associação Mundial do Gás Liquefeito de Petróleo (WLPGA) apresenta em seu documento [9] *Statistical Review of Global LPG 2019*, Revisão Estatística do LPG Global de 2019 os dez maiores produtores de GLP em 2018.

Destaca-se que, embora os valores da grandeza massa são expressos na unidade quilograma [13], no presente subcapítulo, a grandeza massa será apresentada com a unidade tonelada e, em alguns casos, com a unidade tonelada multiplicada por mil. A unidade tonelada de acordo com o INMETRO [14] é uma unidade fora do Sistema Internacional de Unidades de Medida (SI) [13], em uso

com o SI e uma tonelada representa mil quilogramas.

Na tabela 1 é apresentado o quantitativo da massa produzida pelos dez maiores produtores de GLP no mundo, em 2018, juntamente com quantitativo da produção de GLP no Brasil

Tabela 1 – Maiores Produtores de GLP em 2018 e Brasil

País	Produção (1000t)
Estados Unidos	76165
China	38718
Arábia Saudita	29003
Rússia	16690
Canadá	13866
Índia	13108
Emirados Árabes Unidos	11143
Qatar	10620
Argélia	8972
Irã	7734
Brasil	5555

Na tabela 2 é apresentado o quantitativo da massa consumida pelos dez maiores consumidores de GLP no mundo, em 2018, juntamente com quantitativo do consumo de GLP no Brasil, observa-se nesta tabela que a massa consumida é maior que a massa produzida, ou seja, o Brasil importou em 2018 1.919.000 toneladas de GLP.

Tabela 2 – Maiores Consumidores de GLP em 2018 e Brasil

País	Produção (1000t)
China	55027
Estados Unidos	46223
Índia	24642
Arábia Saudita	19734
Japão	15226
Rússia	10255
Coréia do Sul	9346
Canadá	8763
México	8752
Indonésia	7388
Brasil	7300

Ainda no documento [9] a WLPGA apresenta que no Brasil, no ano de 2018, foram consumidas 5.280.000 toneladas de GLP em ambientes domésticos e 2.020.000 toneladas de GLP pela Indústria. Tal documento ainda informa que o

consumo *per capita* de GLP no Brasil foi de 26 quilogramas no ano de 2018.

Diante dos dados apresentados fica clara a importância do controle metrológico nas transações de transferência de custódia entre operadores.

Dessa forma, no subcapítulo seguinte são apresentados exemplos de transferência de custódia no contexto da cadeia de produção e distribuição de GLP.

3

Métodos de medição de massa e estimativas da incerteza de medição

Neste capítulo são apresentados os métodos de medição de massa utilizados em cada modal de transporte ou armazenamento. Também são apresentados os procedimentos para estimativa da incerteza de medição no respectivo modal.

Os métodos de medição utilizados nas medições e armazenamento de GLP são explicados no *Manual of Petroleum Measurement Standards, MPMS* na sigla em inglês, ou Manual de Padrões de Medição de Petróleo.

3.1

Esfera de Armazenamento: medição e estimativa da incerteza de medição

Nas esferas de armazenamento a grandeza massa de GLP é medida em um sistema de medição volumétrica que opera em condições estáticas. No sistema de medição de GLP em esferas, a massa é estimada utilizando-se uma função de medição que possui como grandezas de entrada o nível de GLP na esfera, a densidade do GLP, constantes e fatores de correção e, como grandezas de influência, a temperatura e a pressão no interior da esfera.

Na figura a seguir é apresentada uma esfera de armazenamento onde se observa o medidor de nível, o medidor de pressão e o medidor de temperatura.

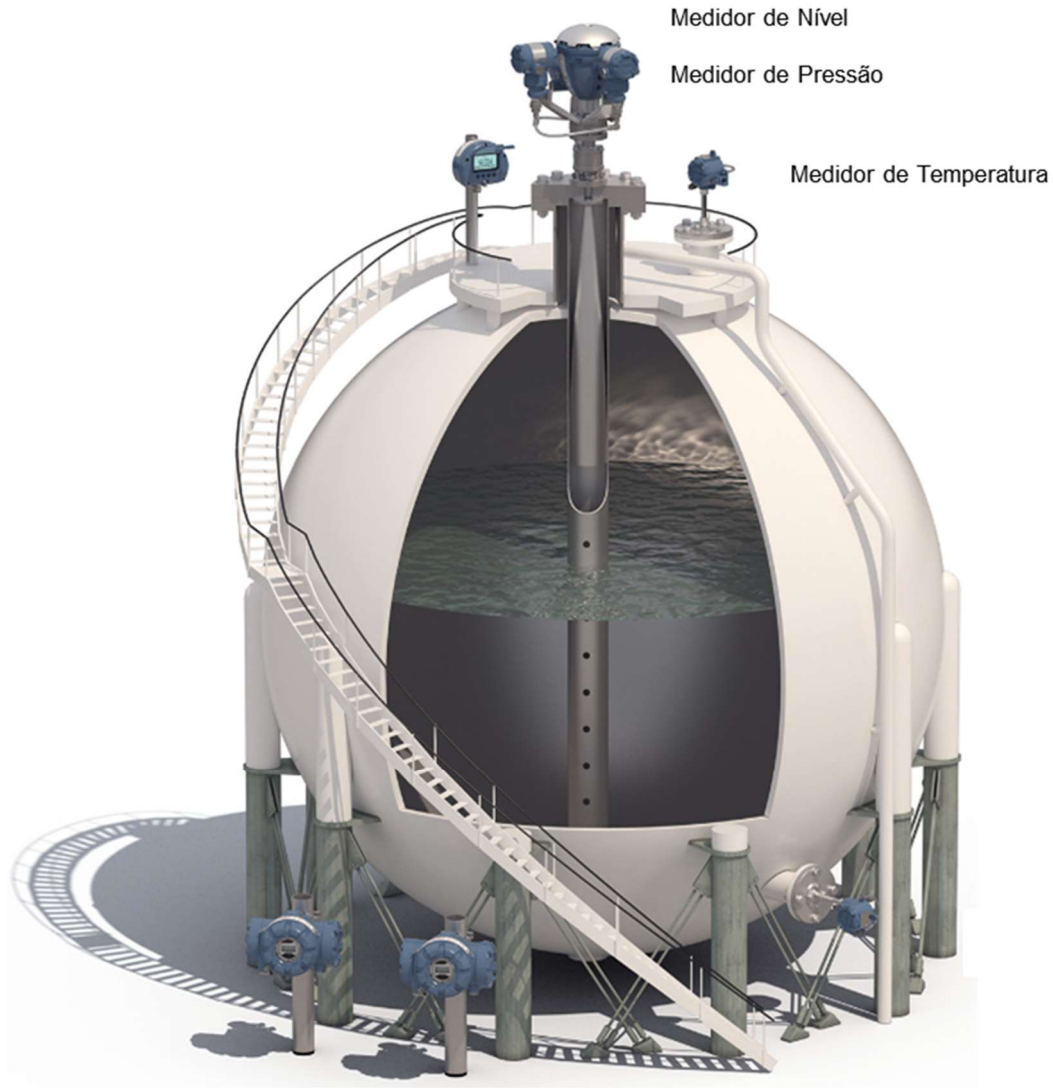


Figura 3 - Esfera de Armazenamento adaptado de Emerson [15]

De acordo com a Norma ISO 6578 [16], assumindo-se que as medições foram feitas sob condições de equilíbrio do líquido, a função de medição utilizada para obtenção da massa (m), nas condições base de 101,325 kPa e 20 °C, se apresenta nas Equações (1) a (3), a seguir:

$$m = |\text{Massa final} - \text{Massa inicial}| \quad (1)$$

$$m_F = V_{liq,20,F} \times \rho_F + V_{vap,F} \times \frac{T_s}{T_{vap,F}} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m \times Z_{mix,F}} \quad (2)$$

$$m_I = V_{liq,20,I} \times \rho_I + V_{vap,I} \times \frac{T_s}{T_{vap,I}} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m \times Z_{mix,I}} \quad (3)$$

$$m = \left| \left[\left(V_{liq,20,F} \times \rho_F \right) + \left(V_{vap,F} \times \frac{T_s}{T_{vap,F}} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m \times Z_{mix,F}} \right) \right] - \left[\left(V_{liq,20,I} \times \rho_I \right) + \left(V_{vap,I} \times \frac{T_s}{T_{vap,I}} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m \times Z_{mix,I}} \right) \right] \right| \quad (4)$$

Onde:

m é a massa de produto transferido em kilograma;

$V_{liq,20,F}$ é o volume final de GLP, em metros cúbicos;

$V_{liq,20,I}$ é o volume final de GLP, em metros cúbicos;

ρ_F é a massa específica final, em quilogramas por metros cúbicos;

ρ_I é a massa específica inicial, em quilogramas por metros cúbicos;

$V_{vap,F}$ é o volume final de vapor, em metros cúbicos;

$V_{vap,I}$ é o volume inicial de vapor, em metros cúbicos;

T_s é temperatura de referência padrão, 20°C;

$P_{vap,F}$ é pressão de vapor final na esfera, em kilopascal absoluta

$P_{vap,I}$ é pressão de vapor inicial na esfera; em kilopascal absoluta

P_s é a Pressão de referência padrão, 101,325 kPaA (em kilopascal absoluta);

$M_{mix,F}$ é a massa molar relativa final da mistura líquido/vapor, em kilograma por kilomol;

$M_{mix,I}$ é a massa molar relativa inicial da mistura líquido/vapor, em kilograma por kilomol;

V_m é o Volume molar do gás ideal em metro cúbico por quilomol, 24,0551 m³. kmol⁻¹, nas condições padrão, 20 °C e 101,325kPaA (em kilopascal absoluta)

$Z_{mix,F}$ é o fator de compressibilidade final sob condições conhecidas de temperatura e pressão

$Z_{mix,I}$ é o fator de compressibilidade inicial sob condições conhecidas de temperatura e pressão

A incerteza padrão combinada da massa totalizada $u_c(m)$ é dada pelas Equações (5) a (7).

$$u_c(m_F) = \sqrt{\begin{aligned} &\left(\frac{\partial m}{\partial V_{liq,20,F}} \times u(V_{liq,20,F})\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial \rho_F} \times u(\rho_F)\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial V_{vap,F}} \times u(V_{vap,F})\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial T_s} \times u(T_s)\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial T_{vap,F}} \times u(T_{vap,F})\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial P_{vap,F}} \times u(P_{vap,F})\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial P_s} \times u(P_s)\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial M_{mix,F}} \times u(M_{mix,F})\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial V_m} \times u(V_m)\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial Z_{mix,F}} \times u(Z_{mix,F})\right)^2 \end{aligned}} \quad (5)$$

$$u_c(m_I) = \sqrt{\begin{aligned} &\left(\frac{\partial m}{\partial V_{liq,20,I}} \times u(V_{liq,20,I})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial \rho_I} \times u(\rho_I)\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial V_{vap,I}} \times u(V_{vap,I})\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial T_s} \times u(T_s)\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial T_{vap,I}} \times u(T_{vap,I})\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial P_{vap,I}} \times u(P_{vap,I})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial P_s} \times u(P_s)\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial M_{mix,I}} \times u(M_{mix,I})\right)^2 + \\ &\left(\frac{\partial m}{\partial V_m} \times u(V_m)\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial Z_{mix,I}} \times u(Z_{mix,I})\right)^2 \end{aligned}} \quad (6)$$

$$u_c^2(m) = u_c^2(m_F) + u_c^2(m_I) \quad (7)$$

As derivadas parciais nas Equações são os respectivos coeficientes de sensibilidade, c_i , conforme se apresenta nas Equações (8) a (27).

$$c_{V_{liq,20,F}} = \frac{\partial m}{\partial V_{liq,20,F}} = \rho_F \quad (8)$$

$$c_{\rho_F} = \frac{\partial m}{\partial \rho_F} = V_{liq} \quad (9)$$

$$c_{V_{vap,F}} = \frac{\partial m}{\partial V_{vap,F}} = \frac{T_s}{T_{vap,F}} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m \times Z_{mix,F}} \quad (10)$$

$$c_{T_s} = \frac{\partial m}{\partial T_s} = V_{vap,F} \times \frac{1}{T_{vap,F}} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m \times Z_{mix,F}} \quad (11)$$

$$c_{P_{vap,F}} = \frac{\partial m}{\partial P_{vap,F}} = V_{vap,F} \times \frac{T_s}{T_{vap,F}} \times \frac{1}{P_s} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m \times Z_{mix,F}} \quad (12)$$

$$c_{T_{vap,F}} = \frac{\partial m}{\partial T_{vap,F}} = -V_{vap,F} \times \frac{T_s}{T_{vap,F}^2} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m \times Z_{mix,F}} \quad (13)$$

$$c_{M_{mix,F}} = \frac{\partial m}{\partial M_{mix,F}} = V_{vap,F} \times \frac{T_s}{T_{vap,F}} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s} \times \frac{1}{V_m \times Z_{mix,F}} \quad (14)$$

$$c_{P_s} = \frac{\partial m}{\partial P_s} = -V_{vap,F} \times \frac{T_s}{T_{vap,F}} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s^2} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m \times Z_{mix,F}} \quad (15)$$

$$c_{V_m} = \frac{\partial m}{\partial V_m} = -V_{vap,F} \times \frac{T_s}{T_{vap,F}} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m^2 \times Z_{mix,F}} \quad (16)$$

$$c_{Z_{mix,F}} = \frac{\partial m}{\partial Z_{mix,F}} = -V_{vap,F} \times \frac{T_s}{T_{vap,F}} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m \times Z_{mix,F}^2} \quad (17)$$

$$c_{V_{liq,20,I}} = \frac{\partial m}{\partial V_{liq,20,I}} = \rho_I \quad (18)$$

$$c_{\rho_I} = \frac{\partial m}{\partial \rho_I} = V_{liq} \quad (19)$$

$$c_{V_{vap,I}} = \frac{\partial m}{\partial V_{vap,I}} = \frac{T_s}{T_{vap,I}} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m \times Z_{mix,I}} \quad (20)$$

$$c_{T_s} = \frac{\partial m}{\partial T_s} = V_{vap,I} \times \frac{1}{T_{vap,I}} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m \times Z_{mix,I}} \quad (21)$$

$$c_{P_{vap,I}} = \frac{\partial m}{\partial P_{vap,I}} = V_{vap,I} \times \frac{T_s}{T_{vap,I}} \times \frac{1}{P_s} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m \times Z_{mix,I}} \quad (22)$$

$$c_{T_{vap,I}} = \frac{\partial m}{\partial T_{vap,I}} = -V_{vap,I} \times \frac{T_s}{T_{vap,I}^2} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m \times Z_{mix,I}} \quad (23)$$

$$c_{M_{mix,I}} = \frac{\partial m}{\partial M_{mix,I}} = V_{vap,I} \times \frac{T_s}{T_{vap,I}} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s} \times \frac{1}{V_m \times Z_{mix,I}} \quad (24)$$

$$c_{P_s} = \frac{\partial m}{\partial P_s} = -V_{vap,I} \times \frac{T_s}{T_{vap,I}} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s^2} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m \times Z_{mix,I}} \quad (25)$$

$$c_{V_m} = \frac{\partial m}{\partial V_m} = -V_{vap,I} \times \frac{T_s}{T_{vap,I}} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m^2 \times Z_{mix,I}} \quad (26)$$

$$c_{Z_{mix,I}} = \frac{\partial m}{\partial Z_{mix,I}} = -V_{vap,I} \times \frac{T_s}{T_{vap,I}} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m \times Z_{mix,I}^2} \quad (27)$$

De acordo com o Guia para a expressão de incerteza de medição [8] se nada é conhecido sobre a curva característica de erro do instrumento verificado deve-se supor que há uma probabilidade igual de que o erro tenha qualquer valor

dentro dos limites permitidos, isto é, deve-se supor uma distribuição de probabilidade retangular, dessa forma, os erros máximos admissíveis (EMA) relacionam-se com a Incerteza Expandida de acordo com a equação, (28).

Com uma abordagem conservadora para a estimativa da Incerteza de medição, neste trabalho foi dada preferência à utilização dos EMAs previstos no RTM [1] pois nos dados fornecidos não são utilizados resultados de medição com incerteza de medição maior que os EMAs previstos em tal Regulamento Técnico Metrológico. Na equação (29) é apresentado um exemplo genérico e, nas equações subsequentes, são apresentadas as relações dos valores de EMA com as incertezas Expandidas.

$$U = \frac{2 \times EMA}{\sqrt{3}} \quad (28)$$

O EMA para a temperatura previsto na tabela 4 do RTM [1] é de 0,5 %, dessa forma a Incerteza expandida da temperatura é obtida pela equação (30):

$$U(\text{temperatura}) = \frac{2 \times 0,5}{\sqrt{3}} \quad (30)$$

A incerteza expandida para a pressão de referência padrão (101,325 kPa) é considerada como 1 % do seu valor

A incerteza expandida para a massa molar da mistura é considerada como 1 % do seu valor padrão (44,153 kg/kmol).

O volume molar à 20 °C é 24,0551 m³/kmol, [17] com incerteza padrão de 0,000013 m³/kmol.

A incerteza expandida associada aos fatores de compressibilidade é estimada pelo EMA de 0,005 % [16] como se apresenta na equação (31):

$$U(Z_{mix,F}) = U(Z_{mix,I}) = \frac{2 \times 0,005 \%}{\sqrt{3}} \quad (31)$$

Os graus de liberdade na determinação da massa totalizada (m) são considerados como infinitos. Desse modo a incerteza expandida relatada é baseada em uma incerteza padrão combinada multiplicada por um fator de abrangência $k = 2$, para um nível de confiança de 95,45 %.

Nos casos onde o nível medido (*nível*) é menor ou igual ao raio da esfera

(*raio*), ambos em dm, o volume líquido no interior da esfera, V_{liq} , em litros é calculado pela equação (32) e sua incerteza padrão combinada é estimada pelas equações (33) e (34), como se apresenta a seguir:

$$V_{liq} = 1,0472 \times \text{nível}^2 \times (3 \times \text{raio} - \text{nível}) + 0,5 \quad (32)$$

$$u_c(V_{liq}) = \sqrt{\left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{nível}} \times u(\text{nível})\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{raio}} \times u(\text{raio})\right)^2} \quad (33)$$

$$u_c(V_{liq}) = \sqrt{\left\{ \left[\frac{(2,0944 \times \text{nível} \times (3 \times \text{raio} - \text{nível})) + (-1 \times (1,0472 \times \text{nível}^2))}{(3 \times 1,0472 \times \text{nível}^2) \times u(\text{raio})} \right] \times u(\text{nível}) \right\}^2 + \left[(3 \times 1,0472 \times \text{nível}^2) \times u(\text{raio}) \right]^2} \quad (34)$$

Nos casos, onde o nível medido é maior ou igual ao raio da esfera, o volume líquido no interior da esfera, V_{liq} , pode ser calculado pela Equação (35) e a sua incerteza padrão combinada pelas Equações (36) e (37), respectivamente:

$$V_{liq} = \text{capacidade} - 1,0472 \times (2 \times \text{raio} - \text{nível})^2 \times (\text{raio} + \text{nível}) + 0,5 \quad (35)$$

$$u_c(V_{liq}) = \sqrt{\left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{capacidade}} \times u(\text{capacidade})\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{nível}} \times u(\text{nível})\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{raio}} \times u(\text{raio})\right)^2} \quad (36)$$

$$u_c(V_{liq}) = \sqrt{\left(u(\text{capacidade}) \right)^2 + \left[\left(\frac{(-1,0472 \times (8 \times \text{raio} - 4 \times \text{nível}) \times (\text{raio} + \text{nível})) + (-1,0472 \times (2 \times \text{raio} - \text{nível})^2)}{(-1,0472 \times (2 \times \text{raio} - \text{nível})^2) \times u(\text{raio})} \right)^2 + \left(\frac{(-1,0472 \times (-4 \times \text{raio} + 2 \times \text{nível}) \times (\text{raio} + \text{nível})) + (-1,0472 \times (2 \times \text{raio} - \text{nível})^2) \times u(\text{nível})}{(-1,0472 \times (2 \times \text{raio} - \text{nível})^2) \times u(\text{nível})} \right)^2 \right]} \quad (37)$$

A incerteza expandida do nível é estimada a partir do EMA de ± 3 mm, com base na ISO 4266-6 [18]. Como se apresenta na equação (38)

$$U(\text{nível}) = \frac{2 \times 3}{\sqrt{3}} \quad (38)$$

Para a incerteza expandida do volume da capacidade da esfera foi adotado 0,5 % como estimativa, com base na Portaria INMETRO nº 648, de 12 de

dezembro de 2012, item 6.2.c [19]

A incerteza do raio foi estimada a partir da capacidade da esfera, (*capacidade*), como se apresenta nas equações (39) e (40):

$$raio = \left(\frac{3 \times capacidade}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (39)$$

$$U(raio) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \times \frac{(capacidade)^{-2/3}}{3} \quad (40)$$

O volume da fase vapor em litros à 20 °C e sua incerteza padrão combinada são calculados a partir das Equações (41) e (42), respectivamente:

$$V_{vap} = (capacidade - V_{liq}) \times \frac{Pressão}{\frac{1000}{D20}} \quad (41)$$

$$u_c(V_{vap}) = \sqrt{\left(\frac{Pressão}{1000/D} \times u_{capacidade} \right)^2 + \left(-\frac{Pressão}{1000/D20} \times u(V_{liq}) \right)^2 + \left(\frac{capacidade - V_{liq}}{1000/D20} \times u_{Pressão} \right)^2 + \left(\frac{capacidade - V_{liq}}{1000} \times u(D20) \right)^2} \quad (42)$$

A pressão utilizada é proveniente da interação entre a pressão lida e a densidade do produto a 20 °C e a incerteza expandida associada à pressão, $U(pressão)$, de acordo com INMETRO [1], é estimada pelo EMA de ± 50 kPa ($0,5098581$ kgf/cm²), como se apresenta na equação (43)

$$U(pressão) = \frac{2 \times 0,5098581}{\sqrt{3}} \quad (43)$$

A incerteza expandida, $U(densidade)$, associada à densidade, $D20$, é estimada pelo EMA de $\pm 0,002$ g/cm³, de acordo com INMETRO [1] como se apresenta na equação (44)

$$U(densidade) = \frac{2 \times 0,002}{\sqrt{3}} \quad (44)$$

O volume da fase líquida corrigido a 20 °C e sua incerteza padrão

combinada são calculados a partir das Equações (45) e (46), respectivamente:

$$V_{liq,20} = V_{liq} \times CTPL \quad (45)$$

$$u_c(V_{liq,20}) = \sqrt{(CTPL \times u(V_{liq}))^2 + (V_{liq} \times u(CTPL))^2} \quad (46)$$

A incerteza expandida para o fator de correção do efeito da Temperatura e Pressão no volume de um líquido (CTPL) é considerada como 0,005. Este valor se baseia na propagação de incertezas do fator de correção do efeito da temperatura no volume de um líquido (CTL) e fator de correção do efeito da Pressão no volume de um líquido (CPL). Tais fatores de correção são estimados conforme o Capítulo 11.1 do API MPMS [20]. Assumindo-se que as fontes de incerteza apresentam uma distribuição retangular com graus de liberdade infinitos, o grau de liberdade para estimativa da incerteza expandida da massa transferida m pode ser considerado infinito. Dessa forma a incerteza de medição expandida reportada é estimada pela multiplicação da incerteza padrão da massa ($u_c(m)$) por fator de abrangência $k=2$, para um intervalo de confiança de 95,45%.

3.2

Estação de Medição: medição e estimativa da incerteza de medição

A medição em linha é utilizada em condições dinâmicas e consiste em estimar a massa de GLP movimentada a partir da vazão medida como ocorre nas Estação de Medição.



Figura 4 - Exemplo de EMED

A medição dinâmica do GLP para transferências de custódia pode ser realizada utilizando-se diversos instrumentos de medição. A escolha de um tipo específico é definida em acordo mútuo entre os clientes e fornecedores, ou a partir de uma legislação aplicável.

No Brasil, geralmente, a medição volumétrica de GLP é empregada utilizando-se medidores do tipo turbina e os valores em unidade de massa são obtidos na conversão do volume pela densidade [21]

Um medidor de turbina é um dispositivo de medição de vazão com um rotor que detecta a velocidade do fluxo de líquido em um conduto fechado. O líquido que flui faz com que o rotor se mova com uma velocidade tangencial proporcional à velocidade média do fluxo (o que é verdade se o arrasto no rotor - mecânico e viscoso - for desprezível). A velocidade média do fluxo é suposta ser proporcional à vazão volumétrica (o que é verdade se a área da seção transversal do fluxo através do rotor permanecer constante). O movimento do rotor pode ser detectado mecanicamente, opticamente ou eletricamente. [22]

O modelo matemático utilizado para obtenção da massa (M), em toneladas, para totalização da massa convertida do volume pela densidade, nas condições base de 101,325 kPa e 20 °C, de acordo com Oliveira [21] é calculado pela Equação (47):

$$M = \frac{MF \times VCF \times CPL \times N_p \times D_4^{20*}}{K} \quad (47)$$

Onde:

MF é o *meter factor* (fator do medidor);

VCF é o Fator de correção para o efeito da temperatura no líquido para a temperatura de referência;

CPL é o fator de correção para o efeito da pressão sobre o líquido na pressão de referência;

Np é o número de pulsos gerados pela turbina durante o intervalo de medição;

D_4^{20} é a Densidade relativa corrigida e;

K é Fator de conversão do número de pulsos para volume (número de pulsos por metros cúbicos).

As relações entre as grandezas de entrada para a estimativa do VCF se apresentam nas figuras:

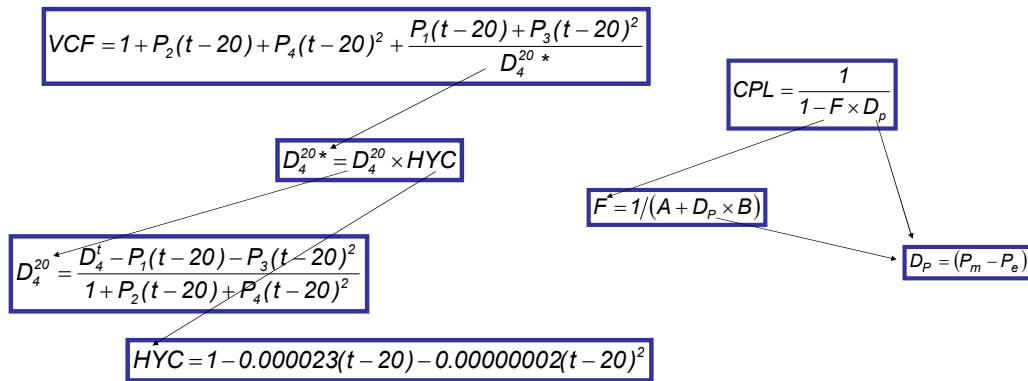


Figura 5 - Estimativa do VCF

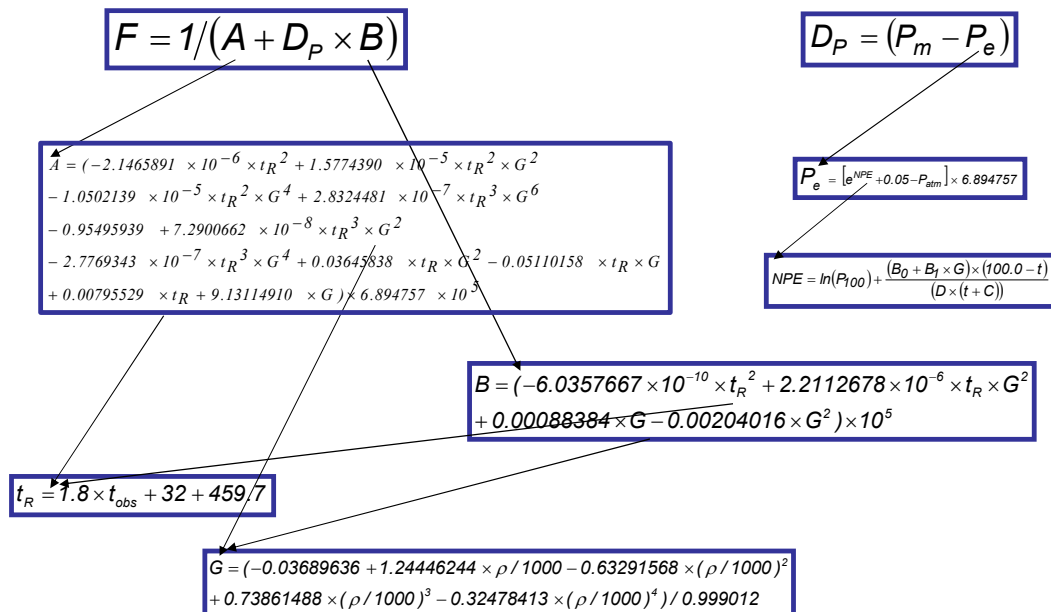


Figura 6 – Estimativa do Fator de Compressibilidade

$$D_P = (P_m - P_e)$$

$$P_e = [e^{NPE + 0.05 - P_{atm}}] \times 6.894757$$

$$NPE = \ln(P_{100}) + \frac{(B_0 + B_1 \times G) \times (100.0 - t)}{(D \times (t + C))}$$

Figura 7 – Estimativa da pressão acima da pressão de equilíbrio do ponto de bolha.

A incerteza padrão combinada da massa totalizada, $u_c(M)$, é dada pela Equação (48):

$$u_c(M) = \sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial MF} \times u(MF)\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial VCF} \times u(VCF)\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial CPL} \times u(CPL)\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial N_p} \times u(N_p)\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial D_4^{20*}} \times u(D_4^{20*})\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial K} \times u(K)\right)^2} \quad (48)$$

Onde:

$u_c(M)$ é a incerteza padrão combinada da massa totalizada;

$\frac{\partial M}{\partial MF}$ é o coeficiente de sensibilidade do Fator do Medidor;

$u(MF)$ é a incerteza padrão do Fator do Medidor;

$\frac{\partial M}{\partial VCF}$ é o coeficiente de sensibilidade do Fator de correção para o efeito da temperatura no líquido para a temperatura de referência;

$u(VCF)$ é a incerteza padrão do Fator de correção para o efeito da temperatura no líquido para a temperatura de referência;

$\frac{\partial M}{\partial CPL}$ é o coeficiente de sensibilidade do fator de correção para o efeito da pressão sobre o líquido na pressão de referência;

$u(CPL)$ é a incerteza padrão do fator de correção para o efeito da pressão sobre o líquido na pressão de referência;

$\frac{\partial M}{\partial N_p}$ é o coeficiente de sensibilidade do número de pulsos gerados pela turbina durante o intervalo de medição;

$u(N_p)$ é a incerteza padrão do número de pulsos gerados pela turbina durante o intervalo de medição;

$\frac{\partial M}{\partial D_4^{20*}}$ é o coeficiente de sensibilidade da Densidade relativa corrigida

$u(D_4^{20*})$ é a incerteza padrão da Densidade relativa corrigida

$\frac{\partial M}{\partial K}$ é o coeficiente de sensibilidade Fator de conversão do número de pulsos para volume (número de pulsos por metros cúbicos):

$u(K)$ é a incerteza padrão do Fator de conversão do número de pulsos para volume (número de pulsos por metros cúbicos)

As derivadas parciais na Equação (48) são os respectivos coeficientes de sensibilidade, c_i , conforme as Equações (49), (50), (51), (52), (53) e (54).

$$c_{MF} = \frac{\partial M}{\partial MF} = \frac{VCF \times CPL \times N_p \times D_4^{20*}}{K} \quad (49)$$

$$c_{VCF} = \frac{\partial M}{\partial VCF} = \frac{MF \times CPL \times N_p \times D_4^{20*}}{K} \quad (50)$$

$$c_{CPL} = \frac{\partial M}{\partial CPL} = \frac{MF \times VCF \times N_p \times D_4^{20*}}{K} \quad (51)$$

$$c_{N_p} = \frac{\partial M}{\partial N_p} = \frac{MF \times VCF \times CPL \times D_4^{20*}}{K} \quad (52)$$

$$c_{D_4^{20*}} = \frac{\partial M}{\partial D_4^{20*}} = \frac{MF \times VCF \times CPL \times N_p}{K} \quad (53)$$

$$c_K = \frac{\partial M}{\partial K} = -\frac{MF \times VCF \times CPL \times N_p \times D_4^{20*}}{K^2} \quad (54)$$

Os graus de liberdade na determinação da massa totalizada (M) são calculados utilizando-se a Equação (55):

$$v_{eff}(M) = \frac{u_c^4(M)}{\left[\frac{\left(\frac{\partial M}{\partial MF} \times u(MF) \right)^4}{v_{eff}(MF)} + \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial VCF} \times u(VCF) \right)^4}{v_{eff}(VCF)} + \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial CPL} \times u(CPL) \right)^4}{v_{eff}(CPL)} + \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial N_p} \times u(N_p) \right)^4}{v(N_p)} + \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial D_4^{20*}} \times u(D_4^{20*}) \right)^4}{v_{eff}(D_4^{20*})} + \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial K} \times u(K) \right)^4}{v(K)} \right]} \quad (55)$$

A incerteza padrão do MF é a combinação da incerteza de calibração do medidor tipo turbina contra um *prover* compacto ($u(cal)$) com o desvio-padrão do MF estimado a partir de dados históricos ($s^2(\overline{MF})$). Dessa forma, a incerteza-

padrão combinada do fator do medidor é calculada a partir da Equação (56):

$$u_c(MF) = \sqrt{s^2(\overline{MF}) + u(cal)^2} \quad (56)$$

O valor da densidade relativa observada na temperatura padrão de 20 °C D_4^{20} é estimado conforme a Equação (57) e serve para converter a densidade na temperatura observada em relação à água a 4 °C para a densidade relativa a 20 °C em relação à água a 4 °C. [23]

$$D_4^{20} = \frac{D_4^t - P_1(t-20) - P_3(t-20)^2}{1 + P_2(t-20) + P_4(t-20)^2} \quad (57)$$

Este é um método iterativo, pois na Tabela 3 consta apenas o valor de D_4^{20} , que é o valor calculado. Para tal, as constantes a_1 , a_2 , b_1 e b_2 são adotadas a partir da densidade na temperatura observada (D_4^t). Calcula-se D_4^{20} , verifica-se novamente as constantes para o D_4^{20} calculado e realiza-se o cálculo novamente. Os coeficientes P_1 , P_2 , P_3 e P_4 são calculados conforme as equações (58), (59), (60) e (61), respectivamente.

$$P_1 = \frac{9}{5} \times 0,9990420 \left[a_1 + 16b_1 - \frac{(a_2 + 16b_2)(8a_1 + 64b_1)}{1 + 8a_2 + 64b_2} \right] \quad (58)$$

$$P_2 = \frac{9}{5} \times \frac{a_2 + 16b_2}{1 + 8a_2 + 64b_2} \quad (59)$$

$$P_3 = \frac{81}{25} \times 0,9990420 \times \left[b_1 - \frac{b_2(8a_1 + 64b_1)}{1 + 8a_2 + 64b_2} \right] \quad (60)$$

$$P_4 = \frac{81}{25} \times \frac{b_2}{1 + 8a_2 + 64b_2} \quad (61)$$

Tabela 3 – Coeficientes

Faixa D20/4	$a_1 \times 10^6$	$a_2 \times 10^6$	$b_1 \times 10^6$	$b_2 \times 10^6$
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 0,600	-2358	2962	-12,25	20,15
de 0,600 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

A incerteza padrão combinada da densidade relativa, $u_c(D_4^{20})$ é estimada de acordo com as Equações (62) e (63):

$$u_c(D_4^{20}) = \sqrt{\left(\frac{\partial D_4^{20}}{\partial D_4^t} \times u(D_4^t)\right)^2 + \left(\frac{\partial D_4^{20}}{\partial t} \times u(t)\right)^2} \quad (62)$$

$$u_c(D_4^{20}) = \sqrt{\left\{ \left[\frac{1}{1+P_2 \times (t-20) + P_4 \times (t-20)^2} \right] \times u(D_4^t) \right\}^2 + \left\{ \frac{(-P_1 - 2 \times P_3 \times t + 40 \times P_3) \times [1+P_2 \times (t-20) + P_4 \times (t-20)^2] - (P_2 + 2 \times P_4 \times t - 40 \times P_4) \times (D_4^t - P_1 \times (t-20) - P_3 \times (t-20)^2)}{(1+P_2 \times (t-20) + P_4 \times (t-20)^2)^2} \times u(t) \right\}^2} \quad (63)$$

Nas medições em que se utiliza um hidrômetro, se faz necessária a correção devido à influência da temperatura. O fator de correção (HYC) é calculado pela Equação (64), utilizando a temperatura t em graus Celsius:

$$HYC = 1 - 0,000023 \times (t - 20) - 0,00000002 \times (t - 20)^2 \quad (64)$$

A incerteza padrão combinada do HYC é estimada pelas Equações (65) e (66):

$$u_c(HYC) = \sqrt{\left(\frac{\partial HYC}{\partial t} \times u(t)\right)^2} \quad (65)$$

$$u_c(HYC) = \sqrt{[-0,000023 - 0,00000004t + 0,0000008] \times u(t)}^2 \quad (66)$$

Desse modo, a densidade corrigida, $D_4^{20} *$ é estimada pela Equação (67) e sua incerteza padrão combinada é estimada pelas Equações (68) e (69), respectivamente:

$$D_4^{20} * = D_4^{20} \times HYC \quad (67)$$

$$u_c(D_4^{20} *) = \sqrt{\left(\frac{\partial D_4^{20} *}{\partial D_4^{20}} \times u(D_4^{20})\right)^2 + \left(\frac{\partial D_4^{20} *}{\partial HYC} \times u(HYC)\right)^2} \quad (68)$$

$$u_c(D_4^{20} *) = \sqrt{\left(HYC \times u(D_4^{20})\right)^2 + \left(D_4^{20} \times u(HYC)\right)^2} \quad (69)$$

O fator de correção para o efeito da temperatura no líquido (VCF) é estimado em função dos coeficientes P_1 , P_2 , P_3 e P_4 , que são calculados a partir dos coeficientes da tabela 3, como se apresenta na Equação (70):

$$VCF = 1 + P_2(t - 20) + P_4(t - 20)^2 + \frac{P_1(t - 20) + P_3(t - 20)^2}{D_4^{20} *} \quad (70)$$

A incerteza padrão combinada do VCF é estimada utilizando-se as Equações 71 e 72:

$$u_c(VCF) = \sqrt{\left(\frac{\partial VCF}{\partial D_4^{20} *} \times u(D_4^{20} *)\right)^2 + \left(\frac{\partial VCF}{\partial t} \times u(t)\right)^2} \quad (71)$$

$$u_c(VCF) = \sqrt{\left\{\frac{[-P_1 \times (t - 20) - P_3 \times (t - 20)^2]}{(D_4^{20} *)^2} \times u(D_4^{20} *)\right\}^2 + \left\{\left[(P_2 + 2 \times P_4 \times t - 40 \times P_4) + \frac{(P_1 + 2 \times P_3 \times t - 40 \times P_3)}{D_4^{20} *}\right] \times u(t)\right\}^2} \quad (72)$$

O fator de correção para o efeito da pressão, CPL, é estimado pela Equação 73:

$$CPL = \frac{1}{1 - F \times D_p} \quad (73)$$

Onde F é o fator de compressibilidade e D_p é a pressão acima da pressão de equilíbrio do ponto de bolha.

O Capítulo 11.2.2 do API MPMS [24] descreve o cálculo do fator de compressibilidade dos hidrocarbonetos no intervalo de 350 a 637 kg/m³ (15°C) para ser usado no cálculo do fator de ponderação do volume devido à pressão.

O cálculo do fator de compressibilidade, F , Equação (74), é:

$$F = 1/(A + D_p \times B) \quad (74)$$

A incerteza padrão combinada do fator de compressibilidade, $u_c(F)$, é estimada de acordo com as equações (75) e (76)

$$u_c(F) = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial A} \times u(A)\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial D_p} \times u(D_p)\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial B} \times u(B)\right)^2} \quad (75)$$

$$u_c(F) = \sqrt{\left[\frac{-1}{(A+D_p \times B)^2} \times u(A)\right]^2 + \left[\frac{-B}{(A+D_p \times B)^2} \times u(D_p)\right]^2 + \left[\frac{-D_p}{(A+D_p \times B)^2} \times u(B)\right]^2} \quad (76)$$

Os fatores A e B , equações (77) e (78), dependem da temperatura observada t , em grau Celsius, convertidos em graus de Rankine, $t_R = 1,8 \times t + 32 + 459,7$ e da densidade relativa, G , (60 °F / 60 °F) A incerteza de t_R é $1,8 \times u_t$. [24]

$$\begin{aligned} A = & [(-2,1465891 \times 10^{-6} \times t_R^2) \\ & + (1,5774390 \times 10^{-5} \times t_R^2 \times G^2) \\ & - (1,0502139 \times 10^{-5} \times t_R^2 \times G^4) \\ & + (2,8324481 \times 10^{-7} \times t_R^3 \times G^6) - (0,95495939) \\ & + (7,2900662 \times 10^{-8} \times t_R^3 \times G^2) \\ & - (2,7769343 \times 10^{-7} \times t_R^3 \times G^4) \\ & + (0,03645838 \times t_R \times G^2) \\ & - (0,05110158 \times t_R \times G) \\ & + (0,00795529 \times t_R) \\ & + (9,13114910 \times G)] \times 6,894757 \times 10^5 \end{aligned} \quad (77)$$

$$\begin{aligned}
B = & [(-6,0357667 \times 10^{-10} \times t_R^2) \\
& + (2,2112678 \times 10^{-6} \times t_R \times G^2) \\
& + (0,00088384 \times G) \\
& - (0,00204016 \times G^2)] \times 10^5
\end{aligned} \quad (78)$$

A incerteza padrão combinada do fator A e B, $u_c(A)$ e $u_c(B)$, são estimadas pelas equações (79) e (80). Os coeficientes de sensibilidade utilizados pela equação (79) são estimados pelas equações (81) e (82).

$$u_c(A) = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial t_R} \times u(t_R)\right)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial G} \times u(G)\right)^2} \quad (79)$$

$$u_c(B) = \sqrt{\left\{ \left[(-2 \times 6,0357667 \times 10^{-10} \times t_R + 2,2112678 \times 10^{-6} \times G^2) \times 10^5 \right] \times u(t_R) \right\}^2 + \left\{ \left[(2 \times 2,2112678 \times 10^{-6} \times t_R \times G + 0,00088384 - 2 \times 0,00204016 \times G) \times 10^5 \right] \times u(G) \right\}^2} \quad (80)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial A}{\partial t_R} = & (-2,1465891 \times 10^{-6} \times t_R \times 2 \\
& + 1,5774390 \times 10^{-5} \times 2 \times t_R \times G^2 \\
& - 1,0502139 \times 10^{-5} \times 2 \times t_R \times G^4 \\
& + 2,8324481 \times 10^{-7} \times 3 \times t_R^2 \times G^6 - 0,95495939 \\
& + 7,2900662 \times 10^{-8} \times 3 \times t_R^2 \times 3 \times G^2 \\
& - 2,7769343 \times 10^{-7} \times 3 \times t_R^2 \times G^4 \\
& + 0,03645838 \times G^2 - 0,05110158 \times G + 0,00795529) \\
& \times 6,894757 \times 10^5
\end{aligned} \quad (81)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial A}{\partial G} = & A = [(-2,1465891 \times 10^{-6} \times t_R^2) \\
& + (1,5774390 \times 10^{-5} \times t_R^2 \times 2 \times G) \\
& - (1,0502139 \times 10^{-5} \times t_R^2 \times 4 \times G^3) \\
& + (2,8324481 \times 10^{-7} \times t_R^3 \times 6 \times G^5) - 0,95495939 \\
& + (7,2900662 \times 10^{-8} \times t_R^3 \times 2 \times G) \\
& - (2,7769343 \times 10^{-7} \times t_R^3 \times 4 \times G^3) \\
& + (0,03645838 \times t_R \times 2 \times G - 0,05110158 \times t_R) \\
& + 9,13114910] \times 6,894757 \times 10^5
\end{aligned} \quad (82)$$

A densidade relativa, G , e sua incerteza padrão, $u_c(G)$, são estimados utilizando-se a densidade à 15 °C, ρ , como se apresenta nas Equações (83) e

(84), respectivamente:

$$G = \frac{\begin{bmatrix} (1,24446244 \times 10^{-3} \rho) \\ -(6,3291568 \times 10^{-7} \rho^2) \\ +(7,3861488 \times 10^{-10} \rho^3) \\ -(0,32478413 \times 10^{-1} \rho^4) \\ -0,03689636 \end{bmatrix}}{0,999012} \quad (83)$$

$$u_c(G) = \left\{ \frac{\begin{bmatrix} (1,24446244 \times 10^{-3}) \\ -(2 \times 6,3291568 \times 10^{-7} \rho) \\ +(3 \times 7,3861488 \times 10^{-10} \rho^2) \\ -(4 \times 0,32478413 \times 10^{-13} \rho^3) \end{bmatrix}}{0,999012} \right\} \times u(\rho) \quad (84)$$

A pressão acima da pressão do ponto de bolha, D_p , depende da pressão medida, P_m , e da pressão do ponto de bolha de equilíbrio, P_e , conforme se apresenta na Equação (85). [24]:

$$D_p = (P_m - P_e) \quad (85)$$

A incerteza padrão combinada da pressão acima da pressão do ponto de bolha, $u_c(D_p)$, é estimada de acordo com as Equações (86) e (87):

$$u_c(D_p) = \sqrt{\left(\frac{\partial D_p}{\partial P_m} \times u(P_m) \right)^2 + \left(\frac{\partial D_p}{\partial P_e} \times u(P_e) \right)^2} \quad (86)$$

$$u_c(D_p) = \sqrt{(1 \times u(P_m))^2 + (-1 \times u(P_e))^2} \quad (87)$$

A correlação para a pressão de vapor $\ln(P)$, chamado NPE , é estimada de acordo com a equação (88), onde P é a pressão de vapor na temperatura T , P_{100} é a pressão de vapor a 100 °F, $P_{100}=208$ psia (para o GLP), T é a temperatura em °F, G é a densidade relativa (60 °F/60 °F), $C=443,0$ °F, constante para todas as

faixas, $D=543,0$ °F. Os fatores B_0 e B_1 são apresentados na Tabela 4 em Ln (psia/ °F). A correlação NPE se limita às seguintes condições de temperatura e densidade relativa: -50 ° F $\leq T \leq 140$ ° F e $0,490 \leq G \leq 0,676$. [25]

$$NPE = \ln(P_{100}) + \frac{(B_0 + B_1 \times G) \times (100,0 - T)}{(D \times (T + C))} \quad (88)$$

Tabela 4 – Constantes para a correlação e sua incerteza expandida para um limite de confiança de 90%

Faixa aplicável			B_0	B_1
0,490	$\leq G \leq$	0,510	12038 \pm 335,5	-31296,5 \pm 671,0
0,510	$\leq G \leq$	0,560	1378,8 \pm 360,9	-10396,1 \pm 555,9
0,560	$\leq G \leq$	0,585	3721,5 \pm 201,6	-14579,5 \pm 351,3
0,585	$\leq G \leq$	0,625	6514,5 \pm 518,1	-19353,9 \pm 736,3
0,625	$\leq G \leq$	0,676	-6765,6 \pm 489,0	1894,3 \pm 750,6

Nota: A incerteza padrão das constantes é a incerteza expandida dividida por 1,645.

A incerteza padrão combinada para NPE é estimada de acordo com as Equações (89) e (90):

$$u_c(NPE) = \sqrt{\left(\frac{\partial NPE}{\partial P_{100}} \times u_{P_{100}}\right)^2 + \left(\frac{\partial NPE}{\partial B_0} \times u_{B_0}\right)^2 + \left(\frac{\partial NPE}{\partial B_1} \times u_{B_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial NPE}{\partial t} \times u_T\right)^2 + \left(\frac{\partial NPE}{\partial G} \times u_G\right)^2} \quad (89)$$

$$u_c(NPE) = \sqrt{\left\{\left[\frac{1}{P_{100}} \times u_{P_{100}}\right]^2 + \left[\frac{100-T}{D \times (t+C)} \times u_{B_0}\right]^2 + \left[\frac{G \times (100-T)}{D \times (t+C)} \times u_{B_1}\right]^2\right\} + \left\{\left[\frac{(-B_0 - B_1 \times G) \times (D \times T + D \times C) - D \times (100 \times B_0 + 100 \times B_1 \times G - B_0 \times T - B_1 \times G \times T)}{[D \times (T + C)]^2}\right] \times u_T\right\}^2 + \left[\frac{100 \times B_1 - B_1 \times T}{D \times (T + C)} \times u_G\right]^2} \quad (90)$$

A pressão de vapor P , em psia, é convertida em kPa, P_e , com base na pressão atmosférica P_{atm} , como se apresenta na equação (91). A estimativa da incerteza-padrão da equação de conversão de unidades, se apresenta nas equações (92):

$$P_e = [e^{NPE} + 0,05 - P_{atm}] \times 6,894757 \quad (91)$$

$$u_c(P_e) = \sqrt{(e^{NPE} \times 6,89476 \times u_{NPE})^2 + (-6,89476 \times u_{P_{atm}})^2} \quad (92)$$

A incerteza padrão combinada do fator de correção para o efeito da pressão, CPL, é estimada pela equação (93):

$$u_c(CPL) = \sqrt{\left[\frac{D_p}{(1-F \times D_p)^2} \times u_F \right]^2 + \left[\frac{F}{(1-F \times D_p)^2} \times u_{D_p} \right]^2} \quad (93)$$

A incerteza-padrão do número de pulsos gerados pelo medidor do tipo turbina é estimada de acordo com a equação (94). Durante uma medida por lote pode acontecer a perda de um pulso, porque os comandos para iniciar e parar a contagem podem ocorrer em momentos de não emissão de pulsos, ou seja, como não há conhecimento específico sobre os valores possíveis dentro do intervalo, de acordo com o [8] pode-se apenas supor que é igualmente provável que o valor esperado esteja em qualquer lugar dentro dele, caracterizando uma distribuição retangular de valores possíveis, desse modo a incerteza-padrão é estimada dividindo-se a média do número possíveis de pulsos por raiz de 12.

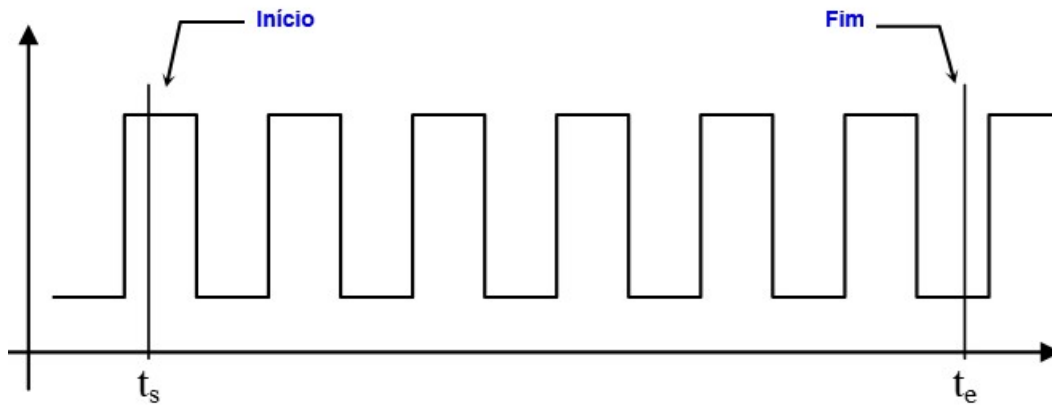


Figura 8 – Pulsos gerados por um medidor de turbina

$$u(N_p) = \frac{2}{\sqrt{12}} \quad (94)$$

A Incerteza padrão do fator K nominal do medidor de turbina é definida pelo fabricante ou aumentado na estação de medição, e deve permanecer constante e, portanto, não contribui para a incerteza, de modo que a incerteza padrão $u(K)$ não é considerada. A unidade desse fator é definida como número de pulsos por metro cúbico entregue pela turbina.

3.3

Caminhões-tanques (CT): medição e estimativa da incerteza de medição

A medição estática gravimétrica é caracterizada pela pesagem, geralmente dos caminhões-tanque, antes e após a movimentação. A massa movimentada é obtida pela diferença de massa de antes e depois do carregamento.

A diferença em massa provê as informações necessárias para totalizar a massa de GLP movimentada. [26]



Figura 9 – Exemplos de Caminhões-tanque

A incerteza padrão combinada da medição da massa de GLP medida em caminhões-tanque, durante a fase operacional depende das incertezas padrão da tara, u_c^{tara} , da pesagem, $u_c^{pesagem}$ e da repetibilidade do processo $u_{pesagem}^{Rep}$.

As duas primeiras contribuições podem ser estimadas da mesma forma, a partir da incerteza da calibração da balança, u_{Bal}^{Calib} que resulta da combinação da incerteza associada à sensibilidade e linearidade da resposta da balança e da resolução da balança u_{Bal}^{Resol} , onde u_{Bal}^{Calib} tem distribuição normal e fator de abrangência (k) fornecido pelo certificado de calibração da balança $u_{Bal}^{Calib} = \frac{U_{Bal}^{Calib}}{k}$ e u_{Bal}^{Resol} tem distribuição retangular (ou uniforme) no intervalo, logo a incerteza

devido à resolução é dada por $u_{Bal}^{Resol} = \frac{Resol}{2\sqrt{3}}$. Conforme se apresenta na equação (95):

$$u_c^{tara} = u_c^{pesagem} = \sqrt{(u_{Bal}^{Calib})^2 + (u_{Bal}^{Resol})^2} \quad (95)$$

Os intervalos de calibração são respeitados de modo que a deriva seja insignificante e não seja observada qualquer alteração na tara.

A incerteza da repetibilidade da pesagem, $u_{pesagem}^{Rep}$, é estimada pelo desvio-padrão de pesagens sucessivas e leva em conta erros aleatórios. A Equação 96 apresenta a incerteza padrão combinada referente à medição da massa de caminhões-tanque:

$$u_{cm}^{Caminhão} = \sqrt{(u_{Bal}^{tara})^2 + (u_{Bal}^{pesagem})^2 + (u_{pesagem}^{Rep})^2} \quad (96)$$

A incerteza expandida da medição da massa de GLP medida em caminhões-tanque é dada pela Equação (97):

$$U_{cm}^{Caminhão} = u_{cm}^{Caminhão} \times k \quad (97)$$

Como as incertezas da tara e da pesagem apresentam uma distribuição normal de probabilidade com graus de liberdade infinito os graus de liberdade podem ser considerados infinitos, dessa forma $k=2$, para um nível de confiança de nível de confiança de 95,45 %.

4

Avaliação metrológica

Neste capítulo é apresentado o teste de hipóteses utilizado para comparação da medição. Ressalta-se que a parte experimental do trabalho consiste em cálculos e estimativas, ou seja, os dados de medição foram fornecidos por uma empresa e não foram obtidos experimentalmente em campo ou em bancada pelo autor.

4.1

Teste de hipótese para comparação de medições

De acordo com ISO [27] considerando $R_1 \pm U_1$ o resultado da medição obtido pelo fornecedor e $R_2 \pm U_2$ o resultado da medição obtido pelo cliente, não há diferença significativa entre eles se o valor absoluto da diferença entre os resultados de medição, $|R_1 - R_2|$, for menor ou igual ao produto do fator de abrangência pela raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas-padrão combinadas $k \times \sqrt{u_1^2 + u_2^2}$, como se apresenta na equação (98):

$$|R_1 - R_2| \leq k \times \sqrt{u_1^2 + u_2^2} \quad (98)$$

4.2

Experimental

Para estimar a diferença máxima permissível foram utilizados resultados de medição representativos de situações que ocorrem em transferências de custódia de GLP realizadas em sistema de medição presentes em terminais brasileiros de armazenamento. Os resultados de medição apresentados foram obtidos a partir de instrumentos calibrados que atendem a todos os padrões e regulamentos nacionais e internacionais.

Um Caminhão-tanque transporta aproximadamente 21 toneladas de GLP em cada operação de transferência de custódia, por outro lado, a massa totalizada nas transferências que utilizam esferas de armazenamento e EMEDs, é quantificada em bateladas. Para comparar a massa medida por cada um desses sistemas de medição foram considerados alguns cenários típicos de transferência

de custódia onde a massa transferida varia entre 16 a 70 caminhões-tanque, aproximadamente 336 a 1473 toneladas.

Os resultados das medições das condições operacionais e suas respectivas incertezas de medição expandidas ($k = 2$, para um nível de confiança de 95,45 %) em três diferentes esferas de armazenamento estão apresentadas nas Tabela 5 a Tabela 7.

Tabela 5 – Condições operacionais de medição na Esfera de Armazenamento 1

Parâmetro	Valor	Incerteza Expandida
Nível Máximo da Fase Líquida	12295 mm	3 mm
Nível Mínimo da Fase Líquida	2244 mm	3 mm
Raio da Esfera	9120 mm	18 mm
Capacidade da Esfera	3177416 dm ³	18345 dm ³
Densidade à 20 °C	0,5354 g cm ⁻³	0,0023 g cm ⁻³
Pressão de Vapor Inicial na Esfera	941 kPa	59 kPa
Pressão de Vapor Final na Esfera	853 kPa	59 kPa
Fator de correção do efeito da Temperatura e Pressão no volume de um líquido (CTPL)	0,9833	0,0050
Temperatura do Vapor	26,6 °C	0,6 °C
Massa Molar Relativa	44,15 kg kmol ⁻¹	0,44 kg kmol ⁻¹

Tabela 6 – Condições operacionais de medição na Esfera de Armazenamento 2

Parâmetro	Valor	Incerteza Expandida
Nível Máximo da Fase Líquida	14660 mm	3 mm
Nível Mínimo da Fase Líquida	500 mm	3 mm
Raio da Esfera	9124 mm	18 mm
Capacidade da Esfera	3192897 dm ³	18434 dm ³
Densidade à 20 °C	0,5238 g cm ⁻³	0,0023 g cm ⁻³
Pressão de Vapor Inicial na Esfera	941 kPa	59 kPa
Pressão de Vapor Final na Esfera	853 kPa	59 kPa
Fator de correção do efeito da Temperatura e Pressão no volume de um líquido (CTPL)	0,9833	0,0050
Temperatura do Vapor	26,6 °C	0,6 °C
Massa Molar Relativa	44,15 kg kmol ⁻¹	0,44 kg kmol ⁻¹

Tabela 7 – Condições operacionais de medição na Esfera de Armazenamento 3

Parâmetro	Valor	Incerteza Expandida
Nível Máximo da Fase Líquida	11100 mm	3 mm
Nível Mínimo da Fase Líquida	1970 mm	3 mm
Raio da Esfera	7239 mm	14 mm
Capacidade da Esfera	1589267 dm ³	9176 dm ³
Densidade à 20 °C	0,5200 g cm ⁻³	0,0023 g cm ⁻³
Pressão de Vapor Inicial na Esfera	941 kPa	59 kPa
Pressão de Vapor Final na Esfera	853 kPa	59 kPa
Fator de correção do efeito da Temperatura e Pressão no volume de um líquido (CTPL)	0,9833	0,0050
Temperatura do Vapor	26,6 °C	0,6 °C
Massa Molar Relativa	44,15 kg kmol ⁻¹	0,44 kg kmol ⁻¹

O valor da Pressão em Operação, fator de correção do efeito da Temperatura e Pressão no volume do Líquido, Temperatura do Vapor e a Massa molar relativa da mistura em vapor à 20 °C são constantes nas três Esferas de Armazenamento com pequenas variações na densidade do GLP à 20 °C. Embora as Esferas de Armazenamento 1 e 2 possuam raios com valores próximos, suas capacidades máximas são diferentes pois o Nível Máximo da Fase Líquida é menor na Esfera de Armazenamento 1.

Os resultados das medições nas esferas de armazenamento disponibilizados foram obtidos utilizando medidores multifuncionais devidamente calibrados e de acordo com as Regulamentações Nacionais e Internacionais. As medições nas Esferas de Armazenamento 1 e 2 utilizam medidor multifuncional Enraf Servo Gauge 854 Automatic Tank Gauge (ATG), enquanto as medições na Esfera de Armazenamento 3 utilizaram medidor multifuncional TankRadar Rex. A sonda de temperatura é um Termopar tipo T da marca Vito MTT, a densidade é medida pelo termohidrômetro Incoterm e sistema de cromatografia a gás da Agilent 7820A é utilizado para realizar a análise da pressão de vapor e massa molar.

5 Resultados e discussão

Utilizando-se os resultados de medições fornecidos estimou-se a Diferença Máxima Admissível nas operações de transferência de custódia de GLP. Os resultados de medições fornecidos foram obtidos do início ao fim com os mesmos instrumentos.

5.1 Esferas de Armazenamento

Os experimentos e respectivas incertezas expandidas ($k = 2$, para um nível de confiança de 95,45 %) relativas à medição de cada operação empregando esfera de armazenamento, tanto em toneladas quanto as suas percentagens, são realizados em quatro cenários diferentes variando a diferença de nível. Os resultados estão disponíveis nas Tabelas 8 a 10 e estes cenários são: (0) nível máximo de intertravamento - nível mínimo de intertravamento; (i) nível máximo de intertravamento - nível após transferência; (ii) nível antes da transferência - nível mínimo de intertravamento; (iii) operação que utiliza um nível intermédio da esfera.

Tabela 8 – Resultados de medição em diferentes cenários na Esfera de Armazenamento 1

	Nível Inicial mm	Nível Final mm	Massa Transferida ton	Incerteza Expandida	
				ton	%
(0)	12295	2244	1184	16	1,4
(i)	12295	4810		16	1,7
(ii)	10590	2244	966	16	1,6
(iii)	10780	2630		16	1,6
(i)	12295	5920		16	2,0
(ii)	9660	2244	840	15	1,8
(iii)	10000	2930		16	1,8
(i)	12295	7260		17	2,5
(ii)	8425	2244	670	6.2	0,93
(iii)	9000	3350		7.0	1,0
(i)	12295	8510		17	3,4
(ii)	7170	2244	502	4.8	0,96
(iii)	8400	4300		6.5	1,3
(i)	12295	9725		22	6,6
(ii)	5850	2244	336	3.4	1,0
(iii)	7715	5000		6.0	1,8

Tabela 9 – Resultados de medição em diferentes cenários na Esfera de Armazenamento 2

	Nível Inicial mm	Nível Final mm	Massa Transferida ton	Incerteza Expandida	
				ton	%
(0)	14660	500	1473	16,4	1,1
(i)	14660	6790		16,9	1,8
(ii)	10210	500	966	15,3	1,6
(iii)	11090	3000		15,5	1,6
(i)	14660	7765		17,2	2,0
(ii)	9270	500	840	15,2	1,8
(iii)	10500	3620		15,4	1,8
(i)	14660	9040		17,7	2,6
(ii)	8040	500	670	5,7	0,85
(iii)	9480	4000		15,3	2,3
(i)	14660	10250		22,4	4,5
(ii)	6750	500	502	4,3	0,85
(iii)	9130	5200		15,4	3,1
(i)	14660	11540		22,6	6,7
(ii)	5350	500	336	2,9	0,85
(iii)	9490	7000		15,8	4,7

Com base nos dados das Tabelas 8 e 9, observa-se que para a mesma massa de GLP transferida, a sua incerteza de medição percentual é maior para o cenário (i) e menor para o cenário (ii); ou seja, nível de intertravamento máximo - após o nível de transferência e antes do nível de transferência - nível de intertravamento mínimo, respectivamente. Contudo, à medida que a massa de GLP transferida diminui, a incerteza percentual de medição aumenta para o cenário (i). Para os cenários (ii) e (iii), à medida que a massa transferida de GLP diminui, a incerteza percentual de medição aumenta até atingir metade do nível da esfera, onde se encontram as menores incertezas percentuais, que aumentam novamente à medida que diminui a massa transferida de GLP para o cenário (iii) e permanece praticamente constante para o cenário (ii), Figuras 8 e 9.

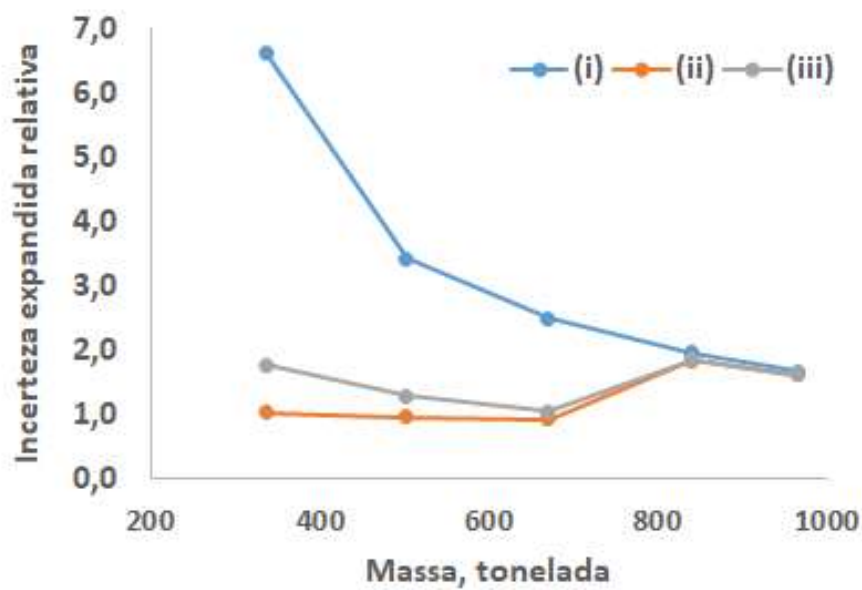


Figura 10 - Comportamento da Incerteza de medição nas Esfera de Armazenamento 1

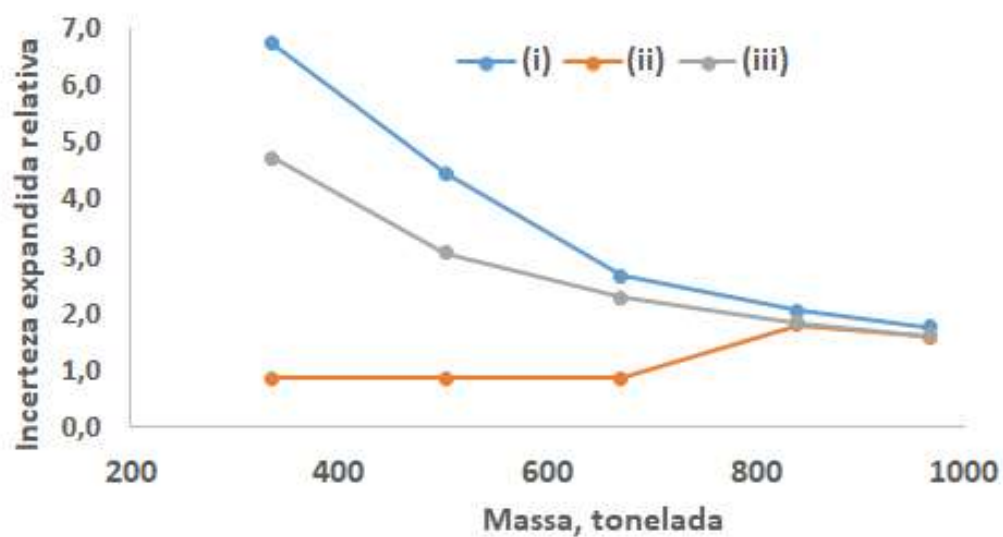


Figura 11 - Comportamento da Incerteza de medição nas Esfera de Armazenamento 2

Tabela 10 – Resultados de medição em diferentes cenários na Esfera de Armazenamento 3

	Nível Inicial	Nível Final	Massa Transferida	Incerteza Expandida	
	mm	mm	1000 kg	1000 kg	%
(0)	11100	1970	658	8,0	1,2
(i)	11100	4650		8,2	1,6
(ii)	8900	1970		7,7	1,5
(iii)	9540	3000	502	7,8	1,6
(i)	11100	6730		8,6	2,6
(ii)	6900	1970		3,2	0,96
(iii)	8215	4000	336	7,7	2,3

Pode-se ver que para a mesma massa transferida de GLP, a sua incerteza de medição percentual é maior para o cenário (i) e menor para o cenário (ii); ou seja, nível de intertravamento máximo - após o nível de transferência e antes do nível de transferência - nível de intertravamento mínimo, respectivamente. Ao comparar o cenário (0) nas três esferas, observa-se que quanto menor o nível mínimo de intertravamento, menor a incerteza relativa de medição.

Neste caso, as principais fontes de incerteza estão relacionadas com o nível da fase líquida e a pressão do vapor das medições de GLP. Para garantir o atendimento às relações contratuais, esta proposta, baseada na comparação das incertezas de medição, pode ser um parâmetro útil para a tomada de decisões na rotina diária concernentes à capacidade relativa das esferas de armazenamento.

5.2

Estação de medição

O estudo de Oliveira [21] observou que a Incerteza de medição expandida nas medições de transferências de custódia de GLP utilizando EMED não excede 0,90 %, $k = 2$ para um nível de confiança de 94,45 %. Entretanto, a legislação brasileira [1] permite que a incerteza expandida seja de até 1,0 %. Utilizando uma abordagem conservadora, esta dissertação utiliza este valor para a proposição de cenários na estimativa da diferença máxima admissível. Neste caso a Incerteza de Medição não depende da quantidade de massa transferida.

5.3

Caminhões-tanque

A presente dissertação, baseada em dados históricos fornecidos pela maior empresa do setor que opera no Brasil, considera que em média a massa de um Caminhão-tanque vazio é de 24 toneladas e, de acordo com o certificado de

calibração, a incerteza expandida é de 0,048 %, $k = 2$, para um nível de confiança de 95,45 % enquanto a massa de um Caminhão-tanque cheio é de 45 toneladas e sua a incerteza expandida é de 0,067 %, $k = 2$, para um nível de confiança de 95,45 %, de acordo com o certificado de calibração.

As incertezas de medição expandidas dos resultados de medição das operações de transferência de custódia foram estimadas utilizando as equações (95) à (97).

Tabela 11 – Resultados de medição de GLP em Caminhões-tanque

Número de CT	Massa 1000 kg	Incerteza Expandida	
		kg	%
16	336	129	0,038
24	502	158	0,031
31	658	180	0,028
32	670	183	0,027
40	840	204	0,024
46	966	219	0,023
56	1184	242	0,020
70	1473	270	0,018

Os resultados da Tabela 11 indicam que quanto maior a massa transferida, considerando a mesma operação, menor é a incerteza relativa de medição.

Estas incertezas relativas de medição são menores que aquelas derivadas da medição de esferas de armazenamento e da estação de medição.

5.4 Diferenças máximas permissíveis

Como no Brasil não há operações reais de transferência de custódia envolvendo duas vezes a pesagem do tanque, as diferenças máximas permissíveis não são calculadas neste caso. Em relação às operações reais envolvendo duas vezes a estação de medição o erro máximo admissível, de acordo com o INMETRO [1], é um único valor, 1,4 %.

Dos resultados das tabelas 4 a 7 e considerando o valor de incerteza máximo permitido para as estações de medição como 1,0 %, as diferenças máximas permitidas nas operações de GLP para medidas de transferência de custódia são calculadas com base na Eq. (30), considerando $k = 2$ para um nível de confiança de 95,45 %, Tabelas 12, 13 e 14:

Tabela 12 – Diferenças Máximas Permissíveis entre operações de Transferência de Custódia entre Esfera de Armazenamento 1, Caminhão Tanque e Estação de Medição

	Massa Transferida 1000 kg	Incerteza de Medição			Diferença Máxima Permissível		
		EA1 %	CT %	EM %	EA versus CT %	EA versus CT %	CT versus EM %
0	1184	1,4	0,020	1,0	1,4	1,7	1,0
(i)		1,7			1,7	1,9	
(ii)	966	1,6	0,023	1,0	1,6	1,9	1,0
(iii)		1,6			1,6	1,9	
(i)		2,0			2,0	2,2	
(ii)	840	1,8	0,025	1,0	1,8	2,1	1,0
(iii)		1,8			1,8	2,1	
(i)		2,5			2,5	2,7	
(ii)	670	0,93	0,027	1,0	0,93	1,4	1,0
(iii)		1,0			1,0	1,5	
(i)		3,4			3,4	3,6	
(ii)	502	0,96	0,031	1,0	0,96	1,4	1,0
(iii)		1,3			1,3	1,6	
(i)		6,6			6,6	6,7	
(ii)	336	1,0	0,038	1,0	1,0	1,4	1,0
(iii)		1,8			1,8	2,0	

Tabela 13 – Diferenças Máximas Permissíveis entre operações de Transferência de Custódia entre Esfera de Armazenamento 2, Caminhão Tanque e Estação de Medição

	Massa Transferida 1000 kg	Incerteza de Medição			Diferença Máxima Permissível		
		EA1 %	CT %	EM %	EA versus CT %	EA versus CT %	CT versus EM %
0	1473	1,1	0,018	1,0	1,1	1,5	1,0
(i)		1,8			1,8	2,0	
(ii)	966	1,6	0,023	1,0	1,6	1,9	1,0
(iii)		1,6			1,6	1,9	
(i)		2,0			2,0	2,3	
(ii)	840	1,8	0,025	1,0	1,8	2,1	1,0
(iii)		1,8			1,8	2,1	
(i)		2,6			2,6	2,8	
(ii)	670	0,85	0,027	1,0	0,85	1,3	1,0
(iii)		2,3			2,3	2,5	
(i)		4,5			4,5	4,6	
(ii)	502	0,85	0,031	1,0	0,85	1,3	1,0
(iii)		3,1			3,1	3,2	
(i)		6,7			6,7	6,8	
(ii)	336	0,85	0,038	1,0	0,85	1,3	1,0
(iii)		2,1			2,1	2,3	

Tabela 14 – Diferenças Máximas Permissíveis entre operações de Transferência de Custódia entre Esfera de Armazenamento 3, Caminhão Tanque e Estação de Medição

	Massa Transferida 1000 kg	Incerteza de Medição			Diferença Máxima Permissível		
		EA1 %	CT %	EM %	EA versus CT %	EA versus CT %	CT versus EM %
0	658	1,2	0,028	1,0	1,2	1,6	1,0
(i)		1,6			1,6	1,9	
(ii)	502	1,5	0,031	1,0	1,5	1,8	1,0
(iii)		1,6			1,6	1,8	
(i)		2,6			2,6	2,7	
(ii)	336	0,96	0,038	1,0	0,96	1,4	1,0
(iii)		2,3			2,3	2,5	

As diferenças máximas permissíveis dependem dos diferentes sistemas de medição envolvidos na massa de GLP transferida. Em todos os cenários, a incerteza resultante dos CT, através de um balanço, é negligenciável em relação aos outros sistemas de medição EA e EM.

Estes diferentes cenários abordam problemas importantes de operações de GLP para medições de transferência de custódia, que podem causar disputa entre o comprador e o vendedor. Todas as medições têm confiabilidade, ou seja, há coerência entre duas medições da mesma quantidade.

O capítulo seguinte as conclusões do presente do trabalho e faz sugestões para desdobramentos futuros da pesquisa desenvolvida.

6 Conclusões

O presente trabalho avaliou metrologicamente os resultados de medição de GLP nas transferências de custódia e estimou as Diferenças Máximas Admissíveis.

Conforme foi proposto nos objetivos específicos, esta dissertação faz as seguintes considerações:

O primeiro objetivo específico consistiu em detalhar as diferentes formas de armazenamento e medição de massas de GLP que são utilizadas nas transferências de custódia.

O segundo objetivo específico consistiu em detalhar a estimativa da incerteza de medição de cada tipo de medição de massa de GLP.

O terceiro objetivo específico consistiu em propor uma metodologia para estimar a diferença máxima admissível dos resultados das medições nas operações de transferência de custódia de GLP no Brasil utilizando um teste de hipóteses que utiliza as incertezas de medição como premissas.

A presente dissertação contribuiu para a literatura atual com a apresentação detalhada das normas e procedimentos adotados no mercado brasileiro visando a apresentar as melhores práticas em metrologia legal.

Destaca-se que a descrição de metodologia para estimativa da incerteza de medição da massa de GLP em Esferas de Armazenamento não foi encontrada na revisão bibliográfica realizada sendo, portanto, uma novidade.

Destaca-se ainda que as medições de massa que utilizam o método gravimétrico apresentam menores incertezas de medição pois esta metodologia não sofre contribuições das condições ambientais como a temperatura, pressão estática e correções na densidade, como ocorre em medições volumétricas.

Por fim, sugere-se que não seja utilizado um valor estipulado em normas ou contratos, ou seja, sugere-se que o erro máximo admissível seja evitado nas operações de transferência de custódia de GLP, por outro lado, o presente trabalho sugere que cada caso seja analisado individualmente utilizando a metodologia proposta para avaliar a diferença máxima admissível em cada situação.

Para trabalhos futuros de desdobramento da pesquisa, sugere-se que as sistemáticas apresentadas nesta dissertação sejam aplicadas nos estudos das medições de Gás Natural Liquefeito, GNL, em navios tanque e Caminhões-tanque

criogênicos

Sugere-se ainda que nos casos onde normas ou regulamentos indiquem a utilização de erros máximos admissíveis sejam utilizados métodos mais modernos para estimativa da Incerteza de Medição em conformidade com as decisões recentes na Metrologia Legal como o JCGM 106:2012 [28] e *The Role Of Measurement Uncertainty In Conformity assessment Decisions In Legal Metrology* OIML G 19 [29].

Referências Bibliográficas

1. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **REGULAMENTO TÉCNICO METROLÓGICO A QUE SE REFERE A PORTARIA INMETRO Nº 064 DE 11 DE ABRIL DE 2003.** Duque de Caxias: INMETRO, 2003. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/legislacao/detalhe.asp?seq_classe=1&seq_ato=826>. Acesso em: 01 maio 2021.
2. INTERNATIONAL ORGANIZATION OF LEGAL METROLOGY - OIML. **R 117-1 Dynamic measuring systems for liquids other than water - Part 1 Metrological and technical requirements.** Paris: OIML, 2007. 93 p. Disponível em: <https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r117-p-e19.pdf>. Acesso em: 01 maio 2021.
3. INTERNATIONAL ORGANIZATION OF LEGAL METROLOGY - OIML. **R 105 Direct mass flow measuring systems for quantities of liquids.** Paris: OIML, 1993. 35 p. Disponível em: <https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r105-p-e93.pdf>. Acesso em: 01 maio 2021.
4. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **VOCABULÁRIO INTERNACIONAL DE TERMOS DE METROLOGIA LEGAL A QUE SE REFERE A PORTARIA INMETRO N.º 150, DE 29 DE MARÇO DE 2016.** Duque de Caxias: INMETRO, 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/legislacao/detalhe.asp?seq_classe=1&seq_ato=2399>. Acesso em: 01 maio 2021.
5. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **VOCABULÁRIO INTERNACIONAL DE METROLOGIA – CONCEITOS FUNDAMENTAIS E GERAIS E TERMOS ASSOCIADOS (VIM 2012) A QUE SE REFERE A PORTARIA N.º 232, DE 08 DE MAIO DE 2012.** Duque de Caxias: INMETRO, 2012. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/legislacao/detalhe.asp?seq_classe=1&seq_ato=1826>. Acesso em: 01 maio 2021.
6. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Painel Dinâmico do Mercado Brasileiro de GLP, Entregas por Fornecedor (mil ton), no ano de 2018, 2021.**

- Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/distribuicao-e-revenda/paineis-dinamicos-abastecimento/298-distribuicao-e-revenda/5693-painel-dinamico-do-mercado-brasileiro-de-glp>>. Acesso em: 01 maio 2021.
7. VERGARA, S. C. **Projetos e relatórios de pesquisa em administração**. São Paulo: Atlas, 2004.
 8. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **AVALIAÇÃO DE DADOS DE MEDIÇÃO: GUIA PARA A EXPRESSÃO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO - GUM 2008**. Duque de Caxias: INMETRO, 2012. 141 p. Disponível em: <https://www.gov.br/inmetro/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/documentos-tecnicos-em-metrologia/gum_final.pdf/view>. Acesso em: 14 maio 2021.
 9. WORLD LPG ASSOCIATION (WLPGA). **STATISTICAL REVIEW OF GLOBAL LPG 2019**. Paris: Argus Media, 2019. 44 p.
 10. BAKER, R. C. **Flow Measurement Handbook: industrial designs, operating principles, performance, and applications**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2016. 745 p.
 11. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº 51, de 30 de novembro de 2016**. Brasília: Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], 2016. 11 p. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/images/Distribuidor/GLP/ResANP51com709.pdf>>. Acesso em: 01 maio 2021.
 12. ASSOCIAÇÃO IBEROAMERICANA DE GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO – AIGLP. **O que é o GLP?**, 2021. Disponível em: <<https://aiglp.org/src/uploads/2020/11/wlpga-ee-pdf-br-v1.pdf>>. Acesso em: 01 maio 2021.
 13. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **Sistema Internacional de Unidades: SI**. Duque de Caxias: INMETRO, 2012. 94 p.
 14. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **Portaria nº 590, de 02 de dezembro de 2013 que aprova o Quadro Geral de Unidades de Medida no Brasil**. Duque de Caxias: [s.n.], 2013. 44 p. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/legislacao/detalhe.asp?seq_classe=1&seq_ato=2050>. Acesso em: 01 maio 2021.
 15. EMERSON ELECTRIC CO. **The Engineer's Guide to Tank Gauging 2021**

- EDITION.** St. Louis: [s.n.], 2021. Disponível em: <<https://www.emerson.com/documents/automation/-engineer-s-guide-to-tank-gauging-en-175314.pdf>>.
16. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **ISO 6578:** 2017 Refrigerated hydrocarbon liquids — Static measurement — Calculation procedure. Geneva: [s.n.], 2017. 34 p.
 17. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. **CODATA Value:** molar volume of ideal gas (273.15 K, 101.325 kPa). Gaithersburg: [s.n.], 2020. Disponível em: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?mvolstd|search_for=molar+bvolume>. Acesso em: 06 jun. 2020.
 18. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4266-6:** 2002 Petroleum and liquid petroleum products — Measurement of level and temperature in storage tanks by automatic methods — Part 6: Measurement of temperature in pressurized storage tanks (non-refrigerated). 1. ed. Genebra: ISO, 2002. 18 p.
 19. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **REGULAMENTO TÉCNICO METROLÓGICO A QUE SE REFERE A PORTARIA INMETRO N.º 648 DE 12 DE DEZEMBRO DE 2012.** Duque de Caxias: INMETRO, 2012. 20 p. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/legislacao/detalhe.asp?seq_classe=1&seq_ato=1943>. Acesso em: 01 maio 2021.
 20. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API. **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 OILS.** 2ª. ed. Washington, D.C.: API Publications, 2004. 10 p.
 21. OLIVEIRA, E. C. Pressure Influence in LPG Measurements by Uncertainty Evaluation. **8th International Pipeline Conference, Volume 3**, Calgary, p. 1-8, 2010.
 22. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API. **MANUAL OF PETROLEUM MEASUREMENT STANDARDS CHAPTER 5 –METERING, SECTION 3 – MEASUREMENT OF LIQUID HYDROCARBONS BY TURBINE METERS.** 1ª. ed. Washington, D.C.: API Publications, 2005. 26 p.
 23. CAMPOS, C. V. C.; OLIVEIRA, E. C.; BARBOSA, C. R. H. **AValiação de Métodos de Correção de Volumes de Derivados Líquidos**

DE PETRÓLEO. Rio de Janeiro: Faculdades Católicas, 2018.
<http://dx.doi.org/10.17771/pucrio.acad.35155>.

24. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API. **MANUAL OF PETROLEUM MEASUREMENT STANDARDS CHAPTER 11.2.2.M-86 MANUAL OF PETROLEUM MEASUREMENT STANDARDS CHAPTER 11.2.2M-COMPRESSIBILITY FACTORS FOR HYDROCARBONS:** 350-637 KILOGRAMS PER CUBIC METRE DENSITY (15°C) AND -46 °C TO 60 °C METERING TEMPERATURE. 1ª. ed. Washington, D.C.: API Publications, 1986. 270 p.
25. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API. **MANUAL OF PETROLEUM MEASUREMENT STANDARDS CHAPTER 11 -PHYSICAL PROPERTIES DATA:** Addendum to Section 2, Part 2-Compressibility Factors for Hydrocarbons, Correlation of Vapor Pressure for Commercial Natural Gas Liquids. 1ª. ed. Washington, D.C.: API Publications, 1994. 31 p.
26. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API. **MANUAL OF PETROLEUM MEASUREMENT STANDARDS CHAPTER 14 - NATURAL GAS FLUIDS MEASUREMENT SECTION 8—LIQUEFIED PETROLEUM GAS MEASUREMENT.** 2ª. ed. Washington, D.C.: API Publications, 2006. 23 p.
27. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **GUIDE 35:** Reference materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. 4ª. ed. Genebra: ISO, 2017. 114 p.
28. BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES - BIPM. **JCGM 106:** 2012: Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment. Sèvres: [s.n.], 2012. 57 p. Disponível em: <<https://www.bipm.org/en/publications/guides>>. Acesso em: 18 abr. 2021.
29. INTERNATIONAL ORGANIZATION OF LEGAL METROLOGY. **OIML G19:** The Role Of Measurement Uncertainty In Conformityassessment decisions In Legal Metrology. Paris: [s.n.], 2017. 72 p. Disponível em: <https://www.oiml.org/en/files/pdf_g/g019-e17.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2021.



Contents lists available at ScienceDirect

Measurement

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

Maximum permissible differences in LPG operations for custody transfer measurements

Pedro Lincoln de Souza Filho^{a,b}, Elcio Cruz de Oliveira^{b,c,*}, Thiago Lessa Aramaki^d

^a Federal Institute of Education, Science and Technology of Rio de Janeiro, IFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b Postgraduate Metrology Programme, Rio de Janeiro Catholic University, Marquês de São Vicente Street, 225, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^c Technology Management and Automation, PETROBRAS TRANSPORTE S.A., Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^d Operational Centralization and Process Automation, PETROBRAS TRANSPORTE S.A., Rio de Janeiro, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

LPG
Maximum permissible difference
Measurement uncertainty in operations for custody transfer
Metering station
Storage sphere
Tank truck

ABSTRACT

International standards propose maximum uncertainties for custody transfer measurements, without establishing maximum permissible differences in the operations between two systems. It is up to the suppliers and customers to negotiate this parameter, which frequently causes disputes because a fixed value is proposed. This study aims to apply a methodology to evaluate the maximum permissible differences in LPG operations for custody transfer measurements for each particular operation using hypothesis tests based on measurement uncertainty instead of using pre-established values. The results showed that, in an isolated system, unlike other methods, environmental conditions do not influence the mass measurement method and its uncertainty. No maximum permissible difference of LPG transferred mass between tank trucks and metering stations exceeds 1.0%; in contrast, when a storage sphere is part of the one of the measurement systems, this parameter depends completely upon the operational conditions, and definitely, a unique value should not be considered.

1. Introduction

Oil products transport companies store their liquid products in tanks before being shipped to their final destinations. The sale of these derivatives is, in general, based on the measurement, at the points of delivery and reception, totalization and invoicing of the handled volumes, converted into units of mass and corrected for base conditions (20 °C and 101.325 kPa). The delivery and reception points are the places where the carrier delivers the handled product to the shipper or another recipient indicated by him [1].

Among the various commercialized oil derivatives, liquefied petroleum gas (LPG) stands out, as it has different physicochemical properties from other petroleum derivatives, which makes this derivative more susceptible to variations in the quantities of influence in the measurement of the transferred mass, causing more critical differences between the mass measured by customers and suppliers during custody transfer operations. Custody transfer can be defined as the legal and / or commercial transfer of a physical asset between operators [2]. Therefore, when the criterion established between customer and supplier without any metrological rigor is exceeded, it can cause dispute between the

involved parties in the transfer of custody of LPG, what can affect the trade relations [3,4]. The application of the correction methods for the measurement of the volume of liquid petroleum derivatives, especially LPG, can also cause dispute between the contracting parties [5].

In LPG custody transfer operations between suppliers and customers, the measurement of the transferred mass can be performed under static or dynamic conditions, using volumetric or gravimetric methods. The inline measurement is used in dynamic conditions and consists of estimating the LPG transferred mass from the measured flowrate. In static measurements, using an invasive approach to detection of liquid-level [6], the amount of transferred LPG is estimated by means of the difference in measurement of the tank level before and after the operation and calculation of the corresponding volume using the tank capacity tables. The gravimetric static measurement is characterized by the weighing of the tank trucks before and after the custody transfer operation, and the calculated mass is based on the difference before and after loading. This measurement process is simpler than the others; however, the logistic chain cannot be considered so trivial [7].

All volumetric measures are corrected for base conditions, using the temperature and pressure measurements obtained during operation.

* Corresponding author at: Rio de Janeiro Catholic University, Postgraduate Metrology Programme, Marquês de São Vicente Street, 225, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

E-mail address: elciooliveira@puc-rio.br (E.C. de Oliveira).

<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109117>

Received 16 June 2020; Received in revised form 16 December 2020; Accepted 28 January 2021

Available online 6 February 2021

0263-2241/© 2021 Published by Elsevier Ltd.

The Brazilian regulation is based on the International Recommendation OIML (International Organization of Legal Metrology) R 117-1 [2], which only indicates maximum limits for the uncertainty of some measurement systems; however, it does not present values, methodologies or procedures for the comparison of two measurement systems. This official document does not present criteria for comparing the measurement results of two measurement systems like, for example, how to compare the results of the mass measured by customers with the mass measured by suppliers.

Although the regulations and standards, with a national and international scope, as well as the scientific literature, highlight some studies related to the topic of estimating uncertainty in isolated LPG measurement systems. The authors did not find any reference regarding neither the measurement uncertainty in refrigerated hydrocarbon liquids transfer from pressure vessels nor metrological criteria for validating LPG custody transfer operations.

Here, the metrological evaluation proposes a comparison of the LPG mass results from the customer and supplier measurement systems based on a statistical test that takes into account the measurement uncertainty. For these custody transfer operations, since the true value is not known, the fullest extent permitted between the involved parties must be established in order to validate the measurement, the aim of this study.

2. Methodology

The methodology used in this work is based on the evaluation of measurement uncertainty for each measurement system and comparing them by employing a hypothesis test, proposing values of maximum acceptable difference for each operation between the two involved measurement systems. LPG measurement systems are divided into two types: gravimetric and volumetric approaches [8].

The gravimetric method, or directly mass measurement, is most commonly used when conditions beyond temperature and pressure affect the measurement. Such conditions include changes in composition, intermolecular adhesion, and changes in volume caused by mixture. The mass measurement applies to LPG mixtures when corrections for physicochemical factors are not known.

Volumetric measurement methods are generally used where physical properties such as temperature and pressure are known, and correction factors can be applied to the measured values to obtain results under standard measurement conditions.

For LPG measurements, the temperature and pressure measurement conditions to keep the fluid fully in the liquid phase must be ensured.

For liquid phase measurement, the pressure at the meter inlet must be at least 1.25 times the equilibrium vapor pressure at the measurement temperature, plus twice the pressure drop across the meter at maximum operating flow, or a pressure of 125 psi (861,844 kPa) above the vapor pressure at a maximum operating temperature, whichever is less [9].

Regarding the temperature, the use of a fixed value may be acceptable in some cases; however, the temperature must be measured continuously at a representative point of the dynamic conditions of the measurement.

In the case of pressure, the use of a fixed value may be acceptable in cases where the variation is small, but continuous pressure measurement at a point that responds to its variation in the LPG measurement system

is recommended.

The LPG density must be measured at a point that reflects the variations in environmental conditions existing in the meter. The density must be obtained under the same flow conditions that exist on the meter when used for mass measurements.

Among the various forms of measurement and storage, the three main ones used by the Brazilian industry stand out. In the case of LPG storage spheres (SS) measurement, it is a volumetric measurement under static conditions; in the case of metering stations (MS), it is a volumetric measurement in dynamic conditions and the case of measurement in tank trucks (TT), the measurement is gravimetric in static conditions.

2.1. Storage sphere

The mathematical model used to obtain the transferred mass (m), in tons, after conversion from the volume by the density, in the base conditions of 101.325 kPa and 20 °C, according to the ISO 6578 [10] can be calculated by Equations (1) to (4):

$$m = |\text{Final mass} - \text{Initial mass}| \quad (1)$$

$$m = \left| \left[V_{liq,20,F} \times \rho_F + V_{vap,F} \times \frac{T_s}{T_{vap,F}} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m \times Z_{mix,F}} \right] - \left[V_{liq,20,I} \times \rho_I + V_{vap,I} \times \frac{T_s}{T_{vap,I}} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m \times Z_{mix,I}} \right] \right| \quad (2)$$

$$m_F = V_{liq,20,F} \times \rho_F + V_{vap,F} \times \frac{T_s}{T_{vap,F}} \times \frac{P_{vap,F}}{P_s} \times \frac{M_{mix,F}}{V_m \times Z_{mix,F}} \quad (3)$$

$$m_I = V_{liq,20,I} \times \rho_I + V_{vap,I} \times \frac{T_s}{T_{vap,I}} \times \frac{P_{vap,I}}{P_s} \times \frac{M_{mix,I}}{V_m \times Z_{mix,I}} \quad (4)$$

where $V_{liq,20,F}$ and $V_{liq,20,I}$ are, respectively, the final and initial LPG transferred volumes, at 20 °C; ρ_F and ρ_I are, respectively, the final and the initial density, $V_{vap,F}$ and $V_{vap,I}$ are, respectively, vapour volume in the final and the initial containers; T_s is the Brazilian reference temperature, 20 °C; $T_{vap,F}$ and $T_{vap,I}$ are, respectively, the final and the initial temperature of the vapour phase in the container. $P_{vap,F}$ and $P_{vap,I}$ are, respectively, the final and the initial vapour pressure in the container. P_s is the standard reference pressure, 101.325 kPa (kilopascal absolute); $M_{mix,F}$ e $M_{mix,I}$ are, respectively, the final and initial relative molar mass, in kilograms per kilomole, of the vapour mixture. V_m is the ideal gaseous molar volume, in cubic metres per kilomole, at Brazilian standard conditions: i.e. $V_m = (R \times T_s)/P_s = 24.0551 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ at 20 °C and 101.325 kPa (kilopascal absolute) and finally, $Z_{mix,F}$ and $Z_{mix,I}$ are, respectively, the final and initial compression factors for the vapour mixture under known conditions of temperature and pressure.

These algorithms are applied to the quantities of refrigerated hydrocarbon liquids stored in or transferred to/from tanks and measured under static storage conditions. Here, the calculation of pressurized gases is not taking account.

When the quantities are considered uncorrelated, the combined standard uncertainty of the transferred mass, $u_c(m)$, is given by Equations (5)–(7) [11].

$$u_c(m_F) = \sqrt{\left(\frac{\partial m}{\partial V_{liq,20F}} \times u(V_{liq,20F})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial \rho_F} \times u(\rho_F)\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial V_{vap,F}} \times u(V_{vap,F})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial T_s} \times u(T_s)\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial T_{vap,F}} \times u(T_{vap,F})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial P_{vap,F}} \times u(P_{vap,F})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial P_s} \times u(P_s)\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial M_{mix,F}} \times u(M_{mix,F})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial V_m} \times u(V_m)\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial Z_{mix,F}} \times u(Z_{mix,F})\right)^2} \quad (5)$$

$$u_c(m_I) = \sqrt{\left(\frac{\partial m}{\partial V_{liq,20I}} \times u(V_{liq,20I})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial \rho_I} \times u(\rho_I)\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial V_{vap,I}} \times u(V_{vap,I})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial T_s} \times u(T_s)\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial T_{vap,I}} \times u(T_{vap,I})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial P_{vap,I}} \times u(P_{vap,I})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial P_s} \times u(P_s)\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial M_{mix,I}} \times u(M_{mix,I})\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial V_m} \times u(V_m)\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial Z_{mix,I}} \times u(Z_{mix,I})\right)^2} \quad (6)$$

$$u_c = u_c^2(m_F) + u_c^2(m_I) \quad (7)$$

According to [12,13], the maximum permissible measurement error (MPE) is related to expanded uncertainty (U), according to Eq. (8), which can be considered since the measurement system works within the limits. This assumption is used in other sources of uncertainties, as

$$U = \frac{MPE}{\sqrt{3}} \quad (8)$$

The expanded uncertainty associated with temperature measurement is estimated, according to OIML [2], Eq. (9):

$$U(\text{temperature}) = \frac{2 \times 0.5}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

In a conservative approach, the expanded uncertainties for the standard reference pressure (101.325 kPa) and the molar mass of the mixture (44.153 kg kmol⁻¹) are considered as 1% [14].

The standard uncertainty of the molar volume is 0.000013 m³ kmol⁻¹ [15].

The expanded uncertainty associated with the compressibility factors is estimated by the MPE of 0.005% [15], Eq. (10):

$$U(Z_{mix,F}) = U(Z_{mix,I}) = \frac{2 \times 0.005\%}{\sqrt{3}} \quad (10)$$

In cases where the measured level is less than the sphere's radius,

both in dm, the ambient liquid volume in liters, V_{liq} is calculated by Eq. (11), and its combined standard uncertainty is estimated by Eqs. (12) and (13):

$$V_{liq} = 1.0472 \times \text{level}^2 \times (3 \times \text{radius} - \text{level}) + 0.5 \quad (11)$$

$$u_c(V_{liq}) = \sqrt{\left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{level}} \times u(\text{level})\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{radius}} \times u(\text{radius})\right)^2} \quad (12)$$

$$u_c(V_{liq}) = \sqrt{\left(\left(\frac{(2.0944 \times \text{level} \times (3 \times \text{radius} - \text{level})) + (-1 \times (1.0472 \times \text{level}^2))}{(3 \times 1.0472 \times \text{level}^2) \times u(\text{radius})}\right) \times u(\text{level})\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{radius}} \times u(\text{radius})\right)^2} \quad (13)$$

In cases, where the measured level is greater than or equal to the sphere radius, both in dm, the ambient liquid volume in liters, V_{liq} , can be calculated by Eq. (14) and its standard uncertainty combined by Eqs. (15) and (16), respectively:

$$V_{liq} = \text{sphere capacity} - 1.0472 \times (2 \times \text{radius} - \text{level})^2 \times (\text{radius} + \text{level}) + 0.5 \quad (14)$$

$$u_c(V_{liq}) = \sqrt{\left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{sphere capacity}} \times u(\text{sphere capacity})\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{level}} \times u(\text{level})\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{liq}}{\partial \text{radius}} \times u(\text{radius})\right)^2} \quad (15)$$

$$u_c(V_{liq}) = \sqrt{\left(\frac{(u(\text{sphere capacity}))^2 + \left(\left(\frac{(-1.0472 \times (8 \times \text{radius} - 4 \times \text{level}) \times (\text{radius} + \text{level})) + (-1.0472 \times (2 \times \text{radius} - \text{level})^2)}{(-1.0472 \times (2 \times \text{radius} - \text{level})^2) \times u(\text{radius})}\right) \times u(\text{radius})\right)^2 + \left(\left(\frac{(-1.0472 \times (-4 \times \text{radius} + 2 \times \text{level}) \times (\text{radius} + \text{level})) + (-1.0472 \times (2 \times \text{radius} - \text{level})^2)}{(-1.0472 \times (2 \times \text{radius} - \text{level})^2) \times u(\text{level})}\right) \times u(\text{level})\right)^2}{\left(\frac{(-1.0472 \times (8 \times \text{radius} - 4 \times \text{level}) \times (\text{radius} + \text{level})) + (-1.0472 \times (2 \times \text{radius} - \text{level})^2)}{(-1.0472 \times (2 \times \text{radius} - \text{level})^2) \times u(\text{radius})}\right)^2 + \left(\frac{(-1.0472 \times (-4 \times \text{radius} + 2 \times \text{level}) \times (\text{radius} + \text{level})) + (-1.0472 \times (2 \times \text{radius} - \text{level})^2)}{(-1.0472 \times (2 \times \text{radius} - \text{level})^2) \times u(\text{level})}\right)^2}\right)^2} \quad (16)$$

The expanded uncertainty of the level is estimated from the MPE of ± 3 mm, based on ISO 4266 [16], Eq. (17):

$$U(\text{level}) = \frac{2 \times 3}{\sqrt{3}} \quad (17)$$

The expanded uncertainty of the sphere's capacity is considered 0.5%, according to the Brazilian Metrology Institute [17]. The radius uncertainty is estimated from the sphere capacity, Eqs. (18) and (19):

$$\text{radius} = \left(\frac{3 \times \text{sphere capacity}}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (18)$$

$$U(\text{radius}) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \times \frac{(\text{sphere capacity})^{-2/3}}{3} \quad (19)$$

The volume of the vapor phase in liters at 20 °C and its combined standard uncertainty are calculated from Eqs. (20) and (21), respectively:

$$V_{\text{vap}} = (\text{sphere capacity} - V_{\text{liq}}) \times \frac{\text{pressure}}{\frac{1000}{D_{20}}} \quad (20)$$

$$u_{\text{vap}} = \sqrt{\left(\frac{\text{pressure}}{1000/D_{20}} \times u(\text{sphere capacity}) \right)^2 + \left(-\frac{\text{pressure}}{1000/D_{20}} \times u(V_{\text{liq}}) \right)^2 + \left(\frac{\text{sphere capacity} - V_{\text{liq}}}{1000/D_{20}} \times u(\text{pressure}) \right)^2 + \left(\frac{\text{sphere capacity} - V_{\text{liq}}}{1000} \times u(D_{20}) \right)^2} \quad (21)$$

The pressure value comes from the interaction between the read pressure and the density of the product at 20 °C and the expanded uncertainty associated with the pressure, $U(\text{pressure})$, according to OIML [2], is estimated by the MPE of ± 50 kPa ($0.5098581 \text{ kgf cm}^{-2}$), Eq. (22):

$$U(\text{pressure}) = \frac{2 \times 0.5098581}{\sqrt{3}} \quad (22)$$

The expanded uncertainty, $U(D_{20})$, associated with the density, is estimated by the MPE of $\pm 0.002 \text{ g cm}^{-3}$, according to OIML [2], Eq. (23):

$$U(D_{20}) = \frac{2 \times 0.002}{\sqrt{3}} \quad (23)$$

The volume of the liquid phase at 20 °C and its combined standard

uncertainty are calculated from Eqs. (24) and (25), respectively:

$$V_{\text{liq},20} = V_{\text{liq}} \times CTPL \quad (24)$$

$$u_c(V_{\text{liq},20}) = \sqrt{(CTPL \times u(V_{\text{liq}}))^2 + (V_{\text{liq}} \times u(CTPL))^2} \quad (25)$$

The expanded uncertainty for the CTPL, temperature, and pressure conversion factor, is considered as 0.005. This value is based on the propagation of uncertainties in the study of the calculation of uncertainty for the transferred LPG mass, in dynamic measurement [14].

Since almost all uncertainty sources present a rectangular distribution (infinite degrees of freedom), the effective degrees of freedom in determining the transferred mass (m) can be considered as infinite. Thus, the reported expanded uncertainty is based on a combined standard uncertainty multiplied by a coverage factor $k = 2$, for a 95.45% confidence level.

2.2. Metering stations

Once more, the Brazilian regulation, based on the International Recommendation OIML R 117-1 [2], cites the maximum expanded uncertainty of 1.0% for the LPG metering station. The Oliveira study [14] points out that during Brazilian custody transfers, the transferred LPG mass is corrected using the correction factors for base temperature

conditions and saturation pressure, 20 °C and 101.325 kPa, respectively, since most operations occur under environmental conditions different from the basic conditions. That study presents a methodology for calculating the uncertainty of LPG mass measurement using turbine-type meters [14], detailing the algorithms used to correct the vapor balance pressure, the relative density, and the bubble point. The static pressure measurement uncertainty contributes around 40% to the measurement system, and the expanded uncertainty does not overcome 1%, meeting international recommendations.

The mathematical model used, in tons, m , for the transferred mass after conversion from the volume, by the corrected density, at base conditions 101.325 kPa and 20 °C, is calculated by Eq. (26). Figs. 1 and 2 show, in a simplified way, the dependency of each input quantity:

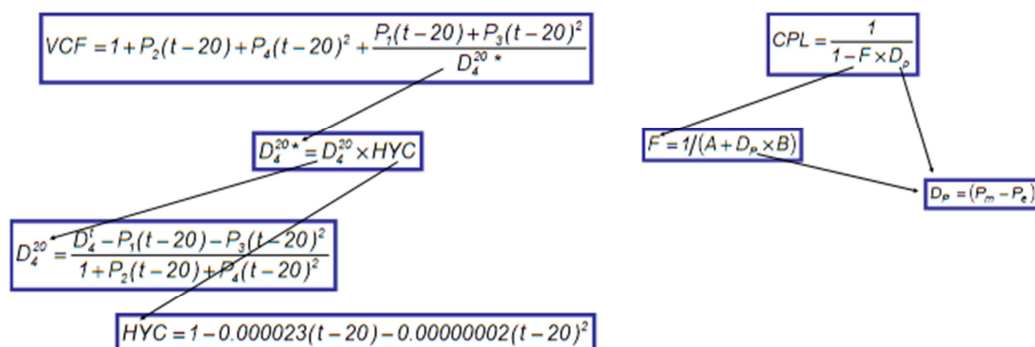


Fig. 1. Correction factor for the effect of temperature on the liquid to the reference temperature, corrected density and correction factor for the effect of pressure on the liquid to the reference pressure.

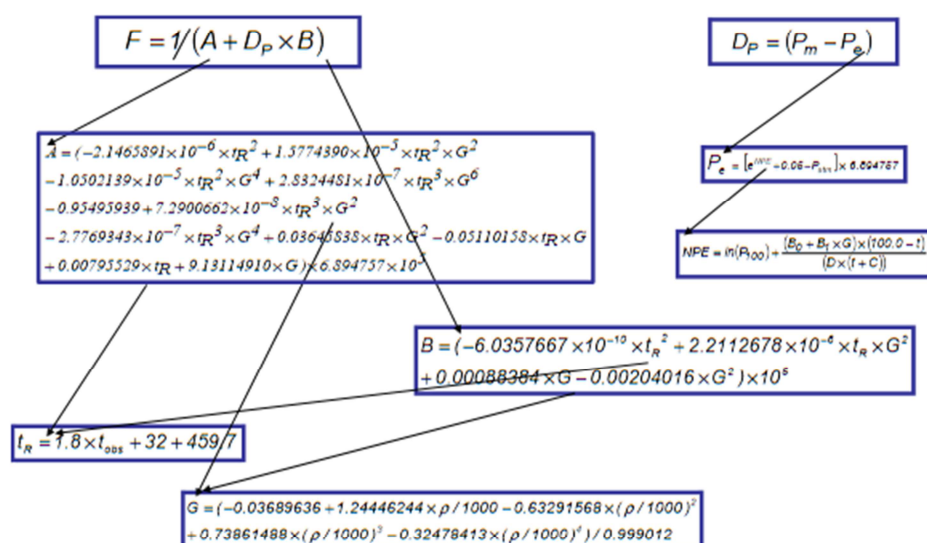


Fig. 2. Calculation of the compressibility factor and calculation of the pressure above the equilibrium bubble point pressure.

$$m = \frac{\Delta F \times VCF \times CPL \times N_p \times D_4^{20}}{K} \quad (26)$$

here:

m	Meter factor;
ΔF	Correction factor for the effect of temperature on the liquid to the reference temperature;
VCF	Correction factor for the effect of pressure on the liquid to the reference pressure;
CPL	Pulses number generated by the turbine during the measurement interval;
N_p	Corrected density;
D_4^{20}	Conversion factor of a number of pulses to volume, it is given in number of pulses per cubic meter;
K	Relative density (60 °F/60 °F);
A, B, C and D	A constant. For all ranges $C = 443.0$ °F;
P	A constant. For all ranges $D = 543.0$ °F;
P_{100}	Values for different correlations. Units are $\ln(\text{psia})/^\circ\text{F}$;
t	Expansion of the glass of the hydrometer
t_{obs}	Specific gravity
t_R	Equilibrium bubble point pressure
P_m	Atmospheric pressure
P_e	Relative density 20 °C/4 °C;
NPE	Density of the fluid in the observed temperature on the water relative at 4 °C;
	Observed temperature in Celsius degree.
	Calculated constants;
	Pressure above the pressure of the bubble point in kilopascal;
	Vapour pressure at t (psia);
	Vapour pressure at 100 °F;
	Temperature (°F);
	Compressibility factor
	Tabled coefficients
	Rankine degrees
	Measured pressure
	$\ln(P_e)$

2.3. Tank truck

The combined standard uncertainty of LPG mass measurement, during the operational step, employing tank trucks depends on the standard uncertainties of the tare, $u(\text{tare})$, weighing, $u(\text{weighing})$ and the repeatability of the process $u(\text{repeatability})$.

The first two contributions can be estimated in the same way, both from the uncertainty of the balance calibration, $u(\text{calibration})$, which results from the combination of the uncertainty associated with the sensitivity and linearity of the balance response and the balance resolution $u(\text{resolution})$. Where $u(\text{calibration})$ has normal distribution and

Table 1

Operating conditions of measurement in LPG storage sphere 1.

Parameter	Value	Expanded uncertainty
Maximum liquid phase level (interlock)	12295 mm	3 mm
Minimum liquid phase level (interlock)	2244 mm	3 mm
SS radius	9120 mm	18 mm
SS capacity	3177416 dm ³	18345 dm ³
Density at 20 °C	0.5354 g cm ⁻³	0.0023 g cm ⁻³
Initial pressure of the vapour in the SS	941 kPa	59 kPa
Final pressure of the vapour in the SS	553 kPa	59 kPa
CTPL	0.9033	0.0050
Temperature of the vapour in the SS	26.6 °C	0.6 °C
Relative molar mass of the vapour mixture at 20 °C	44.15 kg kmol ⁻¹	0.44 kg kmol ⁻¹

from the coverage factor, k , provided by the balance calibration certificate: $u(\text{calibration}) = \frac{U(\text{calibration})}{k}$. The $u(\text{resolution})$ has a rectangular (or uniform) distribution, so the uncertainty due to the resolution of a digital indication is given by $u(\text{resolution}) = \frac{\text{smallest significant digit}}{2\sqrt{3}}$, Eq. (27):

$$u_c(\text{tare}) = u_c(\text{weighing}) = \sqrt{u(\text{calibration})^2 + u(\text{resolution})^2} \quad (27)$$

The calibration intervals of the balance are carried out so that the drifting is negligible. No change in tare is observed.

The uncertainty of the repeatability of weighing, $u(\text{repeatability})$, is estimated by the standard deviation of successive weighings and taking into account random errors. Eq. (28) presents the combined standard

Table 2

Operating conditions of measurement in LPG storage sphere 2.

Parameter	Value	Expanded uncertainty
Maximum liquid phase level (interlock)	14660 mm	3 mm
Minimum liquid phase level (interlock)	500 mm	3 mm
SS radius	9124 mm	18 mm
SS capacity	3192997 dm ³	18434 dm ³
Density at 20 °C	0.5230 g cm ⁻³	0.0023 g cm ⁻³
Initial pressure of the vapour in the SS	941 kPa	59 kPa
Final pressure of the vapour in the SS	553 kPa	59 kPa
CTPL	0.9033	0.0050
Temperature of the vapour in the SS	26.6 °C	0.6 °C
Relative molar mass of the vapour mixture at 20 °C	44.15 kg kmol ⁻¹	0.44 kg kmol ⁻¹

in the study of the scenarios of liquefied natural gas (LNG) measurements in ship tanks and cryogenic tank trailers. In addition, in the cases where there are maximum difference, permitted by specifications or regulations, one recommends using more modern methods related to measurement uncertainty in conformity assessment decisions in legal metrology, GUM (JCGM 106) [22] and OIML (OIML G 19) [23].

CRediT authorship contribution statement

Pedro Lincoln Souza Filho: Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Elcio Cruz Oliveira:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Thiago Lessa Aramaki:** Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. Thanks go to the engineer Camila Borges de Souza Schuina from the OBRAS TRANSPORTES S.A., Barra do Riacho, who provided us all experimental information and explanations.

References

- [1] Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels & Brazilian National Institute of Metrology Standardization and Industrial Quality, Technical regulations for the Measurement of Oil and Natural Gas, approved by Joint Administrative Ruling ANP/INMETRO N° 1, dated 10 June 2013.
- [2] OIML R 117-1. Dynamic measuring systems for liquids other than water Part 1: Metrological and technical requirements. Paris: OIML. BIML 2007.
- [3] B.A.R. Filho, R.F. Gonçalves, C.E.R. Silva, Legal metrology, the economy and society: A systematic literature review, *Measurement* 69 (2015) 155–163, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2015.03.028>.
- [4] R.J.C. Brown, Measuring measurement – What is metrology and why does it matter? *Measurement* 163 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108403>.

- [5] C.V.C. Campos, E.C. de Oliveira, C.R.H. Barbosa, Methodology for evaluation of methods for volume correction of liquid oil derivatives, *Measurement* 153 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.107383>.
- [6] Z. Zakaria, M. Idroas, A. Samsuri, A.A. Adam, Ultrasonic instrumentation system for Liquefied Petroleum Gas level monitoring, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 45 (2017) 428–435, <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.05.006>.
- [7] I. Kaabachi, H. Yahyaoui, S. Krichen, A. Dekloul, Measuring and evaluating hybrid metaheuristics for solving the multi-compartment vehicle routing problem, *Measurement* 141 (2019) 407–419, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.04.019>.
- [8] R.C. Baker, *Flow Measurement Handbook: Industrial Designs, Operating Principles, Performance, and Applications* (English Edition), second ed., Cambridge University Press, 2016.
- [9] A.P.I. Mpm, American Petroleum Institute, Manual of Petroleum Measurement Standards Chapter 14 – Natural Gas Fluids Measurement, Section 8 – Liquefied Petroleum Gas Measurement, ISO, Genève, API, Washington, 2011.
- [10] ISO, Petroleum and Liquid Petroleum Products – Refrigerated hydrocarbon liquids – Static Measurement – Calculation procedure, ISO 6578, International Standard, Genève, 2017.
- [11] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, and OIML) ISBN 92-67-10188-9, 1993 (the JCGM has made the GUM available in electronic form at http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgmm/JCGM_100_2008_E.pdf).
- [12] J.G.N.V.D. Grinten, Confidence levels of measurement based decisions, in: FLOMEKO, 2003, Groningen. 11th IMEKO TC9 Conference on Flow Measurement (FLOMEKO 2003). Budapest: International Measurement Confederation (Imeko), 2003. v. 1, p. 1 - 10. <https://www.imeko.org/publications/tc9-2003/IMEKO-TC9-2003-022.pdf> (accessed in: June 06 2020).
- [13] V.R. Meyer, J. Pföhl, B. Winter, Calibration, handling repeatability, and the Maximum Permissible Error of single-volume glass instruments, *Accred. Qual. Assur.* 15 (2010) 705–708, <https://doi.org/10.1007/s00769-010-0693-6>.
- [14] E.C. de Oliveira, Pressure Influence in LPG Measurements by Uncertainty Evaluation, in: 2010 9th International Pipeline Conference, vol. 3, [s.l.], p.1-8, 2010. ASME. <https://doi.org/10.1115/IPC2010-31019>.
- [15] https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?mvolstd|search_for=molar+volume (accessed in: June 06 2020).
- [16] ISO, Petroleum and Liquid Petroleum Products – Measurement of level and temperature in storage tanks by automatic methods – Measurement of level in pressurized storage tanks (non-refrigerated), ISO 4266-3, International Standard, Genève, 2002.
- [17] Brazilian Institute of Metrology, Quality, and Technology (Inmetro), Ordinance 648, 2012.
- [18] ISO Guide 35: Reference materials: Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. International Organization for Standardization (ISO), Genève: ISO, 2017.
- [19] API MPMS, American Petroleum Institute, Manual of Petroleum Measurement Standards Chapter 5 – Metering, Section 3 – Measurement of Liquid Hydrocarbons by Turbine Meters, ISO, Genève, API, Washington, 2005.
- [20] ASTM D1657-12, Standard Test Method for Density or Relative Density of Light Hydrocarbons by Pressure Hydrometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- [21] ASTM D2163-14, Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons in Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propane/Propene Mixtures by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
- [22] JCGM 106, Evaluation of Measurement Data – The Role of Measurement Uncertainty in Conformity Assessment, 2012. <http://www.bipm.org/en/publications/guides/> (accessed 14 December 2020).
- [23] OIML G 19:2017 (E), “The role of measurement uncertainty in conformity assessment decisions in legal metrology,” 2017.