



**Ana Carolina Hermógenes de Matos**

**Reconciliação de dados e bandas de  
guarda aplicadas ao estabelecimento  
de limites de enxofre em  
combustíveis com foco no  
cumprimento das especificações**

**Dissertação de Mestrado**

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

Orientador: Prof. Elcio Cruz de Oliveira

Rio de Janeiro  
outubro de 2022



**Ana Carolina Hermógenes de Matos**

**Reconciliação de dados e bandas de  
guarda aplicadas ao estabelecimento de  
limites de enxofre em combustíveis com  
foco no cumprimento das especificações**

**Dissertação de Mestrado**

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

**Prof. Elcio Cruz de Oliveira**

Orientador

Programa de Pós-Graduação em Metrologia - PUC-Rio

**Prof.<sup>a</sup>. Aparecida Cristina Mauro**

Universidade Estácio de Sá

**Prof.<sup>a</sup>. Maria de Fátima dos Santos**

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Rio de Janeiro, 10 de outubro de 2022

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

## Ana Carolina Hermógenes de Matos

Graduou-se em Engenharia de Petróleo e Gás na Universidade do Grande Rio (Unigranrio) em 2013. Atualmente mestranda do Programa de Pós-Graduação em Metrologia (PósMQI) pela PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Matos, Ana Carolina Hermógenes de

Reconciliação de dados e bandas de guarda aplicadas ao estabelecimento de limites de enxofre em combustíveis com foco no cumprimento das especificações / Ana Carolina Hermógenes de Matos ; orientador: Elcio Cruz de Oliveira. – 2022.

116 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, Programa de Pós-Graduação em Metrologia, 2022.

Inclui bibliografia

1. Metrologia – Teses. 2. Metrologia para Qualidade e Inovação – Teses. 3. Limites de aceitação. 4. Bandas de guarda. 5. Avaliação de conformidade. 6. Reconciliação de dados. 7. Fração mássica de enxofre. 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

Aos meus pais e ao meu orientador,  
Pelo carinho, suporte e incentivo.

## Agradecimentos

À Deus pelo amor e cuidado incondicionais. Tornou-me forte e resiliente para seguir em frente e realizar este sonho.

Ao meu orientador Elcio Cruz de Oliveira, grande inspiração, por todo o apoio, atenção e carinho no decorrer destes anos. Agradeço pela autonomia e confiança, pela segurança e por sua orientação firme, que possibilitaram a realização desta dissertação.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Metrologia por todos os ensinamentos que foram aplicados neste trabalho ou na vida. Fizeram parte da minha construção profissional e pessoal e serão sempre lembrados com muito carinho.

Aos membros da comissão examinadora pelo tempo dedicado e pelas contribuições a este trabalho.

Aos meus colegas de curso, pelo companheirismo e irmandade. Tornaram cada dia mais especial e cheio de alegria. Um agradecimento em especial à minha amiga e irmã Jéssica e meus amigos Felipe e Wellington.

À minha orientadora da graduação Aparecida Mauro, por me apresentar à vida acadêmica e indicar a realização do mestrado. Uma semente foi plantada ali.

Aos meus pais pelo imenso amor, educação e valores. Foram e são minha principal motivação para cada nova conquista. A realização deste trabalho é um mérito de todos nós, como família.

Ao meu irmão, Gabriel, por ser uma inspiração de persistência e foco.

Ao meu noivo e sócio, Andrew, por todo o amor e companheirismo. Sempre paciente e me dando suporte dia após dia para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

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

## Resumo

Matos, Ana Carolina Hermógenes; Oliveira, Elcio Cruz de. **Reconciliação de dados e bandas de guarda aplicadas ao estabelecimento de limites de enxofre em combustíveis com foco no cumprimento das especificações.** Rio de Janeiro, 2022. 116p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

É uma prática operacional comum que as refinarias trabalhem de forma otimizada e produzam diesel e gasolina com fração mássica de enxofre conforme o limite da especificação. No entanto, quando esse parâmetro de qualidade é analisado pelas refinarias e, após as operações de transferência, é reanalisado pelos terminais de armazenamento, esses resultados de medição nem sempre atendem à especificação. Para evitar disputa entre produtores e consumidores sobre o cumprimento da especificação é necessário que haja uma margem mais segura dentro da avaliação da conformidade desses produtos. Este trabalho apresentou uma nova metodologia que utiliza da Reconciliação de Dados em conjunto com o conceitos de bandas de guarda para determinação de novos limites de tolerância de propriedades críticas, como o enxofre, em alguns combustíveis, com base na reprodutibilidade, na diferença entre as médias de todos os resultados aceitáveis de cada laboratório e nas especificações brasileiras. Essa abordagem alternativa pode ser utilizada para evitar disputas entre fornecedores e clientes (Oliveira e Aguiar, 2019). Em conjunto com a RD foram utilizados os conceitos de regras de decisão com as definições das “bandas de guarda”, apresentados pelo Guia Eurachem/CITAC, 2021. Na presente pesquisa, foi visto que utilizando restrições de processo e medições redundantes, o valor reconciliado (resultado final) apresenta melhores valores experimentais, além disso a incerteza reconciliada é minimizada em relação às incertezas que foram calculadas experimentalmente.

## Palavras-chave

Limites de aceitação; Bandas de guarda; Metrologia; Avaliação de conformidade; Reconciliação de dados; Fração mássica de enxofre.

## Abstract

Matos, Ana Carolina Hermogenes; Oliveira, Elcio Cruz de. **Data Reconciliation and guard bands applied to the establishment of sulfur limits in fuels focusing on meeting specifications.** Rio de Janeiro, 2022. 116p. Master's Dissertation – Postgraduate Program in Metrology. Area of concentration: Metrology for Quality and Innovation, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

It is an operational practice that refineries (here producers) work in an optimized way and produce diesel and gasoline with a mass fraction of sulfur close to the specification. However, when this quality parameter is analyzed by refineries and, later, after custody transfer operations, it is re-analyzed by storage terminals (here called consumers), these measurement results do not always meet the specification. This study proposes a new methodology based on data reconciliation connected to the guard bands concept to establish upper acceptance limits for producers offering a comfortable giveaway to consumers. From the minimized reconciled expanded uncertainties, process model constraints, and the upper specification limits, the upper acceptance limits for the producers were optimized to ensure that the reconciled values meet the specification. Consumer and producer risks and histograms were calculated. Validation data sets proved that the proposed methodology could be applied because all the reconciled values comply with the specifications.

## Keywords

Acceptance limits; Compliance with the specification; Metrology; Data reconciliation; Guard bands; Risk assessment; Metrology; Sulfur mass fraction in fuels.

## Sumário

1	Introdução	14
1.1	Contextualização	14
1.2	Motivação	17
1.3	Objetivos: geral e específicos	20
1.5	Estrutura da dissertação	21
2	Fração mássica de Enxofre em combustíveis: conceitos, métodos e documentos normativos	23
2.1	Enxofre	24
2.1.1	Enxofre em combustíveis	25
2.1.2	Fração mássica de enxofre	25
2.2	Especificações ANP	26
2.3	Métodos analíticos	27
2.4	Refinarias e terminais	31
2.4.1	Refinarias	33
2.4.1.1	Dessulfurização	34
2.4.1.2	Hidrodessulfurização (HDS)	34
2.4.1.3	Dessulfurização Extrativa (EDS)	34
2.4.1.4	Dessulfurização Oxidativa (ODS)	34
2.4.1.5	Biodessulfurização (BDS)	35
2.4.1.6	Dessulfurização Adsorção (ADS)	35
2.4.2	Terminais	36
2.5	Logística no transporte entre refinarias e terminais	37
2.5.1	Modais de transporte	37

2.5.2 Upstream, midstream e downstream	38
2.6 Impactos ambientais	39
2.6.1 Poluição das refinarias de petróleo	40
2.6.2 Poluição dos terminais de armazenamento	41
2.6.3 Impactos ambientais no transporte entre refinarias e terminais	43
3 Reconciliação de dados	43
3.1 Formulação do problema de reconciliação de dados	45
3.2 Reconciliação de dados linear em regime permanente	48
3.3 Reconciliação de dados não linear	50
3.4 Erros de Medição	53
3.4.1 Erro sistemático	55
3.4.2 Erro aleatório	56
3.4.3 Erros grosseiros	58
3.5 Classificação de variáveis	60
4 Utilização da informação da incerteza na avaliação de conformidade	63
4.1 Incerteza de Medição	63
4.2 Medição	64
4.3 Incerteza-padrão	67
4.4 Avaliação de incerteza tipo A e incerteza tipo B	68
4.5 Incerteza expandida	68
4.6 Repetibilidade	69
4.7 Precisão intermediária	69
4.8 Reprodutibilidade	70
4.9 Incerteza analítica	70
4.10 Incerteza na avaliação de conformidade	70
4.11 Risco do produtor e do consumidor	73
4.12 Regras de decisão e zonas de aceitação	74

4.13 Definição de um valor aceitável para incerteza	78
5 Parte Experimental	79
5.1 Conjunto de dados de enxofre em óleo diesel e gasolina	79
5.1.1 Fração mássica de enxofre em amostras de diesel e gasolina	79
5.2 Uso de informações de incerteza na avaliação de conformidade	79
5.3 Reconciliação de dados clássica	80
6 Resultados e Discussão	86
6.1 Diesel S-10	86
6.2 Gasolina	92
6.3 Validação da metodologia	96
6.3.1 Diesel S-10	97
6.3.2 Gasolina	99
6.4 Ferramenta desenvolvida	101
7 Conclusões e trabalhos futuros	108
7.1 Conclusões	108
7.3 Trabalhos futuros	111
8 Referências Bibliográficas	112

## Lista de Figuras

Figura 1 - Zonas de aceitação e rejeição	15
Figura 2 - Limites de fração mássica de enxofre em óleo diesel	24
Figura 3 - Limites de fração mássica de enxofre em gasolina	25
Figura 4 - Fluxograma: Análise de enxofre por Fluorescência	27
Figura 5 - Esquema de refino do petróleo, ANP	31
Figura 6 - Fluxo <i>upstream</i> e <i>downstream</i>	36
Figura 7 - Fluxo detalhado <i>upstream</i> , <i>midstream</i> e <i>downstream</i>	37
Figura 8 - Estimação do erro de medição	51
Figura 9 - Variáveis do processo	60
Figura 10 - Avaliação da conformidade	70
Figura 11 - Risco do produtor e do consumidor	72
Figura 12 - Zona de especificação	76
Figura 13 - Pontos de amostragem	82
Figura 14 - Equipamento para determinação de enxofre	83
Figura 15 - Equipamento para determinação de enxofre	84
Figura 16 - Histogramas para nível de significância de 5%	89
Figura 17 - Histograma para nível de significância de 1%	90
Figura 18 - Histogramas para nível de significância de 5 %	93
Figura 19 - Histograma para nível de significância de 1%	94
Figura 20 - Valores reconciliados e suas incertezas	98
Figura 21 - Valores reconciliados e suas incertezas	99
Figura 22 - Primeiro bloco da ferramenta RD e bandas de guarda	100
Figura 23 - Informações de medida do produtor	101
Figura 24 - Informações de medida do consumidor	102
Figura 25 - Valores reconciliados	103

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Incerteza de medição de enxofre em óleo diesel	86
Tabela 2. Incerteza de medição de enxofre em gasolina	93
Tabela 3. Medições de fração mássica de enxofre em Diesel	95
Tabela 4. Medições de fração mássica de enxofre em Diesel	95
Tabela 5. Medições de fração mássica de enxofre em gasolina	97
Tabela 6. Medições de fração mássica de enxofre em gasolina	97

## Lista de siglas e abreviaturas

GUM	<i>Guide to the expression of uncertainty in measurement</i>
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
JCGM	<i>Joint Committee for Guides in Metrology</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CITAC	<i>Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry</i>
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
RD	Reconciliação de dados
GLP	Gás liquefeito do petróleo
HDS	Hidrodessulfurização
EDS	Dessulfurização extrativa
ODS	Dessulfurização oxidativa
BDS	Biodessulfurização
ADS	Dessulfurização adsortiva
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
UPGN	Unidade de Processamento de Gás Natural
RTDT	Dutos Terrestres para Movimentação de Petróleo, Derivados e Gás Natural
CONAMA	Gás Natural
PRONAR	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IBAMA	Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

# 1 Introdução

É uma prática operacional comum que as refinarias trabalhem de forma otimizada e produzam óleo diesel e gasolina com fração mássica de enxofre em conformidade com os limites da especificação. No entanto, quando esse parâmetro de qualidade é analisado pelas refinarias e, posteriormente, após as operações de transferência de custódia, é reanalisado pelos terminais de armazenamento esses resultados de medição nem sempre atendem à especificação. Para que seja possível maior segurança de resultados de conformidade é necessária uma margem mais segura dentro dos limites de aceitação. A reconciliação de dados é uma ferramenta que permite a utilização de resultados de medição de múltiplas fontes e é aplicada para que a partir desses inúmeros dados seja possível obter um único resultado reconciliado. Para que as tomadas de decisão de conformidade sejam feitas com segurança, o conceito de bandas de guarda, apresentado pelo Guia Eurachem/CITAC, 2021, possibilita a obtenção de novos e mais seguros limites superiores e inferiores de aceitação com base na especificação e com isso, define-se de uma margem segura, dentro desses novos limites, para as tomadas de decisão.

## 1.1 Contextualização

No Brasil, o principal meio de transporte de óleo diesel e gasolina é por meio de dutos que levam esses combustíveis dos produtores (como refinarias) aos consumidores (como terminais de armazenamento). Geralmente, as refinarias

otimizam seus processos e produzem diesel e gasolina com fração mássica de enxofre próxima à especificação (SILVA, 2009).

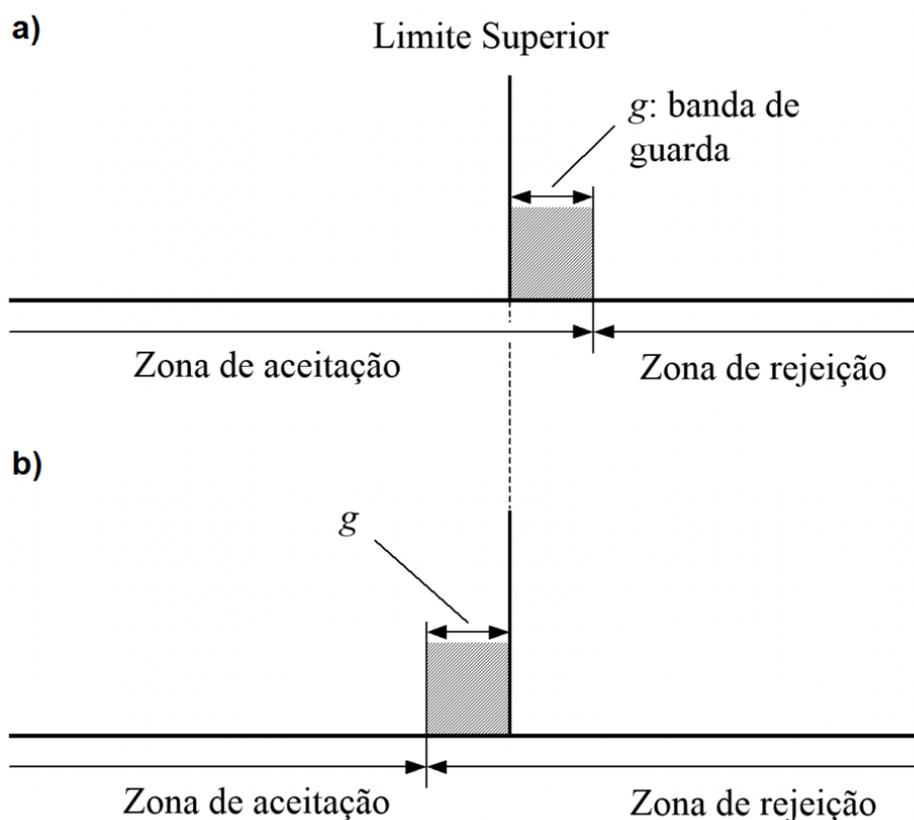
Tal conduta pode trazer um inconveniente aos terminais, pois após o recebimento dos derivados pelo terminal, ao ser feita a medição do fração mássica de enxofre e o resultado obtido for comparado com a especificação, pode-se constatar que não cumprem os limites estabelecidos por regulamentação, o que torna tais derivados produtos impossibilitados de serem comercializados (OLIVEIRA, 2021).

Para não haver disputa entre produtores e consumidores sobre o cumprimento da especificação, é possível propor um “brinde” aos consumidores; ou seja, uma qualidade superior oferecida pelos produtores, denominada *giveaway* (OLIVEIRA et al., 2018).

A técnica de Reconciliação de Dados tem sido utilizada em diversas aplicações, como as seguintes, Mitsas (2010) aplica RD como o ajuste de dados de processo de uma pequena rede de medição de vazão de líquido sob diferentes condições de medição. Zaldívar e Baraibar (2011) fazem a utilização da RD para integração de dados de toxicidade de múltiplas fontes. Oliveira *et al.* (2015) fazem a aplicação de RD para o balanço líquido em dutos de gás natural. Weber *et al.* (2016) trazem ferramenta na simulação para uma síntese de álcool misto. Bai e Pinson (2019), utilizam para a previsão de energia eólica para o dia anterior. Noriega e Narváez (2019) fazem a utilização da RD nos processos de produção para a previsão do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários relacionados ao processo de produção de biodiesel. Szega (2020) traz a aplicação em processos térmicos. Badings e van Putten (2020) estudam a detecção em sistemas de alocação multifásica por meio de RD. Behroozsarand e Afshari (2020) abordam a RD em um estudo de uma planta petroquímica industrial. Ragot (2021) estuda a RD associada à Análise de Componentes Principais (PCA) para detectar e localizar *outliers*. da Cunha *et al.* (2021) utilizam RD em reatores químicos. E recentemente, Medeiros *et al.* (2021) trazem um estudo de revisão recente com foco em RD em Química Analítica.

Existem na literatura diversas aplicações de RD e sua utilização em conjunto com o conceito de bandas de guarda pode trazer confiabilidade superior às tomadas de decisão e mitigar a incidência falsos resultados.

O Guia para a Utilização da Informação da Incerteza na Avaliação de Conformidade, desenvolvido em conjunto pela Eurachem e CITAC (*Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry*), aborda possíveis problemas que influenciam na qualidade da avaliação da conformidade e indica as melhores práticas para obtenção de resultados de maior confiabilidade. Neste documento, é apresentado o conceito de regras de decisão e zonas de aceitação e rejeição, como métodos para a diminuição de riscos de falsas tomadas de decisão. No conceito apresentado no Eurachem/CITAC, 2021, o resultado que se enquadra na zona de aceitação, é assumido como conforme e na zona de rejeição como não-conforme. Para a tomada de decisão mais segura, o conceito de banda de guarda é aplicado, oferecendo uma margem de segurança dentro das zonas de aceitação e rejeição.



**Figura 1.** Zonas de aceitação e rejeição. Adaptado de Eurachem, 2021.

## 1.2 Motivação

O óleo diesel e a gasolina são combustíveis líquidos derivados do petróleo amplamente utilizados no mercado nacional e atendem às demandas no transporte de cargas e de passageiros, nas indústrias de bens de capital, intermediárias e de bens de consumo, na geração de energia, nas máquinas para construção civil e máquinas agrícolas, locomotivas e em veículos para uso particular (ANP, 2016).

O Diesel é uma mistura de hidrocarbonetos que contém de 9 a 22 átomos de carbono, e possui faixa de destilação entre 150 e 370°C. No Brasil, o diesel pode possuir uma faixa mais ampla, contendo até 25 átomos de carbono (400°C). Já a gasolina automotiva é um fração composta por hidrocarbonetos de 4 até 12 átomos de carbono, onde os pontos de ebulição variam entre 30°C e 225°C. Com base no sua octanagem (consiste na resistência à detonação de um determinado combustível), as gasolinas automotivas são classificadas, de modo geral, em dois tipos: “regular” e “premium”. No Brasil, a ANP (Agência Nacional do Petróleo) é responsável por especificar os tipos de gasolinas automotivas, são eles, tipo A, tipo B e tipo C, sendo a gasolina do tipo B de uso exclusivo das forças armadas. A gasolina tipo A é a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às distribuidoras. É necessário que o produto, antes dessa transferência, se enquadre na especificação da ANP. Já a gasolina tipo C é a gasolina tipo A recebida pelas distribuidoras, proveniente das refinarias, adicionada de álcool etílico anidro combustível (AEAC). Essa gasolina é a que se encontra disponível para os consumidores finais, sendo comercializada nos postos revendedores (ANP, 2016).

Durante a combustão, a presença de enxofre nesses combustíveis gera a emissão de substâncias poluentes e/ou tóxicas, como óxidos de enxofre e materiais particulados que podem trazer diversos prejuízos ao meio ambiente e para a saúde da população (CONGEA, 2013).

O enxofre, presente no diesel e na gasolina, é um ametal considerado abundante na crosta terrestre e que pode ser encontrado em depósitos sedimentares. O petróleo, por sua vez, foi formado por meio da decomposição de

matéria orgânica nas bacias sedimentares, e tal processo levou milhões de anos. Explica-se dessa forma, a presença de enxofre no petróleo bruto e seus combustíveis (COLONESE, 2010).

Durante a combustão dentro dos motores, o trióxido de enxofre pode formar ácido sulfúrico ao se juntar com a água, podendo vir a corroer partes metálicas do motor. Se a concentração de enxofre for alta, as emissões também serão elevadas, principalmente as de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , que provocam danos à saúde humana. Em contato com a umidade da atmosfera, o  $\text{SO}_2$  gera o ácido sulfuroso e posteriormente o ácido sulfúrico que contribui consideravelmente para a formação da chuva ácida, podendo acidificar o solo e a água, fazendo com que larvas, pequenas algas e insetos não se desenvolvam. Além disso, este ácido pode provocar um arraste de metais pesados do solo para lagos e rios, intoxicando toda a vida aquática e contaminando os que dependem dela para sobreviver (CTN, 2012).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP é o órgão responsável pela fiscalização da qualidade de combustíveis automotivos no país e indica desde os métodos utilizados para a análise do enxofre, como a concentração permitida para a sua comercialização. As tolerâncias de fração mássica de enxofre variam de acordo com o tipo de produto. Para os derivados óleo diesel S-10 e gasolina C, utilizados nesse estudo, os limites máximos da fração mássica de enxofre total são de 10 mg.kg<sup>-1</sup> para óleo diesel S-10, estabelecidos pela Resolução ANP nº 850, de 2 de agosto de 2021, para gasolina C a tolerância é de 50 mg.kg<sup>-1</sup>, determinado pela Resolução ANP nº 807, de 23 de janeiro de 2020.

O não atendimento às especificações indicadas pela ANP pode tornar um combustível não conforme para a comercialização. Sendo assim, a necessidade de que a determinação do fração mássica de enxofre em diesel e gasolina seja de grande confiabilidade metrológica é evidente, caso contrário, poderá levar ao não atendimento à regulamentação e a prejuízos ambientais.

Mediante à necessidade de se controlar as emissões de poluentes causadas pela queima de combustíveis, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, em maio de 1986, a partir da Resolução Nº 18, criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, coordenado pelo IBAMA, e que veio definir limites de emissão para veículos

leves, e contribuir para o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar instituídos pelo Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar – PRONAR .

O PROCONVE, desde sua criação, tem motivado o aprimoramento da qualidade de combustíveis nacionais, por meio das atualizações de limites de emissões. Essa atuação o torna, em conjunto com a ANP, responsável pela constante evolução dos combustíveis em relação ao desempenho e fator de poluição.

Os terminais de armazenamento são responsáveis por estocar os combustíveis e derivados advindos das refinarias para direcioná-los às distribuidoras. Na refinaria, após os processos de refino, os combustíveis são submetidos a análises para a verificação dos fração mássicaes de impurezas. O enxofre é considerado uma impureza de grande impacto, pois além de trazer danos ao meio ambiente, durante a combustão nos motores, pode danificar as partes metálicas dos mesmos. Os produtos considerados conformes, ou seja, com o fração mássica de enxofre dentro dos limites máximos da especificação, são direcionados aos terminais. Durante o processo de transferência de custódia das refinarias para os terminais, que normalmente ocorre por dutos, o estado de conformidade dos derivados pode mudar. Ao ser realizada a análise dos produtos após essa transferência, os mesmos podem ser identificados como não conformes, estando assim, impossibilitados de serem comercializados. A técnica de reconciliação de dados em conjunto com o conceito de bandas de guarda pode oferecer às refinarias (aqui consideradas como fornecedores), uma margem mais segura na tomada de decisão de conformidade do produto e, aos terminais (aqui considerados como clientes) é oferecido uma margem confortável mediante a especificação.

### 1.3

#### **Objetivos: geral e específicos**

O objetivo deste estudo é aplicar a técnica de Reconciliação de Dados conectada ao conceito de bandas de guarda, para estabelecer limites máximos da fração mássica de enxofre para o fornecedor na comercialização de combustíveis, ou seja, otimizar as transações operacionais, a fim de garantir o cumprimento à especificação. Dessa forma, o presente trabalho propõe uma nova abordagem e une a reconciliação de dados ao conceito de bandas de guarda, com a finalidade de garantir maior confiabilidade na avaliação da conformidade de produtos advindos das refinarias, no que diz respeito aos seu fração mássica de enxofre. Trazendo maior segurança aos terminais de armazenamento em relação ao atendimento às especificações.

Para alcançar este objetivo geral, definem-se os seguintes objetivos específicos, devidamente justificados:

- Estudar a técnica de reconciliação de dados, seus conceitos estatísticos e identificar as variadas aplicações na literatura: Identificar trabalhos científicos que utilizam a RD no estabelecimento de limites máximos para atendimento às especificações;
- Discutir a utilização da incerteza de medição na avaliação da conformidade tendo em vista o atendimento às especificações;
- Abordar as regulamentações da ANP, suas recomendações no que diz respeito aos métodos analíticos sugeridos e possíveis impactos negativos ao meio ambiente provocados pela utilização de combustíveis os quais ultrapassam o fração mássica de enxofre permitido pela regulamentação brasileira.

## 1.5 Estrutura da dissertação

A presente dissertação está estruturada em sete capítulos, que abordam a relação entre fornecedores (refinarias) e consumidores (terminais), a utilização da técnica de reconciliação de dados em conjunto com o conceito de bandas de guarda quanto ao cumprimento à especificação. Nesta dissertação, estas abordagens conectadas são aplicadas à fração mássica de enxofre em combustíveis, fornecendo ao leitor uma abordagem que contribui para aspectos de confiabilidade metrológica, atendimento à regulamentação brasileira e sustentabilidade, à comunidade científica e aos operadores do sistema, por meio de dados de medição obtidos no decorrer desta pesquisa, além de comparações e análises de resultados.

O capítulo 1 refere-se à introdução da dissertação, na qual busca-se estabelecer uma relação do leitor com o tema proposto, definindo o problema de pesquisa, apresentando a motivação, os objetivos gerais e específicos, bem como a metodologia e a estrutura da dissertação.

No capítulo 2, discute-se como a fração mássica de enxofre em óleo diesel e gasolina impacta na qualidade dos combustíveis e que danos podem ser causados ao meio ambiente devido às emissões que ocorrem durante combustão nos motores. Também são abordadas as especificações indicadas pela ANP referentes à concentração de enxofre nesses derivados para a comercialização, bem como as metodologias indicadas para a análise de enxofre e gasolina e documentos normativos aplicáveis.

No capítulo 3, descreve-se a técnica de reconciliação de dados seus conceitos e métodos. Aprofunda-se o conceito de erro de medição, classificação de variáveis e a aplicação da reconciliação de dados em sistemas estacionários, dinâmicos e industriais.

O capítulo 4, apresenta o uso da incerteza de medição para a avaliação da conformidade, o processo de regras de decisão, zonas de aceitação e rejeição, valor aceitável para a incerteza e, principalmente, aborda o conceito de bandas de guarda, utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Em seguida, no capítulo 5, são apresentados os materiais e métodos utilizados nos procedimentos experimentais.

O capítulo 6 apresenta os resultados experimentais obtidos por meio da aplicação das ferramentas. Discute-se a determinação das zonas de aceitação, cálculo da incerteza e a validação da metodologia utilizada.

Finalmente, o capítulo 7 apresenta as considerações finais e propostas para trabalhos futuros.

## 2

### Fração mássica de Enxofre em combustíveis: conceitos, métodos e documentos normativos

#### 2.1

##### Enxofre

O enxofre é um não-metal que, assim como o oxigênio e o hidrogênio, pode ser encontrado livre na natureza. Possui amplo aproveitamento industrial e está presente em compostos minerais e em depósitos de origem vulcânica, podendo estar presente tanto no subsolo como a céu aberto.

Grande parte do enxofre no solo é encontrado em formas orgânicas. Isto é comprovado por meio das altas correlações verificadas entre os teores de carbono orgânico e os teores de enxofre total ou orgânico. A estreita relação entre o carbono orgânico e o enxofre explica a presença deste componente no petróleo bruto e seus derivados, já que são oriundos da decomposição de matéria orgânica e formados por hidrocarbonetos (MARIANO, 2001).

Uma característica em comum dos combustíveis orgânicos utilizados pelos seres humanos (óleo, carvão, gás natural, madeira etc.) é a presença de enxofre em sua composição. Combustíveis como a madeira contém pequenas frações de enxofre (0,1% ou até menos), enquanto a maioria dos carvões possuem fração mássica de enxofre entre 0,5 e 3 %. Os óleos, em geral, possuem mais enxofre que a madeira e menos que o carvão.

A queima do enxofre contido num combustível tende a formar o dióxido de enxofre:  $S + O_2 \Rightarrow SO_2$ , que presente na atmosfera, eventualmente precipita, em sua maioria no oceano. E como parte de um ciclo natural, com o tempo se torna parte da massa da terra como resultado de um processo geológico e novamente contido em combustíveis fósseis e minerais.

No petróleo, o enxofre é quimicamente combinado com os hidrocarbonetos e não pode ser removido sem a quebra de suas ligações químicas.

### 2.1.1 Enxofre em combustíveis

O óleo diesel e a gasolina são combustíveis líquidos derivados do petróleo amplamente utilizados no mercado nacional e atendem às demandas no transporte de cargas e de passageiros, na indústria, na geração de energia, nas máquinas para construção civil e máquina agrícolas, locomotivas e em veículos para uso particular (ANP, 2019).

Esses combustíveis são constituídos principalmente por hidrocarbonetos. O óleo diesel, utilizado em motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão), é composto majoritariamente por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos, enquanto a gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos relativamente voláteis que podem variar de 5 a 12 carbonos. Ambos podem conter, em menor proporção, nitrogênio, enxofre, oxigênio e compostos metálicos. Durante a combustão, a presença de enxofre nesses combustíveis gera a emissão de substâncias poluentes e/ou tóxicas, como óxidos de enxofre e materiais particulados que podem trazer diversos prejuízos ao meio ambiente e para a saúde da população (SPEIGHT, J.G., 1984).

O enxofre, presente no diesel e na gasolina, é um ametal e pode ser encontrado na sua forma livre na natureza. Em seu estado fundamental, à temperatura ambiente, é encontrado no estado sólido, na forma de cristais amarelo-limão o que pode variar de acordo com o fração mássica de impurezas presentes. É insípido e inodoro e ocorrem em diversos minerais de sulfito e sulfato (OLIVEIRA, 2013).

No processo de combustão nos motores a óleo diesel ou gasolina, pode ser formado o ácido sulfúrico, quando o trióxido de enxofre entra em contato com a água. O ácido sulfúrico é responsável por gerar corrosões no motor e contribuir para a formação de depósitos na câmara de combustão e sobre os pistões, que podem causar diversas avarias nos veículos e emissão de particulados. As altas concentrações de enxofre, ou seja, acima dos limites de especificação, podem gerar o  $\text{SO}_2$  que em contato com a atmosfera gera o ácido sulfúrico, que diretamente colabora para a formação de chuvas ácidas, acidificação de solo e arraste de metais do solo para lagos e rios (SPEIGHT, J.G., 1984).

Mediante tais danos que podem ser causados pela presença de enxofre em combustíveis, foram definidos por meio de resoluções os limites máximos da fração mássica de enxofre a serem praticados para a comercialização. Essas frações mássicas sofrem alteração de acordo com a aplicabilidade do combustível em questão, como por exemplo, o diesel vendido nas regiões metropolitanas e nas grandes cidades deve conter menos enxofre para diminuir a poluição urbana, enquanto nas áreas rurais e em pequenas cidades esse limite é maior (MARIANO, 2001).

### **2.1.2 Fração mássica de enxofre**

O enxofre torna-se indesejável em qualquer combustível devido a ação corrosiva de seus compostos e formação de gases tóxicos como  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre) e  $\text{SO}_3$  (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto. Na presença de água, o trióxido de enxofre leva a formação de ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que é altamente corrosivo para as partes metálicas dos equipamentos, além de ser poluente (PINHEIRO, 2004).

As tolerâncias de fração mássica de enxofre variam de acordo com o tipo de produto. Para os derivados óleo diesel S-10 e gasolina C, utilizados nesse estudo, os limites máximos da fração mássica de enxofre total é de 10 mg.kg<sup>-1</sup> para óleo diesel S-10 e para gasolina C a tolerância é de 50 mg.kg<sup>-1</sup>. Em 2009, o diesel comercializado no interior passou a ter 1.800 mg.kg<sup>-1</sup> (S1800) e o metropolitano, no máximo, 500 mg.kg<sup>-1</sup> (S500) fração mássica de enxofre. Em algumas regiões metropolitanas do Brasil, existe a oferta do diesel com 50 mg/kg (S50). A partir de 2013, o óleo diesel S10 substituiu o S50 e, em 2014, para uso rodoviário, o S500 substituiu o óleo diesel S1800. Desta forma, desde 2015, o Brasil usa apenas S10 e S500 para uso rodoviário.

Diversos processos físicos e químicos são utilizados atualmente nas refinarias como estratégia para a redução da fração mássica de enxofre no óleo diesel. Um deles é a hidrodessulfurização, que se trata da utilização de injeção de hidrogênio durante o processo de refino. Esses tratamentos envolvem a utilização

de catalisadores químicos sob condições de altas temperaturas e pressões. O uso de recursos biológicos como bactérias e micro-organismos também é uma possibilidade para a remoção do enxofre, conhecidos como biodessulfurização.

Muitos estudos vêm sendo efetuados pelas refinarias com a finalidade de se otimizar processos de dessulfurização. Estes estudos objetivam respostas quanto ao melhor meio catalítico, a melhor temperatura e pressão, a serem utilizadas durante o processo de remoção do enxofre do óleo diesel.

Conforme os níveis de enxofre se tornam cada vez mais exigentes, o uso de tecnologias que proporcionem às refinarias uma melhor eficiência na remoção do enxofre torna-se extremamente importante a fim de alcançar menores custos com maior qualidade.

## **2.2** **Especificações ANP**

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP é o órgão responsável pela fiscalização da qualidade de combustíveis automotivos no país e indica desde os métodos utilizados para a análise do enxofre, como a concentração permitida para a sua comercialização. As tolerâncias de fração mássica de enxofre variam de acordo com o tipo de produto. As Resoluções ANP nº 850, de 2 de agosto de 2021 e ANP nº 807, de 23 de janeiro de 2020 estabelecem os limites máximos da fração mássica de enxofre para óleo diesel e gasolina, respectivamente.

As Resoluções ANP são responsáveis não só pela indicação dos limites máximos da fração mássica de enxofre aceitáveis para a comercialização, como também indicam quais métodos analíticos devem ser utilizados para o processo de medição.

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>LIMITE</b>	<b>MÉTODO</b>
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	D2622 D5453 D7039 D7212 D7220

Figura 2. Limites de fração mássica de enxofre em óleo diesel adaptado da Resolução nº 850 de 2021.

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>LIMITE</b>	<b>MÉTODO</b>
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	D2622 D3120 D5453 D6920 D7039 D7220

Figura 3. Limites de fração mássica de enxofre em gasolina adaptado da Resolução nº 807 de 2020.

O não atendimento às especificações indicadas pela ANP pode tornar um combustível não conforme para a comercialização. Sendo assim, a necessidade de que a determinação do fração mássica de enxofre em diesel e gasolina seja de grande confiabilidade metrológica é evidente, caso contrário, pode levar ao não atendimento à regulamentação e a prejuízos ambientais.

### 2.3

#### Métodos analíticos

Agências como a Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (American Society for Testing and Materials - ASTM) possuem a responsabilidade de propor métodos de ensaio para a determinação do fração mássica de enxofre em

combustíveis, como o óleo diesel e gasolina. Alguns desses métodos são mencionados a seguir: D5453-19 (Método por fluorescência de ultravioleta), D7039-15 (fluorescência de raios-X com dispersão monocromática de comprimento de onda), D2622-21 (espectrometria de fluorescência de raio-x de ondas dispersivas), D3120-08 (Microcoulometria Oxidativa) e D6920-13 (combustão oxidativa e Detecção eletroquímica) (ASTM, 2020).

O método analítico ASTM D2622-21 (Método para determinação de enxofre em derivados de petróleo por espectrometria de fluorescência de raios-X de ondas dispersivas), também chamado de FRX ou EDS utiliza a radiação raios-X em uma amostra, os elementos individuais existentes na amostra estudada emitem suas próprias linhas de fluorescência de raios-X e são dessa forma, identificados. (ASTM, 2021).

Por meio desse método é possível detectar a radiação emitida e identificar os elementos presentes no material, o que permite análises simultâneas multi-elementares na faixa de mg/L. Mediante à pequena distância entre o detector e a amostra na maioria dos equipamentos que utilizam este método, análises com pressão e condições atmosféricas podem ser efetuadas. Ou seja, a maioria das amostras pode ser medida sem a necessidade de vácuo. (CORBARI, 2008; SHIMADZU, 2014).

O método ASTM D3120-08 utiliza a determinação de enxofre dentro de uma faixa de 3 – 100 mg/L nas amostras mais leves de hidrocarbonetos com ponto de ebulição que varia entre 26 e 274 °C. Esse método de ensaio pode ser também aplicado para concentrações mais elevadas, porém a diluição apropriada para que se enquadre dentro da faixa de detecção precisa ser cumprida. Basicamente o método se trata de uma amostra líquida inserida dentro de um tubo de combustão à temperatura de aproximadamente 800 °C, em conjunto com um fluxo de gás composto por 80 % de oxigênio e 20 % de um gás inerte como o nitrogênio ou o argônio etc. A pirólise oxidativa é responsável por converter o enxofre em dióxido de enxofre, em seguida, flui em direção a uma célula de “titulação” onde a reação com os íons triiodeto presentes no eletrólito acontece. O triiodeto consumido é repostado por coulometria e a corrente total usada nessa reposição é a medida dada do fração mássica traço de enxofre na amostra. (ASTM, 2019).

O método de ensaio ASTM D6920-13 se aplica à determinação de enxofre total em destilados de nafta, gasolinas reformuladas, diesel, biodiesel e óleo de motor por combustão oxidativa e detecção eletroquímica; isto é para hidrocarbonetos líquidos, os quais o ponto de ebulição esteja entre 25 e 400 °C e a viscosidade esteja entre 0,2 e 10 cSt (mm/S), em temperatura ambiente. A aplicação desse método é voltada para determinação de enxofre total em gasolinas reformuladas, nafta e diesel cujos com fração mássicaes aproximados entre 1 e 100 mg/kg para produtos do tipo gasolina e entre 1 e 40 mg/kg em produtos do tipo diesel. Mediante os testes efetuados pela ASTM, o limite de quantificação para este método é de 0,5 mg/kg para o diesel e 3 mg/kg para gasolina (ASTM, 2013).

O método de ensaio ASTM D7039-15 abrange a determinação de enxofre total por espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de comprimento de onda monocromática (MWDXRF) em gasolina monofásica, óleo diesel, fluxos de processo de refinaria usados para misturar gasolina e diesel, combustível de aviação, querosene, biodiesel, biodiesel misturas e misturas gasolina-etanol.

Amostras voláteis, como gasolinas de alta pressão de vapor ou hidrocarbonetos leves, podem não atender à precisão indicada devido à evaporação de componentes leves durante a análise (ASTM, 2020).

O método de ensaio ASTM D5453-19 é utilizada para a determinação do fração mássica de enxofre total e possui aplicação em derivados do petróleo e amostras gasosas além de carvão e biomassa vegetal.

Segundo a descrição na norma ASTM D5453-19, neste método dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) absorve a energia da luz ultravioleta e é convertido em dióxido de enxofre excitado (SO<sub>2</sub>\*). A energia liberada no retorno ao estado estável é detectada por um tubo fotomultiplicador e convertido em sinal analítico, que é relacionado com a concentração, Figura 4 (ASTM, 2019).

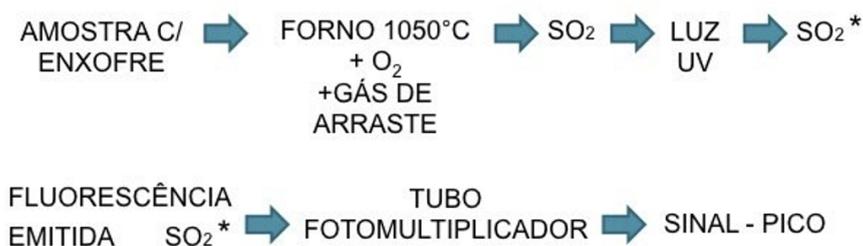


Figura 4. Fluxograma: Análise de enxofre por Fluorescência.

Amostras de hidrocarbonetos são inseridas em um tubo de pirólise a aproximadamente 1050 °C; no qual, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O são formados pela queima dos componentes da amostra. Os compostos de enxofre estão presentes nas combinações de hidrocarbonetos e nos combustíveis fósseis em variadas formas e naturezas químicas, no entanto eles também formam produtos de combustão.

A presença de água no estado de gasoso ou no estado líquido pode alterar a determinação da fração mássica de enxofre, portanto a água deve ser retirada do produto de combustão antes de entrar na câmara de reação. A câmara de reação é o local onde as moléculas de SO<sub>2</sub> ficam excitadas e relaxadas. Para a medição do sinal emitido por todas as espécies de enxofre da amostra, é utilizado um tubo fotomultiplicador ajustado na faixa de comprimento de onda apropriado.

Amostras voláteis, podem não atender à precisão indicada devido à evaporação de componentes leves durante a análise.

A ANP recomenda, em suas resoluções, os métodos específicos a serem utilizados para determinados combustíveis. Prioritariamente, no sistema Petrobrás, as refinarias utilizam a ASTM D5453 e os terminais utilizam a ASTM D7039, ambos indicados nas Resoluções ANP nº 850, de 2 de agosto de 2020, para gasolina C e pela Resolução ANP nº 807, de 23 de janeiro de 2020 para óleo diesel, métodos de ensaio utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

## 2.4 Refinarias e terminais

A cadeia de suprimentos do petróleo no Brasil, como abordado no decorrer deste capítulo, é de grande complexidade e é composta por uma quantidade relevante de refinarias, um sistema de transportes abrangente, incluindo dutos, terminais e navios, e uma ampla atuação no mercado, com atividades desde a produção até a venda, incluindo importação e exportação de petróleo e seus derivados. No mercado consumidor, há uma grande variação na demanda, que está diretamente relacionada aos tipos de produto, e seus requisitos de qualidade.

### 2.4.1 Refinarias

Resumidamente, uma refinaria utiliza de diferentes combinações de processos químicos e físicos, em unidades de processo integradas, com o objetivo de produzir uma variedade de produtos, a partir do petróleo bruto. Cada refinaria emprega um esquema de processo de refino adequado a seus objetivos, o qual depende dos equipamentos disponíveis, como das características do petróleo que irá ser processado.

Conforme definido pela ANP (2012), o refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados. Tudo começa na própria unidade de produção, onde a primeira separação ocorre entre água, óleo e gás, conhecido como processamento primário. Em seguida o petróleo bruto, separado da água e óleo é direcionado para a refinaria. O processo de refino começa pela destilação atmosférica, que consiste no fracionamento do óleo cru usando como condição do processo, a pressão atmosférica (101.325 KPa). Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de diversas dimensões, que possuem pratos ou bandejas distribuídos em toda a coluna para os vários estágios de separação, de acordo com a fração desejada.

O petróleo, proveniente dos tanques de armazenamento, é pré-aquecido e introduzido na torre de destilação atmosférica, onde a separação ocorre naturalmente de acordo com os pontos de ebulição de cada fração do petróleo. As frações, agora já como derivados, são retiradas em diferentes estágios da coluna, de acordo com a sua densidade. Os derivados mais leves, após o processo, encontram-se mais próximos do topo da coluna de destilação, enquanto os mais pesados, encontram-se mais próximos da base.

Do processo de destilação, são obtidos, principalmente, gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo atmosférico. Tais frações, retiradas no decorrer da coluna em seus vários estágios de separação, precisam ser tratadas para se transformarem em produtos finais ou, em certos casos, serem enviadas como matéria-prima para outros processos de refino. A fração mais pesada oriunda do processo de destilação atmosférica situa-se no fundo da torre, o chamado resíduo atmosférico. Esta fração pode ser submetida a um segundo fracionamento, em condições atmosféricas diferentes, agora sob vácuo, no qual é gerado o óleo combustível. Os processos de destilação atmosférica e a vácuo são classificados como processos de separação.

As frações geradas na torre de destilação a vácuo são utilizadas como cargas de outros processos de refino que visam, principalmente, a obtenção de produtos de menor peso molecular e maior valor agregado. Agora, após os processos de separação, são executados os processos de conversão.

Os processos de craqueamento térmico (como o coqueamento retardado) e craqueamento catalítico, visam converter frações pesadas de petróleo em frações mais leves e com maior valor agregado. O processo de craqueamento térmico utiliza elevadas temperaturas enquanto o craqueamento catalítico utiliza um catalisador para intensificar o processo e craquear longas cadeias, transformando-as em cadeias de menor peso molecular. Dessa forma, o gasóleo de vácuo (que seria usado como óleo combustível) é decomposto em frações mais leves como gás liquefeito, gasóleo leve, gasolina, diesel de craqueamento e gasóleo pesado. A unidade de coqueamento retardado tem o objetivo de converter termicamente resíduos de petróleo em correntes líquidas de maior valor agregado, com destaque para aquelas que irão compor a produção de óleo diesel. O processo de coqueamento retardado compreende a decomposição térmica dos hidrocarbonetos, portanto, o seu craqueamento térmico, pela exposição a alta

temperatura, em curto intervalo de tempo, levam à formação de coque. Um esquema simplificado do processo de refino é apresentado na Figura 5.

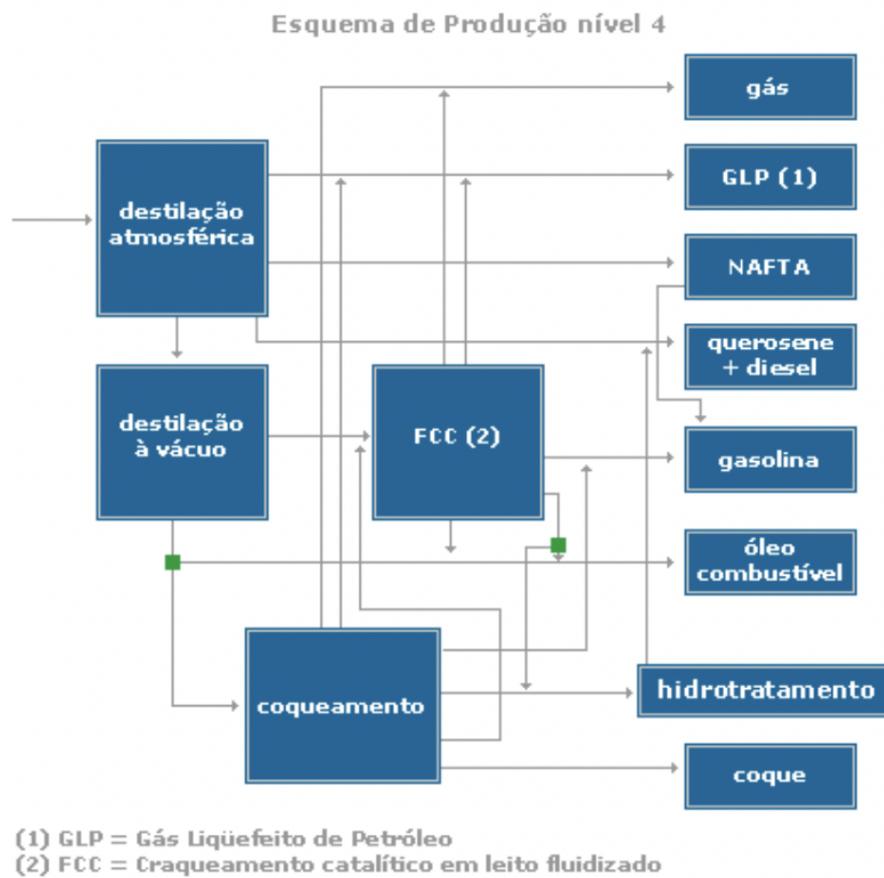


Figura 5. Esquema de refino do petróleo, ANP.

#### 2.4.1.1

#### Dessulfurização

A remoção de compostos organossulfurados em combustíveis fósseis ocorre em refinarias, são muitos os métodos desenvolvidos e aplicados pela indústria, como a hidrodessulfurização (HDS), dessulfurização extrativa (EDS), dessulfurização oxidativa (ODS), biodessulfurização (BDS) e dessulfurização adsortiva (ADS).

#### **2.4.1.2**

##### **Hidrodessulfurização (HDS)**

Trata-se do tratamento convencional utilizado para a remoção do enxofre nas refinarias. A HDS é um processo de hidrogenação catalítica que ocorre sob condições severas de pressão de hidrogênio (13-130 atm) e temperatura (300-400C), em um reator de leito fixo, com a utilização de catalisadores sofisticados de Co-Mo, Ni-Mo ou Ni-W suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a formação de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e hidrocarboneto (BETIHA et al., 2018). A tecnologia HDS possui o inconveniente do alto custo operacional no processo de refino (TEYMOURI et al., 2013).

#### **2.4.1.3**

##### **Dessulfurização Extrativa (EDS)**

É um método baseado na transferência de massa entre o solvente extrator, que normalmente é pouco miscível ou imiscível e o combustível. O extrator tem como principal característica a afinidade preferencial por compostos organossulfurados presentes no combustível (CASSOL, 2007). Como o EDS pode ser efetuado em condições ambientes de pressão e temperatura, possui baixo consumo energético, o que o torna vantajoso em comparação ao método convencional (HDS). Porém, não se popularizou devido ao procedimento de regeneração e ao investimento em solventes adequados ao processo. (BABICH; MOULIJN, 2003).

#### **2.4.1.4**

##### **Dessulfurização Oxidativa (ODS)**

Considerado um dos métodos mais promissores para obtenção de combustíveis com fração mássicas de enxofre ultrabaixos. A tecnologia ODS

utiliza baixas temperaturas e pressão atmosférica durante a reação, diferente da HDS, não utiliza gás hidrogênio. Os oxidantes utilizados na ODS são: peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), peróxido de cicloexanona, ozônio e hidroperóxido de t-butil (TBHP). Como principal vantagem do método está a fácil conversão dos compostos de enxofre refratários - difíceis de serem removidos no método HDS. (SALMASI et al., 2016).

#### **2.4.1.5**

##### **Biodessulfurização (BDS)**

Também chamada de dessulfurização microbiana, a BDS utiliza enzimas biológicas (catalisadores produzidos por bactérias e outros micro-organismos) para a remoção de compostos heterocíclicos de enxofre. (BETIHA et al., 2018). O método consiste no consumo do enxofre por micro-organismos que o utilizam como fonte de crescimento e de atividades biológicas. Dessa forma, à medida que os micro-organismos consomem o enxofre do meio que estão inseridos, ocorre a redução do fração mássica de enxofre em combustíveis (SOLEIMANI et al., 2007). Os *Pseudomonas*, *Brevibacterium* sp., *Rhodococcus erythropolis* e *Arthrobacter* são alguns dos micro-organismos mais utilizados. (LEE; VALLA, 2019). No entanto, entre os limitadores desse processo estão a dessulfurização relativamente lenta e a vida útil de micro-organismos nas condições adversas da refinaria. (LEE; VALLA, 2019).

#### **2.4.1.6**

##### **Dessulfurização Adsorativa (ADS)**

A ADS utiliza um sólido poroso para adsorver de forma seletiva compostos aromáticos de enxofre (adsorbatos) presentes nas correntes derivadas do refino de petróleo (LEE; VALLA, 2019). Essa técnica possui grande atenção de pesquisadores por ser uma possível substituta do método HDS. Possui como principal característica, a possibilidade de realização sob condições amenas de

temperatura e pressão, tornando-a vantajosa em relação ao gasto energético e por dispensar o consumo de gás hidrogênio (TEYMOURI et al. 2013).

As técnicas de dessulfurização objetivam a remoção do enxofre a níveis ultrabaixos, eliminando a necessidade de retorno ao processo. O consumo energético, investimento em matéria-prima e tempo de processo também possuem grande relevância. A necessidade do alcance do fração mássica de enxofre à níveis indicados pelas resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) possui implicações legais assim como ambientais. A não conformidade dos combustíveis em relação ao fração mássica de enxofre pode acarretar a impossibilidade de comercialização dos derivados para consumidores. O que destaca o importante papel das refinarias no que diz respeito à qualidade dos derivados que são fornecidos aos terminais.

#### **2.4.2**

##### **Terminais**

Os terminais possuem o objetivo de movimentação e armazenamento dos produtos líquidos regulados pela ANP: petróleo, seus derivados e biocombustíveis. São instalações destinadas à logística. São constituídos por tanques de armazenamento, bombas, linhas e diversos outros equipamentos necessários para carga e descarga. Os terminais compõem toda a infraestrutura nacional de transporte e transferência. Um de seus objetivos é a prestação do serviço de movimentação e armazenagem para outras empresas que compõem a indústria do petróleo e dos biocombustíveis (AMORIM, 2007).

Somente mediante à autorização da ANP, pode ocorrer a construção e até mesmo a operação de terminais para movimentação de petróleo, seus derivados e biocombustíveis, incluindo os demais produtos regulados pela ANP cuja autorização se dá por meio da Resolução ANP nº 52, de 2 de dezembro de 2015.

## 2.5

### Logística no transporte entre refinarias e terminais

A cadeia de suprimentos do petróleo envolve diversos sistemas e subsistemas de transporte que interagem entre si nos processos de exploração, transferência de petróleo para refinarias, terminais e armazenagem. Tais sistemas devem ser estudados com grau de detalhe com a finalidade de conhecer as principais características de cada processo afim de identificar as melhores condições de transporte, no que diz respeito a custo e qualidade.

As atividades de exploração e produção do petróleo são efetuadas por unidades marítimas ou terrestres. O petróleo é extraído a partir das unidades de produção em diferentes tipos que envolvem sua viscosidade, grau API (densidade), cor, entre outros. As diferentes características entre tipos de petróleo estão associadas às condições dos locais onde os reservatórios de petróleo se encontram, como profundidade, composição do solo, porosidade das rochas, e qualquer outra característica que tenha influência na formação do petróleo no decorrer dos anos.

Cada unidade de produção extrai o petróleo a partir de um conjunto de poços perfurados em um perímetro delimitado. Tais poços, em grande maioria, fazem parte de um mesmo reservatório, nos quais o petróleo retirado mantém semelhantes características.

#### 2.5.1

##### Modais de transporte

Desde o início da cadeia até o final, a logística de transporte de petróleo e derivados passa por diferentes modais, sejam eles aquaviários, dutoviários ou rodoviários.

- O modal aquaviário compreende meios de transporte aquáticos, como navios petroleiros.
- O modal dutoviário compreende o transporte por dutos, sejam eles terrestres ou submarinos.

- E o modal rodoviário se trata do transporte por caminhões, por meio de estradas, rodovias etc.

A princípio, após a extração do petróleo pelos poços de produção, ele é armazenado na unidade (plataforma) e então transportado em larga escala por meio de oleodutos e gasodutos. Os dutos são tubos que alcançam longas distâncias e podem ser submarinos ou terrestres, responsáveis por transportar grandes volumes de óleo e gás até as refinarias e UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural). Além do modal dutoviário, os navios-tanque, mais conhecidos como petroleiros, também podem fazer esse transporte da unidade de produção até a costa, onde o destino, são os terminais marítimos responsáveis pela armazenagem de petróleo e distribuição para refinarias (AMORIM, 2007).

As refinarias, após receberem o petróleo bruto e finalizarem o processo de refino, são responsáveis por bombear os derivados de volta aos terminais, que em seguida, enviam às distribuidoras, responsáveis pelo abastecimento dos pontos de venda. O transporte das refinarias aos pontos de distribuição também é feito por dutos, que operam transportando diferentes derivados de maneira sequencial e mantidos a altas pressões para que não se misturem. Porém, essas contaminações são inevitáveis. As misturas entre derivados são chamadas de *transmix* e não podem ser descartadas, sem antes passarem por um reprocessamento nas refinarias. (Herran e Andres, 2010).

Por último, o transporte rodoviário é responsável por levar das distribuidoras até os pontos de venda os combustíveis acabados, com aditivos e misturas seguindo a regulamentação, prontos para serem comercializados.

## **2.5.2 Upstream, midstream e downstream**

Os processos que compõem a cadeia de suprimento de petróleo são divididos em dois ou três segmentos, são eles: *upstream* e *downstream*, Figura 3 ou *upstream*, *midstream* e *downstream*. O *upstream* compreende as atividades de exploração e produção de petróleo, podendo ser em terra (*onshore*) ou no mar

(*offshore*). *Downstream* é a classificação usada para definir, resumidamente, as atividades de transporte, comercialização e refino de petróleo e ainda transporte e comercialização de derivados de petróleo.

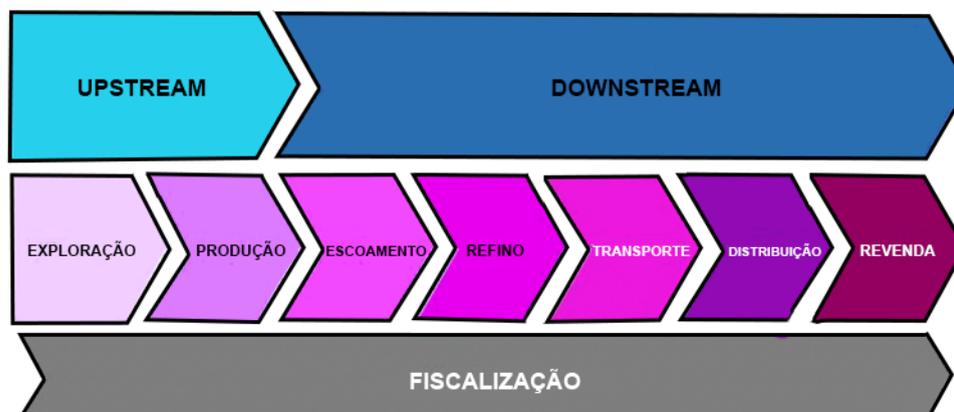


Figura 6. Fluxo *upstream* e *downstream*.

Porém, na divisão da cadeia de suprimento de petróleo em três segmentos, *upstream* é utilizada apenas para as atividades de produção de petróleo, *midstream* se relaciona ao processamento e armazenamento de petróleo e o *downstream* compreende a logística de vendas dos derivados acabados, Figura 7.

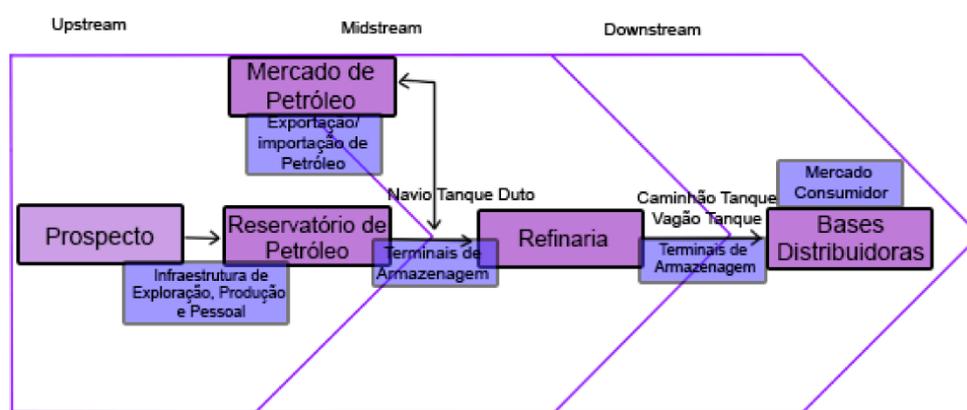


Figura 7. Fluxo detalhado *upstream*, *midstream* e *downstream*, Ferreira Filho, 2016.

O foco deste trabalho é no segmento de downstream, usando como orientação a divisão da cadeia de suprimento em apenas dois segmentos. Compreendendo dessa forma, o processo logístico do petróleo entre refinarias,

consideradas como fornecedoras, até os terminais, considerados como consumidores.

## **2.6**

### **Impactos ambientais**

A indústria do petróleo e seus processos, desde o início da cadeia até o final, possui atividades poluidoras que afetam a qualidade do ar, do solo e das águas. Inúmeras práticas são aplicadas para eliminar ou reduzir os impactos negativos causados pelos processos de exploração, produção, refino, armazenamento e transporte. Especificamente, o processo de refino, transporte e armazenamento, por se localizarem, na grande maioria dos casos, em áreas habitadas ou em seus arredores, podem causar prejuízos à saúde da população local de forma direta ou indireta.

#### **2.6.1**

##### **Poluição das refinarias de petróleo**

A atividade de refino acarreta prejuízos ambientais no que diz respeito ao ar, solo e efluentes. Emissões atmosféricas provenientes das refinarias podem incluir compostos voláteis presentes no óleo cru e nas suas frações, essas emissões ocorrem por meio da queima de óleo cru e dos derivados nos aquecedores de processo, nas caldeiras e nas emissões das próprias unidades de processo de refino. São chamadas de emissões fugitivas, e podem ser compostas por CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, material particulado e de hidrocarbonetos. Além disso, sulfeto de hidrogênio, óxidos de enxofre e nitrogênio podem ser encontrados nas emissões do sistema de recuperação de enxofre na refinaria.

A poluição de águas subterrâneas ou superficiais pode ocorrer por meio do descarte de efluentes contaminados. Esses efluentes líquidos consistem em águas residuais de processos existentes na refinaria, como unidades de resfriamento, águas oriundas de processo e água dos esgotos sanitários e da chuva. Esses efluentes são direcionados às estações de tratamento de efluentes localizadas nas

próprias refinarias. Após o tratamento, caso seus níveis de resíduos atendam à respectiva legislação ambiental, são descarregados em estações de tratamento públicas ou em corpos receptores. Entretanto, de forma não intencional, hidrocarbonetos líquidos podem ser liberados por refinarias causando contaminação do solo (o que pode afetar águas subterrâneas) e contaminação de águas superficiais. A depender do volume de tal contaminação, o ambiente receptor pode sofrer graves prejuízos, o que afeta diretamente o ecossistema local e pode causar riscos à saúde humana das comunidades nos arredores das refinarias (ROSA, 2021).

São inúmeros os resíduos sólidos gerados durante as operações de uma refinaria, tais como lamas, sedimentos dos fundos dos tanques, borras oleosas, argilas usadas em tratamentos além de sólidos dispersos em óleo. A composição e a toxicidade dos resíduos são variáveis, dependem do processo pelo qual foi gerado e dos derivados que foram obtidos do processo. Elementos químicos tóxicos tais como arsênio, bário, mercúrio, selênio, cádmio, cromo, chumbo e prata, compostos orgânicos, hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) e compostos inorgânicos como amônia e ácido sulfídrico. Para que esses resíduos possam ser armazenados por longos períodos, sem que haja grandes prejuízo ambientais, é necessário tratamento para redução de suas características tóxicas. (BURTON, D. J. e RAVISHANKAR, K, 1989).

## **2.6.2**

### **Poluição dos terminais de armazenamento**

Terminais de armazenamento movimentam diariamente produtos como gasolina, óleo diesel e óleo combustível. Os procedimentos de manutenção e operação dos tanques que compõem o terminal originam resíduos que possuem grande potencial poluidor. Tais resíduos, se descartados em meio ambiente de forma inadequada, podem causar prejuízos ambientais e à saúde humana.

Na rotina de um terminal existem as manutenções e limpezas periódicas dos tanques de armazenamento. Quando os tanques são esvaziados, é retirado um resíduo denso, de cor escura e odor intenso. A composição dessa borra oleosa

varia de acordo com o produto armazenado no tanque, e o volume de acordo com a periodicidade de manutenção. Uma camada de água também é formada no fundo dos tanques, que é periodicamente removida por meio de descargas de fundo. Esse efluente é composto por uma mistura de água com quantidades variáveis de álcoois, hidrocarbonetos, benzeno, partículas sólidas e enxofre. (EPA, 1995).

Nos terminais, o processo de separação de água e óleo (SAO), separa parcialmente por ação da gravidade, os resíduos sólidos das duas fases líquidas (resíduo oleoso dos tanques e a água). O resíduo oleoso é reutilizado e direcionado a tanques de óleo diesel, enquanto os resíduos sólidos e água contaminada por impurezas presentes nos combustíveis dos tanques devem ser cautelosamente descartados, para evitar contaminação das águas subterrâneas e superficiais próximas aos terminais.

### **2.6.3**

#### **Impactos ambientais no transporte entre refinarias e terminais**

Um dos principais riscos ambientais no transporte de derivados entre refinarias e terminais se dá por meio de vazamentos nas linhas. A deterioração da parede do duto ocorre devido às condições físico-químicas relacionadas ao ambiente e ao produto transportado ou devido às derivações clandestinas; isto é, furto de petróleo e seus derivados. A contaminação por vazamentos em dutos subterrâneos ou aéreos causa contaminação direta do solo e aquíferos (FREITAS et al., 2004).

A detecção de vazamentos possui grande complexidade operacional mediante os aspectos do processo como o fechamento de válvulas, acionamento transitório de bombas, que podem causar um alarme falso.

A indústria petrolífera investe em sistemas e técnicas para a detecção de vazamentos nos sistemas de dutos (MURRAY, 2001). Tanto por questões de perda de produção e prejuízos econômicos, como para proteção ambiental e preservação de consequências legais que tais vazamentos podem acarretar. (FREITAS et al., 2004).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) é a responsável por estabelecer requisitos técnicos, econômicos e jurídicos para o funcionamento de dutos. A gestão de segurança operacional dos dutos terrestres, para mitigação de possíveis consequências causadas por incidentes é abordada no Regulamento Técnico de Dutos Terrestres para Movimentação de Petróleo, Derivados e Gás Natural (RTDT), de 2 de fevereiro de 2011. O RTDT aplica-se na projeção do duto, construção, operação, inspeção, manutenção da integridade estrutural e até mesmo aplicável na desativação do duto (ANP, 2011).

De acordo com a seção 15.7 do RTDT [2010], o transporte deve selecionar e implementar um processo de monitoramento de vazamentos do duto, compatível com o nível de complexidade operacional e o produto transportado. Este processo deve basear-se no risco de vazamentos e no tempo de resposta aos eventos para cada trecho, mediante a utilização de equipamentos, sistemas ou procedimentos que tenham capacidade de detecção de vazamentos.

E segundo as seções 26 e 27 do RTDT [2010], o transportador deve desenvolver e implementar controle da corrosão interna e externa de dutos e instalações metálicas, enterradas ou submersas, estabelecendo procedimentos para controle do sistema anticorrosivo instalado”.

### 3 Reconciliação de dados

Mediante a responsabilidade em enviar derivados provenientes das refinarias às distribuidoras e outras empresas que compõem a indústria, é de suma importância que tais produtos estejam de acordo com as especificações exigidas pela ANP. O produto que, por vezes, é dado como dentro das especificações em relação ao seu fração mássica de enxofre, pode ser identificado como um produto fora das especificações, após o processo de transporte da refinaria até o terminal. Neste cenário onde diferentes medições são feitas a partir de uma mesma amostra, pode-se obter diferentes resultados. Esses resultados, individualmente não podem ser considerados como verdadeiros. Para que um valor mais próximo ao valor verdadeiro seja encontrado é necessário utilizar todo o conjunto de resultados de medições e a partir deles um valor mais próximo ao verdadeiro pode ser considerado.

Muito tem sido feito na área de pesquisa e desenvolvimento com o objetivo de minimizar erros de medição. Existem hoje filtros de dados (digitais e analógicos), utilizados para atenuar ruídos de alta frequência, e até mesmo sensores inteligentes capazes de detectar a existência de problemas de hardware e de identificar se os dados medidos estão dentro dos limites aceitáveis. Além disto, a validação de dados pode ser utilizada para detectar erros grosseiros de grande magnitude e técnicas mais sofisticadas como testes de controle de qualidade estatísticos podem identificar erros. Estas ferramentas são aplicadas a cada medição separadamente e, desta forma, não garantem consistência dos dados no que diz respeito à inter-relação das quantidades medidas, mas devem ser usadas como primeira abordagem na redução de erros aleatórios e erros grosseiros (Narasimhan e Jordache, 2000).

A reconciliação de dados (RD) consiste em um tratamento matemático que objetiva melhorar a qualidade dos dados representantes de um processo experimental ou industrial qualquer, fazendo-os obedecer a um modelo pré-concebido do processo. É uma técnica que usa as relações e restrições dos modelos do conjunto total de dados para ajustar tais medições com a finalidade de satisfazer suas restrições e assim aumentar a confiabilidade dos dados obtidos.

Seu uso é relativamente recente no Brasil na área de química analítica, já na literatura mundial, os primeiros trabalhos com sua utilização, surgem na década de 1960. A sua relevância como ferramenta auxiliar de trabalho em processos industriais é indiscutível, principalmente no monitoramento desses processos ou para o levantamento de dados experimentais em laboratório.

Com o objetivo de alcançar maior qualidade e confiabilidade ao conjunto de dados, aplica-se um tratamento matemático ao conjunto original de medições, de modo que discrepâncias entre os valores redundantes sejam removidas. Conjuntamente com o algoritmo de reconciliação de dados, empregam-se algoritmos para detecção de erros grosseiros, para que sejam removidos dados discrepantes do conjunto de medição, dessa forma, garante-se a qualidade final das demais variáveis reconciliadas.

Existem dois conceitos importantes na RD que devem ser considerados, o conceito de observabilidade e o conceito de redundância de variáveis, conforme discutidos por Farias (2009):

- Variável observável: a estimação dessa variável pode ser feita a partir das variáveis medidas usando as equações do modelo do processo.
- Variável não observável: a estimação dessa variável não pode ser feita a partir das variáveis medidas usando as equações do modelo.
- Variável redundante: mesmo após sua medição ser removida, continua sendo observável.
- Variável não redundante: é a que se torna não observável, após sua medição ser removida.

Para que a reconciliação de dados seja efetiva, é importante que as variáveis sejam redundantes. A redundância poderá tornar mais confiável a estimativa gerada.

A reconciliação de dados possui restrições como modelos do processo, e estes modelos podem ser lineares (balanço material), bilineares (balanço por componentes sem reação química) ou não-lineares (balanço energético, reações químicas...). E tais modelos do processo podem ser classificados como dinâmicos ou estacionários. A reconciliação de dados dinâmica necessita de vários conjuntos de medições obtidos em função do tempo. A reconciliação de dados

estacionária é baseada na solução de um problema de otimização de minimização de uma função objetivo sujeita a restrições algébricas que podem ser lineares ou não lineares.

As técnicas para a solução do problema de reconciliação de dados podem variar de acordo com o tipo de restrição e o tipo de relação temporal. As técnicas de otimização aplicadas podem ser simples, como solução analítica do problema de mínimos quadrados ponderados (por uma medida de dispersão, como por exemplo, incerteza de medição) sem restrições, ou até técnicas mais complexas, como Filtros Particulados.

É de suma importância que se tenha conhecimento da necessidade de tratamento prévio dos dados para a detecção de erros grosseiros. Diferentes dos erros aleatórios, esses erros não seguem a estatística natural do processo, logo, acabam por invalidar o esquema de reconciliação. Existem dois grupos pelos quais as técnicas de RD podem ser separadas. São eles:

- Reconciliação de dados clássica: Nesse grupo, o problema de erros grosseiros é tratado separadamente, com o auxílio de algoritmos para a sua prospecção e estimação.
- Reconciliação de dados simultânea: Onde o problema de detecção de erros grosseiros é tratado simultaneamente pela solução do problema de otimização da própria reconciliação de dados, ou até pela utilização de função objetivo que rejeita a presença dos erros grosseiros.

### 3.1

#### **Formulação do problema de reconciliação de dados**

Em um problema típico de reconciliação de dados tem-se: medições, variáveis, erro e equações de restrições.

- a) Medições – conjunto de dados obtidos

- b) Variáveis – todas as incógnitas do problema. Podem ser medidas ou não medidas, observáveis ou não-observáveis, e redundantes ou não-redundantes.
- c) Erro – diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro de uma variável, representado pela Eq. (1).
- d) Equações de restrições – essas equações são resultantes da modelagem do processo, no geral, incluem as equações de balanço de massa e/ou de energia.

Matematicamente, o erro pode ser escrito como

$$\varepsilon = \mathbf{y} - \mathbf{x} , \quad (1)$$

onde:  $\varepsilon$  é o vetor ( $n \times 1$ ) dos erros para as  $n$  medições,  $\mathbf{y}$  é o vetor ( $n \times 1$ ) das medições,  $\mathbf{x}$  é o vetor ( $n \times 1$ ) dos valores verdadeiros das variáveis.

Portanto, a reconciliação de dados é formulada como um problema de otimização ponderada de mínimos quadrados, no qual a função objetivo é representada pela equação 2.

$$\underset{\mathbf{x}}{\text{Min}} (\mathbf{y} - \mathbf{x})^T \mathbf{W}(\mathbf{y} - \mathbf{x}) , \quad (2)$$

onde  $\mathbf{W}$  é uma matriz quadrada  $n \times n$  que representa o peso da ponderação a ser aplicada, o sobrescrito  $T$  representa a transposta da matriz.

A base estatística para a RD origina-se das propriedades que são supostas para os erros aleatórios das medições. No geral, considera-se que os erros aleatórios seguem uma distribuição normal multivariável com média zero e com matriz de variância e covariância  $\Sigma$  conhecidos. Porém, não deve ser esquecido que, por vezes, o sinal primário medido é transformado em um sinal final que é a variável de interesse.

No caso de uma transformação não linear, o erro na variável indicada não é necessariamente normalmente distribuído. Apenas o sinal com forma linearizada

pode ser aproximado pela distribuição normal. Mas, se possível, as variáveis  $x$  no modelo de medição da Eq. (1) poderiam representar as variáveis medidas primárias. E, neste caso, as relações entre as variáveis medidas primárias e as variáveis de interesse seriam incluídas como restrições.

Para as restrições que são não lineares, a RD não linear deve ser usada. A matriz de covariância  $\Sigma$  possui informações sobre a precisão das medições e suas correlações. Como os valores medidos são dados por meio do vetor  $y$ , os valores verdadeiros  $x$  são obtidos por meio da maximização da função probabilidade da distribuição normal multivariável, isto é:

$$\text{Max}_x \frac{1}{(2\pi)^{n/2} |\Sigma|^{n/2}} \exp\{-0.5(\mathbf{y} - \mathbf{x})^T \Sigma^{-1}(\mathbf{y} - \mathbf{x})\}, \quad (3)$$

onde:  $|\Sigma|$  é o determinante de  $\Sigma$ .

O problema de maximização da probabilidade das estimativas mostrada na Eq. (3), equivale à minimização da função exponencial (uma vez que o expoente é negativo).

$$\text{Min}_x (\mathbf{y} - \mathbf{x})^T \Sigma^{-1}(\mathbf{y} - \mathbf{x}). \quad (4)$$

Durante o processo de RD, em termos da matriz de covariância  $\Sigma$ , a ponderação realizada atribui maior peso às variáveis de maior confiabilidade e menor peso às variáveis com menor confiabilidade. Sendo assim, é coerente adotar como fator de ponderação a matriz de covariância e a Eq. (4) como a função objetivo da reconciliação de dados.

Os conceitos de observância e redundância estão coligados com a capacidade de se resolver e estimar as variáveis. É importante saber, portanto, quais variáveis não medidas podem ser estimadas. O conceito de observância é responsável por lidar com essa questão. Outra questão de importância é se uma variável medida pode ser estimada mesmo em caso de falha de seu sensor ou medidor. A Redundância lida com essa questão. A análise da observância e da redundância pode ser reconhecida pela adição de novos instrumentos de medição

ou alteração do conjunto de variáveis a ser medido. Ela também desempenha um relevante papel na decomposição e solução do problema de RD.

- a) Observância: uma variável é definida como observável caso ela possa ser estimada utilizando-se as medições e as restrições do processo.
- b) Redundância: uma variável é definida como redundante caso ela possa ser observável mesmo quando sua medição é removida.

Levando em conta a definição de observância, é entendido que uma variável medida é observável, já que sua medição prova a estimativa da variável. Contudo, uma variável não medida é observável unicamente se ela puder ser estimada indiretamente por meio da exploração das relações das restrições e das medições de outras variáveis.

As variáveis medidas são redundantes se elas puderem, de forma indireta, serem estimadas por meio de outras medições e das restrições. A observância e a redundância das variáveis dependem tanto da estrutura da medição quanto da natureza das restrições.

Existe a necessidade de uma abordagem sistemática para a determinação de quais variáveis não medidas são observáveis. A depender das equações de restrição, a reconciliação de dados pode ser classificada como sendo:

- a) Linear – quando as equações de restrição são lineares;
- b) Bilinear – quando as equações de restrição são bilineares, ou seja, os termos não lineares são produtos de duas variáveis;
- c) Não linear – cujas equações de restrição são não-lineares;
- d) Permanente – cujas equações de restrição são independentes com relação ao tempo.
- e) Dinâmica – cujas equações de restrição são dependentes com relação ao tempo.

Onde a classificação possui dependência das equações de restrição.

### 3.2

#### Reconciliação de dados linear em regime permanente

Na reconciliação de dados linear em regime permanente as equações de restrições são todas lineares e, no caso de todas as variáveis do problema serem medidas, pode ser resolvido analiticamente por meio da aplicação do método dos Multiplicadores de Lagrange, equação 5.

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{y} - \mathbf{W}^{-1} \mathbf{A}^T (\mathbf{A} \mathbf{W}^{-1} \mathbf{A}^T)^{-1} \mathbf{A} \mathbf{y}, \quad (5)$$

onde  $\hat{\mathbf{x}}$  indica o vetor dos valores reconciliados. Para sistemas onde existem variáveis não medidas (sistemas parcialmente medidos), o problema de reconciliação de dados é normalmente solucionado pela decomposição em dois subproblemas, tal como discutido em Mah (1990) e Crowe (1983).

No primeiro, as variáveis medidas redundantes são reconciliadas e um problema de coaptação onde as variáveis observáveis não medidas são estimadas. Tal estratégia possui mais eficiência do que estimar todas as variáveis de forma simultânea. Seja  $p$  o número de variáveis não medidas. As variáveis são classificadas em dois conjuntos, o vetor  $\mathbf{x}$  das variáveis medidas e o vetor  $\mathbf{u}$  das variáveis não medidas. As restrições precisam ser reformuladas em termos tanto das variáveis medidas como das variáveis não medidas. Conseqüentemente, a Eq. (5) é re-escrita como sendo

$$\mathbf{A}_x \mathbf{x} + \mathbf{A}_u \mathbf{u} = \mathbf{0} \quad (6)$$

onde:  $\mathbf{A}_x$  é a matriz das equações de restrição das variáveis medidas e  $\mathbf{A}_u$  é a matriz das equações de restrição das variáveis não medidas. A matriz  $\mathbf{A}_x$  é de dimensão  $m \times n$ . E a matriz  $\mathbf{A}_u$  de dimensão  $m \times p$ . A fim de facilitar o processo de solução, as variáveis não medidas  $\mathbf{u}$  devem ser eliminadas da Eq. (7) utilizando

combinações lineares adequadas para as restrições. A matriz P deve satisfazer a propriedade

$$\mathbf{PA}_u = \mathbf{0} \quad (7)$$

Ao multiplicar a Eq. (7) pela matriz P, obtém-se o conjunto reduzido de restrições envolvendo apenas as variáveis medidas

$$\mathbf{PA}_x \mathbf{x} = \mathbf{0} \quad (8)$$

Eqs. (8) e (9) são as novas equações de restrição do problema. Dado que as restrições são similares à Eq. (5), os valores reconciliados para x podem ser obtidos usando a Eq. (6), com a matriz A sendo substituída pela matriz  $\mathbf{PA}_x$ .

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{y} - \Sigma(\mathbf{PA}_x)^T \left( (\mathbf{PA}_x) \Sigma (\mathbf{PA}_x)^T \right)^{-1} (\mathbf{PA}_x) \mathbf{y} \quad (9)$$

A partir da Eq. (10), é possível substituir para x na Eq. (7) e obter as estimativas  $\hat{\mathbf{u}}$  para as variáveis u, provendo todas as variáveis observáveis. Ao utilizar a fração mássica da inversa generalizada (Noble e Daniel, 1977), a solução aproximada obtida pelo método dos mínimos quadrados é dado pela Eq. X

$$\hat{\mathbf{u}} = -(\mathbf{A}_u^T \mathbf{A}_u)^{-1} (\mathbf{A}_x \hat{\mathbf{x}}). \quad (10)$$

### 3.3

#### Reconciliação de dados não linear

Por natureza, as restrições de conservação em regime permanente utilizadas na descrição de grande parte dos processos químicos são não lineares. As técnicas não lineares permitem impor limites nas variáveis estudadas. Sendo assim, são evitados, por exemplo, valores negativos de fluxos e composições.

Se por acaso forem impostos limites nas estimativas de variáveis ou em outras restrições práticas, produz-se equações de desigualdade nas restrições e essas só podem ser resolvidas usando técnicas de solução não linear. Dado que no caso linear, é suposto que os erros aleatórios das medições seguem uma distribuição normal com média zero e matriz de covariância  $\Sigma$ . É possível que o problema geral de reconciliação de dados não linear seja formulado como um problema de minimização de mínimos quadrados:

$$\underset{\mathbf{x}, \mathbf{u}}{\text{Min}} (\mathbf{y} - \mathbf{x})^T \Sigma^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{x}) \quad (11)$$

Sujeito às condições:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \mathbf{0} \quad (12)$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \leq \mathbf{0} \quad (13)$$

onde,  $\mathbf{f}$ : vetor ( $m \times 1$ ) de restrições de igualdade;  $\mathbf{g}$ : vetor ( $q \times 1$ ) de restrições de desigualdade.

As restrições de igualdade apresentadas na Eq. (11) compreendem as relações de conservação de energia e de massa, assim como restrições de equilíbrio termodinâmico. E as restrições de desigualdade apresentadas pela Eq. (12) podem ser os limites superiores e inferiores nas variáveis ou restrições técnicas complexas que possuem relação com a operação. O problema de reconciliação não-linear apenas contendo restrições de igualdade pode ser solucionado com o método clássico dos multiplicadores de Lagrange conforme

apresentado por Britt e Luecke (1973). O Lagrangiano para o problema pode ser escrito como:

$$L(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \lambda) = (\mathbf{y} - \mathbf{x})^T \Sigma^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{x}) + 2\lambda^T \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (14)$$

Ao igualar as derivadas parciais da Eq. (14), com respeito às variáveis  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{u}$  e  $\lambda$  a zero, a solução do problema de reconciliação pode ser obtida. E a partir disso, resolvendo as equações resultantes, as seguintes equações são obtidas:

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{x}} = -\Sigma^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{x}) + \mathbf{J}_x^T \lambda = 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{u}} = \mathbf{J}_u^T \lambda = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = 0 \quad (17)$$

Onde,

$$\mathbf{J}_x = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}}, \quad (18)$$

$$\mathbf{J}_u = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{u}}; \quad (19)$$

são as matrizes Jacobianas que contém as derivadas parciais das funções não lineares  $f$  no que corresponde a  $x$  e  $u$ , respectivamente. Como as restrições são não lineares, a solução para  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{u}$  e  $\lambda$  engloba um procedimento numérico iterativo. O sistema de equações normais Eqs. (15) a (17) pode ser solucionado por meio de qualquer programa de resolução de equações simultâneas, tal como mostrado por Dennis e Sachanabel (1983). Uma maneira descomplicada de conduzir a reconciliação de dados não linear é resolver sucessivamente um conjunto de problemas pela linearização das restrições não lineares. Uma aproximação linear para as restrições não lineares são obtidas, dessa forma, obtém-se um problema de

reconciliação de dados linear, minimizando a Eq. (11) sujeito a restrições de igualdade lineares que pode ser resolvido utilizando técnicas de reconciliação de dados linear.

A limitação principal dos métodos apresentados acima é a sua inabilidade de lidar com restrições de desigualdade. Em diversas situações, especialmente quando existem consideráveis erros sistemáticos, a reconciliação de dados padrão pode causar o efeito de distribuição dos erros sistemáticos sobre todas as estimativas. Por vezes, as estimativas não viáveis como valores negativos para vazões e composições são obtidas. Para lidar com esse tipo de problema é importante impor limites nas variáveis. Essas restrições de desigualdade nas variáveis medidas  $x$  e não medidas  $u$ , têm a seguinte forma:

$$\mathbf{x}_{\min} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}_{\max}, \quad (20)$$

$$\mathbf{u}_{\min} \leq \mathbf{u} \leq \mathbf{u}_{\max}. \quad (21)$$

Por fim, a solução para o problema de reconciliação de dados não linear, quando restrições como as dadas pelas Eqs. (20) e (21) são impostas, pode ser obtida com a utilização de técnicas de programação não linear. Existem duas técnicas mais populares, são elas: a Programação Quadrática Seqüencial (“Sequential Quadratic Programming” – SQP) e o método do Gradiente Reduzido Generalizado (“Generalized Reduced Gradient” – GRG), referências ao respeito podem ser encontradas em Narasimhan e Jordache (2000).

### 3.4

#### Erros de Medição

É importante ter em mente que, ao realizar medições físicas, estas estão associadas a incertezas. Portanto, para analisar os dados medidos é necessário compreender a natureza dos erros associados às medidas. Uma medição perfeita, sem erros, poderá existir apenas na hipótese de um sistema de medição perfeito e uma grandeza (denominada mensurando) com um valor único, definido e

perfeitamente estável. Sendo assim, apenas neste caso ideal o resultado de uma medição pode ser expresso por um número e uma unidade de medida apenas, sem estar acompanhada de uma medida de dispersão.

Partindo da premissa de que sistemas de medição perfeitos não existem, determinadas variáveis no sistema de medição se responsabilizam pela ocorrência de incertezas, como suas dimensões, forma geométrica, material, propriedades elétricas, ópticas, pneumáticas etc. As leis e princípios físicos que regem o funcionamento de alguns sistemas de medição raramente são perfeitamente lineares como uma análise simplista poderia supor.

Os erros de medição podem ser estimados, mas não podem ser exatamente conhecidos. Para conhecer o erro de medição, estima-se a diferença entre o valor medido de uma grandeza e um valor de referência convencionado.

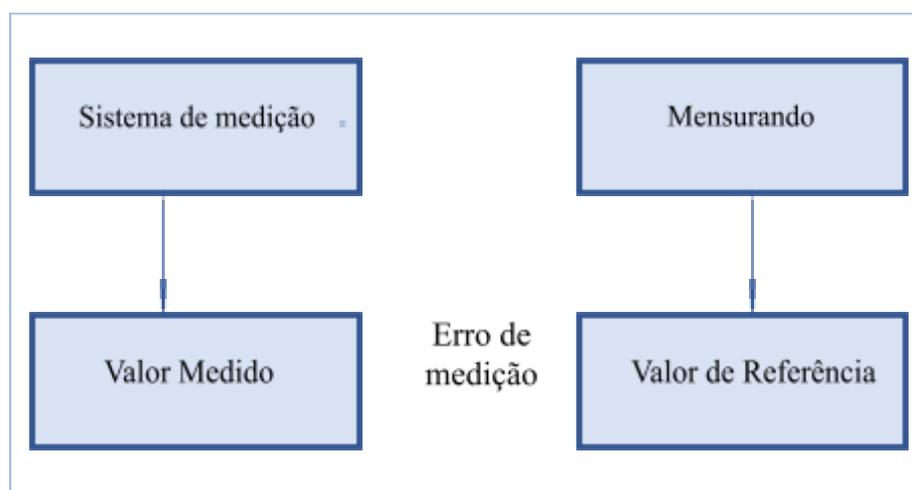


Figura 8. Estimação do erro de medição.

A influência de um erro de medição pode ser anulada apenas quando seu valor é conhecido. Existem dois comportamentos de erros a serem observados, o erro sistemático, o qual pode ser suficientemente bem estimado. E o erro aleatório, cuja perfeita estimação não é realizável. Logo, neste caso, não é possível compensar totalmente o erro.

O conhecimento aproximado dos erros sistemáticos e aleatórios tornam possíveis suas correções parciais, além da delimitação da faixa de incerteza ainda presente no resultado da medição. Como o erro de medição é a diferença entre o valor medido de uma grandeza e o valor verdadeiro do mensurando, é possível expressá-lo matematicamente por meio da equação 1:

$$E = I - VV \quad (22)$$

Onde  $E$  é o erro de medição,  $I$  a indicação do sistema de medição, e  $VV$  o valor verdadeiro do mensurando. O valor de  $E$  é conhecido também como erro absoluto. Sendo o erro relativo expresso como a razão entre o erro e o valor real da quantidade a ser medida.

O conceito de “erro de medição” pode ser utilizado em duas hipóteses, as seguintes:

- i. Erro de medição conhecido: quando existe um único valor de referência, o que ocorre se uma calibração for realizada por meio de um padrão de medição com um valor medido cuja incerteza de medição é desprezável, ou se um valor convencional for fornecido;
- ii. Erro de medição desconhecido: caso se suponha que um mensurando é representado por um único valor verdadeiro ou um conjunto de valores verdadeiros de amplitude desprezável .

Os erros de medição podem ser sistemáticos ou aleatórios, tradicionalmente. Além disso, em situação extrema, existe o erro grosseiro. O erro grosseiro é aquele cujo valor destoa de forma significativa do conjunto de medições, geralmente decorre de mau uso de instrumento ou mau funcionamento do sistema de medição. Pode, por exemplo, ocorrer em função de leitura errônea, operação indevida ou dano do sistema de medição. Seu valor é totalmente imprevisível, assim como sua aparição. Não é possível prever ou estimar corretamente um erro grosseiro, porém sua existência é facilmente detectável e seu valor pode ser considerado como nulo.

### 3.4.1

#### Erro sistemático

O erro sistemático é aquele que varia de maneira previsível ou permanece constante nas repetidas medições. São erros controláveis tanto em magnitude quanto em direção e podem ser avaliados e minimizados. O erro sistemático, assim como o erro aleatório, não pode ser completamente eliminado, porém objetiva-se reduzir sua influência ao máximo no conjunto de medições.

Na hipótese de um erro sistemático originar-se de um efeito reconhecido de uma grandeza de influência em um resultado de medição, o efeito pode ser quantificado e, se for significativo no que diz respeito à exatidão requerida da medição, uma correção ou fator de correção pode ser aplicado para compensar tal efeito.

Considerando como nulo o erro grosseiro, e assumindo que um número suficiente de medições foi efetuado, a influência do erro aleatório no valor médio das medições tende a ser desprezível. Dessa forma, o valor médio de um número considerável de medidas repetidamente efetuadas estará predominantemente afetado pelo erro sistemático. Logo, para um dado valor do mensurando, o  $E_s$  poderia ser determinado pela equação 23, se fosse considerado um número infinito de medições:

$$E_s = I_{inf} - VV \quad (23)$$

Onde  $E_s$  é o erro sistemático,  $I_{inf}$  a média de infinitas indicações do sistema de medição, e  $VV$  o valor verdadeiro de um mensurando.

O que se aplica na prática, já que não é possível se dispor de infinitas medições para determinar o erro sistemático de um sistema de medição, é utilizar um número restrito de medições. E como o valor verdadeiro é desconhecido, usa-se o chamado valor convencional ( $VC$ ), isto é, o valor conhecido com erro considerado aceitável para o processo de medição.

### 3.4.2

#### Erro aleatório

Repetindo-se uma medição diversas vezes nas mesmas condições, observa-se variações nos valores obtidos. No que se refere ao valor médio, nota-se que tais variações ocorrem de maneira imprevisível, tanto para valores acima do valor médio, quanto para valores abaixo. Tal efeito é causado pelo erro aleatório ou randômico. O erro aleatório pode ser modelado como tendo distribuição aproximadamente normal com média zero. Sua média tende a zero à medida que o número de dados observados aumenta, visto que este tende a distribuir-se de forma simétrica em valores positivos e negativos.

O erro aleatório se origina de forma presumida de variações temporais ou espaciais, imprevisíveis ou estocásticas, de grandezas de influência. Os efeitos dessas variações são a causa de variações em observações repetidas do mensurando. Ainda que não seja possível compensar o erro aleatório de um resultado de medição, ele pode ser reduzido à medida que o número de observações é aumentado, com esperança matemática ou valor esperado é zero.

Quando medições de uma quantidade física são realizadas repetidamente, os erros aleatórios fornecem uma medida de desvios aleatórios. Quando uma série de medições repetidas é feita em um componente em semelhantes condições, os valores ou resultados das medições tendem a variar. Especificar as causas para essas variações é um desafio, pois são imprevisíveis e incontroláveis, consideradas de natureza aleatória, podendo ser positivos ou negativos. Os erros aleatórios se espalham em torno de um valor médio e quando essas medidas repetidas são registradas graficamente, elas seguem uma distribuição normal ou gaussiana, permitindo sua avaliação estatística para determinação de seu valor médio e desvio padrão. Se  $n$  medições forem feitas usando um instrumento, denotado por  $I_1, I_2, I_3, \dots, I_n$ , logo sua média aritmética será dada como:

$$I = (I_1 + I_2 + I_3 + \dots + I_n) / n \quad (24)$$

Resumindo, o erro aleatório é igual à diferença entre o erro de medição e o erro sistemático, e é obtido subtraindo-se o valor de cada indicação da média das indicações:

$$E_{ai} = I_i - I \quad (25)$$

Onde  $E_{ai}$  é o erro aleatório da  $i$ -ésima indicação,  $I_i$  o valor da  $i$ -ésima indicação individual, e  $I$  a média das indicações.

O valor do erro aleatório é sempre imprevisível e variável. Para sua caracterização são utilizados procedimentos estatísticos. O desvio padrão experimental é determinado por meio de um conjunto finito de valores de indicações efetuados nas mesmas condições e do mesmo mensurando. O desvio padrão está, portanto, associado à dispersão provocada pelo erro aleatório.

O desvio padrão é uma medida de dispersão obtida a partir de um conjunto de leituras. Que pode ser determinado aplicando-se o desvio médio quadrático das leituras dos números observados, que é dado pela equação 26:

$$s = \text{raiz}\{[1/(n-1) \times [(I_1 - I)^2 + (I_2 - I)^2 + \dots + (I_n - I)^2]]\} \quad (26)$$

O desvio-padrão experimental da média aritmética ou média de uma série de observações não é o erro aleatório da média, embora seja designado como tal em algumas publicações. Em vez disso, trata-se de uma medida da incerteza da média devida a efeitos aleatórios. O valor exato do erro na média, que se origina destes efeitos, não pode ser conhecido. (RAMIS, 2009)

A maneira como o erro aleatório se manifesta ao longo da faixa de medição pode depender de cada sistema de medição, sendo complexa sua previsão. A intensidade do erro aleatório de um mesmo sistema de medição pode mudar no decorrer da sua faixa de medição, com o tempo, com as variações das grandezas de influência, dentre outros fatores. Para a minimização dos erros aleatórios deve-se calcular a média de um número considerável de observações. Como a precisão está profundamente associada à repetibilidade do processo de medição, um instrumento é considerado mais preciso em comparação a outro quando apresenta menor erro aleatório, conseqüentemente, melhor repetibilidade, pois os erros aleatórios limitam a precisão do instrumento.

### 3.4.3

#### Erros grosseiros

Com grande frequência, dentro de um processo de reconciliação de dados, considera-se que os dados estão contaminados por erros aleatórios apenas, usualmente descritos por uma distribuição gaussiana com pequenos desvios em relação a uma média (NARASIMHAN e MAH, 1987). Todavia, essa informação pode nem sempre proceder, sendo necessário avaliar se os dados estão contaminados por erros grosseiros.

Erros grosseiros são erros que não seguem a estatística natural do processo, sendo assim, acabam por invalidar o processo de reconciliação. Por isso é tão importante que sejam detectados e removidos do conjunto de dados. A utilização da distribuição chi-quadrado como uma forma de testar os dados antes de efetuar a reconciliação foi proposta por REILLY e CARPANI, em 1963. Este método foi chamado de Teste Global e consiste em verificar se a função objetivo quadrática apresenta valores compatíveis, dentro de um determinado nível de confiança com a função chi-quadrado. Por isso, o teste somente é válido se os erros aleatórios são conhecidos e gaussianos.

Considera-se que é muito difícil a existência de um processo que opere verdadeiramente em regime permanente. No decorrer de uma operação ocorrem perturbações naturais ou provocadas, advindas de diversas origens. Logo, é ilusório concluir que medições serão confiáveis pois os medidores possuem boa precisão, já que efeitos desconhecidos podem perturbar o processo e alterar seus resultados.

A reconciliação de dados admite que as medições estão corrompidas por erros. Desta forma, a existência ou não de erros grosseiros deve ser identificada, e tais medidas retiradas da amostra antes do ajuste das variáveis. NARASIMHAN e JORDACHE (2000) abordam diferentes métodos para a detecção desses erros.

A presença de erros grosseiros invalida a base estatística normalmente usada para construir os procedimentos de reconciliação. Por isso, é essencial um

tratamento apropriado dos dados (YANG *et al.*, 1995). Para o tratamento de erros grosseiros, comumente efetuam-se três estágios. O primeiro, consiste em técnicas de detecção dos erros grosseiros. Caso a presença seja detectada, caminha-se para o segundo estágio, onde é detectada a fonte desses erros. O terceiro e último estágio consiste na eliminação das medidas corrompidas do conjunto de medidas experimentais.

Os erros grosseiros possuem como principal característica a extrapolação da faixa de erros aleatórios e são consequência de diversos fatores. Existem diversas fontes de erros em medidas, como as discutidas por KONG *et al.* (2004):

1. Ruídos nas medições;
2. Vazamentos em linhas de processos;
3. Modelo inadequado, onde o erro grosseiro decorre da interpretação inadequada do dado experimental;
4. Processos operando fora do estado estacionário, neste caso o erro grosseiro ocorre da interpretação inadequada da medida experimental;
5. Mau funcionamento dos instrumentos, seja por falta de manutenção, calibração, entre outros.

A detecção de erros grosseiros possui papel fundamental de melhorar a precisão da estimativa dos procedimentos de reconciliação de dados, assim como é útil para identificar falhas na manutenção ou calibração de equipamentos que necessitem de atenção especial. E tratando-se de custos, a detecção de erros grosseiros pode impactar positivamente na redução de custo tanto de tempo, quanto financeira, uma vez que permite que o processo de reconciliação de dados seja efetivo, além de ser uma forte aliada para mitigar a necessidade de retrabalho.

### 3.5

#### **Classificação de variáveis**

A etapa de classificação constitui a primeira etapa da reconciliação de dados (HODOUIN et al. (1991). A classificação de variáveis é de suma importância para a reconciliação de dados, sua aplicação também é útil para a determinação da quantidade de variáveis e da localização prevista para a instrumentação de um processo. A partir do fluxograma do processo é possível fazer a determinação mínima da instrumentação necessária para acompanhamento seguro e econômico do processo. Para isso, deve-se elencar todas as variáveis existentes no processo como vazão, composição, pressão, temperatura, posição de um atuador, entre outras, e dividi-las em duas classes de variáveis:

##### **a) Variáveis Medidas**

##### **b) Variáveis Não-Medidas**

As variáveis medidas podem ser classificadas como redundantes ou não redundantes (ROMAGNOLI e SÁNCHEZ, 2000). As variáveis redundantes possuem essa classificação pois pertencem ao subconjunto X que podem ser calculadas por meio do modelo com auxílio das demais variáveis medidas. Entretanto, as não-redundantes são chamadas dessa forma pois não podem ser calculadas por meio do modelo ou com auxílio das variáveis medidas; ou seja, estas variáveis são apenas medidas e não podem ser calculadas independentemente com as demais variáveis de processo.

As variáveis não-medidas, por sua vez, podem ser classificadas em determináveis e indetermináveis (ROMAGNOLI e SÁNCHEZ, 2000). As variáveis não-medidas são classificadas como determináveis se puderem ser obtidas por meio do modelo e das medições disponíveis. As variáveis não-medidas são classificadas como indetermináveis se não puderem ser obtidas por meio do modelo e das medições disponíveis.

As variáveis medidas e não-medidas, podem ainda ser classificadas em mais dois grupos, cada uma, Figura 9. Para as variáveis medidas:

- **Medidas redundantes:** Onde uma medida é denominada redundante se, e apenas se, a observabilidade do sistema não sofrer alterações após sua exclusão.
- **Medidas não redundantes:** Onde uma medida é denominada não redundante se, e apenas se, ela for imprescindível para a observação do sistema.

E para as variáveis não medidas, existem também duas classificações possíveis:

- **Variável observável:** É chamada observável, uma variável que pode ser calculada por meio de outras medições disponíveis no processo.
- **Variável não observável:** Também chamada de variável indeterminável, essa variável não medida possui essa classificação quando não há possibilidade de ser estimada por meio de outras equações.

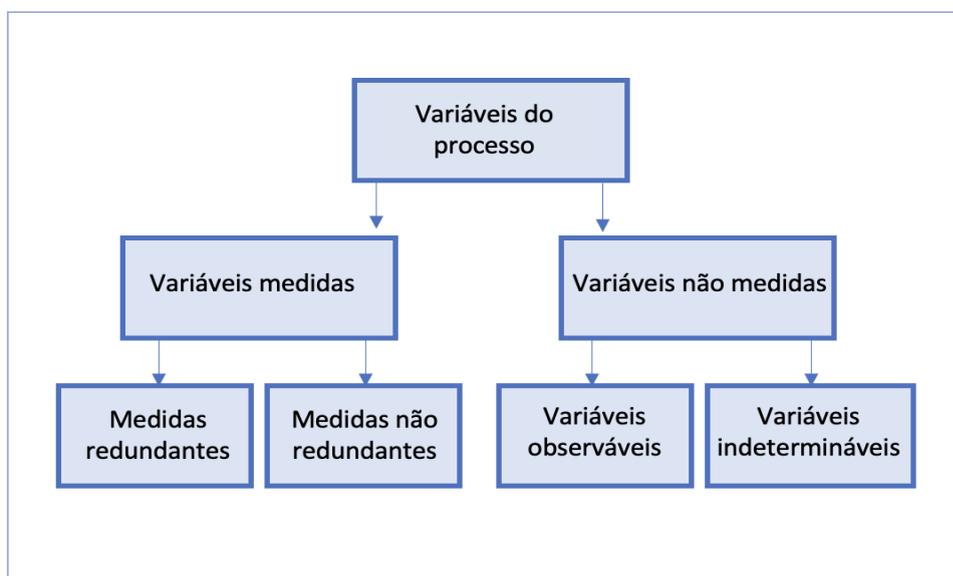


Figura 9. Variáveis do processo

Antes da realização da Reconciliação de Dados, é importante que as variáveis não redundantes e as não observáveis sejam identificadas. Tratando-se de erros grosseiros, caso estejam presentes nas medidas não

redundantes, podem levar a valores não observáveis e a solução obtida pode não ser única e suas estimativas sem sentido. (Arora e Biegler, 2001). Os resultados das medições de um mensurando podem divergir entre si, para que seja possível obter um valor mais próximo ao verdadeiro, a reconciliação de dados é aplicada. Mas cada uma dessas medidas obtidas, está sujeito em seu processo analítico ou de amostragem a interferências externas que acabam por afetar a qualidade dos dados obtidos. Portanto, a avaliação da incerteza de medição de cada uma dessas medidas pode influenciar positivamente na confiabilidade das tomadas de decisão no que diz respeito à conformidade com as especificações.

## 4

### **Utilização da informação da incerteza na avaliação de conformidade**

Neste capítulo, consideram-se formalmente os conceitos relativos à incerteza de medição e sua utilização na avaliação da conformidade, úteis para esta dissertação. Na primeira seção, será discutida a incerteza de medição; na segunda seção, será apresentada a incerteza analítica; e na terceira a utilização da informação da incerteza na avaliação da conformidade, e seus conceitos como regra de decisão, zonas de aceitação e rejeição e banda de guarda. Diferentes medições podem ter resultados que divergem entre si. A avaliação da incerteza de medição encontra, a partir dos dados obtidos, uma margem, um intervalo aceitável de valores que objetiva a definição de um espectro de maior confiabilidade num cenário onde todas as medições estiveram expostas a fatores externos que influenciam no processo de amostragem e analítico.

#### 4.1

##### **Incerteza de Medição**

A medição de uma grandeza, ao ser relatada, necessita de alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado apresentado, com a finalidade de avaliação de sua confiabilidade. De posse de tal indicação, resultados das medições podem ser comparados entre si ou com valores indicados por especificações ou normas. Tendo em vista a relevância desta indicação é de suma importância que seja aplicado um procedimento que caracteriza a qualidade do resultado de uma medição, como por exemplo, a sua incerteza de medição.

Ainda que erro e análise de erro sejam práticas há muito tempo utilizadas pela metrologia, o conceito de incerteza, como um atributo a ser quantificado, é relativamente novo na história da ciência da medição. Atualmente, é assumido que mesmo após os componentes de erro terem sido avaliados e corrigidos, uma

incerteza sobre o resultado declarado permanece; portanto, ainda haverá dúvidas se o resultado declarado na medição representa o valor da grandeza.

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM, 2012), a incerteza de medição é um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas.

O resultado de uma medição, após correção dos efeitos sistemáticos reconhecidos, é ainda e tão somente uma estimativa do valor do mensurando oriunda da incerteza proveniente dos efeitos aleatórios e da correção imperfeita do resultado para efeitos sistemáticos.

A incerteza de medição leva em consideração a incerteza analítica (incerteza proveniente do processo de análise) e a incerteza da amostragem (incerteza presente no processo de obtenção da amostra).

## 4.2

### Medição

A realização da medição de uma grandeza específica, possui como objetivo a identificação do valor do mensurando. Dessa forma, para que o valor do mensurando seja determinado, é necessário definir primeiramente o método a ser empregado para a medição e especificar todo o procedimento e as características do mensurando (Eurachem/CITAC Guide, 2007). Objetivando maior detalhamento do mensurando, ocasionalmente pode ocorrer a necessidade de consideração de diversas grandezas, como temperatura, pressão, local, população, etc. (Eurachem/CITAC Guide, 2007).

Levando em conta a grande seletividade ou especificidade da resposta, a grandeza medida (mensurando) é atribuída a somente um componente a ser determinado. A função analítica tem como objetivo transformar a magnitude do mensurando na quantidade ou concentração do componente.

O resultado de uma medição que será apontado é obtido por diversos valores, assim como os valores a serem atribuídos à quantidade de componente a ser determinado deve ser oriundo de diversos valores também. O resultado a ser

referenciado é um dos possíveis valores presentes em um intervalo de pela impossibilidade de identificar um valor único, tendo em vista a aleatoriedade dos eventos que influenciam a medição. Tendo em vista que esta prática é oriunda de experimentos, submetidos a diversos fatores externos e de amostragem, o resultado de uma medição deve ser relacionado a uma incerteza. Sendo assim, é necessária a consideração das fontes de incerteza ao especificar um mensurando adequadamente. A expressão da incerteza de medição é oriunda de variados fatores que incluem o processo de análise, de amostragem que normalmente são processos operados por profissionais e isso os torna factíveis de falhas.

A incerteza pode ser interpretada como um intervalo dos valores possíveis em um cenário de diversas repetições de medição. É um valor, uma margem, a partir de valores medidos, que objetiva definir maior confiabilidade dentro de um espectro de resultados de medições. Quanto menor for a incerteza, menor será o intervalo dos valores aceitáveis, portanto, mais confiável será a estimativa da medição. Ao obter-se informações suficientes para a caracterização do valor do mensurando de forma atendível e se tem conhecimento do processo de medição e de todos os fatores que podem influenciar a medição, fica mais tangível definir uma expressão de incerteza precisa. Tais fatores podem surgir dos efeitos aleatórios ou sistemáticos, existindo diversas possíveis fontes de incerteza que colaboram para a dispersão do resultado da medição. Assim, juntamente ao resultado da medição, deve ser informada a expressão de incerteza com a finalidade de qualificar ou quantificar o resultado obtido. Dessa forma, é possível a comparação do valor de medição com os valores de referência obtidos, além da comparação com normas, especificações apropriadas, etc.

Existem diversos fatores a serem considerados no desenvolvimento de um estudo que envolva medições, são eles: incerteza, erro, precisão e exatidão. Os quais não devem ser confundidos entre si. Os erros de medição podem ser estimados, mas não podem ser exatamente conhecidos. Para conhecer o erro de medição, estima-se a diferença entre o valor medido de uma grandeza e um valor de referência convencional. A exatidão trata do grau de concordância entre o resultado obtido por meio de uma medição e um valor considerado como verdadeiro do mensurando. A exatidão de uma medição não se trata sobre uma grandeza, logo não é possível conferir-lhe um valor numérico, dessa forma a medição considerada como a mais exata seria a que apresentasse o menor erro de

medição (VIM, 2012). Entretanto, no contexto químico, a exatidão pode ser representada numericamente por meio da recuperação ou por meio da recuperação percentual.

A precisão por ser considerada como o grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por meio de repetidas medições, no mesmo mensurando ou em mensurandos similares, sob condições especificadas (VIM, 2012). Sendo assim, existe a possibilidade de conferir-lhe um valor numérico, uma medida de dispersão que avalia a variabilidade em diferentes circunstâncias, e no geral é apresentada por meio do desvio-padrão, da variância ou de coeficiente de variação.

### 4.3

#### Incerteza-padrão

Tendo em vista que o mensurando possui  $n$  variáveis que são responsáveis por determiná-lo é necessário um modelo matemático que represente e contabilize essa relação por meio da utilização de uma função. Cada uma dessas variáveis precisa ser analisada para que não haja contabilização da mesma variável mais de uma vez, ademais, nenhuma variável significativa ao modelo pode deixar de ser contemplada no modelo matemático (ISO GUM, 98). A incerteza-padrão proveniente de uma medição, possui como principal característica ser expressa por meio de desvio-padrão. Se alguns dos  $X_i$  são significativamente correlacionados, as correlações devem ser levadas em consideração. Quando as grandezas de entrada são correlacionadas, a expressão apropriada para a variância combinada  $u_c^2(y)$  associada com o resultado de uma medição é:

$$u_c^2(\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^N = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (27)$$

onde  $x_i$  e  $x_j$  são as estimativas de  $X_i, X_j$  e  $u(x_i, x_j) = u(x_j, x_i)$  é a covariância estimada associada com  $x_i$  e  $x_j$ . O grau de correlação entre  $x_i$  e  $x_j$  é caracterizado pelo coeficiente de correlação estimado.

Para os casos em que exista correlação entre as fontes de incertezas, observa-se a função  $X$  a seguir:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i)} + 2 \sum_{i=1}^{n-j} \sum_{j=i+1}^n c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j) \quad (28)$$

Em contrapartida, quando a incerteza derivada de diversas grandezas não correlacionadas entre si, a incerteza-padrão torna-se incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  (ISO GUM, 98), como pode ser observado na equação X, onde  $X_i =$  são as estimativas de entrada para os valores das  $n$  grandezas;  $y =$  estimativa do mensurando e  $u(X_i) =$  incerteza-padrão avaliada.

Para  $y = f(x_1, \dots, x_n)$

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i)} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2(y)} \quad (29)$$

Onde  $c_i \cong \frac{\partial f}{\partial x_i}$ ,  $u_i(y) \cong |c_i| U(x_i)$

Para o caso muito especial em que todas as estimativas de entrada são correlacionadas, com coeficientes de correlação  $r(x_i, x_j) = +1$ , a Equação 29 se reduz a

$$u_c^2(y) = \left[ \sum_{i=1}^n c_i u(x_i) \right]^2 = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right]^2 \quad (30)$$

#### 4.4

#### Avaliação de incerteza tipo A e incerteza tipo B

De acordo com o Guia Eurachem/CITAC, 2008, os modelos de avaliação da incerteza padrão (apresentados no GUM) são definidos como dois tipos de incerteza: incerteza tipo A e incerteza tipo B, que possuem dependência das suas fontes de incerteza visto que originam o desvio-padrão e as distribuições de probabilidades a elas relacionadas. De acordo com o Guia Prático do Avaliador de Laboratórios, 2013, as incertezas padrões do tipo A e B possuem as seguintes características: a incerteza-padrão do tipo A faz a utilização de um conjunto de observações para expressar a esperança matemática fazendo uso da sua função densidade de probabilidade. Já a incerteza-padrão do tipo B faz a utilização de outros recursos que não a análise estatística, recursos que podem ser a especificação do fabricante, o histórico de desempenho, as informações disponíveis de medição, faixa de condições ambientais, entre outros. Dessa forma, as informações conhecidas previamente para o cálculo de sua função densidade de probabilidades e variâncias são aplicados. Sobre a confiabilidade, ambas as incertezas-padrão tipo A e tipo B podem ser precisas, para a do tipo B, a depender da quantidade de observações estatisticamente independentes.

#### 4.5

#### Incerteza expandida

Para fins de normalização, foi declarada, pelos laboratórios de calibração acreditados, a incerteza expandida de medição ( $U$ ), que é obtida por meio da multiplicação da incerteza padrão  $u(y)$  da estimativa de saída  $y$  por um fator de abrangência  $k$ :

$$U = k u(y) \quad (31)$$

Para as situações em que uma distribuição normal (Gaussiana) é atribuída ao mensurando e a incerteza padrão associada à estimativa de saída possa ter confiabilidade satisfatória, deverá ser usado o fator de abrangência padronizado  $k=2$ .

Neste caso, o nível de confiança de 95,45 % é atribuído à incerteza expandida. Tais condições normalmente são atendidas em grande parte dos casos vistos em processos de calibração.

#### 4.6

#### **Repetibilidade**

Quando a expressão de incerteza é oriunda de repetidas medições realizadas sob condições semelhantes, como local, instrumento, condições ambientais, etc, em um curto espaço de tempo, pode-se chamar de repetibilidade. Nesses casos, para a expressão de incerteza da média dos valores medidos, o desvio-padrão é um componente do tipo A. Entretanto, a repetição das medições sob as mesmas condições, não é sempre uma possibilidade real. Sendo assim, uma alternativa para estimar a repetibilidade seria a utilização de diversos métodos, com a utilização do histórico de medições previamente realizadas.

#### 4.7

#### **Precisão intermediária**

Quando as medições são realizadas sob as mesmas condições, como local, instrumento, observador etc., mas nesse caso, diferentemente da repetibilidade, elas acontecem em um longo período de tempo, temos uma precisão intermediária. De forma alternativa, a precisão intermediária tem como característica a realização das medições sob as mesmas condições ou até mesmo quando há pequena variabilidade em algumas condições (VIM, 2012).

## 4.8

### **Reprodutibilidade**

Define-se como reprodutibilidade, quando a expressão de incerteza é originada de repetidas medições realizadas sob diferentes condições, como diferentes locais, observador, instrumento etc., e tais medições ocorrem a partir de um mesmo objeto ou objeto similar. Dessa forma, segundo o VIM a condição de reprodutibilidade é uma “Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares”.

## 4.9

### **Incerteza analítica**

A incerteza analítica é a incerteza proveniente do processo analítico, ou seja, do processo de análise da amostra e está presente no processo de medição que acontece logo após o processo de obtenção da amostra a ser analisada. Estudos de validação de métodos analíticos podem ser utilizados como referência no processo elaborado durante a medição. Dessa forma, os profissionais atuantes no processo de análise podem ter conhecimento prévio de fatores de incerteza que podem ser relevantes e que podem influenciar a incerteza analítica. Os estudos de validação de métodos utilizam parâmetros para avaliar os métodos que serão utilizados. Alguns dos parâmetros que são apontados por Ellison e Williams no Guia Eurachem/CITAC, 2012 são a precisão, tendência, linearidade, limite de detecção, robustez e seletividade/especificidade.

## 4.10

### **Incerteza na avaliação de conformidade**

Sobre a avaliação da conformidade para atendimento às especificações, o uso da incerteza de medição é aplicado para que tomadas de decisão incorretas sejam evitadas. Um valor medido somente deverá ser considerado conforme ou não conforme, após ser considerada a incerteza de medição.

O Guia para a Utilização da Informação da Incerteza na Avaliação de Conformidade desenvolvido em conjunto pela Eurachem e CITAC (Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry), aborda possíveis problemas que influenciam na qualidade da avaliação da conformidade e indica as melhores práticas para obtenção de resultados de maior confiabilidade.

De acordo com o Guia Eurachem/CITAC existem cinco casos principais na avaliação da conformidade de um valor medido. São os seguintes:

- i. O resultado da medição e suas incertezas indicam que o resultado está muito acima do limite superior da especificação. Sendo assim, claramente visto como não conforme.
- ii. O resultado da medição, apenas incluindo sua incerteza, encaixa-se no limite superior da especificação. Neste caso, é necessária atenção redobrada, pois o valor medido está completamente fora da especificação e somente se encaixa no limite exigido, quando esse valor é apresentado menos a sua incerteza. Há grande possibilidade de julgamento incorreto sobre a conformidade nessas situações.
- iii. O resultado da medição encontra-se dentro do limite superior da especificação, dentro do intervalo de incerteza. Neste caso, a tomada de decisão de conformidade é vista como segura.
- iv. O resultado da medição, novamente, apenas incluindo sua incerteza, encaixa-se no limite superior da especificação. Porém, neste caso, é o valor medido mais a sua incerteza responsáveis por tornar um resultado dentro das especificações. Como no caso ii, necessita-se de grande atenção no julgamento de conformidade.

- v. O resultado da medição, incluindo suas incertezas, está muito abaixo do limite superior da especificação. Sendo assim, claramente visto como dentro da conformidade.

Os casos i, ii, iii, iv e v podem ser observados na figura abaixo, onde a linha horizontal diz respeito ao limite superior da especificação. As linhas verticais apresentam as incertezas expandidas  $\pm U$  em cada um dos resultados. As curvas associadas demonstram a função de densidade de probabilidade inferida para o valor do mensurando, o que mostra que a probabilidade do valor do mensurando se situar perto do centro do intervalo da incerteza expandida do que perto das extremidades é muito maior.

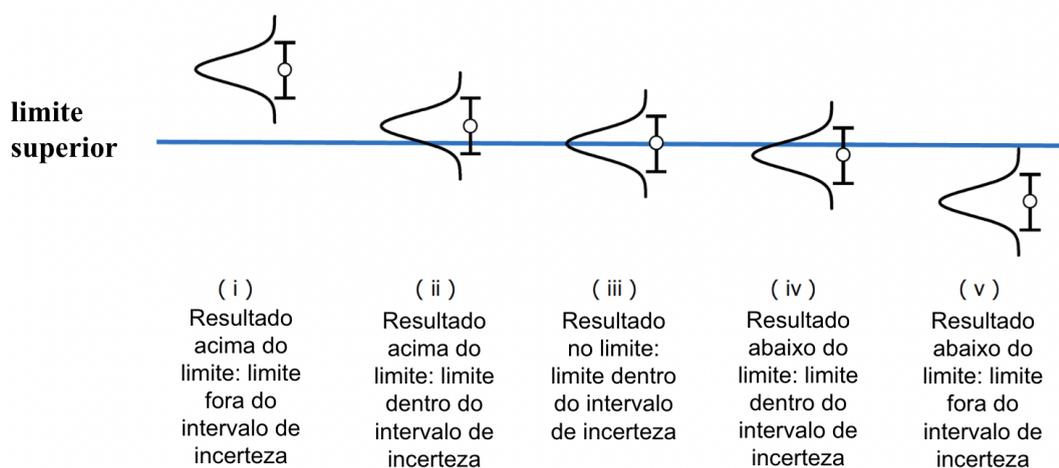


Figura 10. Avaliação da conformidade com um limite superior de especificação.

Adaptado de Eurachem/CITAC, 2021.

Os casos i e v são bastante claros, por meio dos resultados (incluindo suas incertezas) é possível identificar que os valores medidos estão muito acima ou muito abaixo das especificações. Necessitam de atenção os casos ii e iv, de acordo com o Guia Eurachem/CITAC devem ser utilizadas informações adicionais, que devem ser baseadas nos riscos associados à tomada de uma decisão errada, para que seja possível tomar conclusões sobre a conformidade. É

importante destacar que o documento Eurachem/CITAC, 2021 (utilizado para o desenvolvimento deste trabalho) não discute casos envolvendo decisões baseadas em múltiplos mensurandos.

#### 4.11

##### **Risco do produtor e do consumidor**

De acordo com Guia Eurachem/CITAC, 2021, o risco do produtor e do consumidor são conceitos que surgem da gestão do processo de fabricação, embora eles se aplicam bem a muitas situações de conformidade. Em um ambiente de manufatura, o “risco do produtor” é apenas a probabilidade de erros de rejeição de produtos aceitáveis, chamada dessa forma porque resulta em um custo desnecessário para o produtor. Da mesma maneira, o “risco do consumidor” é a probabilidade de aceitação incorreta de produtos não conformes, a chance de um consumidor receber um produto defeituoso que passou na inspeção, por exemplo. As ideias estão ilustradas na Figura 11. A curva superior, a “distribuição do processo” é a distribuição de valores associados a produtos produzidos por um processo de fabricação.

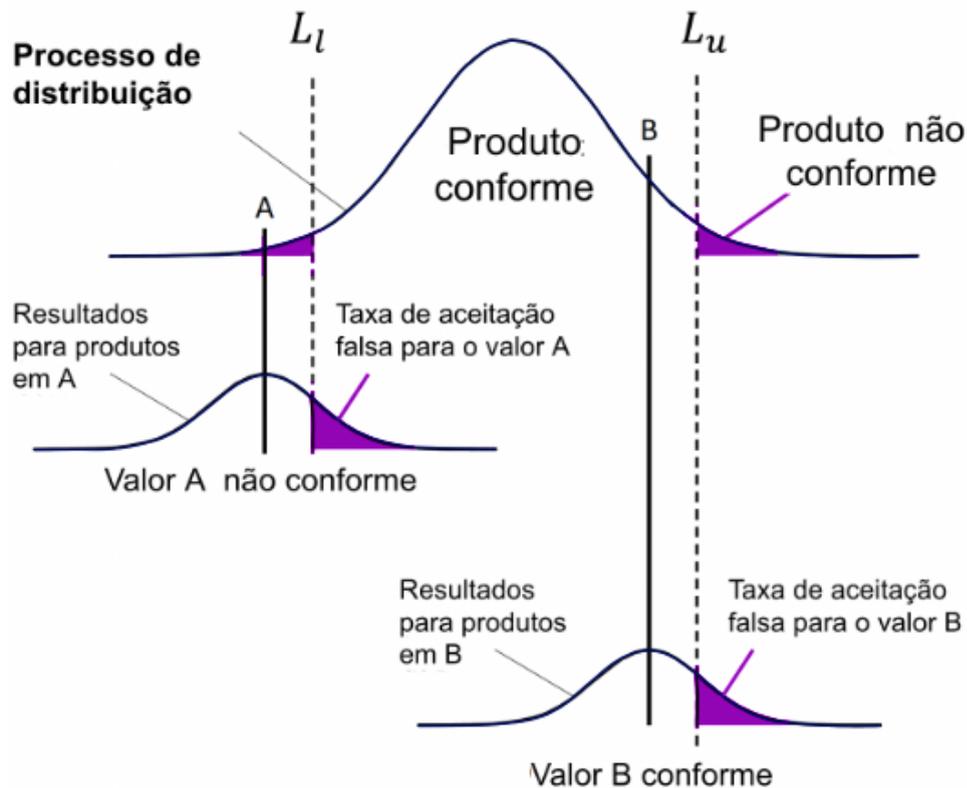


Figura 11. Risco do produtor e do consumidor. Adaptado de Eurachem/CITAC, 2021.

Os valores são medidas importantes, como por exemplo, dosagem do medicamento em um produto farmacêutico, embalagem de um produto alimentício, concentração de álcool em uma bebida ou o fração mássica de enxofre em combustíveis para atendimento às especificações, como no presente estudo.  $L_l$  e  $L_u$  são definidos como os limites inferior e superior da especificação. A figura assume que estes também são definidos como limites de aceitação para inspeção, ou seja, não há banda de guarda. Um produto entre  $L_l$  e  $L_u$  está em conformidade; já um o produto fora de  $L_l$  e  $L_u$  não está em conformidade.

O valor em A na figura não está em conformidade. A distribuição associada ao valor não conforme A é a distribuição de resultados de medição que podem ser observados em produtos de teste com este valor da característica. Uma proporção desses resultados está dentro dos limites de aceitação; essa proporção é a taxa de falsa aceitação de um produto em A. É um exemplo de risco do consumidor; a probabilidade de aceitação do produto não conforme. O valor em B

na Figura 11 ilustra um risco do produtor. O valor B está dentro dos limites permitidos, mas há uma probabilidade de resultados fora dos limites de aceitação. Esta proporção é um risco do produtor.

#### **4.12**

### **Regras de decisão e zonas de aceitação**

O conceito conhecido como “Regra de decisão” é a resposta para a avaliação da conformidade. Regras de decisão são responsáveis por definir orientações para a aceitação ou a rejeição de um produto utilizando como fundamento o resultado da medição, sua incerteza além dos limites ou limite de especificação, levando em consideração, qual o nível de probabilidade aceitável para a tomada de uma decisão incorreta.

As Regras de decisão determinam uma “Zona de Aceitação” e uma “Zona de Rejeição”. Caso o resultado da medição esteja localizado dentro da zona de aceitação considerado como não-conforme. Atualmente, existe uma regra de decisão frequentemente utilizada, que indica a não-conformidade de um produto se o valor medido exceder o limite superior mais do que sua incerteza expandida. Seguindo essa regra de decisão, dentro dos casos observados anteriormente, apenas o caso (i) da Figura 10 indica a não-conformidade.

Existe uma outra regra de decisão normalmente utilizada previamente definida, é declarado como conforme e no caso do resultado da medição se encontrar dentro da zona de rejeição é nos casos em que a incerteza seja muito pequena se comparada ao limite superior. Nesses casos, assume-se que um resultado igual ou superior ao limite indica a não-conformidade do produto e um resultado abaixo do limite determina a conformidade, desde que a incerteza seja menor se comparada a um valor especificado. A aplicação dessa regra é realizada nos casos em que o risco de uma tomada de decisão errada é aceitável. Porém, aplicar essa regra sem especificar o valor máximo de incerteza permitido, torna desconhecida a probabilidade de tomada de decisão errada, aumentando os riscos.

Regras de decisão, no geral, podem ser mais complexas, podem inclusive definir que deverão ser realizadas medições adicionais para que seja possível

chegar a um resultado conclusivo ou indicar que o produto analisado deve ser comparado com uma especificação alternativa. Os requisitos base para decisão sobre a aceitação ou não do item ensaiado são detalhados a seguir:

- Uma especificação responsável por indicar os limites superiores e/ou inferiores aceitáveis para uma característica a ser controlada.
- Uma regra de decisão responsável por mostrar como a incerteza da medição deve ser usada na aceitação ou rejeição de um produto, levando em consideração a especificação adequada e o resultado da medição obtido.
- Os limites da zona de aceitação ou rejeição. Ou seja, o intervalo de resultados obtido por meio da regra de decisão, que são responsáveis por conduzir a tomada de decisão quando o resultado da medição está dentro ou fora da zona apropriada.

No geral, as regulamentações ou especificações de um produto devem compreender as regras de decisão. Contudo, caso isso não ocorra, as regras de decisão devem ser criadas durante a definição do requisito analítico. Quando a avaliação de conformidade é reportada, as regras de decisão que foram aplicadas para obtenção do resultado, devem sempre ser esclarecidas.

O método de determinação das zonas de aceitação e de rejeição deve estar documentado na regra de decisão, isso inclui o nível mínimo de probabilidade de inclusão do valor do mensurando dentro dos limites da especificação. A regra de decisão também pode descrever o procedimento de gestão de medições repetidas e valores discrepantes. Geralmente, a zona de aceitação e de rejeição é determinada pelo laboratório utilizando das informações de incerteza com base na regra de decisão previamente definida.

A Diretiva 96/23/CE, do Conselho sobre o desempenho de métodos analíticos e a interpretação dos resultados (2002/657/CE) Artigo 6, apresenta um exemplo da definição de uma regra de decisão, nomeadamente:

- Para o resultado de uma análise ser considerado como não conforme, o limite de decisão do método de confirmação para o analito deverá ser excedido.
- No estabelecimento de um limite admissível para uma substância, o limite de decisão é a concentração acima da qual se pode decidir, utilizando  $1 - \alpha$ , e então verificar se o limite admissível foi realmente excedido.
- Caso um limite admissível para uma substância não tenha sido previamente definido, o limite de decisão será a concentração mais baixa em que o método pode reportar, com um nível de confiança de  $1 - \alpha$ .
- Para as substâncias enumeradas no Grupo A do Anexo I da Diretiva 96/23/CE, o erro  $\alpha$  será de 1 % ou inferior. Para as restantes substâncias, o erro  $\alpha$  será de 5 % ou inferior.

Trata-se de uma regra de decisão com alta confiança na rejeição, ou seja, possui baixa probabilidade de rejeição falsa. Com essa regra, a zona de rejeição é definida onde o início da zona de rejeição está localizado no limite de especificação  $L$  mais um valor  $g$ , o valor  $g$  é conhecido como banda de guarda. A escolha do valor de  $g$  foi definida para que, no caso de um resultado de medição maior ou igual a  $L+g$ , a probabilidade de rejeição falsa seja igual a  $\alpha$ . De acordo com o Guia Eurachem/CITAC 2009, a variável  $g$  é um múltiplo da incerteza-padrão  $u$ . O valor de  $1,64 u$  estará associado a uma probabilidade  $\alpha$  de 5 % nos casos em que a distribuição dos valores do mensurando em questão for aproximadamente normal e um valor de  $2,33u$  a uma probabilidade  $\alpha$  de 1 %.

A especificação, normalmente, define limites superior e inferior. E a banda de guarda é definida para que, caso uma amostra seja considerável conforme, a probabilidade do valor do mensurando estar dentro do limite da especificação seja alta. Portanto, as bandas de guarda são definidas com a finalidade de tornar a decisão de conformidade para um mensurando mais segura, como pode ser observado na figura 12.

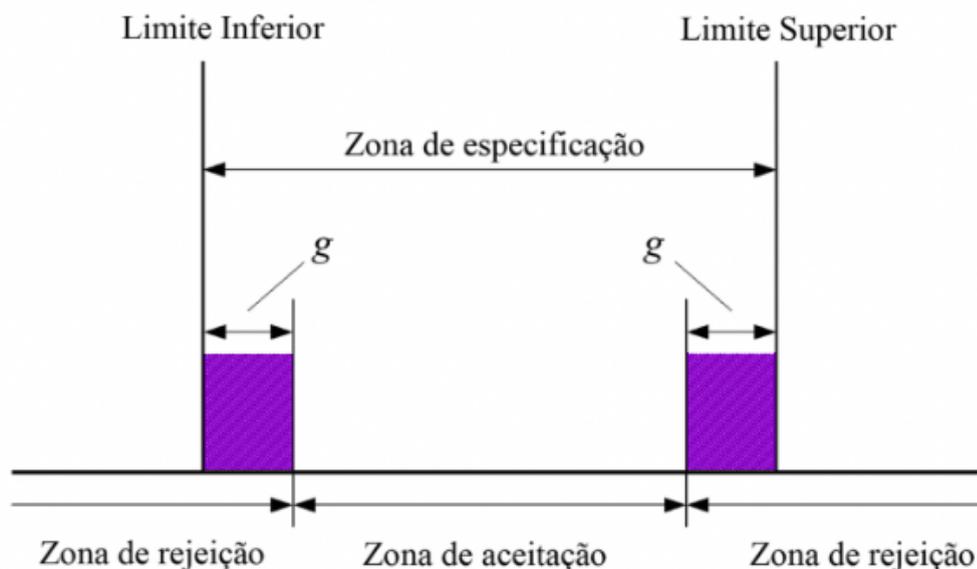


Figura 12: Zona de especificação. Adaptado de Eurachem/CITAC, 2021

Na figura 12, pode-se observar as posições das zonas de aceitação, rejeição e especificação, considerando um baixo risco de falsa aceitação.

Normalmente, o valor de  $g$  é função de um múltiplo de incerteza padrão ( $u$ ). Em determinadas situações, a regra de decisão pode determinar o valor do múltiplo a ser utilizado. Em outros casos, a banda de guarda será dependente do valor de  $P$  determinado e do conhecimento do tipo de distribuição que os valores do mensurando possui.

Sobre a escolha do tamanho da banda de guarda ( $g$ ), no geral, é escolhido para atendimento aos requisitos da regra de decisão previamente definida. Há uma dependência do valor da incerteza, do nível mínimo aceitável da probabilidade  $P$  do mensurando estar compreendido entre os limites da especificação e, do conhecimento a respeito da distribuição dos valores prováveis do mensurando. Quando as informações sobre a distribuição são insuficientes, o valor de  $g$  será apenas  $ku$ . O guia Eurachem/CITAC assume que podem existir diferentes casos, a depender das informações disponíveis para definição do tamanho da banda de guarda e traz orientações para a definição da banda de guarda para os diferentes casos seguintes.

Caso 1: Conhecimento da incerteza-padrão somente;

Caso 2: Conhecimento da incerteza expandida e fator de abrangência,  $k$ ;

Caso 3: Conhecimento da incerteza-padrão e respectivos graus de liberdade efetivos  $\nu_{eff}$ ;

Caso 4: Conhecimento de componentes individuais e respectivas distribuições.

#### 4.13

#### Definição de um valor aceitável para incerteza

O julgamento correto ou incorreto de uma amostra será proporcional ao valor de  $u$ . Ou seja, quanto maior o valor de  $u$ , maior também será o volume de amostras que terão julgamento incorreto no que diz respeito a sua conformidade. Sendo assim,  $u$  deve ser definido objetivando a minimização do custo de análise e o custo de eventuais decisões erradas. Contudo, raramente as informações necessárias para esta decisão estão disponíveis. Normalmente, nos casos em que a especificação define os limites superior e inferior, o valor de  $u$  é assumido como uma fração da diferença entre esses limites. Um exemplo de uma destas especificações determina que a incerteza expandida não deve ser superior a 1/8 desta diferença. (ASME B89.7.3.1-2001).

Uma alternativa é a utilização de medições de triagem, com a utilização de um método menos custoso e uma incerteza comparativamente grande e, para as amostras em que os resultados de triagem não foram conclusivos, utilizar um método com menor incerteza. Como regra para todos os casos, o valor máximo aceitável de incerteza deve fazer parte da definição do requisito analítico (Eurachem/CITAC, 2009).

## 5

### Parte Experimental

#### 5.1

##### Conjunto de dados de enxofre em óleo diesel e gasolina

O presente trabalho utilizou de conjunto de dados de enxofre em óleo diesel e gasolina para a avaliação do cumprimento das especificações.

##### 5.1.1

##### Fração mássica de enxofre de diesel e gasolina

Diesel S-10 (limite de especificação superior de enxofre de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e mistura gasolina-etanol 26% v/v ou simplesmente gasolina (limite de especificação superior de enxofre de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foram analisados por ambas as refinarias utilizando o método apresentado no capítulo 2, ASTM D5453 e no terminal de armazenamento, utilizando o método ASTM D7039. Como existem redundâncias entre eles, a técnica RD foi aplicada e um único valor reconciliado e uma incerteza de medição reconciliada minimizada foram calculadas.

#### 5.2.

##### Uso de informações de incerteza na avaliação de conformidade

A fim de utilizar um resultado para decidir se ele indica conformidade ou não com uma especificação, este estudo considerou as informações de incerteza de medição. Não há dúvidas quando a faixa de incerteza está claramente abaixo ou acima dos limites de especificação. No entanto, quando há sobreposição parcial entre esses parâmetros, a decisão quanto à especificação com os limites não é tão trivial. Assim, este estudo utiliza o conceito de bandas de guarda para avaliar os riscos associados à tomada de decisão.

### 5.3

#### Reconciliação de dados clássica

Especificamente para esta aplicação, onde há dois valores experimentais (produtor,  $m_{produtor}^e$  e consumidor,  $m_{consumidor}^e$ ) a serem reconciliados em um único valor reconciliado ( $m^c$ ), o modelo estatístico RD começa com uma distribuição normal multivariada, cuja probabilidade função,  $P(X)$ , é dada pela Eq. (32):

$$P(X) = \frac{1}{(2\pi)^N \det V^{\frac{1}{2}}} \exp\left[-\frac{1}{2}(m^e - m^c)^T V^{-1}(m^e - m^c)\right] \quad (32)$$

Considerando que, as medições experimentais não são correlacionadas e a matriz de variância-covariância ( $V$ ) é baseada na incerteza de medição,  $U$ :

$$m^e = \begin{bmatrix} m_{produtor}^e & m_{consumidor}^e \end{bmatrix}$$

$$m^c = \begin{bmatrix} m^c & m^c \end{bmatrix} \quad V = \begin{bmatrix} U_{produtor}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & U_{consumidor}^2 \end{bmatrix}$$

As diferenças entre os valores experimentais e os reconciliados,  $m^e - m^c$ , são chamadas de viés, Eq. (33):

$$Bias = \varepsilon = \begin{bmatrix} m^e - m^c \end{bmatrix} \quad (33)$$

Portanto, a Eq. (32) pode ser escrita como a Eq. (34):

$$P(X) = \frac{1}{(2\pi)^N \det V^{\frac{1}{2}}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\varepsilon)^T V^{-1}(\varepsilon)\right] \quad (34)$$

Na função objetivo,  $F_{ob}$ ,  $P(X)$  deve ser máximo, ou seja,  $P(\varepsilon)$  deve ser o maior valor, Eqs. (35) a (38):

$$\max[P(\varepsilon)] = F_{ob} = \max \left[ \frac{1}{((2\pi)^N \det V)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[ -\frac{1}{2} (m^e - m^c)^T V^{-1} (m^e - m^c) \right] \right] \quad (35)$$

$$F_{ob} = \max \left[ \ln \frac{1}{((2\pi)^N \det V)^{\frac{1}{2}}} \left[ -\frac{1}{2} (m^e - m^c)^T V^{-1} (m^e - m^c) \right] \right] \quad (36)$$

$$F_{ob} = \max \left[ -\frac{1}{2} (m^e - m^c)^T V^{-1} (m^e - m^c) \right] \quad (37)$$

$$F_{ob} = \max \left[ - (m^e - m^c)^T V^{-1} (m^e - m^c) \right] \quad (38)$$

Eq. (37) pode ser considerado comparável à Eq. (38); ou seja, maximizar a probabilidade é equivalente a minimizar o  $F_{ob}$ :

$$F_{ob} = \min \left[ (m^e - m^c)^T V^{-1} (m^e - m^c) \right] \quad (39)$$

$$\begin{aligned} ob \left[ \left( \begin{array}{cc} e & c \\ produtor & consumidor \end{array} \right)^T \left( \begin{array}{cc} 2 & 2 \\ produtor & consumidor \end{array} \right)^{-1} \left( \begin{array}{cc} e & c \\ produtor & consumidor \end{array} \right) \right] \\ ob \left[ \left( \begin{array}{cc} e & c \\ produtor & consumidor \end{array} \right) \left( \frac{\quad}{2 \quad} \quad \frac{\quad}{2 \quad} \right) \left( \begin{array}{cc} e & c \\ produtor & consumidor \end{array} \right) \right] \end{aligned}$$

Das Eqs. (42) a (43), o valor reconciliado pode ser calculado, que é ponderado inversamente pelas incertezas experimentais:

$$F_{ob} = \min \left[ \frac{(m_{produtor}^e - m^c)^2}{U_{produtor}^2} + \frac{(m_{consumidor}^e - m^c)^2}{U_{consumidor}^2} \right] \quad (42)$$

$$\frac{\partial F_{ob}}{\partial m^c} = \min F_{ob} = \left[ \frac{-2 \times (m_{produtor}^e - m^c)}{U_{produtor}^2} - \frac{2 \times (m_{consumidor}^e - m^c)}{U_{consumidor}^2} \right] = 0 \quad (43)$$

$$m^c = \frac{\frac{m_{produtor}^e}{U_{produtor}^2} + \frac{m_{consumidor}^e}{U_{consumidor}^2}}{\frac{1}{U_{produtor}^2} + \frac{1}{U_{consumidor}^2}} \quad (44)$$

Finalmente, sua incerteza expandida reconciliada minimizada,  $U_{m^c}$ , pode ser calculada algebricamente com base na Lei de Propagação da Incerteza, Eqs. (45) e (46):

$$U_{m^c}^2 = \left( \frac{\frac{1}{U_{produtor}^2}}{\frac{1}{U_{produtor}^2} + \frac{1}{U_{consumidor}^2}} \times U_{produtor} \right)^2 + \left( \frac{\frac{1}{U_{consumidor}^2}}{\frac{1}{U_{produtor}^2} + \frac{1}{U_{consumidor}^2}} \times U_{consumidor} \right)^2 \quad (45)$$

$$U_{m^c} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{U_{produtor}^2} + \frac{1}{U_{consumidor}^2}}} \quad (46)$$

Dois conjuntos de dados foram estudados. O primeiro continha 66 amostras de diesel S-10 e o segundo continha 40 amostras de gasolina. Essas amostras foram coletadas em instalações do Sudeste brasileiro.



Figura 13. Pontos de amostragem.

As amostras foram analisadas pela refinaria e enviadas por um pipeline multiprodutos para o terminal de armazenamento que as reanalisou. Tanto os laboratórios da refinaria quanto os dos terminais de armazenamento possuem controles de qualidade internos e externos; portanto, garante-se a confiabilidade metrológica de seus resultados e diminui a probabilidade de erros sistemáticos.

Para garantir que o volume de transmix não seja significativo, são realizados cortes de lote muito confiáveis durante o recebimento do oleoduto. Aproximadamente a cada quatro ou cinco amostras de rotina, uma delas é classificada como resgate, que entra na base de cálculos. Os intervalos de medição entre refinaria e terminal de armazenamento foram de 24 a 30 horas.

O produtor analisou o enxofre usando ASTM D 5453 (Fluorescência Ultravioleta) com o equipamento Antek Multitek, Figura 14. Neste método de teste, a amostra de combustível é inserida em um tubo de combustão de alta temperatura onde o enxofre é oxidado a dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) em uma atmosfera rica em oxigênio. Posteriormente, esse óxido gerado é exposto à luz ultravioleta e convertido em dióxido de enxofre excitado ( $\text{SO}_2^*$ ). O dióxido de enxofre excitado emite fluorescência ao retornar a um estado estável e este sinal é uma medida do enxofre contido na amostra.



Figura 14. Antek Multitek, que se baseia no padrão ASTM D5453-19<sup>a</sup>.

O consumidor analisou o mensurando usando ASTM D7039. Este método de teste abrange a determinação de enxofre total por espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de comprimento de onda monocromática (MWDXRF), o equipamento usado nesta análise foi o XOS SINDIE GEN 3, Figura 15. O padrão ASTM D7039 pode ser utilizado em em gasolina monofásica, óleo diesel, fluxos de processo de refinaria usados para misturar gasolina e diesel, combustível de aviação, querosene, biodiesel, biodiesel misturas e misturas gasolina-etanol.



Figura 15. XOS SINDIE GEN 3, que se baseia no padrão ASTM D7039-15<sup>a</sup>.

Os conjuntos de dados são divididos em dois grupos aleatoriamente. No primeiro momento, utilizando 70 % de todas as amostras, aqui denominadas conjuntos de dados de calibração, são calculados a incerteza reconciliada, o limite superior de aceitação e o *giveaway* (oferta confortável do produtor para o consumidor), onde foram estabelecidas as restrições do modelo de processo. Depois que os algoritmos foram implementados e a medição do produtor foi calculada com base neste estudo, ou seja, os 30 % restantes de todas as amostras foram usados para o conjunto de dados de validação, ou seja, essas amostras restantes são usadas para avaliar/validar a metodologia.

## 6

### Resultados e discussão

Com a finalidade de aplicação da metodologia proposta, foram utilizados dois estudos de caso referentes à:

Análise da fração mássica de enxofre na gasolina C para a declaração de conformidade, usando como referência o limite máximo da especificação indicada na resolução ANP vigente.

Análise da fração mássica de enxofre de óleo Diesel S10 para a declaração de conformidade, usando como referência o limite máximo da especificação indicada na resolução ANP vigente.

Os dados foram tratados seguindo as etapas: (i) cálculo da incerteza reconciliada; (ii) determinação do limite superior de aceitação com base no parâmetro anterior e no limite superior de especificação; e (iii) cálculo do brinde oferecido pelos produtores aos consumidores com base nos algoritmos de RD e nas restrições do modelo de processo. O risco do consumidor foi calculado para níveis de significância de 5% e 1%.

As principais fontes de incerteza para esses métodos de ensaio são o fator de precisão intermediária e a curva de calibração, e foram calculados com base na Lei de Propagação da Incerteza.

Uma planilha MS-Excel foi adaptada de Oliveira, E. C., Lourenço, F. R., 2021 para estimar o risco do consumidor para medição do produtor e o risco do produtor para medição do consumidor, bem como a declaração de conformidade para as medições (consumidor, produtor e reconciliado) acompanhado de suas respectivas incertezas expandidas.

Os riscos e histogramas e simulações de Monte Carlo foram realizadas com a geração de 50.000 valores pseudo-aleatórios para cada mensurando.

## 6.1

### Diesel S-10

A incerteza expandida reconciliada, foi calculada usando valores experimentais típicos de incerteza expandida de  $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ) para análise de diesel S-10 derivada de produtor e consumidor, respectivamente, Eq. (47):

$$U_{m^c} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{1,7^2} + \frac{1}{1,5^2}}} = 1,1 \text{ mg kg}^{-1} \quad (47)$$

Tabela 1 – Incerteza de medição da fração de massa de enxofre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em óleo diesel

<b>Amostra</b>	<b>Incerteza Produtor</b>	<b>Incerteza Consumidor</b>	<b>Incerteza Reconciliada</b>
1	1,7	1,5	1,12
2	1,7	1,5	1,12
3	1,7	1,5	1,12
4	1,7	1,5	1,12
5	1,7	1,5	1,12
6	1,7	1,5	1,12
7	1,7	1,5	1,12
8	1,7	1,5	1,12
9	1,7	1,5	1,12
10	1,7	1,5	1,12
11	1,7	1,5	1,12
12	1,7	1,5	1,12
13	1,7	1,5	1,12
14	1,7	1,5	1,12
15	1,7	1,5	1,12
16	1,7	1,5	1,12
17	1,7	1,5	1,12
18	1,7	1,5	1,12
19	1,7	1,5	1,12
20	1,7	1,5	1,12

A determinação dos limites superiores de aceitação depende da incerteza reconciliada, do limite superior de especificação ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e dos limites da banda de guarda para um nível de significância específico.

Considerando o risco do consumidor, esses limites superiores de aceitação são calculados, em níveis de significância de 5% e 1%,  $10 - 1,64 \times u_{m_c} = 9,1 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $10 - 2,33 \times u_{m_c} = 8,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

Com base no conjunto de dados de calibração, a restrição do modelo de processo pode ser descrita pela expressão, Eq. (48):

$$1,4 \times m_{produtor}^e = m_{consumidor}^e \quad (48)$$

Assim, a Eq. (32) pode ser escrita nas seguintes formas, as Eqs. (49) e (50), respectivamente para níveis de significância de 5% e 1%:

$$9,1 = \frac{\frac{m_{produtor}^e}{1,7^2} + \frac{1,4 \times m_{produtor}^e}{1,5^2}}{\frac{1}{1,7^2} + \frac{1}{1,5^2}} \quad (49)$$

$$8,7 = \frac{\frac{m_{produtor}^e}{1,7^2} + \frac{1,4 \times m_{produtor}^e}{1,5^2}}{\frac{1}{1,7^2} + \frac{1}{1,5^2}} \quad (50)$$

Os histogramas, levando em consideração os riscos do consumidor e do produtor, o valor reconciliado e sua incerteza expandida, a especificação superior e os limites da banda de guarda, estão disponíveis nas Figuras 16 e 17.

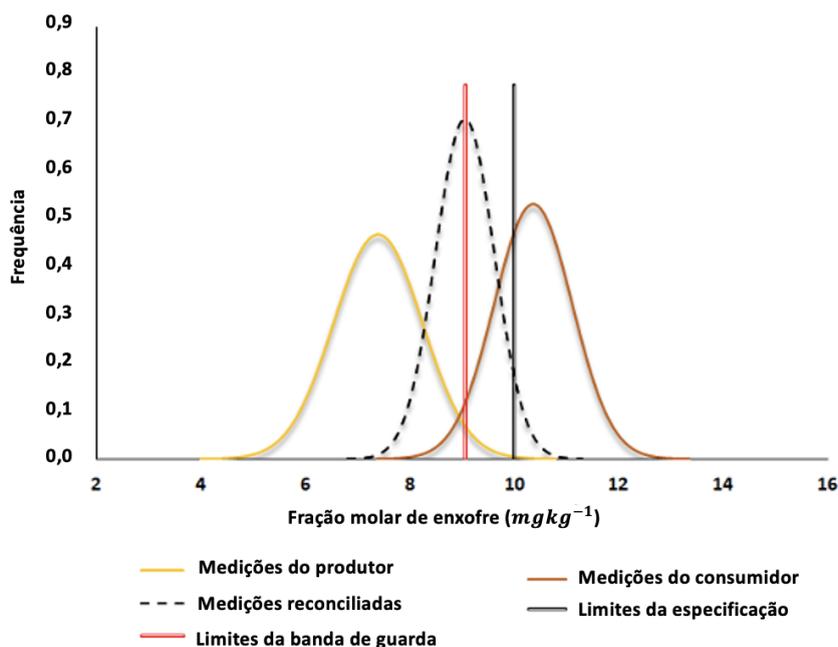


Fig. 16. Histogramas para nível de significância de 5%, fração mássica de enxofre no diesel S-10

A medição reconciliada, baseada na incerteza reconciliada e no limite superior de especificação, considerando o nível de significância de 5 %, foi de  $(9,1 \pm 1,1) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ). Como o objetivo deste estudo é proteger o produtor em relação ao consumidor rejeitar o item, o risco do consumidor, mais conservador, foi aplicado como regra de decisão relacionada ao valor reconciliado. O risco do consumidor estimado para medição conciliada foi de 4,8 %.

Inversamente, com base na RD e na restrição do processo, a medição do produtor (risco do consumidor para medição do produtor de 0,11 %) estava em conformidade com a especificação,  $(7,4 \pm 1,7) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ). Por outro lado, a medição do consumidor (risco do produtor para medição do consumidor de 31 %) não estava em conformidade com a especificação,  $(10,4 \pm 1,5) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ).

Assim, a medida do produtor,  $m_{produtor}^e$ , não pode ultrapassar  $7,4 \text{ mg kg}^{-1}$  para garantir o cumprimento da especificação, levando-se em consideração que o valor reconciliado ao invés dos valores experimentais foi utilizado para decidir na

avaliação da conformidade para a fração mássica de enxofre no diesel S-10, considerando o nível de significância de 5 %.

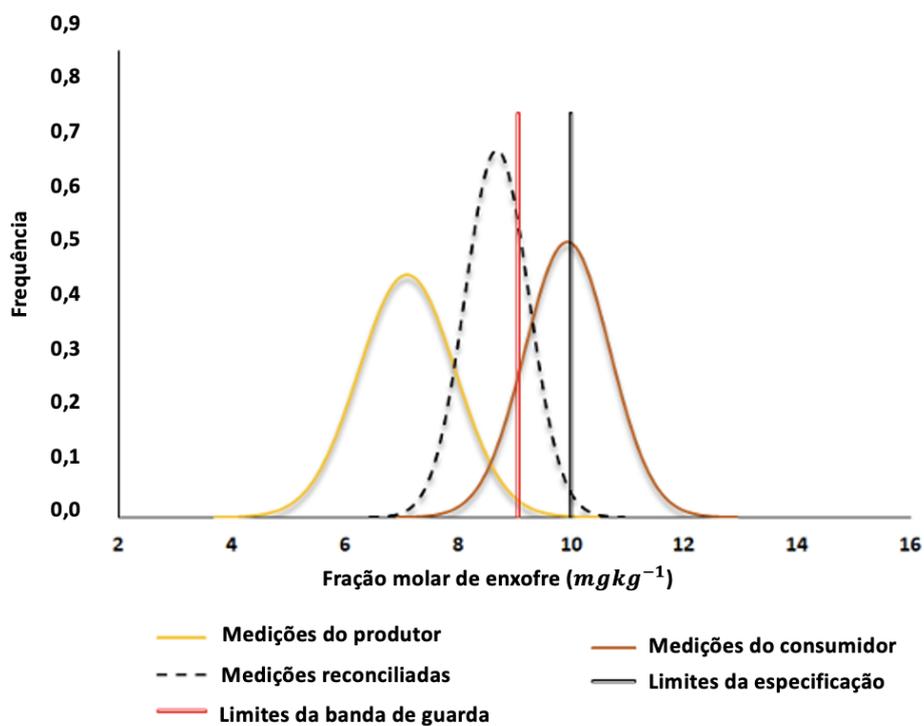


Fig. 17. Histograma para nível de significância de 1%, fração mássica de enxofre no diesel S-10

A medição reconciliada, baseada na incerteza reconciliada e no limite superior de especificação, considerando o nível de significância de 1 %, foi de  $(8,5 \pm 1,1) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ). Como o objetivo deste estudo é proteger o produtor em relação ao consumidor rejeitar o item, o risco do consumidor, mais conservador, foi aplicado como regra de decisão relacionada ao valor reconciliado. O risco do consumidor estimado para medição reconciliada foi de 1,0 %.

Inversamente, com base na RD e na restrição do processo, a medição do produtor (risco do consumidor para medição do produtor de 0,0 %) estava em conformidade com a especificação,  $(7,1 \pm 1,7) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ). Por outro lado, a

medição do consumidor (risco do produtor para medição do consumidor de 47 %) não estava em conformidade com a especificação,  $(9,94 \pm 1,5) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ).

Assim, a medida do produtor,  $m_{\text{produtor}}^e$ , não pode ultrapassar  $7,1 \text{ mg kg}^{-1}$  para garantir o cumprimento da especificação, levando em consideração que foi utilizado o valor reconciliado, ao invés dos valores experimentais decidir sobre a avaliação da conformidade para a fração mássica de enxofre no diesel S-10, considerando o nível de significância de 1 %.

## 6.2

### Gasolina

A incerteza expandida reconciliada, Eq. (34), foi calculada usando valores experimentais típicos de incerteza expandida de  $3,3 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $2,6 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ), para análise de gasolina derivada de produtor e consumidor, respectivamente, Eq. (51):

$$U_{m^c} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{33^2} + \frac{1}{26^2}}} = 2,0 \text{ mg kg}^{-1} \quad (51)$$

A determinação dos limites superiores de aceitação depende da incerteza reconciliada, do limite superior de especificação ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e dos limites da banda de guarda para um nível de significância específico.

Tabela 2 – Incerteza de medição da fração de massa de enxofre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em gasolina

Amostra	Incerteza Produtor	Incerteza Consumidor	Incerteza Reconciliada
1	3,3	2,6	2,0
2	3,3	2,6	2,0
3	3,3	2,6	2,0
4	3,3	2,6	2,0
5	3,3	2,6	2,0
6	3,3	2,6	2,0
7	3,3	2,6	2,0
8	3,3	2,6	2,0
9	3,3	2,6	2,0
10	3,3	2,6	2,0
11	3,3	2,6	2,0
12	3,3	2,6	2,0

Considerando o risco do consumidor, esses limites superiores de aceitação são calculados, em níveis de significância de 5 % e 1 %,  $50 - 1,64 \times u_{m_c} = 48,3 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $50 - 2,33 \times u_{m_c} = 47,6 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente.

Com base nos dados do conjunto de calibração, a restrição do modelo de processo pode ser descrita pela expressão, Eq. (52):

$$1,1 \times m_{\text{produtor}}^e = m_{\text{consumidor}}^e \quad (52)$$

Assim, a Eq. (32) pode ser escrita nas seguintes formas, as Eqs. (53) e (54), respectivamente para níveis de significância de 5% e 1%:

$$48,3 = \frac{\frac{m_{\text{produtor}}^e}{3,3^2} + \frac{1,1 \times m_{\text{produtor}}^e}{2,6^2}}{\frac{1}{3,3^2} + \frac{1}{2,6^2}} \quad (53)$$

$$47,6 = \frac{\frac{m_{\text{produtor}}^e}{3,3^2} + \frac{11 \times m_{\text{produtor}}^e}{2,6^2}}{\frac{1}{3,3^2} + \frac{1}{2,6^2}} \quad (54)$$

Os histogramas, levando em consideração os riscos do consumidor e do produtor, o valor reconciliado e sua incerteza expandida, os limites da especificação superior e da banda de guarda, estão disponíveis nas Figuras 18 e 19.

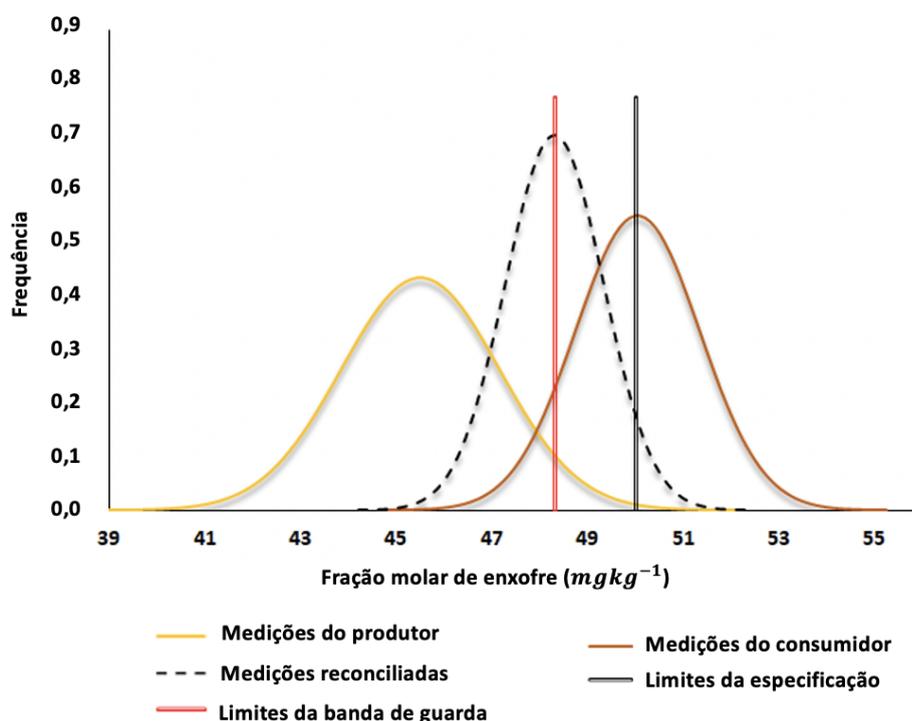


Fig. 18. Histogramas para nível de significância de 5 %, fração mássica de enxofre na gasolina

A medida reconciliada, baseada na incerteza reconciliada e no limite superior de especificação, considerando o nível de significância de 5 %, foi de  $(48,3 \pm 2,0) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ). Como o objetivo deste estudo é proteger o produtor em relação ao consumidor rejeitar o item, o risco do consumidor, mais conservador, foi aplicado como regra de decisão relacionada ao valor reconciliado. O risco do consumidor estimado para medição reconciliada foi de 4,9 %.

Inversamente, com base na RD e na restrição do processo, a medição do produtor (risco do consumidor para medição do produtor de 0,3 %) estava em conformidade com a especificação ( $45,5 \pm 3,3$ )  $\text{mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ). Por outro lado, a medição do consumidor (risco do produtor para medição do consumidor de 48,5 %) não estava de acordo com a especificação, ( $50,0 \pm 2,6$ )  $\text{mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ).

Assim, a medida do produtor,  $m_{produtor}^e$  não pode ultrapassar  $45,5 \text{ mg kg}^{-1}$  para garantir o cumprimento da especificação, levando-se em consideração que o valor reconciliado ao invés dos valores experimentais foi utilizado para decidir na avaliação da conformidade para a fração mássica de enxofre na gasolina, considerando o nível de significância de 5 %.

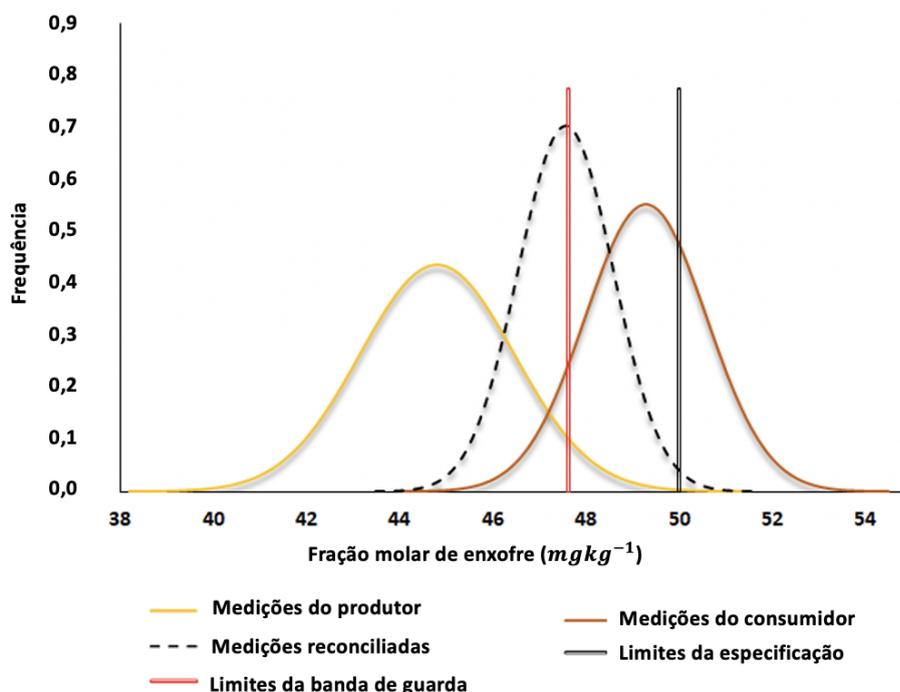


Fig. 19. Histograma para nível de significância de 1%, fração de massa de enxofre na gasolina

A medida reconciliada, baseada na incerteza reconciliada e no limite superior de especificação, considerando o nível de significância de 1 %, foi de ( $47,6 \pm 2,0$ )  $\text{mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ). Como o objetivo deste estudo é proteger o produtor em relação ao consumidor rejeitar o item, o risco do consumidor, mais

conservador, foi aplicado como regra de decisão relacionada ao valor reconciliado. O risco do consumidor estimado para medição conciliada foi de 0,8 %.

Inversamente, com base na RD e na restrição do processo, a medição do produtor (risco do consumidor para medição do produtor de 0,1 %) estava em conformidade com a especificação  $(44,8 \pm 3,3) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ). Por outro lado, a medição do consumidor (risco do produtor para medição do consumidor de 29,0 %) não estava de acordo com a especificação,  $(49,3 \pm 2,6) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ).

Assim, a medida do produtor,  $m_{produtor}^e$ , não pode ultrapassar  $44,8 \text{ mg kg}^{-1}$  para garantir o cumprimento da especificação, levando-se em conta que foi utilizado o valor conciliado ao invés dos valores experimentais para fazer uma decisão sobre a avaliação da conformidade para a fração mássica de enxofre na gasolina, considerando o nível de significância de 1 %.

### 6.3

#### Validação da metodologia

Considerando o nível de significância utilizado na indústria de óleo e gás (5 %) da fração mássica de enxofre nos combustíveis, ou seja, o valor máximo que o produtor pode entregar os produtos ao consumidor: diesel S-10,  $7,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , e gasolina  $45,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . O produtor tentou não ultrapassar essa fronteira, e os 30 % restantes de todas as amostras foram usados para o conjunto de dados de validação da metodologia.

Além disso, como há sobreposição parcial entre os valores reconciliados, incluindo suas bandas de incerteza e suas respectivas faixas experimentais, garante-se que as medições estão livres de erros sistemáticos.

Embora o valor reconciliado represente os valores do produtor e do consumidor, não foi assumida uma regra de decisão de risco compartilhado. Aqui, preferiu-se oferecer um brinde confortável aos consumidores; portanto, considerou-se uma decisão baseada no risco do consumidor.

### 6.3.1

#### Diesel S-10

As medições do produtor e do consumidor e os valores reconciliados para o diesel S-10 estão disponíveis na Tabela 3, e suas respectivas incertezas expandidas reconciliadas de  $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Pode-se observar quais valores ultrapassam o limite superior de especificação, ou seja,  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Tabela 3 – Medições de fração de massa de enxofre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em Diesel S-10

Amostra	Produtor	Consumidor	Reconciliado
1	7,2 (0,05)	10,1 (45)	8,8 (1,9)
2	7,3 (0,07)	10,2 (39)	8,9 (2,9)
3	7,0 (0,02)	9,8 (39)	8,6 (0,56)
4	7,2 (0,05)	10,1 (45)	8,8 (1,9)
5	<b>7,4 (0,11)</b>	<b>10,4 (30)</b>	<b>9,1 (5,2)</b>
6	7,3 (0,07)	10,2 (39)	8,9 (2,9)
7	<b>7,7 (0,34)</b>	<b>10,8 (14)</b>	<b>9,4 (16)</b>
8	7,2 (0,05)	10,1 (45)	8,8 (1,9)
9	7,1 (0,03)	9,9 (45)	8,7 (0,92)
10	7,3 (0,07)	10,2 (39)	8,9 (2,9)

Tabela 4 – Medições de fração de massa de enxofre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em Diesel S-10

<b>Amostra</b>	<b>Produtor</b>	<b>Consumidor</b>	<b>Reconciliado</b>
<b>11</b>	7,3 (0,07)	10,2 (39)	8,9 (2,9)
<b>12</b>	7,2 (0,05)	10,1 (45)	8,8 (1,9)
<b>13</b>	<b>7,4 (0,11)</b>	<b>10,4 (30)</b>	<b>9,1 (5,2)</b>
<b>14</b>	7,0 (0,02)	9,8 (39)	8,6 (0,56)
<b>15</b>	<b>7,4 (0,11)</b>	<b>10,4 (30)</b>	<b>9,1 (5,2)</b>
<b>16</b>	6,9 (0,01)	9,7 (34)	8,5 (0,33)
<b>17</b>	7,2 (0,05)	10,1 (45)	8,8 (1,9)
<b>18</b>	7,1 (0,03)	9,9 (45)	8,7 (0,92)
<b>19</b>	<b>7,8 (0,48)</b>	<b>10,9 (12)</b>	<b>9,6 (21)</b>
<b>20</b>	7,3 (0,07)	10,2 (39)	8,9 (2,9)

Na Tabela 3 e 4, os valores entre parênteses estão relacionados à escolha da banda de guarda, que neste estudo é considerada como percentual de risco ao consumidor. Embora todos os riscos do produtor para a medição do consumidor sejam muito altos; como esperado, somente valores iguais ou superiores a  $7,4 \text{ mg kg}^{-1}$  para a medição do produtor poderiam ser considerados como não conformes com a especificação, amostras 5, 7, 13, 15 e 19, em negrito; porque, o valor de risco para as medições reconciliadas é superior a 5%.

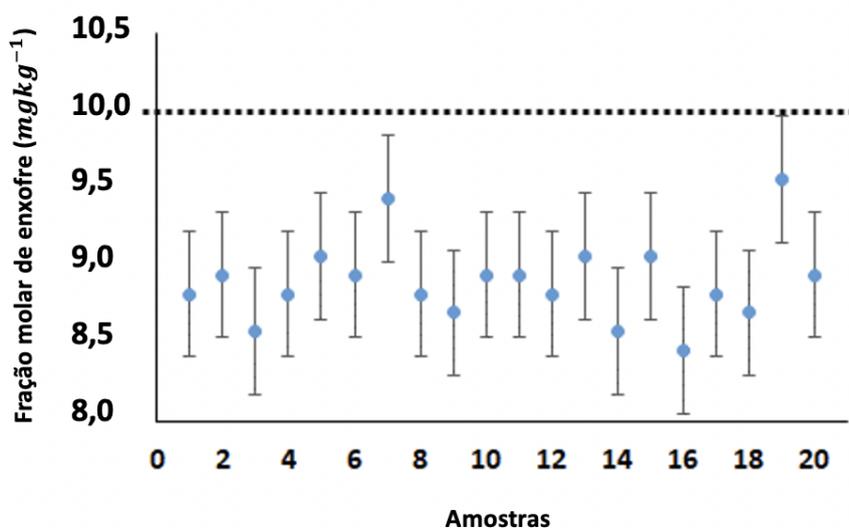


Fig. 20. Valores reconciliados e suas incertezas expandidas reconciliadas, fração de massa de enxofre no diesel S-10.

### 6.3.2

#### Gasolina

As medições do produtor e do consumidor e os valores reconciliados para gasolina estão disponíveis na Tabela 5 e suas respectivas incertezas expandidas reconciliadas de  $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , Figura 21. Pode-se notar que todas as medições do consumidor (levando em consideração suas incertezas expandidas) excedem o limite superior de especificação, ou seja,  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Tabela 5 – Medições de fração de massa de enxofre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em gasolina

<b>Amostra</b>	<b>Produtor</b>	<b>Consumidor</b>	<b>Reconciliado</b>
1	45,4 (0,27)	49,9 (47)	48,2 (3,7)
2	44,6 (0,05)	49,1 (24)	47,4 (0,51)
3	45,0 (0,12)	49,5 (35)	47,8 (1,5)
4	45,4 (0,27)	49,9 (47)	48,2 (3,7)
5	45,1 (0,15)	49,6 (38)	47,9 (1,9)
6	44,9 (0,10)	49,4 (32)	47,7 (1,1)

Tabela 6 – Medições de fração de massa de enxofre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em gasolina

<b>Amostra</b>	<b>Produtor</b>	<b>Consumidor</b>	<b>Reconciliado</b>
7	45,2 (0,18)	49,7 (41)	48,0 (2,4)
8	45,4 (0,27)	49,9 (47)	48,2 (3,7)
9	<b>45,5 (0,32)</b>	<b>50,1 (47)</b>	<b>48,3 (5,2)</b>
10	<b>45,8 (0,55)</b>	<b>50,4 (38)</b>	<b>48,6 (9,1)</b>
11	45,0 (0,12)	49,5 (24)	47,8 (0,51)
12	45,4 (0,27)	49,9 (47)	48,2 (3,7)

Na Tabela 5 e 6, os valores entre parênteses estão relacionados à escolha da banda de guarda, que neste estudo é considerada como percentual de risco ao consumidor. Embora todos os riscos do produtor para a medição do consumidor sejam muito altos; como esperado, somente valores iguais ou superiores a  $45,5 \text{ mg kg}^{-1}$  para a medição do produtor poderiam ser considerados como não conformes com a especificação, amostras 9 e 10, em negrito; porque, o valor de risco para as medições reconciliadas é superior a 5 %.

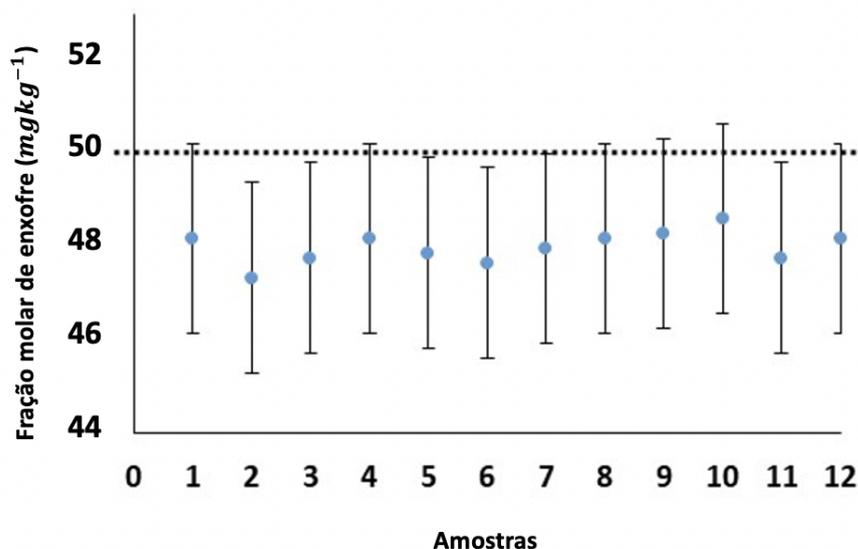


Fig. 21. Valores reconciliados e suas incertezas expandidas reconciliadas, fração de massa de enxofre na gasolina

## 6.4

### Ferramenta desenvolvida

Com o objetivo de tornar o método acessível aos profissionais e estudantes da área foi desenvolvida uma ferramenta, onde as informações são inseridas e os resultados de conformidade ou não conformidade são obtidos de forma automatizada.

A primeira etapa da ferramenta é composta pelas informações de limite de especificação e as restrições do modelo. Conforme visto no decorrer deste trabalho, cada combustível possui seu limite máximo de fração mássica de enxofre, conforme especificação. Esses valores devem ser conhecidos e inseridos na ferramenta, para que sejam utilizados como base para as etapas seguintes.

RD e bandas de guarda aplicadas à avaliação de conformidade de enxofre em combustíveis		
Limites de especificação e restrição do modelo de processo:		
Limite mínimo de especificação	Limite máximo de especificação	Tipo de limite de especificação:
	10	Limite máximo
Restrição do modelo de processo		
1,4 X <i>me</i> produtor = <i>me</i> consumidor		
Medições do Produtor x Medições do Consumidor	Definição da banda de guarda	
Resultados coincidentes	Risco do Consumidor	

Figura 22. Primeiro bloco da ferramenta RD e bandas de guarda

Os campos a serem preenchidos no primeiro bloco da ferramenta, conforme figura são os seguintes:

- Limite mínimo de especificação: onde deve ser inserido o limite mínimo conforme a especificação indica;
- Limite máximo de especificação: Nos casos onde a principal variável é o limite máximo do mensurando analisado, conforme especificação;
- O filtro “Tipo de limite da especificação” pode ser utilizado para verificar os diferentes resultados indicados pela ferramenta sem a necessidade de alteração dos valores preenchidos;
- Restrições do modelo do processo: campo onde é inserida a diferença entre a medida do produtor mais as incertezas, subtraída da medida do consumidor. No caso do presente estudo, o valor encontrado foi de  $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ;
- Definição da banda de guarda: onde pode ser escolhida a banda de guarda com risco do produtor, risco do consumidor ou risco compartilhado. A diferença entre ambas, é devido às altas chances de aceitação correta ou de rejeição correta para risco do consumidor e produtor, respectivamente e  $g = 0$  para risco compartilhado.

Após o preenchimento das informações listadas acima, o primeiro bloco possui como resposta “resultados coincidentes” ou “resultados discrepantes” a

partir dos resultados de “conforme com a especificação” ou “não conforme com a especificação” entre os resultados do produtor e do consumidor, conforme Figuras x e y. Sendo assim, caso produtor e consumidor tenham respostas de conformidades discrepantes, o primeiro bloco irá identificar os resultados e apresentar como conclusão.

Medida do produtor:			
Valor medido ( 7,8 )	±	Incerteza expandida ( 1,7 )	
		Un mg/kg	Fator de abrangência k = 2
Tipo de risco Risco do produtor		Risco estimado 0,48%	Escolha banda de guarda Risco do consumidor
Limite mín. de especificação: -		Limite máx. de especificação: 8,606	Declaração de conformidade <b>Conforme com especificação</b>

Figura 23. Bloco 2 da ferramenta com informações de medida do produtor

No segundo e terceiro bloco da ferramenta desenvolvida foram disponibilizados os campos para preenchimento em azul, onde:

- Valor medido: refere-se ao valor medido do mensurando em questão. Neste caso, a medida obtida de enxofre em óleo diesel S10;
- Incerteza expandida: o valor da incerteza expandida considerado no estudo, neste caso,  $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ;
- O fator de abrangência: o fator  $k$  a ser utilizado, neste caso,  $k=2$  que diz respeito a um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Os demais campos, em laranja, são campos de resposta, com preenchimento automático, conforme resultado obtido. Onde o principal resultado é o “Declaração de conformidade” que irá indicar, após preenchimentos dos campos em azul, se o valor medido preenchido está de acordo ou não com a especificação vigente.

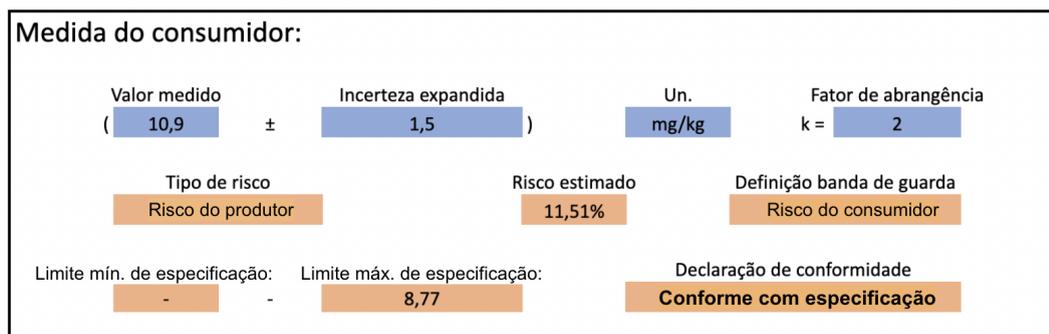


Figura 24. Bloco 3 da ferramenta com informações de medida do consumidor

No último bloco da ferramenta são apresentadas a medida reconciliada, a incerteza reconciliada, o risco estimado e principalmente, a declaração de conformidade. Essas informações usam como fonte, os dados preenchidos nos blocos anteriores. O resultado obtido na ferramenta com a utilização da Reconciliação de dados em conjunto com a banda de guarda, objetiva uma tomada de decisão de maior confiabilidade e segurança.

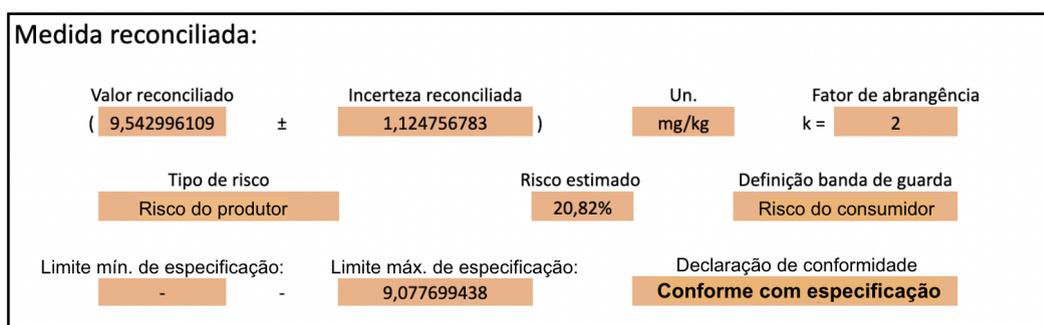


Figura 25. Bloco 4 da ferramenta com valores reconciliados

A ferramenta desenvolvida a partir da metodologia apresentada no presente trabalho possui como principal objetivo tornar acessível a utilização da RD em conjunto com o conceito de bandas de guarda a estudantes e profissionais da área. A mesma encontra-se disponível online por meio do artigo publicado na Revista Fuel, Volume 313, publicada em 1 de abril de 2022 com o título em inglês: “*Risk assessment and optimisation of sulfur in marketing fuels*” cujos autores são Ana Carolina Hermógenes de Matos e Elcio Cruz de Oliveira.

## 7 Conclusões e trabalhos futuros

### 7.1 Conclusões

Neste trabalho, foram apresentados dois estudos de casos. O primeiro estudo de caso se refere à coleta e análise de óleo Diesel S10, o segundo estudo de caso, referente à coleta e análise de gasolina C. Ambos estudos de casos objetivaram a medição do fração mássica de enxofre e aplicação da metodologia proposta para atendimento às especificações.

O cerne da discussão se dá pela relação entre produtores e consumidores, aqui representados pelas refinarias e terminais de distribuição, respectivamente, no que tange a conformidade dos combustíveis após a transferência de custódia. O conceito apresentado no Guia Eurachem/CITAC, 2021, apresenta os riscos do consumidor e produtor e os principais prejuízos que cada um pode sofrer diante dos resultados incorretos de conformidade, além da utilização das zonas de aceitação e rejeição com o uso das bandas de guarda, que foram apresentados e aprofundados no decorrer do estudo.

Os dados obtidos foram analisados pela refinaria com a utilização do padrão ASTM D5453 e após transferência de custódia, analisados novamente pelo terminal com a utilização do padrão ASTM D7039. Ambos os métodos analíticos são padrões amplamente utilizados na indústria e objetivaram trazer verossimilhança ao estudo em comparação aos métodos convencionais da indústria.

Para a avaliação da incerteza de medição, os dados obtidos foram submetidos, primeiramente, ao cálculo de incerteza expandida reconciliada, que foi efetuada com a utilização de valores típicos de incerteza expandida para produtor e consumidor em ambos os combustíveis analisados.

Na determinação dos limites superiores de aceitação, com base nos limites de especificação e parâmetros anteriores foi aplicado o conceito de bandas de guarda, apresentado pelo Guia Eurachem/CITAC, 2021, onde a zona “g” é

definida com o intuito de fornecer maior confiabilidade na tomada de decisão na declaração de conformidade de ambos os combustíveis após análise do produtor ou consumidor. Mas principalmente, para trazer proteção ao produtor, reduzindo os riscos de rejeição pelo consumidor após transferência de custódia.

O cálculo do brinde oferecido pelos produtores aos consumidores foi efetuado com base nos algoritmos de RD e nas restrições do modelo do processo com risco do consumidor para ambos os combustíveis analisados calculado para níveis de significância de 5% e 1%.

Para gasolina, a medida reconciliada, baseada na incerteza reconciliada e no limite superior de especificação, considerando o nível de significância de 5 %, foi de  $(48,3 \pm 2,0) \text{ mg kg}^{-1}$ . A medida reconciliada, baseada na incerteza reconciliada e no limite superior de especificação, considerando o nível de significância de 1 %, foi de  $(47,6 \pm 2,0) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ).

Para óleo Diesel, a medida reconciliada, baseada na incerteza reconciliada e no limite superior de especificação, considerando o nível de significância de 5 %, foi de  $(9,1 \pm 1,1) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ). A medida reconciliada, baseada na incerteza reconciliada e no limite superior de especificação, considerando o nível de significância de 1 %, foi de  $(8,5 \pm 1,1) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k = 2$ ).

A proteção do produtor em relação ao consumidor rejeitar o item é de grande relevância, pois pode gerar grandes prejuízos ao produtor. Sendo assim, o risco do consumidor, mais conservador, foi aplicado como regra de decisão relacionada ao valor reconciliado. O risco do consumidor estimado para medição conciliada de 1% foi de 0,8% e para medição conciliada de 5% foi de 4,8%, para gasolina. O risco do consumidor estimado para medição conciliada de 1% se manteve a mesma, para óleo Diesel, e para medição conciliada de 5% foi de 4,8%.

Dessa forma, considerando o nível de significância praticado na indústria de óleo e gás (5 %) da fração mássica de enxofre nos combustíveis, o valor máximo que o produtor pode entregar os produtos ao consumidor são respectivamente:  $7,4 \text{ mgkg}^{-1}$ , para diesel S-10. E para gasolina o valor máximo é de  $45,5 \text{ mgkg}^{-1}$ . Os 30% das amostras que não foram utilizados na primeira análise de dados foram utilizados no conjunto de dados de validação da metodologia.

Sendo assim, após validação da metodologia, foi observado que de todas as medidas reconciliadas, as que possuíam risco do consumidor acima de 5% apresentaram resultados de não conformidade com a especificação, tanto para os dados de óleo diesel S-10 quanto para gasolina.

Este estudo propôs de forma inovadora como avaliar o risco e otimizar o fração mássica de enxofre na comercialização de combustíveis utilizando a abordagem de Reconciliação de Dados associada ao conceito de bandas de guarda.

Para que tal objetivo pudesse ser alcançado, foram cumpridas etapas, denominadas de objetivos específicos, onde primeiramente foi estudada e apresentada a técnica de reconciliação de dados, suas ferramentas e conceitos. Além da pesquisa e apresentação de trabalhos na literatura que se utilizam da RD em diversas aplicações industriais.

O conceito de bandas de guarda para a obtenção de tomadas de decisão mais seguras foi discutido e aprofundado, sinalizando a relevância de sua aplicação na declaração de conformidade dos valores medidos pelo produtor ou consumidor.

Em seguida, as regulamentações da ANP e suas recomendações foram estudadas e identificadas para maior compreensão dos efeitos negativos de seu não atendimento, no que diz respeito à preservação do meio ambiente.

O cumprimento do principal do estudo se deu na aplicação da técnica de RD conectada ao conceito de bandas de guarda, estabelecendo limites máximos da fração mássica de enxofre para o fornecedor na comercialização de combustíveis, otimizando as transações operacionais e garantindo o cumprimento às especificações.

A partir da incerteza expandida reconciliada minimizada, restrições de processo e, os limites superiores de especificação, os limites superiores de aceitação foram bem estabelecidos, de forma inversa, garantindo o cumprimento da especificação; ou seja, os produtores (aqui, refinarias) puderam oferecer um brinde confortável aos consumidores (aqui, terminais de armazenamento). Aplica-se a padrões iguais e diferentes porque a metodologia RD usa restrição de modelo de processo e redundância de medição independentemente do método de teste.

Os conjuntos de dados de validação comprovaram que a metodologia proposta pode ser aplicada, uma vez que todos os valores reconciliados, levando em consideração as frações mássicas de enxofre dos produtores e consumidores, atendem às especificações, garantindo a saúde do automóvel e a segurança ambiental com base nas regulamentações brasileiras.

A RD, utilizando restrições de processo, valores reconciliados e suas incertezas reconciliadas minimizadas, ligado ao conceito de bandas de guarda, mostrou-se uma excelente ferramenta para otimizar os limites máximos para o produtor em qualquer transação comercial, dependendo do acordo das partes envolvidas, reduzindo o risco de disputa entre eles. Portanto, valores reconciliados podem ser usados como juiz, nos casos em que métodos de ensaio diferentes ou iguais podem discordar quanto à declaração de conformidade com a especificação.

### 7.3

#### **Trabalhos futuros**

Como trabalhos futuros, sugere-se ampliar a abordagem de Reconciliação de Dados ligada ao conceito de bandas de guarda para os casos em que as grandezas de entrada são relacionadas, ou seja, são interdependentes ou correlacionadas. Além disso, sugere-se comparar o estudo giveaway com a abordagem aqui proposta.

## 8

**Referências Bibliográficas**

[1] ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2019**. Brasil: ANP, 2019.

[2] AJTAI, T.; PINTER, M.; UTRY, N. Characterisation of diesel particulate emission from engines using commercial diesel and biofuels. **Atmospheric Environment**, v. 134, p. 109 - 120, 2016.

[3] BRASIL, **Resolução ANP nº 850**, de 2 de agosto de 2020. Estabelece as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, contidas no Regulamento Técnico ANP no 4/2013, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Publicado no D.O.U.

[4] BRASIL, **Resolução ANP nº 807**, de 23 de janeiro de 2020. Estabelece as especificações das gasolinas de uso automotivo a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional. Publicado no D.O.U.

[5] BRASIL, **Resolução CONAMA nº 490**, de 16 de novembro de 2018. Estabelece a Fase PROCONVE P8 de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE para o controle das emissões de gases poluentes e de ruído para veículos automotores pesados novos de uso rodoviário e dá outras providências. Publicado no D.O.U.

[6] BRASIL, **Resolução CONAMA nº 490**, de 16 de novembro de 2018. Estabelece as Fases PROCONVE L7 e PROCONVE L8 de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE para veículos automotores leves novos de uso rodoviário, altera a Resolução CONAMA no 15/1995 e dá outras providências. Publicado no D.O.U.

[7] DIAS, M.G.; CAMÕES, M.F.; OLIVEIRA, L. Measurement uncertainty of food carotenoid determination. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 17, p. 183-189, 2012.

[8] ELLISON, S.; WILLIAMS, A. Quantifying uncertainty in analytical measurement, 3<sup>a</sup> ed. **EURACHEM/CITAC Guide**, 2012.

[9] ELLISON, S.; WILLIAMS, A. Ramsey M. H. and Ellison S. L. R. Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches, 2<sup>a</sup> ed. **EURACHEM/CITAC Guide**, 2021.

[10] FARIAS, S. L. Avaliação metrológica da curva analítica para determinação do fração mássica de enxofre em baixíssimas concentrações em óleo diesel s-10. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 6, p. 852-858, 2015.

- [11] GOLUBEV, E. A. A comparison of different approaches to estimating measurement uncertainty. **Measurement Techniques**, v. 51, n. 3, p. 232-236, 2008.
- [12] GRAHAM, A.L.; RIDEOUT, G.; ROSENBLATT, D.; HENDREN, J. Greenhouse gas emissions from heavy-duty vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 4665-4681, 2008.
- [13] ISO/IEC 17025 **General requirements for the competence of testing and calibration laboratories**, 2005.
- [14] Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados** (VIM 2012), 1ª Ed. Brasileira. Rio de Janeiro: Inmetro, 2013.
- [15] JCGM 100:2008 **Guide to the expression of uncertainty in measurement**. ISO, Geneva, (1993) (Reprinted 1995: Reissued as ISO Guide 98-3).
- [16] LEITE, V. J; OLIVEIRA, E. C.; AUCÉLIO, R, Q. **Estudo do impacto do processo de amostragem na incerteza de medição de alguns parâmetros físico-químicos em água e óleo diesel**. Rio de Janeiro, 2019, 145p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [17] OLIVEIRA E. C.; AGUIAR P. F. Comparação de diferentes abordagens para avaliação da incerteza na cromatografia gasosa do gás natural, 32, **Química Nova**, p. 1655-60, 2009.
- [18] OLIVEIRA, E. C. Critical metrological evaluation of fuel analyses by measurement uncertainty. **Metrology and Measurement Systems**, v. 18, p. 235–248, 2011.
- [19] OLIVEIRA, E. C.; COSTA, L. G.; LEITE, J.L.; CAPISTRANO, L.C. Management of the sulfur content in the gasoline transport logistics chain in a multi-product pipeline, **Petroleum Science and Technology**, p. 2024-2028, 2018.
- [20] Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, **ANP Annual Statistics 2021**. ISSN 1983-5884.
- [21] Farias, S. L., Costa, L. G., Calili, R. F., Rios, R. M., Oliveira, E. C., 2015. Metrological evaluation of the analytical curve for determination of very low concentrations of sulphur content in diesel oil S-10, **Química Nova** 38, 852–858. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150071>.
- [22] Oliveira, E. C., Lourenço, F. R., 2021. Risk of false conformity assessment applied to automotive fuel analysis: A multiparameter approach, **Chemosphere** 263, 128265. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128265>.
- [23] Oliveira, E.C., Maia, L. A. S., Costa, L. G., Lourenço, T. C., 2018. Validation of new methodology for the definition of tolerance limits of critical properties in fuels handled in terminals and pipelines—giveaway: compliance

with the specification, **Accreditation and Quality Assurance** **23:6**, 365–369. <https://doi.org/10.1007/s00769-018-1353-5>.

[24] ISO 4259, 2017 **Petroleum products – determination and application of precision data in relation to methods of test**.

[25] Oliveira, E.C., Aguiar, P.F., 2009. Data reconciliation in the natural gas industry: Analytical applications, **Energy and Fuels** **23** (7) 3658–3664. <https://doi.org/10.1021/ef9001428>.

[26] Mitsas, C. L., 2010. Data reconciliation and variable classification by null space methods, **Measurement** **43**, 702–707. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2009.12.032>.

[27] Zaldívar, J-M., Baraibar, J., 2011. A biology-based dynamic approach for the reconciliation of acute and chronic toxicity tests: Application to *Daphnia magna*, **Chemosphere** **82**, 1547–1555. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.062>.

[28] Oliveira, E.C., Frota, M.N., Barreto, G.O., 2015. Use of data reconciliation: A strategy for improving the accuracy in gas flow measurements, **Journal of Natural Gas Science and Engineering** **22**, 313–320. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2014.12.008>.

[29] Weber, G., Di Giuliano, A., Rauch, R., Hofbauer, H., 2016. Developing a simulation model for a mixed alcohol synthesis reactor and validation of experimental data in IPSEpro, **Fuel Processing Technology, Part 1** **141**, 167–176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.024>.

[30] Kotamreddy, G., Hughes, R., Bhattacharyya, D., Stolaroff, J., Hornbostel, K., Matuszewski, Omell, M. B., 2019. Process Modeling and Techno-Economic Analysis of a CO<sub>2</sub> Capture Process Using Fixed Bed Reactors with a Microencapsulated Solvent, **Energy & Fuels** **33** (8) 7534–7549. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01255>.

[31] Bai, L., Pinson, P., 2019. Distributed reconciliation in day-ahead wind power forecasting, *Energies*, 12 (6). <http://dx.doi.org/10.3390/en12061112>.

[32] Yang, X., Yang, Q., Dong, W., 2019. Aeroengine data reconciliation model based on cooperative working equations, **Energy** **186**, 115914. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2019.115914>.

[33] Noriega, M. A., Narváez, P. C., 2019. UNIFAC correlated parameters for liquid-liquid equilibrium prediction of ternary systems related to biodiesel production process, **Fuel** **249**, 365–378.

[34] Szega, M., 2020. Methodology of advanced data validation and reconciliation application in industrial thermal processes, **Energy** **198**, 117326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2020.117326>.

- [35] Badings, T. S., van Putten D. S., 2020. Data validation and reconciliation for error correction and gross error detection in multiphase allocation systems **Journal of Petroleum Science and Engineering** **195**, 107567. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107567>.
- [36] Behroozsarand, A., Afshari, S., 2020. Data reconciliation of an industrial petrochemical plant case study: Olefin plant (Hot section), **Computers and Chemical Engineering** **137**, 106803.
- [37] Ragot, J., 2021. Aberrant measurements: Detection, localization, suppression, acceptance and robustness, **Measurement** **172**, 108872. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108872>.
- [38] da Cunha, A. S., Peixoto, F. C., Prata, D. M., 2021. Robust data reconciliation in chemical reactors, **Computers and Chemical Engineering** **145**, 107170.
- [39] Medeiros, K. A. R., de Matos, A. C. H., de Oliveira, E. C., 2021. Shedding Light on Data Reconciliation Techniques Applied to Analytical Chemistry, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1997572>.
- [40] Oliveira, E. C., 2020. Use of Measurement Uncertainty in Compliance Assessment with Regulatory Limits, **Brazilian Journal of Analytical Chemistry** **7** 28, 1–2. <https://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.editorial.ecoliveira.N28>.
- [41] ASTM D5453 – 19a, 2019. **Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel. In: Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence**. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [42] ASTM D7039-15a, 2020. **Standard Test Method for Sulfur in Gasoline, Diesel Fuel, Jet Fuel, Kerosine, Biodiesel, Biodiesel Blends, and Gasoline-Ethanol Blends by Monochromatic Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry**. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [43] ASTM D2622 – 21a, 2021. **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry**. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [44] ASTM D3120 – 08a, 2019. **Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry**. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [45] ASTM D6920 – 13, 2018. **Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry**. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [46] Kuselman, I., Pennechi, F., da Silva, R.J.N.B., Hibbert, D.B., 2017. Conformity assessment of multicomponent materials or objects: risk of false decisions due to measurement uncertainty e a case study of denatured alcohols, **Talanta** **164**, 189-195.

- [47] Pennechi, F.R., Kuselman, I., da Silva, R.J.N.B., Hibbert, D.B., 2018. Risk of a false decision on conformity of an environmental compartment due to measurement uncertainty of concentrations of two or more pollutants. **Chemosphere** **202**, 165-176.
- [48] Srinivasan, R., Srinivasan, B., Iqbal, M. U., Nemet, A., Kravanja, Z., 2019. Recent developments towards enhancing process safety: Inherent safety and cognitive engineering, **Computers and Chemical Engineering** **128**, 364–383.
- [49] Tian, G., Koolivand, A., Arden, N. S., Lee, S., O'Connor, T. F., 2019. Quality risk assessment and mitigation of pharmaceutical continuous manufacturing using flowsheet modeling approach, **Computers and Chemical Engineering** **129**, 106508.
- [50] Tanaka, Y., Tanaka H., 2021. Development of stepwise tolerances for efficient verification of automatic checkweigher. **Precision Engineering** **72**, 568–575.
- 51[53] THEODOROU, D.; ZANNIKOS, F. The use of measurement uncertainty and precision data in conformity assessment of automotive fuel products. **Measurement**, v. 50, p. 141- 151, 2014.
- [54] Silva, Rodrigo Eduardo Ferreira da. **Implementação de um módulo de supervisão para um sistema de detecção de vazamentos em dutos de petróleo** / Rodrigo Eduardo Ferreira da Silva. - Natal, RN, 2009. 68 f. : il.
- [55] Colonese, Bruno Leonardo **Aplicação do modelo SCBR no gerenciamento de áreas contaminadas [dissertação]: estudo de caso : Terminal de Petróleo de São Sebastião** / Bruno Leonardo Colonese ; orientador, Henry Xavier Corseuil. - Florianópolis, SC, 2010. 139 p.: il., tabs.
- [56] MARIANO, JACQUELINE BARBOZA **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo** [Rio de Janeiro] 2001 VIII, 216 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Planejamento Energético, 2001) Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.
- [57] Speight, J.G. 1984. In: *Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues*. S. Kaliaguine and A. Mahay (Editors).
- [58] Amorim Jr, Carlos José de., **Avaliação dos Critérios de Impermeabilização de Bacias de Contenção da Norma ABNT NBR 17505-2/2006 para Terminais de Armazenamento de Petróleo e Derivados**. Carlos José de Amorim Júnior – Florianópolis, 2007. xiii, 114f.
- [59] Rosa, Murilo José, **Portfólio de P&D a partir de bases de patentes: uma adaptação da teoria de Markowitz para a indústria de Petróleo e Gás**. Ribeirão Preto, 2021. 143 p.