

Gustavo Pessanha Alvim

**Otimização do critério de aceitação de instrumentos
associados ao sistema dinâmico de medição de GLP**

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
abril de 2024

Gustavo Pessanha Alvim

**Otimização do critério de aceitação de instrumentos
associados ao sistema dinâmico de medição de GLP**

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 assinada.

Prof. Elcio Cruz de Oliveira

Orientador

Programa de Pós-Graduação em Metrologia – PUC-Rio

Prof. Florian Pradelle

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Profa. Paula Fernandes de Aguiar

Instituto de Química – UFRJ

Rio de Janeiro, 26 de abril de 2024.

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

Gustavo Pessanha Alvim

Formado em engenharia elétrica, com ênfase em sistemas eletrônicos, pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, em 2015. Atua na área de metrologia, instrumentação e automação industrial.

Ficha Catalográfica

Alvim, Gustavo Pessanha

Otimização do critério de aceitação de instrumentos associados ao sistema dinâmico de medição de GLP / Gustavo Pessanha Alvim; orientador: Elcio Cruz de Oliveira. – 2024.

114 f.; il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, Programa de Pós-Graduação em Metrologia, 2024.

Inclui bibliografia

1. Metrologia – Teses. 2. Metrologia para Qualidade e Inovação – Teses. 3. Box-Behnken. 4. Doehlert. 5. Metodologia de Superfície de Resposta. 6. Erros máximos admissíveis. 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

Agradecimentos

À Capes e à PUC-Rio, pelo apoio essencial que possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa. Em especial aos professores e funcionários do departamento de Metrologia.

Ao meu orientador, Professor Elcio Cruz de Oliveira, pela orientação e incentivos constantes ao longo de toda a minha jornada.

Aos membros da comissão examinadora, em especial ao professor Florian Pradelle, por toda contribuição e direcionamento na elaboração e aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos meus pais, por todo o amor, apoio incondicional e por serem minha base ao longo de toda a caminhada.

Aos meus irmãos, por estarem sempre ao meu lado, compartilhando momentos de alegria e desafios.

Aos demais familiares, tios(as), primos(as) e avós, que, de diversas formas, contribuíram para que eu chegasse até aqui.

Aos amigos, pela companhia, pelas palavras de incentivo e pela compreensão nos momentos de ausência.

A todos mencionados, expresso meus mais sinceros agradecimentos.

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

Resumo

Alvim, Gustavo Pessanha; Oliveira, Elcio Cruz de. **Otimização do critério de aceitação de instrumentos associados ao sistema dinâmico de medição de GLP**. Rio de Janeiro, 2024. 114p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A Portaria INMETRO nº 291, de 7 de julho de 2021, estabelece um erro máximo admissível de 1,0 % para o valor final obtido pelo sistema dinâmico de medição de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), ou seja, a massa de GLP. Adicionalmente, o regulamento define, de forma univariada, erros máximos para grandezas associadas, como pressão estática, temperatura e massa específica. O **objetivo** desta dissertação foi propor a otimização dos critérios de aceitação da calibração de instrumentos associados ao sistema de medição de GLP, com base nos preceitos estabelecidos pela Portaria INMETRO nº 291. A **motivação** deste estudo foi a necessidade de uma avaliação multivariada que visasse à otimização dos critérios-limites de aceitação da calibração desses instrumentos secundários no sistema de medição dinâmico de GLP. A aplicação das **metodologias** Planejamento de Experimentos do tipo Box-Behnken e Doehlert, e Análise de Superfícies de Respostas mostrou-se eficaz, pois os **resultados** obtidos definiram, de forma multivariada, critérios-limites otimizados para a calibração de cada um dos transmissores secundários supracitados. Por fim, **concluiu-se** que foi possível ultrapassar os valores-limite propostos e, ainda assim, manter a variável de saída (massa de GLP) dentro do erro máximo admissível de 1,0 % para o sistema de medição. Como consequência direta, evitou-se o descarte desnecessário de instrumentos que, inicialmente, não estariam dentro dos parâmetros exigidos, mantendo, ao mesmo tempo, o nível de confiabilidade requerido pela Portaria reguladora.

Palavras-chave

Box-Behnken; Doehlert; Metodologia de Superfície de Resposta; erros máximos admissíveis.

Abstract

Alvim, Gustavo Pessanha; Oliveira, Elcio Cruz de (Advisor). **Optimization of the acceptance criteria for instruments associated with the dynamic LPG measurement system.** Rio de Janeiro, 2024. 114p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

INMETRO Ordinance No. 291, dated July 7, 2021, establishes a maximum permissible error of 1.0% for the final value obtained by the dynamic measurement system of Liquefied Petroleum Gas (LPG), i.e., the mass of LPG. Additionally, the regulation univariately defines maximum errors for associated quantities, such as static pressure, temperature, and density. The **objective** of this dissertation was to propose the optimization of the acceptance criteria for the calibration of instruments associated with the LPG measurement system, based on the principles established by INMETRO Ordinance No. 291. The **motivation** for this study was the need for a multivariate evaluation aimed at optimizing the acceptance criteria limits for the calibration of these secondary instruments in the dynamic LPG measurement system. The application of **methodologies** such as Box-Behnken and Doehlert experimental designs, and Response Surface Analysis, proved effective since the **results** obtained defined, in a multivariate manner, optimized criteria limits for the calibration of each of the above-mentioned secondary transmitters. Finally, it was **concluded** that it was possible to exceed the proposed limit values while still maintaining the output variable (LPG mass) within the maximum permissible error of 1.0% for the measurement system. As a direct consequence, unnecessary disposal of instruments that would initially not meet the required parameters was avoided, while maintaining the level of reliability required by the regulatory ordinance.

Keywords

Box-Behnken Design; Doehlert Matrix; Response Surface Methodology; maximum permissible errors.

Sumário

1 Introdução	16
1.1. Contextualização	16
1.2. Motivação	21
1.3. Objetivos: geral e específicos.....	21
1.4. Metodologia.....	22
1.5. Estrutura da dissertação.....	23
2 Fundamentação teórica e contextualização	24
2.1 Gás Liquefeito de Petróleo	24
2.2 Regulamento Técnico Metrológico para sistemas de medição dinâmica para quantidades de líquidos	25
3. Medição de vazão mássica de GLP	27
3.1 Conceitos básicos sobre medição de GLP	27
3.2 Instrumentos de medição associados	28
3.2.1 Temperatura.....	29
3.2.2 Pressão	30
3.2.3 Massa específica.....	31
3.3 Computador de vazão	32
3.4 Medição de vazão do tipo Turbina	34
3.5 Estações de medição de GLP	35
3.6 Estimativa de incerteza	36
4 Planejamento de experimentos para definição de critérios de aceitação de instrumentos e superfície de respostas.....	39
4.1 Definição	39
4.2 Planejamento de Box–Behnken	41
4.2.1 Montagem dos experimentos e condições de contorno	43
4.3 Planejamento de Doehlert	45
4.3.1 Montagem dos experimentos e condições de contorno	46

4.4 Superfície de respostas.....	48
4.5 As estações de medição estudadas.....	49
4.6 Métricas, modelos e indicadores.....	52
 5 Resultados e discussão.....	 55
5.1 Metodologia Box-Behnken	55
5.1.1 Estação de medição 1	57
5.1.2 Estação de medição 2	60
5.1.3 Estação de medição 3.....	63
5.1.4 Estação de medição 4.....	66
5.1.5 Estação de medição 5.....	68
5.1.6 Estação de medição 6.....	72
5.1.7 Estação de medição 7	74
5.2 Metodologia Doehlert	78
5.2.1 Estação de medição 1	80
5.2.2 Estação de medição 2.....	82
5.2.3 Estação de medição 3.....	85
5.2.4 Estação de medição 4.....	88
5.2.5 Estação de medição 5.....	90
5.2.6 Estação de medição 6.....	93
5.2.7 Estação de medição 7	96
5.3 Avaliação dos modelos matemáticos	98
5.4 Avaliação dos critérios-limite de aceitação da calibração dos instrumentos de medição associados	100
6. Conclusões e recomendações	109
6.1 Conclusões.....	109
6.2 Recomendações para trabalhos futuros.....	110
7. Referências Bibliográficas	111

Lista de figuras

Figura 1: Produção total de derivados energéticos do petróleo, no Brasil, em 2023. Fonte: Anuário ANP [6].....	17
Figura 2: Matriz energética residencial brasileira, em 2023. Fonte: Balanço Energético Nacional [8];	18
Figura 3: Diagrama esquemático do funcionamento de uma EMED. Fonte: Autor.....	28
Figura 4: Transmissor de temperatura e pressão instalado em suporte duplo. (à esquerda, termoelemento (1) conectado ao transmissor de temperatura (2); à direita, transmissor de pressão (3). Fonte: autor.	30
Figura 5: Painel de Computador de vazão do fabricante Emerson. Fonte: Autor.....	33
.....	
Figura 6: a) Carcaça de um medidor tipo turbina. b) Turbina, parte móvel em contato com o fluido. Fonte: Fabricante Flowmetrics [24].	34
Figura 7: Fluxograma de engenharia de uma estação de medição. Fonte: Autor.....	36
Figura 8: Esquema de processo de planejamentos. Fonte: [30] adaptado.	40
Figura 9: Representação gráfica do experimento BBD.	42
Figura 10: Representação gráfica do experimento Doehlert para 2 fatores (variáveis). Fonte: autor.	46
Figura 11: Gráfico resposta de funções aleatórias da metodologia superfície de resposta. Fonte: autor.....	49
Figura 12: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 1. Fonte: autor.	58
Figura 13: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 1. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.	59
Figura 14: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 1. Fonte: autor.	59
Figura 15: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 2. Fonte: autor.	61

Figura 16: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 2. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.	62
Figura 17: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 2. Fonte: autor.	62
Figura 18: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 3. Fonte: autor.	64
Figura 19: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 3. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.	65
Figura 20: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 3. Fonte: autor.	65
Figura 21: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 4. Fonte: autor.	67
Figura 22: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 4. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.	67
Figura 23: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 4.	68
Figura 24: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 5. Fonte: autor.	70
Figura 25: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 5. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.	70
Figura 26: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 5. Fonte: autor.	71
Figura 27: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 6. Fonte: autor.	73
Figura 28: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 6. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.	73
Figura 29: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 6. Fonte: autor.	74
Figura 30: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 7. Fonte: autor.	76
Figura 31: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 7. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.	76
Figura 32: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 7. Fonte: autor.	77
Figura 33: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 1. Fonte: autor.	81
Figura 34: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 1. Fonte: autor.	81

Figura 35: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 1. Fonte: autor.	82
Figura 36: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 2. Fonte: autor.	83
Figura 37: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 2. Fonte: autor.	84
Figura 38: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 2. Fonte: autor.	85
Figura 39: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 3. Fonte: autor.	86
Figura 40: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 3. Fonte: autor.	87
Figura 41 : Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 3. Fonte: autor.	87
Figura 42: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 4. Fonte: autor.	89
Figura 43: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 4. Fonte: autor.	89
Figura 44: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 4. Fonte: autor.	90
Figura 45: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 5. Fonte: autor.	91
Figura 46: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 5. Fonte: autor.	92
Figura 47: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 5. Fonte: autor.	93
Figura 48: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 6. Fonte: autor.	94
Figura 49: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 6. Fonte: autor.	95
Figura 50 : Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 6. Fonte: autor.	95
Figura 51: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 7. Fonte: autor.	97
Figura 52: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 7. Fonte: autor.	97

Figura 53: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 7.	
Fonte: autor.....	98
Figura 54: Matriz de resultados – EMED 1 – Planejamento BBD.	
Fonte: autor.....	101
Figura 55: Matriz de resultados – EMED 1 – Planejamento Doehlert.	
Fonte: autor.....	102
Figura 56: Matriz de resultados – EMED 2 – Planejamento BBD.	
Fonte: autor.....	103
Figura 57: Matriz de resultados – EMED 2 – Planejamento Doehlert.	
Fonte: autor.....	103
Figura 58: Matriz de resultados – EMED 3 – Planejamento BBD.	
Fonte: autor.....	104
Figura 59: Matriz de resultados – EMED 3 – Planejamento Doehlert.	
Fonte: autor.....	104
Figura 60: Matriz de resultados – EMED 4 – Planejamento BBD.	
Fonte: autor.....	105
Figura 61: Matriz de resultados – EMED 4 – Planejamento Doehlert.	
Fonte: autor.....	105
Figura 62: Matriz de resultados – EMED 5 – Planejamento BBD.	
Fonte: autor.....	106
Figura 63: Matriz de resultados – EMED 5 – Planejamento Doehlert.	
Fonte: autor.....	106
Figura 64: Matriz de resultados – EMED 6 – Planejamento BBD.	
Fonte: autor.....	107
Figura 65: Matriz de resultados – EMED 6 – Planejamento Doehlert.	
Fonte: autor.....	107
Figura 66: Matriz de resultados – EMED 7 – Planejamento BBD.	
Fonte: autor.....	108
Figura 67: Matriz de resultados – EMED 7 – Planejamento Doehlert.	
Fonte: autor.....	108

Lista de tabelas

Tabela 1:Valores estabelecidos pela portaria para massa de GLP.....	26
Tabela 2: Valores estabelecidos para variáveis do sistema, de forma individual.	26
Tabela 3: Matriz de planejamento BBD para 3 fatores.....	43
Tabela 4: Matriz de planejamento aplicada - Box-Benhken (BBD).....	44
Tabela 5: Variáveis, níveis e valores considerados.....	45
Tabela 6: Matriz de planejamento Doehlert para 2 fatores (variáveis).	45
Tabela 7: Matriz de planejamento aplicada - Doehlert	47
Tabela 8: Variáveis, níveis e valores considerados.....	48
Tabela 9: Dados de entrada – EMED 1.....	49
Tabela 10: Dados de entrada – EMED 2.....	50
Tabela 11: Dados de entrada – EMED 3.....	50
Tabela 12: Dados de entrada – EMED 4.....	50
Tabela 13: Dados de entrada – EMED 5.....	51
Tabela 14: Dados de entrada – EMED 6.....	51
Tabela 15: Dados de entrada – EMED 7.....	51
Tabela 16: Variáveis de saída obtidas para as 7 estações de medição...55	
Tabela 17: Sumário do modelo.	56
Tabela 18: Análise de variância (ANOVA).	56
Tabela 19: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 1.....	57

Tabela 20: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 2.....	60
Tabela 21: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 3.....	63
Tabela 22: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 4.....	66
Tabela 23: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 5.....	69
Tabela 24: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 6.....	72
Tabela 25: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 7.....	75
Tabela 26: Variáveis de saída obtidas para as 7 estações de medição...78	
Tabela 27: Sumário do modelo.	79
Tabela 28: Análise de variância (ANOVA).	79
Tabela 29: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 1.....	80
Tabela 30: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 2.....	83
Tabela 31: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 3.....	85
Tabela 32: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 4.....	88
Tabela 33: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 5.....	91
Tabela 34: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 6..	93

Tabela 35: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 7.	96
Tabela 36: Coeficientes por EMED - BBD.....	99
Tabela 37: Coeficientes recalculados somente para fatores em que há relevância em pelo menos 1 fator - BBD	99
Tabela 38: Todos os coeficientes por EMED - Doehlert.....	100

1

Introdução

O gás liquefeito de petróleo (GLP) é uma das principais fontes encontradas na matriz energética residencial mundial. No Brasil, como parte integrante da cadeia produtiva deste combustível, resumidamente produção, distribuição e consumo, tem-se a importante etapa de medição, prioritariamente dinâmica, de quantidade desta commodity, constituído por um sistema de medição, composto por instrumentos de medição associados e regulamentado pela portaria número 291, de 7 de julho de 2021 [1].

1.1. Contextualização

Define-se como gases liquefeitos de petróleo as misturas formadas majoritariamente por moléculas de hidrocarbonetos contendo, de três a quatro átomos de carbono que podem ser liquefeitos por resfriamento e/ou compressão [2].

O GLP eminentemente é um subproduto do petróleo, sendo obtido por meio da separação de frações mais leves do petróleo em seu refino, no processo conhecido como destilação fracionada. Em menor escala também pode ser obtido por meio do processamento do gás natural. O GLP é essencialmente composto pelos gases propano e butano, porém pode conter minoritariamente outros hidrocarbonetos em sua composição, como o etano [3]. A comercialização do GLP no Brasil, assim como sua composição, deve seguir o estabelecido na resolução ANP N° 825, de 28 de agosto de 2020 [4].

A maior parte do GLP mundial ainda é de origem fóssil, porém, nos últimos anos, o BioGLP passou a ser comercializado em resposta à crescente pressão por descarbonização dos combustíveis fósseis. O BioGLP é produzido principalmente por meio da hidrogenação de óleos de origem animal e vegetal, sendo que uma grande parte dessas matérias-primas provém de resíduos.

Embora sua comercialização ainda represente uma pequena fração do total de GLP no mercado, o BioGLP é de extrema importância para a descarbonização do setor energético, oferecendo uma alternativa renovável ao GLP fóssil [5].

A figura 1 apresenta a distribuição percentual da produção de derivados energéticos do petróleo, no Brasil. A produção de GLP totalizou, no ano de 2023, 9,5 % da produção de derivados energéticos do petróleo. A fatia “outros, inclui QAV, gasolina de aviação e querosene iluminante.

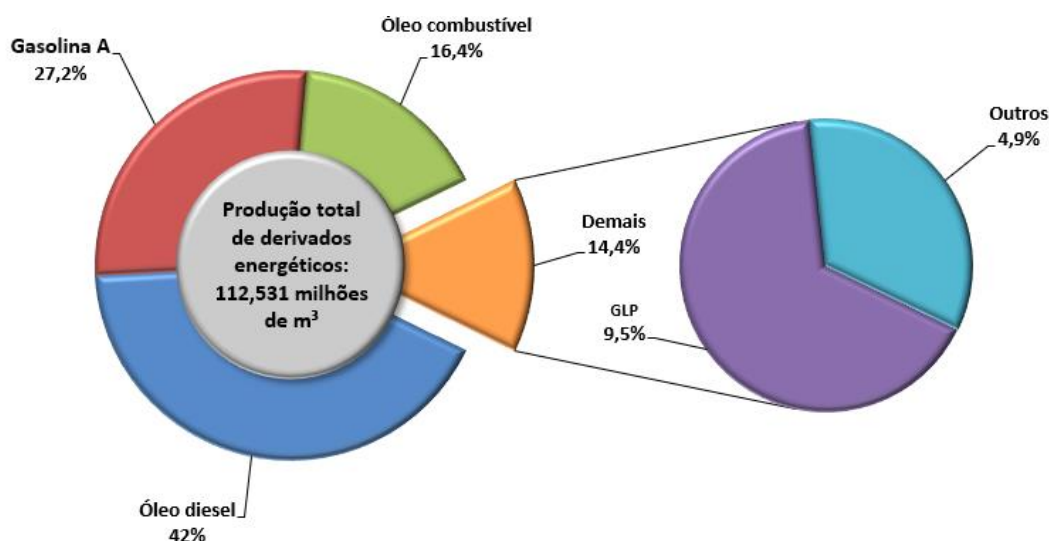


Figura 1: Produção total de derivados energéticos do petróleo, no Brasil, em 2023. Fonte: Anuário ANP [6].

Por sua característica de alto poder calorífico (cerca de 11.700 kcal/kg) [7], o GLP apresenta grande aplicabilidade como combustível, sendo utilizado principalmente para uso doméstico, com aplicações também na indústria, comércio e agropecuária. Além de possuir baixo impacto ambiental quando comparado aos demais combustíveis fósseis, dispõe também de facilidade no manuseio, armazenamento e transporte, possibilitando movimentações em cilindros e botijões [2].

O balanço energético nacional (BEN), publicado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) em 2024, indica o GLP como a terceira fonte de energia mais utilizada nas residências brasileiras no ano de 2023, com 21,1 %. A eletricidade é a fonte prioritária (48,4 %), seguida da lenha (25,0 %), conforme ilustrado na figura 2. A fatia “outras fontes” inclui querosene e carvão vegetal [8].

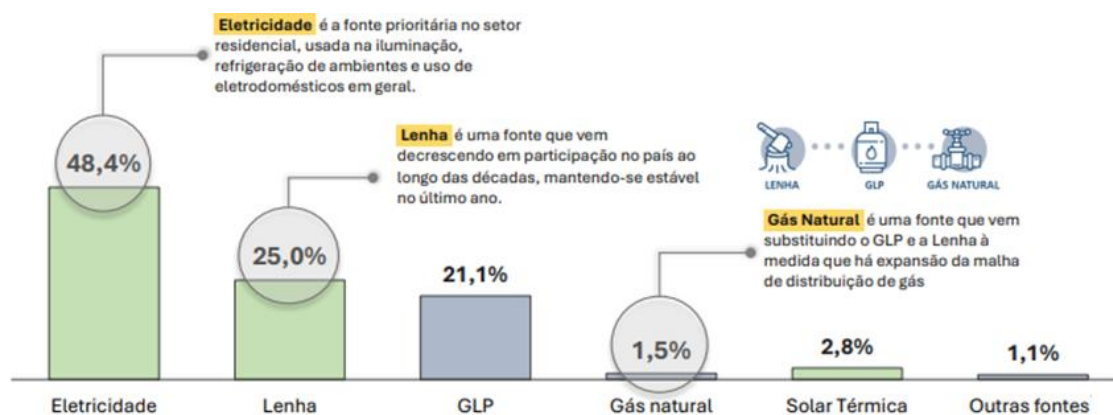


Figura 2: Matriz energética residencial brasileira, em 2023. Fonte: Balanço Energético Nacional [8];

Nesse contexto, foram criadas regulamentações para o atendimento aos processos de armazenamento, transporte e distribuição pelos órgãos reguladores. Dentre elas, a Portaria INMETRO nº 291, de 7 de julho de 2021 [1], aprovou em seu texto o Regulamento Técnico Metrológico (RTM), em que estabelece condições mínimas para os sistemas de medição dinâmica de quantidades de petróleo e seus derivados líquidos.

A vazão é definida como a quantidade de fluido que passa pela seção reta de um duto, por unidade de tempo. O fluido pode ser líquido, gás ou vapor [9].

A medição da quantidade de um determinado produto em processos industriais é realizada por medidores de vazão, uma das principais variáveis medidas e controladas, juntamente com temperatura, pressão estática, nível e massa específica. Na indústria de óleo e gás, diversas tecnologias de medição de vazão estão disponíveis e vêm sendo aprimoradas para oferecer medições cada vez mais exatas e precisas. Entre os principais medidores utilizados, destacam-se os tipos diafragma, turbina, rotativos, Coriolis, ultrassônicos e geradores de diferencial de pressão. A escolha de cada tipo de medidor deve ser avaliada de acordo com a aplicação específica, arquitetura, tipo de fluido, incerteza de medição e custo [9]. Os dados analisados neste trabalho são provenientes de um medidor de vazão do tipo turbina.

Assim, os medidores de vazão são considerados instrumentos chaves no campo de sistemas de controle industriais para os sistemas dinâmicos de medição. A classe de exatidão destes instrumentos pode afetar diretamente a realização de transferências justas e garantem a qualidade do produto [10]. A definição de

classe de exatidão é apresentada pelo vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) [11]:

Classe de instrumentos de medição ou de sistemas de medição que satisfazem requisitos metrológicos estabelecidos, destinados a manter os erros de medição ou as incertezas de medição instrumentais dentro de limites especificados, sob condições de funcionamento especificadas.

Este aspecto é de extrema importância para uma das principais aplicações de sistemas de medição, denominada transferência de custódia, onde é realizado o cálculo de volume ou massa transferido em contratos de compra e venda entre diferentes empresas. Erros de medição em transferência de custódia podem causar perda de clientes, penalidades e altas perdas financeiras [12]. O termo erro de medição se refere à diferença entre o valor encontrado na medição de uma determinada grandeza e um valor de referência [11].

A metrologia desempenha um papel fundamental na confiabilidade dos sistemas de medição e em diversas outras aplicações industriais e científicas. Derivada do grego (metron = medida; logos = ciência), a metrologia pode ser entendida como a ciência das medições, sendo responsável por garantir que as medições sejam precisas e consistentes. De forma mais técnica, ela é definida como “um conjunto de conhecimentos científicos e tecnológicos que abrangem todos os aspectos teóricos e práticos relativos às medições”.

Alguns dos principais objetivos da metrologia são:

- a) Traduzir a confiabilidade nos sistemas de medição;
- b) Garantir que especificações técnicas, regulamentos e normas existentes, proporcionem as mesmas condições de perfeita aceitabilidade na montagem e encaixe de partes de produtos finais, independentemente de onde sejam produzidas;
- c) Preservação da segurança, saúde e do meio ambiente [13].

O campo de estudo da metrologia abrange as medições e suas diversas aplicações, tanto princípios teóricos quanto práticos, sendo fundamental para assegurar precisão e consistência em diversas áreas. Seus preceitos básicos envolvem a padronização de unidades de medida, garantindo uniformidade e

comparabilidade global. A metrologia é essencial para garantir a confiabilidade das medições em diferentes setores, promovendo a qualidade, segurança e conformidade. Seus preceitos básicos envolvem a padronização de unidades de medida, garantindo uniformidade e comparabilidade global. A metrologia é essencial para garantir a confiabilidade das medições em diferentes setores, promovendo a qualidade, segurança e conformidade, sendo comumente dividida em 3 áreas:

- Metrologia Industrial: é a parte da metrologia que assegura o adequado funcionamento dos instrumentos de medição usados na produção, nos ensaios e na indústria em geral.

- Metrologia Científica: está centralizada nas pesquisas, realização das unidades e conservação dos padrões, além de prover rastreabilidade aos padrões de medição usados na indústria em geral [14].

- Metrologia Legal: é a vertente da metrologia que se concentra na regulamentação e fiscalização das medições utilizadas em transações comerciais e processos regulamentados. A metrologia legal desempenha um papel essencial na proteção dos direitos do consumidor, na integridade do mercado e garantia da qualidade dos produtos, assegurando que as medições utilizadas em atividades comerciais sejam justas, precisas e confiáveis. Essa vertente da metrologia pode ser bastante encontrada nas regulamentações do INMETRO, principalmente na medição em transferência de custódia de petróleo e seus derivados líquidos.

Quando um sistema de medição de GLP é composto por um medidor de vazão associado a um dispositivo de conversão e alguns medidores associados (ou secundários), pode ser chamado de estação de medição (EMED), considerada para os estudos deste trabalho. Por sua vez o termo “medidores associados” refere-se aos medidores independentes responsáveis por realizar a medição das variáveis pressão estática, temperatura e massa específica. As três variáveis supracitadas são utilizadas para a conversão do volume encontrado pelo medidor de vazão nas condições de operação para o volume nas condições pré-determinadas pelos órgãos reguladores, chamada condição base. Neste caso os valores determinados pelo RTM como condição base é 20 °C e 101325 Pa. O dispositivo de conversão é o equipamento responsável por receber os sinais elétricos dos instrumentos citados (vazão, pressão estática, temperatura e massa específica) e realizar o cálculo da massa mensurada na condição base.

A portaria nº 291 [1] aprova em seu texto o Regulamento Técnico Metrológico (RTM), onde estipula os seguintes valores de erros máximos admissíveis, de acordo com a classe de exatidão 1.0 para sistema de medição para gás liquefeito sob pressão:

- a) $\pm 0,5$ °C para medição de temperatura;
- b) ± 2 kg/m³ para medição de massa específica;
- c) $\pm 5\%$ para medição de pressão (considerando condições rotineiras conhecidas de processo entre 1 e 4 MPa).

1.2. Motivação

A ampla aplicabilidade do GLP na indústria e a grande relevância do combustível foram fatores determinantes na escolha do estudo.

Este trabalho teve como principal motivação a identificação de otimizações a serem realizadas nos critérios-limites de aceitação, admitidos pelo RTM, da calibração de instrumentos secundários do sistema de medição dinâmico de GLP.

Nesta análise serão avaliadas as influências das incertezas das variáveis de entrada (pressão estática, temperatura e massa específica) na variável de saída (incerteza da massa totalizada do GLP).

Esta dissertação propõe a otimização dos valores limites individuais estabelecidos pela portaria, garantindo que a variável de saída permaneça dentro do erro máximo admissível de 1 %, conforme exigido pela referida norma.

O resultado deste estudo poderá contribuir para reavaliação dos critérios de aceitação dos transmissores secundários propostos na portaria. Como consequência direta, será possível evitar o descarte desnecessário de instrumentos que inicialmente não estariam dentro dos parâmetros exigidos.

1.3. Objetivos: geral e específicos

A pesquisa tem como objetivo geral otimizar, por meio de planejamento de experimentos e metodologia de superfície de resposta, os critérios de aceitação na calibração dos instrumentos de medição associados (pressão estática, temperatura e massa específica) ao sistema dinâmico de medição de GLP, observando os parâmetros da regulamentação brasileira.

Em consonância com este objetivo geral, definem-se os seguintes objetivos específicos:

- Identificar os critérios-limites para o uso dos instrumentos de medição de pressão estática, temperatura e massa específica utilizados nos sistemas de medição de GLP;
- Verificar a influência dos critérios de aceitação na incerteza global do sistema de medição de pressão estática, temperatura e massa específica utilizando-se planejamento de experimentos e metodologia de superfície de resposta;
- Propor otimizações nos valores limites de calibração dos instrumentos de medição das grandezas de influência requeridas para a medição de vazão mássica de GLP por medidor do tipo turbina nas EMEDs estudadas.

1.4. Metodologia

Para realização dos ensaios em laboratório para avaliação do desempenho metrológico dos sistemas de medição de petróleo e seus derivados em linha será utilizada a ferramenta estatística de Planejamento de Experimentos. Esta ferramenta é aplicável quando é desejável minimizar o número de experimentos e maximizar a informação, auxiliando na identificação das variáveis que possuem influência no resultado de forma a descartar as variáveis não significativas, o que motivou sua escolha para atingir os objetivos desta dissertação.

Dentre as metodologias de Planejamento de Experimentos disponíveis, optou-se pelo uso dos Planejamentos de Box-Behnken e Doehlert, por estes permitirem que se trabalhe com um número reduzido de observações para obtenção de uma estimação eficiente da modelagem/otimização da variável de resposta. Adicionalmente, a Metodologia de Superfície de Resposta foi empregada na análise dos resultados obtidos, pois trata-se de uma ferramenta gráfica de otimização que permite encontrar qual condição de operação que leva ao ponto ótimo (máximo, mínimo ou alvo) da variável de resposta.

1.5. Estrutura da dissertação

A dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos, a qual está incluída esta introdução, capítulo 1.

O capítulo 2 tem a proposta de abranger de forma mais detalhada o contexto em que o tema está inserido. Nesta parte são aprofundados os conceitos referentes ao GLP, sua importância e cadeia produtiva, assim como a importância da aplicação da metrologia e o Regulamento Técnico Metrológico aplicável ao tema.

O capítulo 3 tem como tema central a medição de vazão mássica de GLP por medidor do tipo turbina. Os tópicos abordados situam o leitor quanto à estrutura e funcionamento de um sistema de medição, às características dos instrumentos integrantes deste sistema e demais informações técnicas, como a estimativa da incerteza expandida.

No capítulo 4, são desenvolvidos os tópicos referentes às ferramentas estatísticas utilizadas para cálculos e demonstração de resultados, conhecida como planejamento de experimentos e superfície de respostas. Também está contido o método escolhido dentre os existentes, assim como o programa (software) utilizado e as motivações para tais escolhas.

O capítulo 5 é dedicado aos resultados e discussões. Neste tópico estão a apresentação, montagem e análise dos experimentos para avaliação dos critérios-limite de aceitação da calibração dos instrumentos.

Por fim, o capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas e propostas de recomendações para trabalhos futuros.

2 Fundamentação teórica e contextualização

2.1

Gás Liquefeito de Petróleo

O GLP consiste em uma mistura de gases extraídos do petróleo ou do gás natural. Seus principais componentes são o propano e o butano, além de outras substâncias em menor proporção [15]. A cadeia produtiva do GLP se inicia com a produção, passando pela distribuição e encerra no consumo, onde é entregue ao consumidor final.

A fase de produção nacional ocorre principalmente nas refinarias, através do refino do petróleo bruto, no processo chamado de destilação fracionada, onde é aquecido em uma torre de destilação. Nessa torre, os componentes do petróleo bruto são separados em frações com base em seus pontos de ebulição. Em menor escala, é extraído a partir do gás natural, nas chamadas unidades de processamento de gás natural (UPGN). Neste caso, o propano e butano são extraídos do gás natural, por meio de processos de compressão e resfriamento, sendo purificados em seguida para formar o GLP [2].

A cadeia de distribuição do GLP é complexa e essencial para garantir o abastecimento contínuo. Desde os centros de produção, o GLP pode ser transportado por meio de gasodutos, navios e caminhões tanque até os pontos de distribuição. Redes logísticas eficientes asseguram a entrega pontual em áreas urbanas e remotas, contribuindo para a acessibilidade desse recurso.

Por último, na etapa final ocorre o consumo, o qual abrange uma ampla gama de setores, incluindo residências, indústrias, comércios e veículos. Em residências, o GLP é uma fonte limpa para cocção. Na indústria e comércio, sua utilização é diversificada, incluindo processos de manufatura, secagem e geração de vapor. O gás também é utilizado como combustível veicular em muitas partes do mundo, assim como em máquinas agrícolas. [8]

Este combustível desempenha um papel crucial na matriz energética nacional e mundial, sendo uma fonte de energia versátil e eficiente. A importância e destaque deste produto está relacionada, entre outros fatores, com sua baixa taxa

de emissões específicas de gases poluentes, se comparado a outros combustíveis fosseis. [8]

2.2

Regulamento Técnico Metrológico para sistemas de medição dinâmica para quantidades de líquidos

Visto a importância da cadeia logística do GLP, regulamentações foram criadas para garantir conformidade nos processos de armazenamento, transporte e distribuição. Dentre elas, a portaria Inmetro nº 291, de 7 de julho de 202 institui o Regulamento Técnico Metrológico (RTM) para sistemas de medição dinâmica de quantidades de líquidos, o qual estabelece condições mínimas para sistemas de medição dinâmica equipados com medidores para quantidades de líquidos, doravante denominado “sistema de medição” [1].

A regulamentação Brasileira foi baseada na OIML (*International Organization of Legal Metrology*) R 117-1 [16] e estabelece, além de termos e definições, classes de exatidão e erro máximo admissível (EMA) para o sistema de medição de gás liquefeito sob pressão.

Este documento regulamenta que o erro máximo admissível para sistemas de medição de gases liquefeitos sob pressão, medidos a uma temperatura igual ou acima de -10 °C, é de 1,0 % (incluído na classe de exatidão 1.0). O EMA pode ser convertido em incerteza expandida (U), conforme mostra a Eq. (1). Esse valor corresponde à incerteza expandida do sistema de medição [17].

$$U = \frac{2 \times EMA}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

A tabela 1 apresenta os valores estabelecidos pela portaria para massa de GLP.

Tabela 1: Valores estabelecidos pela portaria para massa de GLP.

Classe de exatidão	Utilização	Erro Máximo Admissível	Incerteza expandida
1.0	Sistema de medição para gás liquefeito sob pressão, medido a temperatura igual ou maior que 10 °C	1,0 %	1,2 %

Além de especificar o valor máximo permitido de erro para o sistema de medição, ou seja, a massa calculada de GLP, a portaria também estabelece um EMA para os dispositivos de medição de forma individual (temperatura, pressão e massa específica), conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Valores estabelecidos para variáveis do sistema, de forma individual.

Variável	EMA	Incerteza expandida
Temperatura	0,5 °C	0,6 °C
Pressão (1 – 4 MPa)	5,0 %	5,8 %
Massa específica	2,0 kg/m ³	2,3 kg/m ³

O valor de pressão estática ou simplesmente pressão considerado refere-se à faixa de operação entre 1 MPa e 4 MPa, que foi tomada como referência para os experimentos realizados.

Desta forma são conhecidos os critérios de aceitação do sistema como um todo e dos instrumentos para medição de temperatura, pressão e massa específica.

3. Medição de vazão mássica de GLP

3.1 Conceitos básicos sobre medição de GLP

A medição de GLP é uma etapa essencial nos processos industriais que utilizam esse combustível. O sistema de medição, ou estação de medição (EMED), é o conjunto composto pelos sensores e transmissores responsáveis pela medição das variáveis vazão, temperatura, pressão estática e massa específica. O equipamento responsável pelo cálculo final da massa de GLP, também parte integrante do sistema de medição, é conhecido como computador de vazão. Este dispositivo recebe, por meio dos transmissores, as variáveis temperatura, pressão e massa específica, ditas secundárias ou associadas, além da variável vazão. Após processar os valores medidos, o computador de vazão realiza cálculos de totalização, conversão e de correção para obtenção da variável de saída, massa de GLP. A figura 3 ilustra o esquemático do sistema.

O transmissor de vazão é outro importante equipamento, responsável pelo cálculo da vazão/fluxo do produto. Este dispositivo é responsável por medir diretamente a vazão de um fluido que passa por uma tubulação. Através de sensores acoplados, ele registra variáveis físicas, como a pressão diferencial, velocidade, ou variação de massa, dependendo da tecnologia utilizada. Essas informações são então convertidas em um sinal elétrico ou digital proporcional à vazão medida, que será enviado para o computador de vazão. [9]

Além deste, fazem parte da estação os instrumentos ditos associados ou secundários, descritos nos itens seguintes. Nesse contexto, é fundamental realizar a medição precisa dessas grandezas, pois desempenham papéis críticos na determinação da massa de GLP.

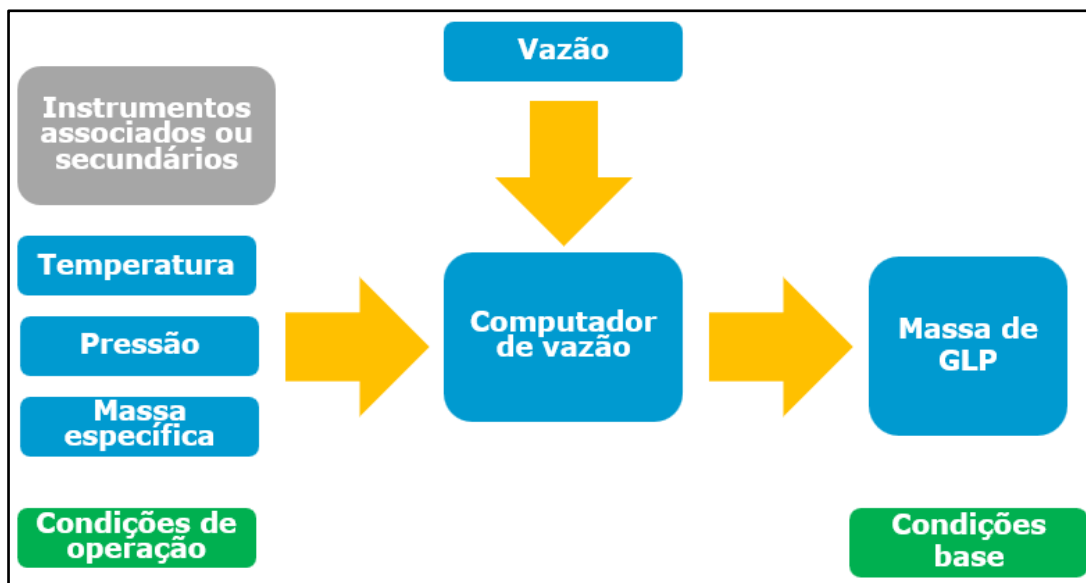


Figura 3: Diagrama esquemático do funcionamento de uma EMED. Fonte: Autor.

Antes de aprofundar no funcionamento da medição da massa de GLP, realizada pela estação de medição de GLP, é preciso entender as variáveis que possuem influência direta na variável de saída massa de GLP.

3.2 Instrumentos de medição associados

Os instrumentos de medição secundários ou associados compõem a EMED. A portaria define esses instrumentos como instrumentos conectados ao dispositivo de correção e conversão (computador de vazão), que realizam a medição de parâmetros ou propriedades do líquido, para efeitos de correção e/ou conversão” [1].

Os instrumentos secundários são: transmissor de temperatura, transmissor de pressão e densímetro (medidor de massa específica). A calibração regular desses dispositivos é essencial para garantir resultados confiáveis e precisos. Os medidores devem ser calibrados, entre outros, de acordo com critérios de comprovação metrológica estipulados na norma NBR ISO 10012 [18].

As variáveis supracitadas são utilizadas, entre outros, para a conversão do volume encontrado pelo medidor de vazão nas condições de operação para o volume nas condições pré-determinadas pelos órgãos reguladores, chamada condição base. Neste caso os valores determinados pelo RTM como condição base é 20 °C e 101325 Pa [1].

3.2.1

Temperatura

A medição de temperatura industrial é fundamental em uma ampla gama de processos industriais para garantir o controle preciso e a segurança das operações, assim como cálculos de correção e compensação. Para medições de temperatura, os sensores termométricos do tipo termopar e termorresistência são amplamente utilizados para capturar com precisão as variações térmicas em ambientes industriais.

Um termopar é um dispositivo de medição de temperatura composto por dois fios de metais diferentes conectados em ambas as extremidades. Ele opera com base no princípio do efeito Seebeck, que gera uma diferença de potencial elétrico quando os dois pontos de junção dos fios (um ponto de medição e um ponto de referência) estão a diferentes temperaturas. Essa diferença de potencial elétrico é diretamente relacionada à diferença de temperatura entre os pontos de junção e pode ser medida para determinar a temperatura.

Uma termorresistência, por outro lado, é um dispositivo de medição de temperatura que consiste em um material condutor de eletricidade cuja resistência elétrica varia de maneira previsível em resposta às mudanças de temperatura. O material mais comumente utilizado para termorresistências é a platina. À medida que a temperatura aumenta, a resistência elétrica do material também aumenta de forma linear, seguindo uma relação conhecida como coeficiente de temperatura. A resistência elétrica é então medida e correlacionada com a temperatura por meio de equações específicas de calibração [9].

A figura 4 ilustra um modelo de transmissor sendo utilizado em ambientes industriais.



Figura 4: Transmissor de temperatura e pressão instalado em suporte duplo. (à esquerda, termoelemento (1) conectado ao transmissor de temperatura (2); à direita, transmissor de pressão (3). Fonte: autor.

3.2.2 Pressão

A medição de pressão é essencial em uma variedade de aplicações industriais, como o cálculo de algoritmos, monitoramento e controle de processos, além de garantir a segurança das instalações, meio ambiente e pessoas.

Há vários princípios e formas de medição, porém destacam-se para as aplicações industriais em questão os instrumentos do tipo capacitivo, silício ressonante e piezo-resistivo.

O princípio de funcionamento de um sensor do tipo capacitivo baseia-se na variação da capacitância entre duas placas paralelas quando a pressão é aplicada. A pressão deforma um diafragma, alterando a distância entre as placas e, consequentemente, a capacitância. Essa variação é convertida em sinal elétrico proporcional à pressão aplicada. Esses sensores são precisos, sensíveis e aplicáveis de 0,2 a 70.000 Pa. Eles resistem a pulsos de alta pressão até 1000 vezes a pressão máxima nominal [19].

Sensores do tipo silício ressonante utilizam um cristal de silício que vibra em frequência natural. A pressão aplicada ao cristal altera sua frequência de ressonância, e essa mudança é convertida em sinal elétrico conforme pressão aplicada.

Já os sensores do tipo piezorresistivos operam com base no efeito da mudança na resistência elétrica de um material quando submetido a uma deformação mecânica, como a aplicação de pressão em um diafragma.

3.2.3

Massa específica

Em um ambiente industrial, as características dos fluidos necessitam ser monitoradas, pois são utilizadas para correção de vazão ou de volume. Esse processo pode ocorrer de forma direta, através de parâmetros diretos nas equações de compensação (algoritmos), ou indiretamente [20].

O instrumento responsável pela medição da massa específica é o densímetro. A massa específica é um parâmetro fundamental que influencia diretamente os cálculos de massa de GLP, sendo essencial para transações comerciais precisas e controle operacional eficiente na indústria de petróleo e gás.

Uma maior massa específica indica uma maior densidade do GLP, o que significa que há mais massa contida em um determinado volume do gás. Isso é crucial para as operações de armazenamento, transporte e distribuição de GLP, pois a massa total de GLP em recipientes, tanques ou dutos depende da sua massa específica.

Entre os diversos princípios de medição de densidade, um dos mais amplamente utilizados em ambientes industriais é o princípio de oscilação de tubo vibrante. Nesse método, o dispositivo responsável pela medição induz a vibração de um tubo pelo qual o fluido flui. Sensores acoplados ao sistema monitoram as alterações na frequência de vibração do tubo, que varia de acordo com a massa do fluido em seu interior. Dessa forma, a densidade é calculada a partir da variação da frequência, utilizando uma equação previamente calibrada para o sistema [21].

3.3

Computador de vazão

O computador de vazão é um componente crítico da cadeia de suprimento de petróleo e seus derivados, onde a medição confiável é crucial para fins fiscais, comerciais, operacionais e de segurança. Os computadores de vazão são responsáveis pela medição e registro dos volumes de fluidos que passam pelos sistemas, afetando diretamente a confiabilidade das transações financeiras entre diferentes partes interessadas, como produtores, transportadoras e consumidores.

A medição de vazão do gás é realizada em condições de pressão e temperatura em determinado instante, podendo variar por diversos motivos, chamadas condições de operação. Entretanto, as indicações volumétricas de GLP transferidos ou recebidos devem ser referidas às condições definidas pelos órgãos regulamentadores, chamada condição padrão de medição, conforme definições mostradas a seguir.

- Condição de operação: Condição de temperatura e pressão em que se encontra o produto a ser medido;
- Condição padrão de medição ou condição base: Condições de referência estabelecidas pelos órgãos metrológicos. Sendo a condição base de temperatura de 20 °C, e a de pressão de 101,325 kPa (ou 1 atm) [1].

O computador de vazão, ilustrado na figura 5, é o responsável pelo cálculo da vazão nas condições estipuladas por norma. O computador coleta as variáveis de entrada nas condições de operação (vazão, pressão, temperatura, massa específica), executa o algoritmo de compensação, obtém o valor da vazão corrigida, massa de GLP, totaliza estes valores e armazena todos esses dados no banco de dados. Além de efetuar os cálculos de compensação dos valores para as condições de referência, este equipamento também possui a finalidade de permitir a rastreabilidade dos dados e medições em sua memória, mantendo o histórico de medições e permitindo auditorias.

Na sua função de conversão, ele converte automaticamente o volume mensurado nas condições de medição em um volume nas condições de base, ou da

massa, levando em conta parâmetros ou propriedades do líquido (temperatura, pressão, massa específica) mensurado usando-se instrumentos de medição associados.

Na função de correção, realiza-se a correção automática do volume nas condições de medição, levando em conta a vazão e/ou parâmetros ou propriedades do líquido a ser mensurado (viscosidade, temperatura, pressão etc.) e as curvas de calibração previamente estabelecidas [1].



Figura 5: Painel de Computador de vazão do fabricante Emerson. Fonte: Autor.

3.4

Medição de vazão do tipo Turbina

A área de medição de vazão dispõe uma gama diversa de instrumentos e princípios de medição. Sensores intrusivos e extrusivos, volumétricos e mássicos, com variados tamanhos, níveis de perturbações do processo e incertezas. Alguns exemplos dos medidores mais utilizados na indústria são os do tipo ultrassônico, vórtice, Venturi, placa de orifício, turbina, Coriolis e eletromagnéticos. Para cada aplicação devem ser avaliadas, entre outras, as características físicas, ambientais e de processo, para definição da melhor tecnologia a ser aplicada.

As medições avaliadas por este estudo foram estações de medições reais que utilizam o medidor do tipo turbina, por ser amplamente utilizado para medição de GLP.

Os medidores de vazão do tipo turbina, ilustrados na figura 6, operam com base no princípio da rotação de uma turbina colocada no caminho do fluido. Quando o fluido passa pela turbina, ele faz com que as pás da turbina girem. A velocidade de rotação das pás está diretamente relacionada à velocidade do fluido, que por sua vez é proporcional à vazão. Portanto, a medição da velocidade de rotação da turbina permite calcular a vazão do fluido. É um instrumento de medição de fluxo com alta exatidão, ampla faixa de medição, boa repetibilidade e baixa perda de carga quando comparado às demais tecnologias [22,23].

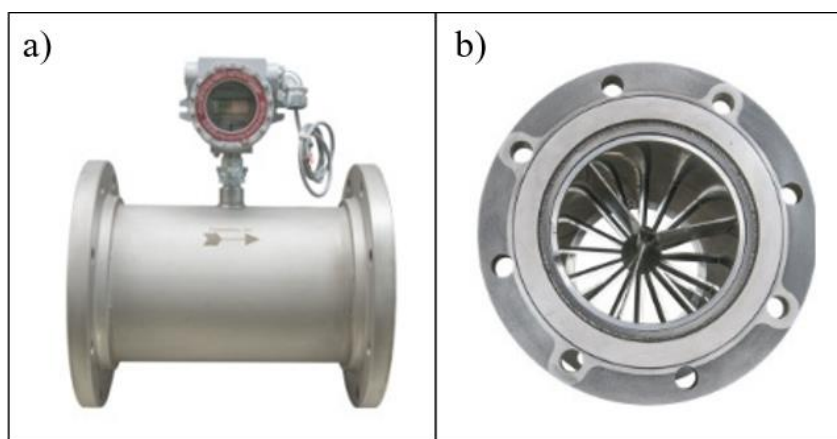


Figura 6: a) Carcaça de um medidor tipo turbina. b) Turbina, parte móvel em contato com o fluido. Fonte: Fabricante Flowmetrics [24].

A medição de vazão depende de um fator, chamado fator do medidor, fator constante que relaciona o número de pulsos elétricos gerados pelo medidor de turbina com o volume real do fluido que passa pelo medidor. Em outras palavras, o fator do medidor de turbina é uma medida da relação entre a taxa de fluxo real do fluido e a taxa de pulsação elétrica produzida pelo medidor. Assim, o fator do medidor é utilizado para estimativa de incerteza da massa de GLP. Geralmente, é determinado durante o processo de calibração do medidor e é utilizado nos cálculos para converter as leituras de pulsos elétricos em volumes reais de fluido, garantindo assim a precisão das medições de vazão em sistemas de medição industrial.

3.5

Estações de medição de GLP

Segundo o Vocabulário Internacional de Termos de Metrologia Legal (VIML, 2016), o sistema de medição é:

“Conjunto dum ou mais instrumentos de medição e frequentemente outros dispositivos, compreendendo, se necessário, reagentes e insumos, montado e adaptado para fornecer informações destinadas à obtenção dos valores medidos, dentro de intervalos especificados para grandezas de naturezas especificadas” [11].

Os sistemas de medição para gases liquefeitos de petróleo podem utilizar métodos de determinação volumétrica ou mássica, os quais podem ser aplicados em condições estáticas e dinâmicas. De acordo com Oliveira [25], o GLP é geralmente medido em base volumétrica no Brasil, utilizando medidores de turbina, e convertido para a base de massa pela massa específica.

As EMEDs são compostas pelos seguintes instrumentos:

- a) Computador de vazão (FQIT);
- b) Transmissor de temperatura (TIT);
- c) Transmissor de pressão (PIT);
- d) Transmissor de vazão (FIT);
- d) Densímetro (AIT).

O fluxograma de engenharia é o documento que contempla a instalação e a disposição dos instrumentos em um sistema, unidade ou processo, fornecendo

uma visão geral da configuração e interconexão dos componentes. A figura 7 apresenta o esquemático de uma estação de medição. As simbologias e terminologias consideradas para os instrumentos não são tema de aprofundamento deste estudo, podendo ser consultadas na norma ISA 5.1 (International Society of Automation 5.1) [26].

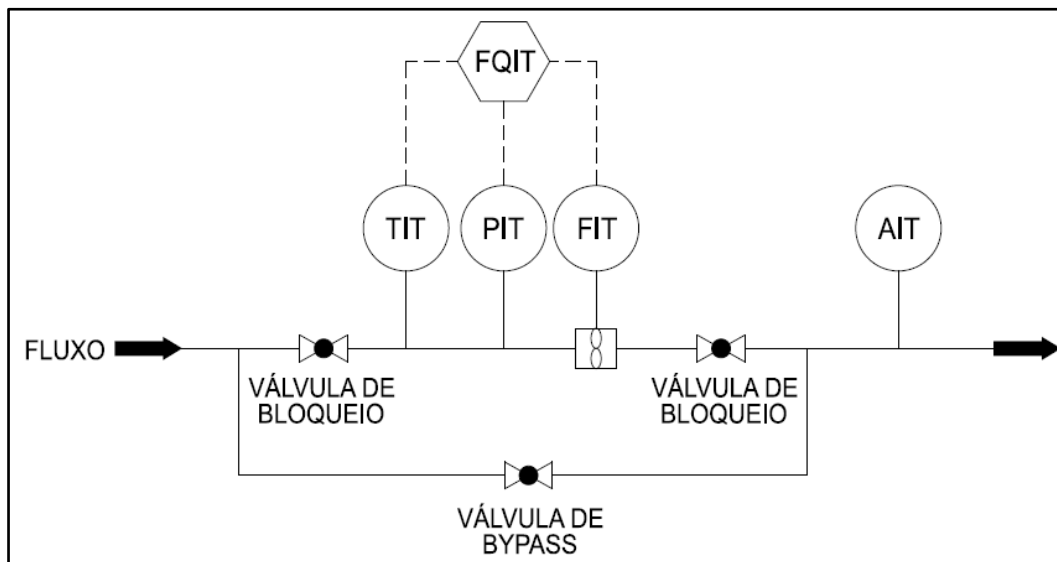


Figura 7: Fluxograma de engenharia de uma estação de medição. Fonte: Autor.

3.6 Estimativa de incerteza

O cálculo de volume está relacionado a fatores como massa específica, número de pulsos, fator do medidor de turbina, fator K e correções de temperatura e pressão. O Manual de Padrões de Medição de Petróleo (MPMS) [27], apresenta no capítulo 14, seção 8 a função de medição ou modelo matemático para a massa transferida, em kilogramas. O modelo converte o volume em massa usando a densidade corrigida nas condições base de 101,325 kPa e 20 °C. A função de medição adaptada é dada pela Eq. 2 [25].

$$M = \frac{MF \times VCF \times CPL \times Np \times D_4^{20*}}{K} \quad (2)$$

Onde:

M = Massa de GLP, dado em kg;

MF = Fator do medidor turbina (*Meter factor*), adimensional;

VCF = Fator de correção para o efeito da temperatura no líquido para a temperatura de referência, adimensional;

CPL = Fator de correção para o efeito da pressão no líquido para a pressão de referência, adimensional;

N_p = Número de pulsos gerados pela turbina durante o intervalo de medição;

K = Fator de conversão do número de pulsos para volume, é dado em número de pulsos por metro cúbico, dado em pulsos/m³;

$D_4^{20} *$ = Massa específica corrigida, dado em kg/m³.

Dado que as quantidades de entrada não estão correlacionadas, a incerteza-padrão combinada da medição de massa de GLP é obtida com base no ISO GUM [28], Eq. (3):

$$\begin{aligned} & \text{Incerteza – padrão combinada} \\ & = \\ & \sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial MF} \times u(MF)\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial VCF} \times u(VCF)\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial CPL} \times u(CPL)\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial N_p} \times u(N_p)\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial D_4^{20} *} \times u(D_4^{20} *)\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial K} \times u(K)\right)^2} \end{aligned} \quad (3)$$

Cujo número de graus de liberdade efetivos, v_{eff} , é definido pela Eq. (4):

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

O fator de conversão K representa o número de pulsos gerados pela turbina durante o intervalo de medição e se refere à contagem total de pulsos elétricos que são produzidos pelo medidor de turbina em um determinado período de tempo,

durante uma sessão de medição. Esses pulsos são gerados conforme as pás da turbina giram em resposta ao fluxo do fluido. A quantidade de pulsos gerados está diretamente relacionada à taxa de fluxo do fluido que está sendo medido.

Por sua vez, os fatores de correção para os efeitos de temperatura e pressão (VCF e CLP, respectivamente) e a massa específica corrigida (D_4^{20} *) são variáveis de entrada para o cálculo da massa de GLP. Essas três variáveis são objetos de estudo dessa dissertação, os quais se pretende otimizar critérios de aceitação por meio de planejamento de experimentos e metodologia de superfície de resposta.

4

Planejamento de experimentos para definição de critérios de aceitação de instrumentos e superfície de respostas

4.1

Definição

O planejamento de experimentos (do inglês *design of experiments* – DOE) é uma metodologia estatística fundamental na pesquisa científica, projetada para otimizar a eficácia na análise de dados experimentais. Essa abordagem é amplamente aplicada em diversas disciplinas, incluindo ciências físicas, biológicas e engenharia.

Montgomery [29] define um experimento como um teste ou série de execuções no qual alterações propositas são feitas nas variáveis de entrada de um processo ou sistema, para que possamos observar e identificar as razões das mudanças que podem ser observadas na resposta de saída. Em outras palavras, as variáveis de entrada, também conhecidas como variáveis independentes, são aquelas que o pesquisador manipula ou controla durante o experimento. Elas representam os fatores que podem influenciar o resultado do experimento. Por outro lado, as variáveis de saída, ou variáveis dependentes, são aquelas que o pesquisador mede para avaliar os efeitos das variáveis de entrada. Elas representam a resposta ou o resultado do experimento. A manipulação controlada das variáveis independentes em diferentes cenários experimentais possibilita a análise sistemática dos efeitos dessas variáveis sobre a variável dependente. Ao proporcionar uma compreensão mais profunda das relações causais, o planejamento de experimentos visa maximizar a eficiência estatística, contribuindo para conclusões sólidas e significativas.

Um sistema pode ser considerado como uma função (em princípio desconhecida) que atua sobre as variáveis de entrada, F_i , (os fatores) e produz como saída as respostas, R_i [30]. A figura 8 sintetiza os fatores e respostas envolvidos em um planejamento.

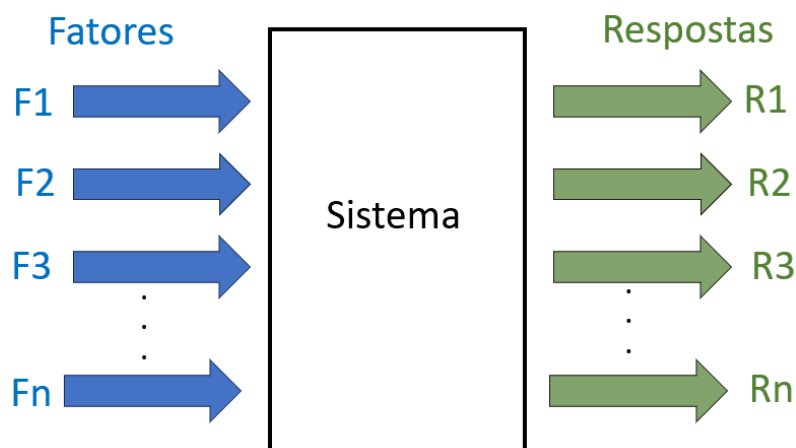


Figura 8: Esquema de processo de planejamentos. Fonte: [30] adaptado.

Por meio desta importante ferramenta estatística, é permitido ao pesquisador reunir a quantidade máxima de informações com um número menor de iterações ou testes, ajudando a alcançar o objetivo experimental de forma mais rápida e com um custo menor [31].

Controlar fatores externos que não fazem parte do experimento, mas que podem influenciar os resultados, é crucial. Manter esses fatores constantes ajuda a isolar os efeitos das variáveis de entrada.

A coleta e análise de dados são partes fundamentais do processo. As variáveis de saída são medidas e registradas para análise. Através da comparação de diferentes combinações de variáveis de entrada, os pesquisadores podem identificar padrões, efeitos significativos e otimizar os resultados.

O objetivo final é estabelecer relações matemáticas e estatísticas entre as variáveis de entrada e saída. Isso pode levar à formulação de modelos preditivos que ajudam a prever o comportamento do sistema em diferentes condições. Em resumo, no planejamento de experimentos, as variáveis de entrada são manipuladas para observar seu impacto nas variáveis de saída, permitindo uma compreensão mais profunda dos fenômenos estudados. Essa abordagem sistemática é essencial para otimizar processos, realizar descobertas científicas e melhorar a eficiência em diversos campos de estudo.

É importante que o modelo de segunda ordem forneça boas previsões em toda a região de interesse. Essa característica é conhecida como rotacionalidade (ou rotatabilidade) e se refere à propriedade de um modelo em que a variância da

predição do modelo seja constante em todos os pontos equidistantes do centro do planejamento [29, 32].

Ortogonalidade refere-se à independência das variáveis (ou fatores) no experimento [31]. Um planejamento ortogonal significa que as variáveis são dispostas de forma que não haja correlação entre elas. Isso facilita a separação dos efeitos de cada variável, pois as estimativas dos coeficientes são independentes umas das outras.

As propriedades de ortogonalidade e rotatabilidade, obtidas pela inclusão de pontos centrais e estrelas nos arranjos de planejamentos fatoriais, têm permitido análises mais robustas dos efeitos principais e das interações entre variáveis. Além disso, essas características facilitam a construção eficiente de equações matemáticas quadráticas, ampliando a precisão dos modelos preditivos [33].

A inclusão de replicatas no ponto central é muito importante, pois fornecem uma estimativa independente do erro experimental [32]. Em planejamento de experimentos, replicatas no ponto central referem-se à repetição de experimentos ou ensaios realizados no ponto central do design experimental. Ou seja, repetir as medições ou observações exatamente no mesmo ponto. Isso é feito para obter uma estimativa mais precisa da variabilidade das respostas experimentais no ponto central. A replicação de experimentos ajuda a reduzir a influência de fatores aleatórios e a melhorar a confiabilidade e precisão das conclusões tiradas a partir dos dados experimentais, contribuindo para uma análise mais robusta e confiável das relações entre as variáveis estudadas.

4.2

Planejamento de Box–Behnken

O planejamento de Box-Behnken Design (BBD) é uma abordagem de planejamento de experimentos proposto por George E.P. Box e Donald W. Behnken. Essa metodologia foi apresentada no artigo "*Some new three level designs for the study of quantitative variables*" publicado em 1960 [34]. Trata-se de um delineamento de segunda ordem (quadrático), baseados em planejamentos

fatoriais incompletos de três níveis. É aplicável a experimentos que contenham a partir de 3 fatores (variáveis) [35].

Este método é considerado independente, uma vez que não incorpora planejamentos fatoriais completos ou fracionários. O BBD é particularmente útil na exploração de relações complexas entre variáveis independentes e dependentes, empregando pontos médios nas bordas do espaço de processo (pontos indicados em vermelho na figura 9) e no centro (ponto indicado em azul) para representar as combinações de tratamento.

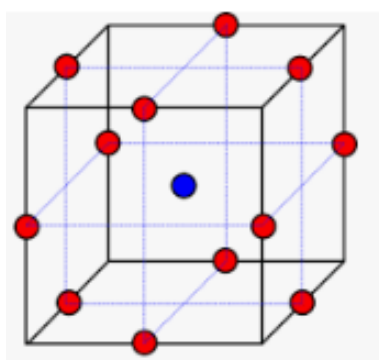


Figura 9: Representação gráfica do experimento BBD.

Uma característica distintiva do BBD é sua capacidade de rotação ou quase rotação [36], proporcionando flexibilidade na identificação de influências significativas. A tabela 3 apresenta a matriz de planejamento, onde os fatores ou variáveis A, B e C são analisados em diversos pontos experimentais, organizados em três níveis distintos. Esses níveis, denominados variáveis codificadas (-1, 0 e 1), são uma forma de representar as variáveis independentes (fatores) em um experimento. As variáveis codificadas são transformações das variáveis originais (físicas ou decodificadas), facilitando a análise e interpretação dos resultados.

Tabela 3: Matriz de planejamento BBD para 3 fatores. Fonte: autor.

Ponto (experimento)	A	B	C
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

O experimento 13, apresentado na tabela 3 refere-se ao ponto médio das variáveis independentes, também conhecido como ponto central (0,0,0).

Os experimentos 14 e 15 são as replicatas do ponto central consideradas para o experimento.

4.2.1

Montagem dos experimentos e condições de contorno

O experimento inicial para otimização dos critérios de aceitação foi realizado pelo planejamento de experimentos do tipo Box-Behnken.

Cada ponto da matriz de planejamento, apresentada na tabela 4, considera as 3 variáveis A, B e C (temperatura, pressão e massa específica) em determinados níveis de contorno (-1 ou baixo, 0 ou central/médio, 1 ou alto).

Tabela 4: Matriz de planejamento aplicada - Box-Benhken (BBD). Fonte: autor.

Ponto	A	B	C	AB	AC	BC	A ²	B ²	C ²	Y
1	-1	-1	0	1	0	0	1	1	0	y1
2	1	-1	0	-1	0	0	1	1	0	y2
3	-1	1	0	-1	0	0	1	1	0	y3
4	1	1	0	1	0	0	1	1	0	y4
5	-1	0	-1	0	1	0	1	0	1	y5
6	1	0	-1	0	-1	0	1	0	1	y6
7	-1	0	1	0	-1	0	1	0	1	y7
8	1	0	1	0	1	0	1	0	1	y8
9	0	-1	-1	0	0	1	0	1	1	y9
10	0	1	-1	0	0	-1	0	1	1	y10
11	0	-1	1	0	0	-1	0	1	1	y11
12	0	1	1	0	0	1	0	1	1	y12
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	y13
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	y14
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	y15

Onde as colunas representam:

A: Incerteza associada à variável temperatura;

B: Incerteza associada à variável pressão;

C: Incerteza associada à variável massa específica;

AB: Incerteza associada à interação entre as variáveis temperatura e pressão;

BC: Incerteza associada à interação entre as variáveis pressão e massa específica;

AC: Incerteza associada à interação entre as variáveis temperatura e massa específica;

A²: Incerteza associada à relação quadrática da variável temperatura;

B²: Incerteza associada à relação quadrática da variável pressão;

C²: Incerteza associada à relação quadrática da variável massa específica;

Y: Variável de saída (incerteza expandida da massa de GLP)

O ponto 13 representa o experimento realizado no ponto central (0,0,0). Já os experimentos 14 e 15 representam as replicatas calculadas no ponto central. Os valores das replicatas consideraram os valores de + 0,1 % e + 0,2 %, respectivamente, dos valores naturais das variáveis no ponto central.

As relações entre variáveis codificadas e decodificadas são apresentadas na tabela 5.

Tabela 5: Variáveis, níveis e valores considerados. Fonte: autor.

Variável	Nível			Unidade
	-1 (baixo)	0 (médio)	1 (alto)	
Temperatura	1	2	3	°C
Pressão	60	65	70	kPa
Massa específica	1	2	3	kg/m ³

4.3 Planejamento de Doehlert

O planejamento de Doehlert, criado por David H. Doehlert em 1970, oferece uma alternativa valiosa e interessante ao modelo experimental de segunda ordem. É um modelo multivariado polinomial de segundo grau que permite o estudo simultâneo de diversas variáveis, em diferentes níveis [37].

Neste planejamento, o número de níveis não é o mesmo para todas as variáveis. Para o modelo de duas variáveis, por exemplo, uma variável é estudada em cinco níveis, enquanto a outra é estudada em apenas três níveis. Essa propriedade permite a escolha livre dos fatores a serem atribuídos a um número maior ou menor de níveis [38]. A tabela 6 apresenta os 5 níveis propostos para o fator ‘A’ e os 3 níveis propostos para o fator ‘B’.

Tabela 6: Matriz de planejamento Doehlert para 2 fatores (variáveis). Fonte: autor.

Ponto (experimento)	A	B
1	1	0
2	-1	0
3	0,5	0,866
4	-0,5	0,866
5	0,5	-0,866
6	-0,5	-0,866
7	0	0
8	0	0
9	0	0

Para duas variáveis, o modelo consiste em um ponto central com seis pontos ao redor, formando um hexágono regular, descrevendo, portanto, um domínio circular. Embora não apresente as características dessa matriz de ortogonalidade nem rotacionalidade, o experimento não se desvia significativamente da qualidade necessária para um uso eficaz [38].

O planejamento Doehlert descreve um domínio esférico para três variáveis e hipersférico para mais de três variáveis [39]. Como o estudo utilizou o experimento com 2 variáveis, as informações da figura 10 e tabela 6 consideram este tipo de modelo.

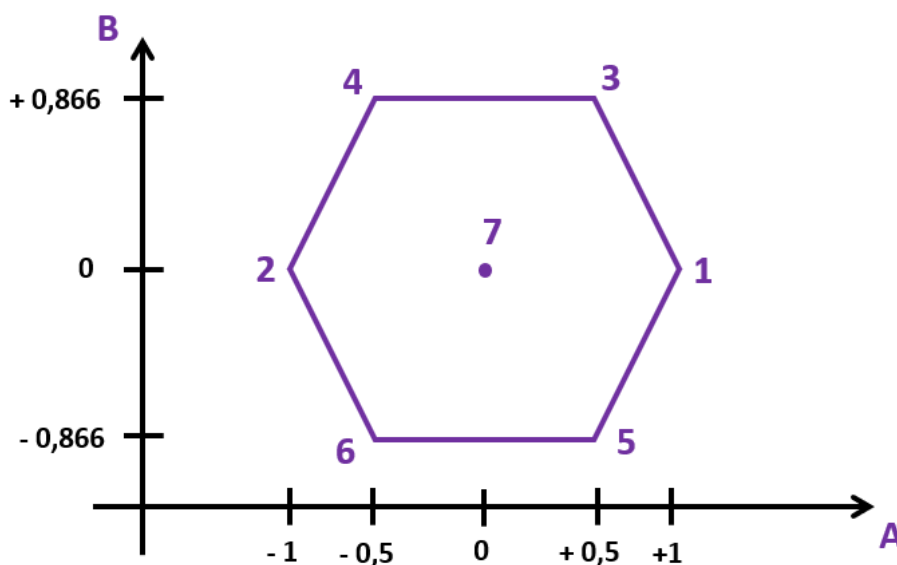


Figura 10: Representação gráfica do experimento Doehlert para 2 fatores (variáveis). Fonte: autor.

4.3.1

Montagem dos experimentos e condições de contorno

Após resultado obtido com o experimento inicial, no planejamento do tipo Box-Behnken, detalhado no item 5.1, e verificado que a variável pressão não é relevante para a variável de saída Massa de GLP, foi realizado novo experimento, do tipo Doehlert.

No caso em questão, o novo estudo avalia as variáveis dependentes – temperatura e massa específica, já que a variável pressão não apresentou relevância significativa.

A matriz de planejamento, apresentada na tabela 7, é composta pela associação dos níveis -1; -0,5; 0; 0,5 e 1 para a variável A (temperatura) com os níveis -0,866; 0 e 0,866 para a variável B (massa específica). Desta forma será possível reavaliar a interação entre as 2 variáveis em modelo distinto.

Tabela 7: Matriz de planejamento aplicada – Doehlert. Fonte: autor.

Ponto	A	B	AB	A ²	B ²	Y
1	1	0	0	1	0	y1
2	-1	0	0	1	0	y2
3	0,5	0,866	0,433	0,25	0,74996	y3
4	-0,5	0,866	-0,433	0,25	0,74996	y4
5	0,5	-0,866	-0,433	0,25	0,74996	y5
6	-0,5	-0,866	0,433	0,25	0,74996	y6
7	0	0	0	0	0	y7
8	0	0	0	0	0	y8
9	0	0	0	0	0	y9
10	0	0	0	0	0	y10

Onde as colunas representam:

A: Incerteza associada à variável temperatura;

B: Incerteza associada à variável pressão;

AB: Incerteza associada à interação entre as variáveis temperatura e massa específica;

A²: Incerteza associada à relação quadrática da variável temperatura;

B²: Incerteza associada à relação quadrática da variável massa específica;

Y: Variável de saída (incerteza expandida da massa de GLP).

O ponto 7 representa o experimento realizado no ponto central (0,0,0). Já os experimentos 8, 9 e 10 representam as replicatas calculadas no ponto central, estimadas, respectivamente, em 0,1 %, 0,2 % e 0,3 % dos valores de temperatura e massa específica considerados para o nível zero (central).

A tabela 8 a seguir apresenta de forma detalhada os níveis, variáveis e valores considerados para o experimento.

Tabela 8: Variáveis, níveis e valores considerados. Fonte: autor.

Variável	Nível							Unidade
	-1	-0,866	-0,5	0	0,5	0,866	1	
Temperatura	1	-	1,5	2	2,5	-	3	°C
Massa específica	-	1	-	2	-	3	-	kg/m ³

4.4

Superfície de respostas

A metodologia de superfície de resposta, ou Response Surface Methodology (RSM), é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas que complementa o planejamento de experimentos. Enquanto o DOE explora os efeitos principais e as interações entre os fatores, a RSM modela e otimiza as respostas do sistema. Ela constrói modelos matemáticos que descrevem a relação entre os fatores e a resposta, frequentemente visualizada em superfícies tridimensionais. Isso permite identificar como as respostas variam com os diferentes níveis dos fatores e localizar regiões ótimas de operação, sendo especialmente útil em sistemas complexos com múltiplos fatores e interações.

Algumas etapas na aplicação da RSM como técnica de otimização são as seguintes: (1) a seleção das variáveis independentes de maior efeito sobre o sistema por meio de estudos de triagem e a delimitação da região experimental, de acordo com o objetivo do estudo e a experiência do pesquisador; (2) a escolha do planejamento experimental e a realização dos experimentos de acordo com a matriz experimental selecionada; (3) o tratamento matemático-estatístico dos dados experimentais obtidos por meio do ajuste de uma função polinomial; (4) a avaliação do ajuste do modelo; (5) a verificação da necessidade e possibilidade de realizar um deslocamento na direção da região ótima; e (6) a obtenção dos valores ótimos para cada variável estudada [40]. A Figura 11 apresenta gráficos de resposta gerados por funções aleatórias, a fim de ilustrar como essa ferramenta auxilia na visualização da variável resposta.

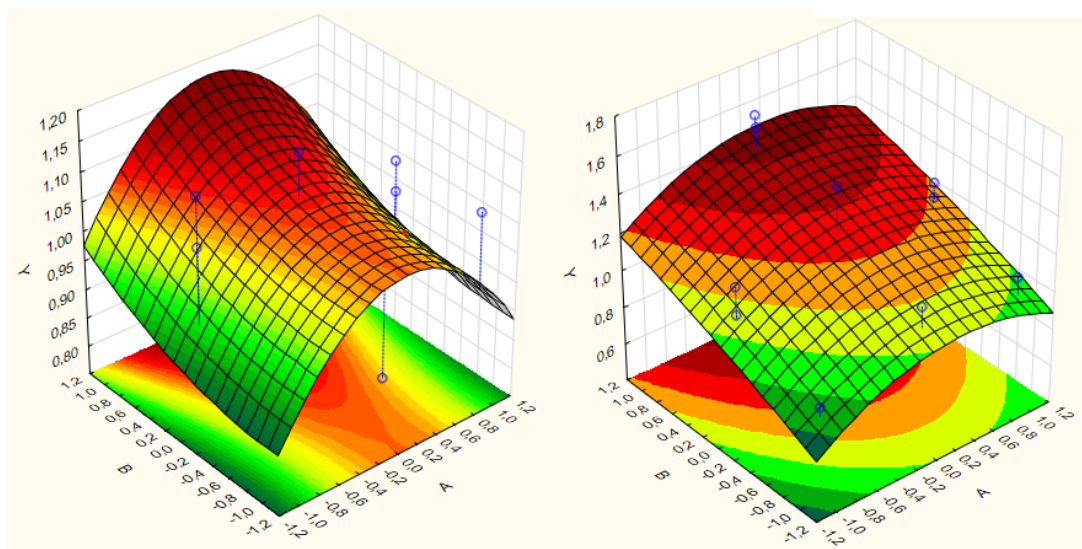


Figura 11: Gráfico resposta de funções aleatórias da metodologia superfície de resposta. Fonte: autor.

4.5 As estações de medição estudadas

Os experimentos foram realizados com base em estações de medições de GLP reais de operadora Brasileira. Foram consideradas no total os dados de 7 diferentes estações, conforme apresentado nas tabelas de 9 a 15, a seguir.

Tabela 9: Dados de entrada – EMED 1. Fonte: autor.

Fonte de incerteza	Símbolo	Valor	Incerteza	Fator de abrangência (k)	Unidade
Meter factor	MF	1,0010	0,00042	1,0	-
Número de pulsos	Np	2945129	0,5774	1,0	pulsos
Massa específica a 15°C	D15/4	538,5	*	2,0	kg/m³
Vazão média	Vm	138,5	-	-	m³/h
Tempo inicial	ti	08:08:45	-	-	horas
Tempo final	tf	11:32:06	-	-	horas
Fator k	k	6274,25	desprezível	1,0	-
Temperatura do fluido	T	24,82	*	2,00	°C
Pressão do fluido	P	1306,70	*	2,00	kPa

Tabela 10: Dados de entrada – EMED 2. Fonte: autor.

Fonte de incerteza	Símbolo	Valor	Incerteza	Fator de abrangência (k)	Unidade
Meter factor	MF	1,0010	0,00042	1,0	-
Número de pulsos	Np	2945129	0,5774	1,0	pulsos
Massa específica a 15°C	D15/4	538,5	*	2,0	kg/m³
Vazão média	Vm	138,5	-	-	m³/h
Tempo inicial	ti	08:08:45	-	-	horas
Tempo final	tf	11:32:06	-	-	horas
Fator k	k	6274,25	desprezível	1,0	-
Temperatura do fluido	T	24,82	*	2,00	°C
Pressão do fluido	P	1306,70	*	2,00	kPa

Tabela 11: Dados de entrada – EMED 3. Fonte: autor.

Fonte de incerteza	Símbolo	Valor	Incerteza	Fator de abrangência (k)	Unidade
Meter factor	MF	1,0011	0,00042	1,0	-
Número de pulsos	Np	2457505	0,5774	1,0	pulsos
Massa específica a 15°C	D15/4	510,5	*	2,0	kg/m³
Vazão média	Vm	149,3	-	-	m³/h
Tempo inicial	ti	07:26:30	-	-	horas
Tempo final	tf	10:03:54	-	-	horas
Fator k	k	6274,53	desprezível	1,0	-
Temperatura do fluido	T	19,61	*	2,00	°C
Pressão do fluido	P	1282,40	*	2,00	kPa

Tabela 12: Dados de entrada – EMED 4. Fonte: autor.

Fonte de incerteza	Símbolo	Valor	Incerteza	Fator de abrangência (k)	Unidade
Meter factor	MF	1,0020	0,00042	1,0	-
Número de pulsos	Np	6251002	0,5774	1,0	pulsos
Massa específica a 15°C	D15/4	508,0	*	2,0	kg/m³
Vazão média	Vm	240,2	-	-	m³/h
Tempo inicial	ti	16:40:06	-	-	horas
Tempo final	tf	20:49:05	-	-	horas
Fator k	k	6271,30	desprezível	1,0	-
Temperatura do fluido	T	23,54	*	2,00	°C
Pressão do fluido	P	1289,30	*	2,00	kPa

Tabela 13: Dados de entrada – EMED 5. Fonte: autor.

Fonte de incerteza	Símbolo	Valor	Incerteza	Fator de abrangência (k)	Unidade
Meter factor	MF	1,0020	0,00042	1,0	-
Número de pulsos	Np	3374860	0,5774	1,0	pulsos
Massa específica a 15°C	D15/4	564,8	*	2,0	kg/m³
Vazão média	Vm	163,3	-	-	m³/h
Tempo inicial	ti	07:52:29	-	-	horas
Tempo final	tf	11:10:07	-	-	horas
Fator k	k	6274,23	desprezível	1,0	-
Temperatura do fluido	T	26,83	*	2,00	°C
Pressão do fluido	P	910,50	*	2,00	kPa

Tabela 14: Dados de entrada – EMED 6. Fonte: autor.

Fonte de incerteza	Símbolo	Valor	Incerteza	Fator de abrangência (k)	Unidade
Meter factor	MF	1,0020	0,00042	1,0	-
Número de pulsos	Np	3739014	0,5774	1,0	pulsos
Massa específica a 15°C	D15/4	509,8	*	2,0	kg/m³
Vazão média	Vm	166,1	-	-	m³/h
Tempo inicial	ti	11:30:59	-	-	horas
Tempo final	tf	15:06:13	-	-	horas
Fator k	k	6273,49	desprezível	1,0	-
Temperatura do fluido	T	25,66	*	2,00	°C
Pressão do fluido	P	1512,20	*	2,00	kPa

Tabela 15: Dados de entrada – EMED 7. Fonte: autor.

Fonte de incerteza	Símbolo	Valor	Incerteza	Fator de abrangência (k)	Unidade
Meter factor	MF	1,0018	0,00042	1,0	-
Número de pulsos	Np	3811114	0,5774	1,0	pulsos
Massa específica a 15°C	D15/4	507,5	*	2,0	kg/m³
Vazão média	Vm	160,3	-	-	m³/h
Tempo inicial	ti	11:59:10	-	-	horas
Tempo final	tf	15:46:31	-	-	horas
Fator k	k	6274,44	desprezível	1,0	-
Temperatura do fluido	T	27,05	*	2,00	°C
Pressão do fluido	P	1466,00	*	2,00	kPa

(*) Os campos identificados com * não apresentam valores constantes. Os valores foram variados para realização dos experimentos, conforme apresentado na sequência.

4.6

Métricas, modelos e indicadores

Esta seção tem como objetivo apresentar e conceituar os modelos, métricas e indicadores utilizados para avaliar os resultados discutidos na seção 5.

A regressão é uma técnica estatística fundamental que visa modelar e analisar a relação entre uma variável dependente (também chamada de variável resposta) e uma ou mais variáveis independentes (também conhecidas como variáveis respostas ou preditoras). A regressão busca entender e quantificar como as variáveis independentes influenciam a variável dependente, fornecendo uma equação matemática que descreve essa relação.

A variável resposta 'y' pode ser representada por uma função polinomial dos fatores controláveis. O modelo matemático para duas variáveis é apresentado abaixo na eq. (X), enquanto o modelo para três variáveis é apresentado na eq. (Y):

$$y = b_0 + (b_1 * A) + (b_2 * B) + (b_3 * A * B) + (b_4 * A^2) + (b_5 * B^2) \quad (X)$$

$$y = b_0 + (b_1 * A) + (b_2 * B) + (b_3 * C) + (b_4 * A * B) + (b_5 * A * C) + (b_6 * B * C) + (b_7 * A^2) + (b_8 * B^2) + (b_9 * C^2) \quad (Y)$$

Onde A, B e C são os fatores ou variáveis e b_n , onde $n = 0, 1, 2...k$, são os coeficientes da regressão. Estes coeficientes representam a magnitude e direção da associação entre a variável independente e a variável dependente. Um coeficiente positivo indica uma relação direta, enquanto um coeficiente negativo indica uma relação inversa. A magnitude do coeficiente reflete o efeito esperado na variável dependente para cada unidade de variação na variável independente.

Na análise de regressão, a estatística t , também conhecida como t de Student, é usada para avaliar a significância de cada coeficiente de regressão individual,

fornecendo evidências sobre a relação entre a variável dependente e cada variável independente. Em outras palavras, o teste t avalia se uma variável independente contribui significativamente para o modelo de regressão, ou se sua relação com a variável dependente pode ter ocorrido por acaso. Valores absolutos elevados de t indicam que o coeficiente é significativamente diferente de zero, sugerindo uma associação significativa entre a variável independente e a variável dependente. Por sua vez, valores absolutos baixos de t indicam que não há evidências suficientes para rejeitar a hipótese nula, sugerindo que a variável em questão não contribui significativamente para o modelo.

O valor-p é uma métrica fundamental na análise estatística e desempenha um papel crucial na interpretação dos resultados. Ele representa a probabilidade de obter um valor da estatística t igual ou mais extremo que o observado, assumindo que a hipótese nula é verdadeira. Em outras palavras, o valor-p quantifica a evidência contra a hipótese nula. Se o valor-p for menor que o nível de significância estabelecido (tipicamente 0,05), rejeita-se a hipótese nula, e conclui-se que a variável independente está significativamente associada à variável dependente.

No software Statistica, os cálculos realizados são apresentados com cores para destacar a significância estatística dos fatores (variáveis). Essa avaliação é feita com base no valor-p, sendo 0,05 o valor de referência, nível de confiança de 95 %. Quando o texto de um fator aparece em vermelho, isso indica que ele tem significância estatística, ou seja, influencia de forma relevante a variável resposta. Por outro lado, quando o texto é exibido em preto, significa que não há relevância significativa para aquele fator.

O gráfico de Pareto dos efeitos é apresentado na seção de resultados como uma ferramenta visual que sintetiza os resultados de uma análise estatística. Ele combina a exibição dos coeficientes dos fatores (ou variáveis) com os valores t de Student e uma linha de referência baseada no valor-p (p -value), facilitando a avaliação da significância estatística dos efeitos. Esse gráfico é particularmente útil para a identificação rápida dos fatores mais relevantes em um experimento ou modelo de regressão. Cada barra do gráfico representa um coeficiente, e seu

comprimento reflete a magnitude do valor t associado. A organização é feita em ordem decrescente e permite a análise dos fatores mais importantes para explicar a variável dependente.

Os gráficos de superfície de respostas apresentam de forma gráfica as regiões que associam os eixos x e y com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP. A representação em 3 dimensões permite uma visão geral da curvatura de resposta e suas nuances, como picos, planos, vales e transições entre diferentes regiões da superfície.

O Gráfico de Dispersão de Resíduos permite verificar o comportamento dos resíduos, ou seja, as diferenças entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo. A análise deste gráfico é crucial para identificar possíveis violações dos pressupostos da regressão linear, como a homocedasticidade (constância da variância dos resíduos), a normalidade dos resíduos e a ausência de padrões nos dados. Resíduos distribuídos aleatoriamente em torno de zero indicam um bom ajuste do modelo, enquanto padrões sistemáticos, como curvas ou cones, podem sugerir problemas, como a presença de heterocedasticidade ou a necessidade de incluir termos não lineares no modelo.

5. Resultados e discussão

Este capítulo tem por objetivo apresentar, descrever e discutir os resultados dos experimentos realizados.

5.1 Metodologia Box-Behnken

A variável de saída incerteza expandida da massa de GLP (Y), obtida a partir do algoritmo apresentado na equação 2 (item 3.6), foi calculada para cada condição de contorno e relacionada na tabela 16.

Tabela 16: Variáveis de saída obtidas para as 7 estações de medição. Fonte: autor.

Ponto	Y (incerteza expandida da massa de GLP), em %						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0,8621	0,9593	0,9269	0,9906	0,7838	1,0156	1,0526
2	1,3340	1,5343	1,5102	1,5666	1,1764	1,5752	1,6130
3	0,8622	0,9596	0,9272	0,9909	0,8847	1,0159	1,0529
4	1,3341	1,5345	1,5103	1,5668	1,1327	1,5348	1,6132
5	0,7495	0,8914	0,8566	0,9245	0,7166	0,9517	0,9904
6	1,2914	1,4928	1,4680	1,5256	1,1327	1,6406	1,5731
7	0,9644	1,0632	1,0339	1,0924	0,8846	1,1144	1,1491
8	1,4023	1,6013	1,5781	1,6328	1,2458	1,6406	1,6675
9	1,0111	1,1556	1,1266	1,1877	0,8967	1,2056	1,2434
10	1,0113	1,1558	1,1268	1,1879	0,8968	1,2058	1,2436
11	1,1494	1,2927	1,2667	1,3226	1,0359	1,3378	1,3731
12	1,1496	1,2929	1,2668	1,3228	1,0360	1,3380	1,3733
13	1,0652	1,2089	1,1812	1,2401	0,9513	1,2569	1,2937
14	1,0658	1,2097	1,1819	1,2408	0,9519	1,2576	1,2944
15	1,0664	1,2104	1,1827	1,2416	0,9524	1,2583	1,2951

Para avaliar a variabilidade entre as condições observadas nas 7 estações de medição, utilizou-se a Análise de Variância (ANOVA). Esta técnica estatística é amplamente empregada para comparar as médias de diferentes grupos ou condições experimentais e verificar se existem diferenças estatisticamente significativas entre elas.

O teste F aplicado na ANOVA é utilizado para determinar a significância dessas diferenças. Ele compara a variabilidade entre as médias dos grupos (variabilidade explicada pelo modelo) com a variabilidade dentro dos grupos (variabilidade residual, atribuída ao erro). Os resultados da análise são apresentados nas tabelas 17 e 18.

Tabela 17: Sumário do modelo. Fonte: autor.

Grupo/ EMED	Contagem	Soma	Média	Variância
1	15	16,3188	1,08792	0,036711
2	15	18,5624	1,237493	0,050032
3	15	18,1439	1,209593	0,051505
4	15	19,0337	1,268913	0,050107
5	15	14,6783	0,978553	0,021741
6	15	19,3488	1,28992	0,050341
7	15	19,8284	1,321893	0,0469

Tabela 18: Análise de variância (ANOVA). Fonte: autor.

Fonte da variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F calculado	Valor-P	F crítico
Entre grupos	1,361795	6	0,226966	5,1694	0,000118	2,192518
Dentro dos grupos	4,3027	98	0,043905			
Total	5,664494	104				

No estudo, o valor de F calculado (5,17) é maior que o F crítico (2,20), indicando que as diferenças entre as médias dos sete grupos são estatisticamente significativas. Assim, as diversas EMEDs incluídas no estudo constituem cenários distintos, o que permite uma análise aprofundada dos efeitos das variáveis envolvidas. A consideração desses cenários possibilita uma avaliação mais abrangente e detalhada, resultando em conclusões mais sólidas e representativas dos fenômenos analisados.

Nos subitens a seguir, são apresentados os resultados e análises das sete EMEDs, obtidos com o uso do software Statistica, sob a metodologia Box-Behnken. As análises incluem: teste *t* aplicado aos coeficientes do planejamento, gráfico de Pareto dos efeitos, gráficos de superfícies de resposta em três dimensões e gráfico de resíduos.

5.1.1

Estação de medição 1

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 1 é apresentada na Tabela 19. Nessa tabela, são exibidos os principais parâmetros utilizados para avaliar a significância dos preditores no modelo estatístico: t-Student, valor-p e coeficientes do modelo.

Tabela 19: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 1. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	191,3606	0,000000	1,065800
(1)Temperatura(L)	70,4995	0,000000	0,240450
Temperatura(Q)	5,3632	0,003032	0,026925
(2)Pressão (L)	0,0220	0,983307	0,000075
Pressão (Q)	1,0706	0,333268	0,005375
(3)Massa Específica(L)	22,0778	0,000004	0,075300
Massa Específica(Q)	1,8276	0,127167	0,009175
1L x 2L	0,0000	1,000000	0,000000
1L x 3L	-5,3904	0,002965	-0,026000
2L x 3L	0,0000	1,000000	0,000000

Pela análise apresentada na tabela 19, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes os termos lineares das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como o termo quadrático da variável incerteza da temperatura e a interação entre as incertezas das variáveis temperatura e massa específica. Por sua vez, a variável pressão não exerce influência significativa no experimento.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99909, indicando que 99,909 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99747, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 12.

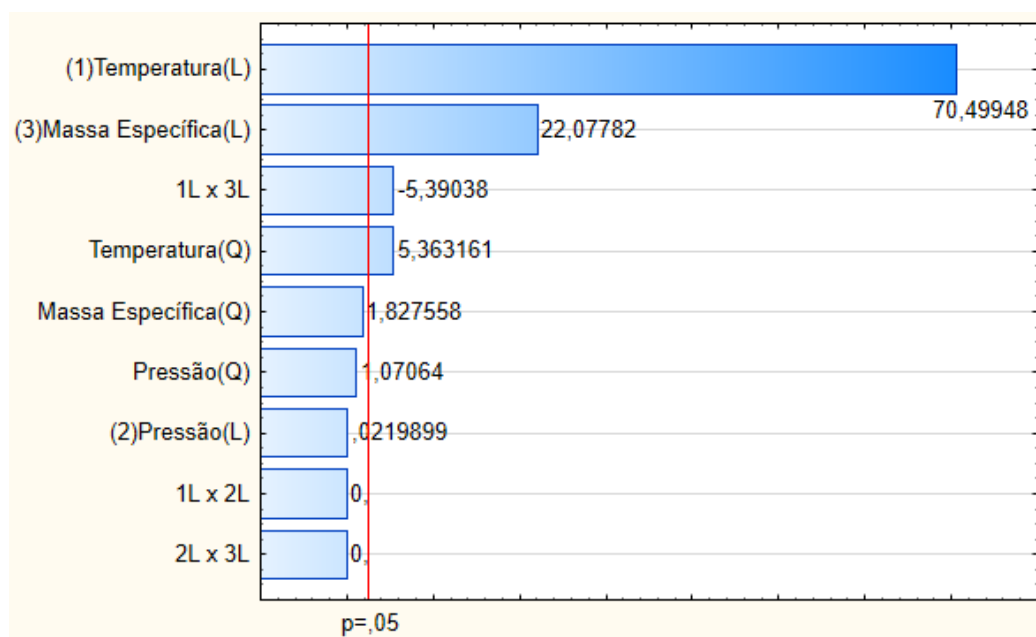


Figura 12: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 1. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 70,50 e 22,08.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 13, apresenta de forma gráfica as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

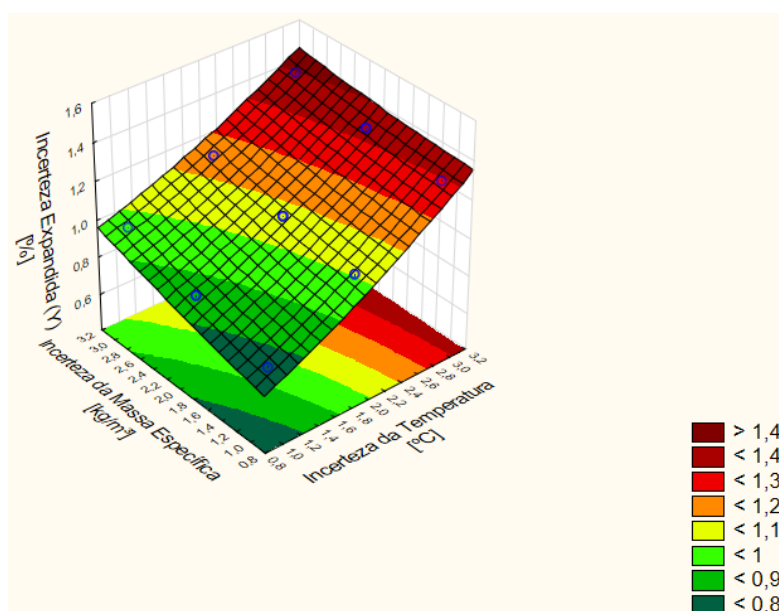


Figura 13: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 1. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %). O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 14.

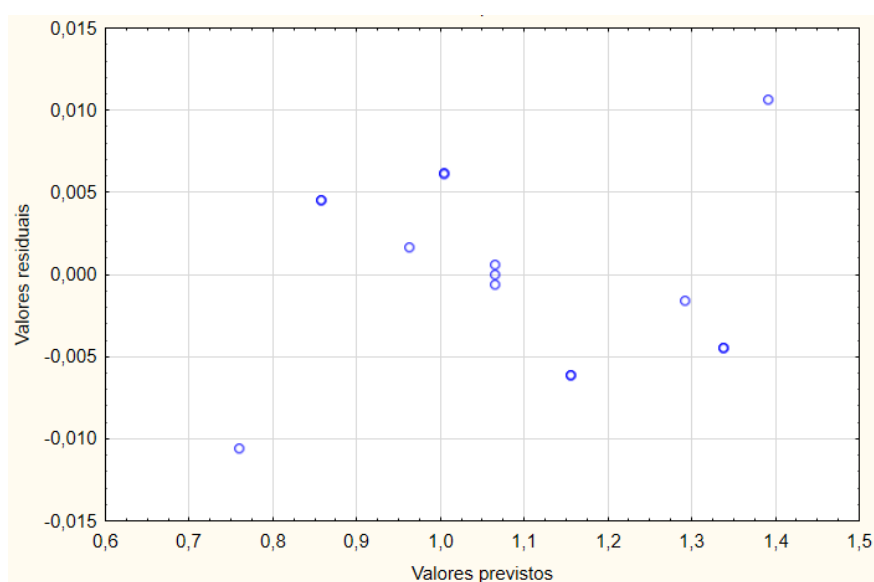


Figura 14: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 1. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.1.2 Estação de medição 2

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 2 é apresentada na Tabela 20.

Tabela 20: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 2. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	1066,454	0,000000	1,209667
(1)Temperatura(L)	411,995	0,000000	0,286175
Temperatura(Q)	36,767	0,000000	0,037592
(2)Pressão (L)	0,162	0,877677	0,000113
Pressão (Q)	-0,326	0,757612	-0,000333
(3)Massa Específica(L)	99,787	0,000000	0,069313
Massa Específica(Q)	14,589	0,000027	0,014917
1L x 2L	-0,025	0,980681	-0,000025
1L x 3L	-16,110	0,000017	-0,015825
2L x 3L	0,000	1,000000	0,000000

Pela análise apresentada na tabela 20, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes os termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas das variáveis temperatura e massa específica. Por sua vez, a variável pressão não exerce influência significativa no experimento.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99997, indicando que 99,997 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99992, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 15.

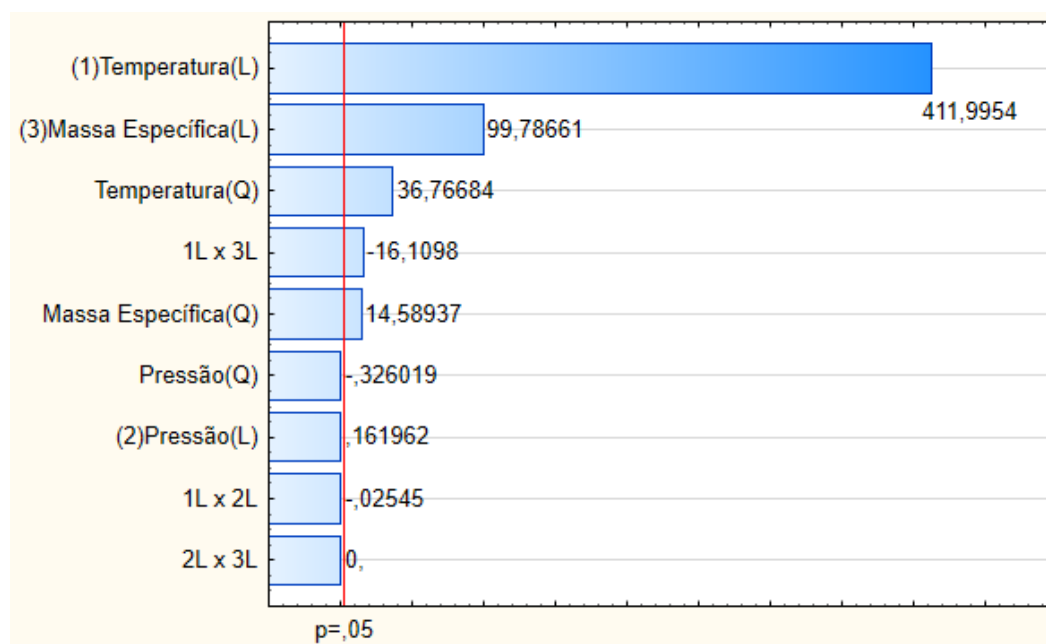


Figura 15: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 2. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 412,00 e 99,79.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 16, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

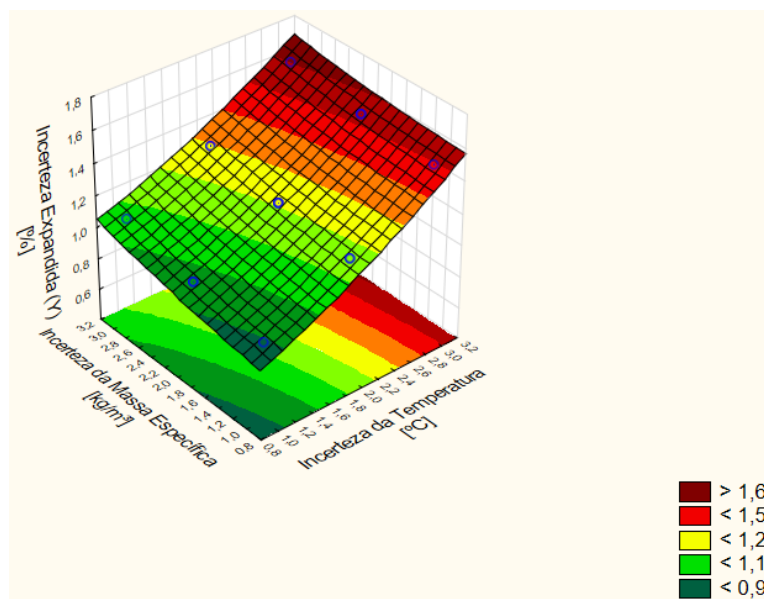


Figura 16: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 2. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %). O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 17.

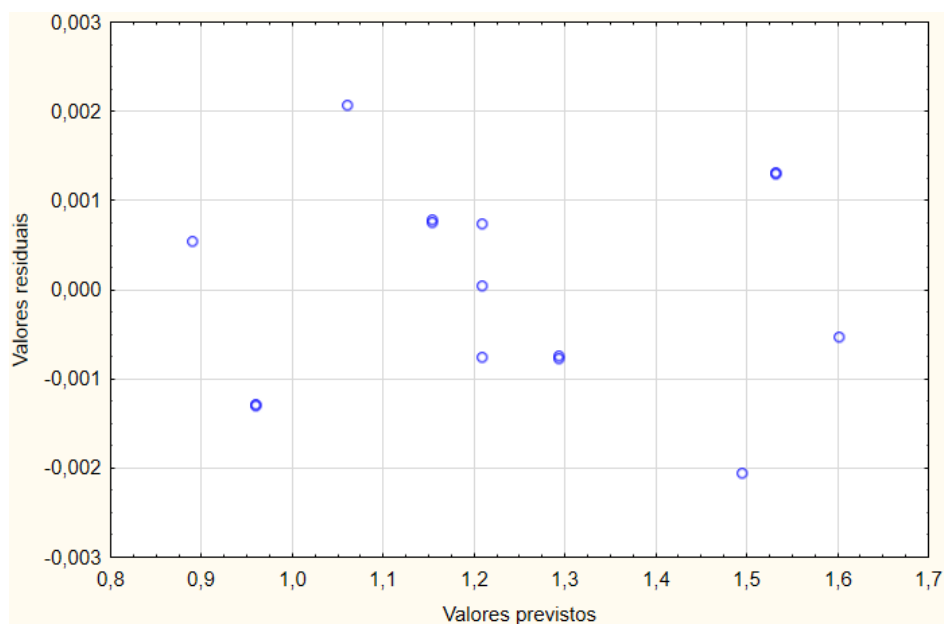


Figura 17: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 2. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.1.3 Estação de medição 3

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 3 é apresentada na Tabela 21.

Tabela 21: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 3. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	967,8626	0,000000	1,181933
(1)Temperatura(L)	388,1301	0,000000	0,290250
Temperatura(Q)	33,6776	0,000000	0,037071
(2)Pressão (L)	0,1170	0,911409	0,000087
Pressão (Q)	-0,3217	0,760659	-0,000354
(3)Massa Específica(L)	94,8595	0,000000	0,070938
Massa Específica(Q)	13,7595	0,000036	0,015146
1L x 2L	-0,0473	0,964122	-0,000050
1L x 3L	-15,8854	0,000018	-0,016800
2L x 3L	-0,0236	0,982055	-0,000025

Pela análise apresentada na tabela 21, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes os termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas das variáveis temperatura e massa específica. Por sua vez, a variável pressão não exerce influência significativa no experimento.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99997, indicando que 99,997 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99991, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 18.

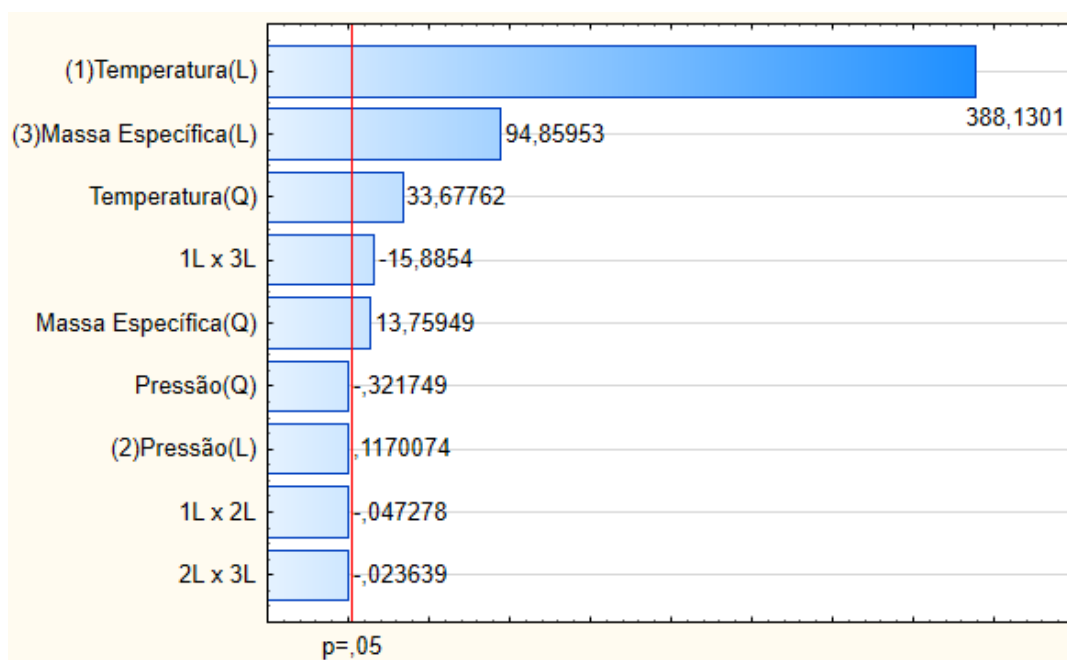


Figura 18: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 3. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 388,13 e 94,86.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 19, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

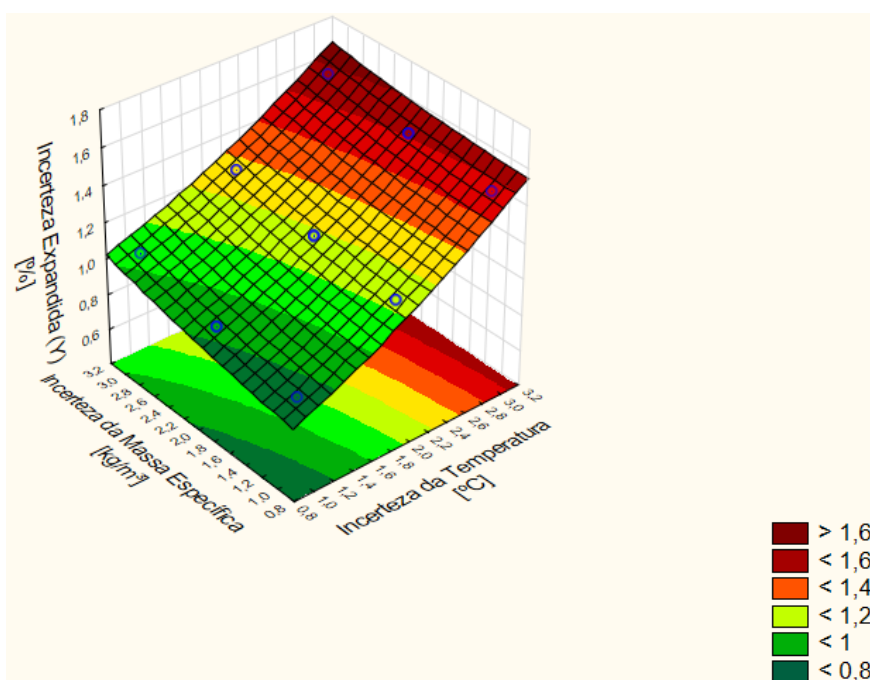


Figura 19: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 3. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %). O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 20.

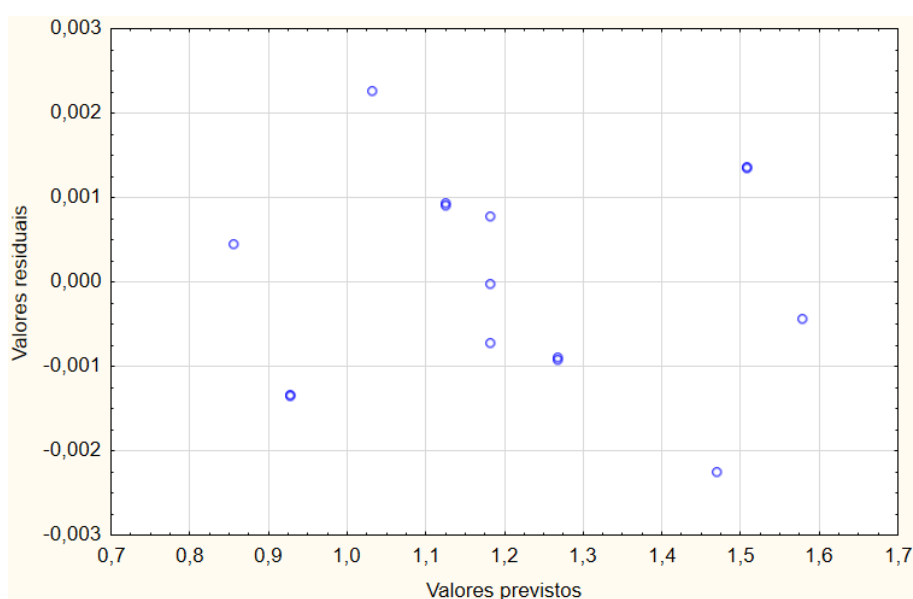


Figura 20: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 3. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.1.4 Estação de medição 4

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 4 é apresentada na Tabela 22.

Tabela 22: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 4. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	1127,746	0,000000	1,240833
(1)Temperatura(L)	425,473	0,000000	0,286675
Temperatura(Q)	38,550	0,000000	0,038233
(2)Pressão (L)	0,167	0,873937	0,000112
Pressão (Q)	-0,344	0,744488	-0,000342
(3)Massa Específica(L)	101,090	0,000000	0,068113
Massa Específica(Q)	14,881	0,000025	0,014758
1L x 2L	-0,026	0,980084	-0,000025
1L x 3L	-15,926	0,000018	-0,015175
2L x 3L	0,000	1,000000	0,000000

Pela análise apresentada na tabela 22, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes os termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas das variáveis temperatura e massa específica. Por sua vez, a variável pressão não exerce influência significativa no experimento.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99997, indicando que 99,997 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99993, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na figura 21.

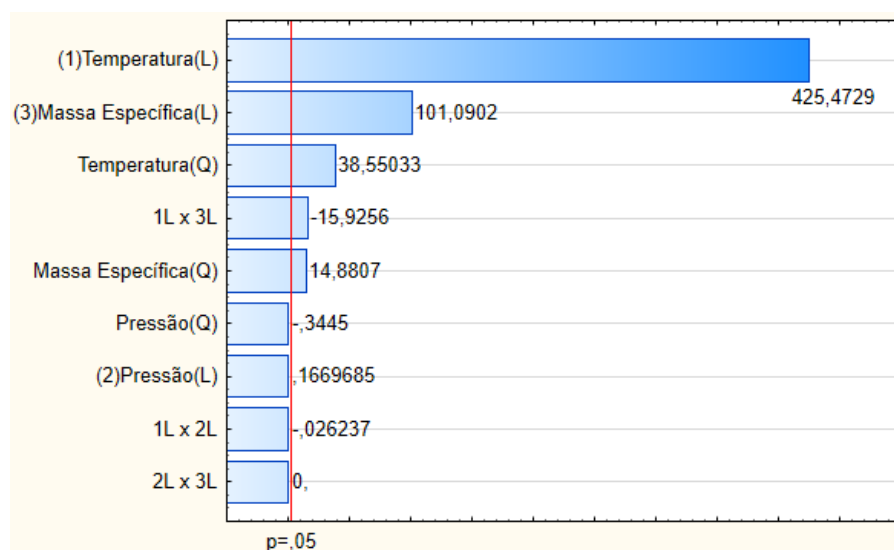


Figura 21: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 4. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 425,47 e 101,09.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 22, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

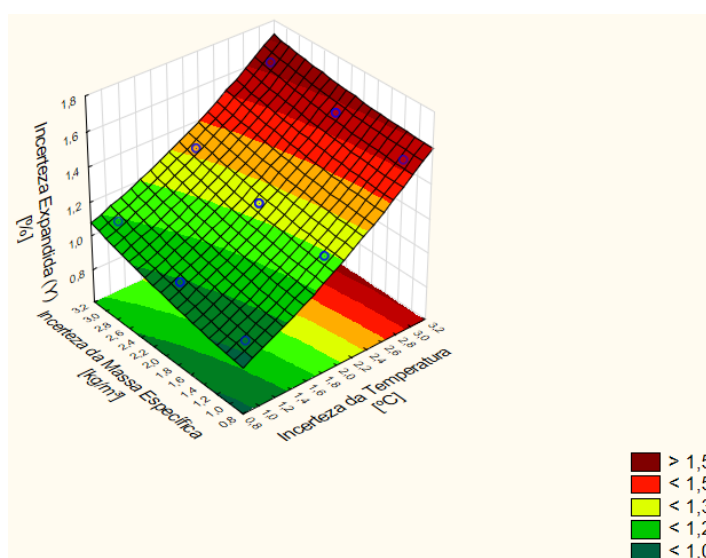


Figura 22: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 4. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %). O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 23.

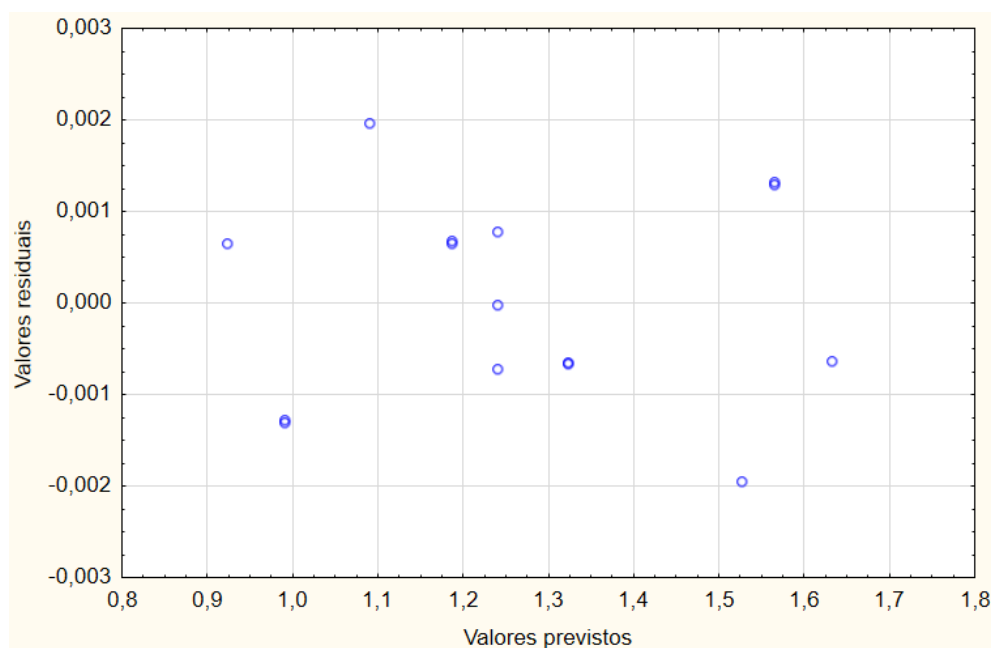


Figura 23: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 4.

O gráfico de dispersão de resíduos indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.1.5 Estação de medição 5

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 5 é apresentada na Tabela 23.

Tabela 23: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 5. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	70,38319	0,000000	0,951867
(1)Temperatura(L)	21,40094	0,000004	0,177238
Temperatura(Q)	2,91656	0,033146	0,035554
(2)Pressão (L)	0,86636	0,425903	0,007175
Pressão (Q)	0,57251	0,591756	0,006979
(3)Massa Específica(L)	8,44476	0,000382	0,069938
Massa Específica(Q)	0,61558	0,565110	0,007504
1L x 2L	-3,08653	0,027267	-0,036150
1L x 3L	-1,17186	0,294049	-0,013725
2L x 3L	0,00000	1,000000	0,000000

Pela análise apresentada na tabela 23, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes os termos lineares das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como o termo quadrático da variável incerteza da temperatura e a interação entre as incertezas das variáveis temperatura e massa específica. Por sua vez, a variável pressão não exerce influência significativa no experimento.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99099, indicando que 99,099 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,97476, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 24.

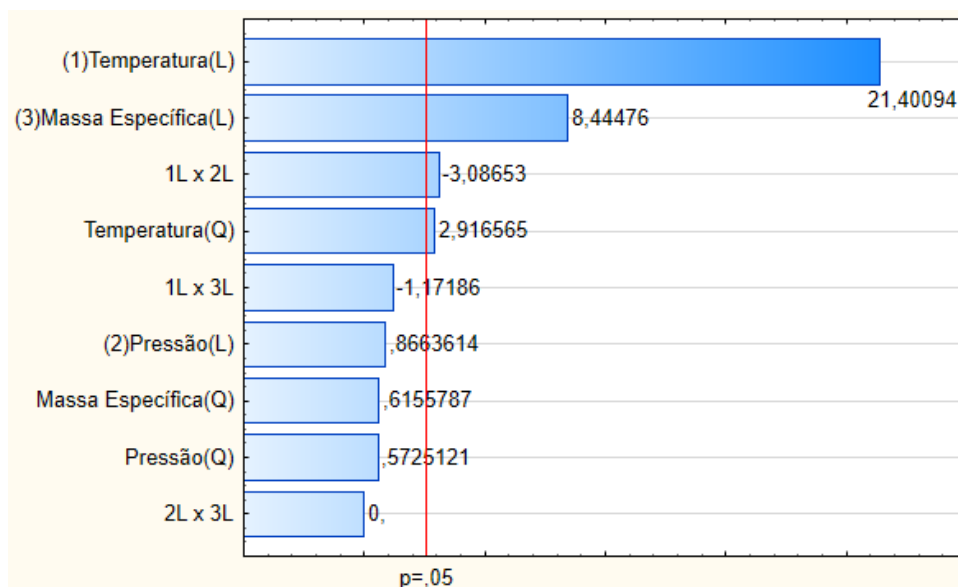


Figura 24: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 5. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 21,40 e 8,44.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 25, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

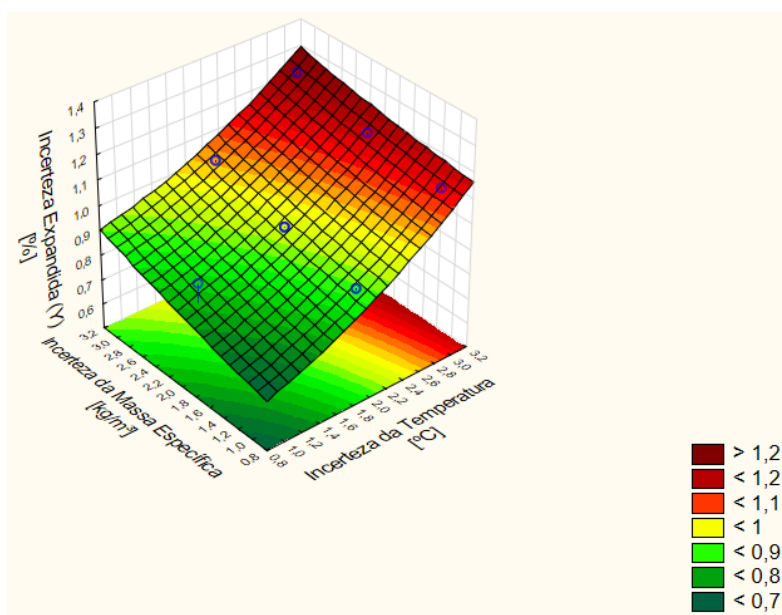


Figura 25: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 5. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %). O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 26.

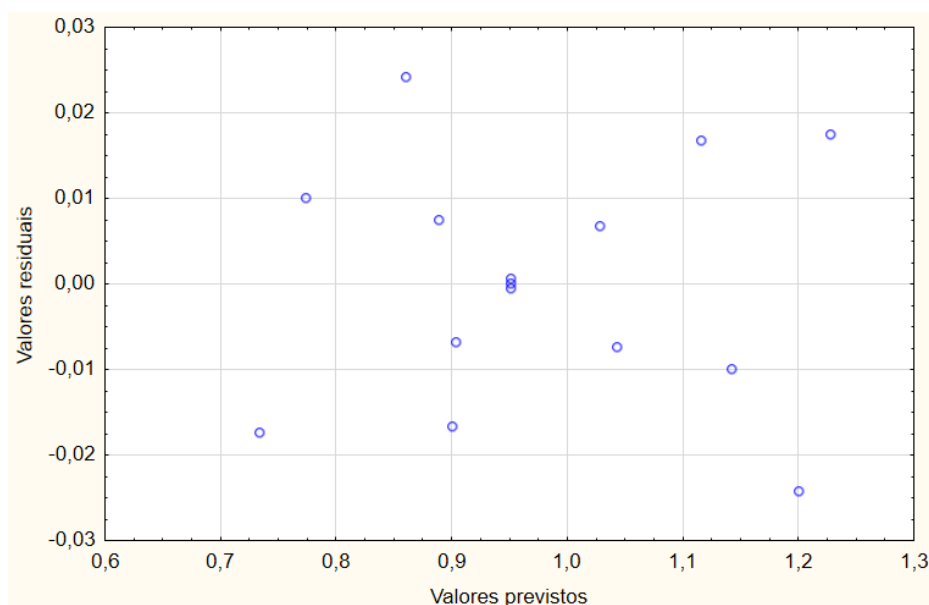


Figura 26: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 5. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos analisado indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Em outras palavras, para que um modelo de regressão seja considerado adequado, os erros (resíduos) do modelo devem ser distribuídos de maneira uniforme ao longo dos valores preditos. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.1.6

Estação de medição 6

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 6 é apresentada na Tabela 24.

Tabela 24: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 6. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	78,68901	0,000000	1,257600
(1)Temperatura(L)	29,29433	0,000001	0,286700
Temperatura(Q)	3,22090	0,023442	0,046400
(2)Pressão (L)	-0,50706	0,633680	-0,004963
Pressão (Q)	-1,29287	0,252569	-0,018625
(3)Massa Específica(L)	5,45501	0,002815	0,053388
Massa Específica(Q)	2,27858	0,071665	0,032825
1L x 2L	-0,73515	0,495262	-0,010175
1L x 3L	-2,93879	0,032302	-0,040675
2L x 3L	0,00000	1,000000	0,000000

Pela análise apresentada na tabela 24, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes os termos lineares das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como o termo quadrático da variável incerteza da temperatura e a interação entre as incertezas das variáveis temperatura e massa específica. Por sua vez, a variável pressão não exerce influência significativa no experimento.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99456, indicando que 99,456 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,98478, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 27.

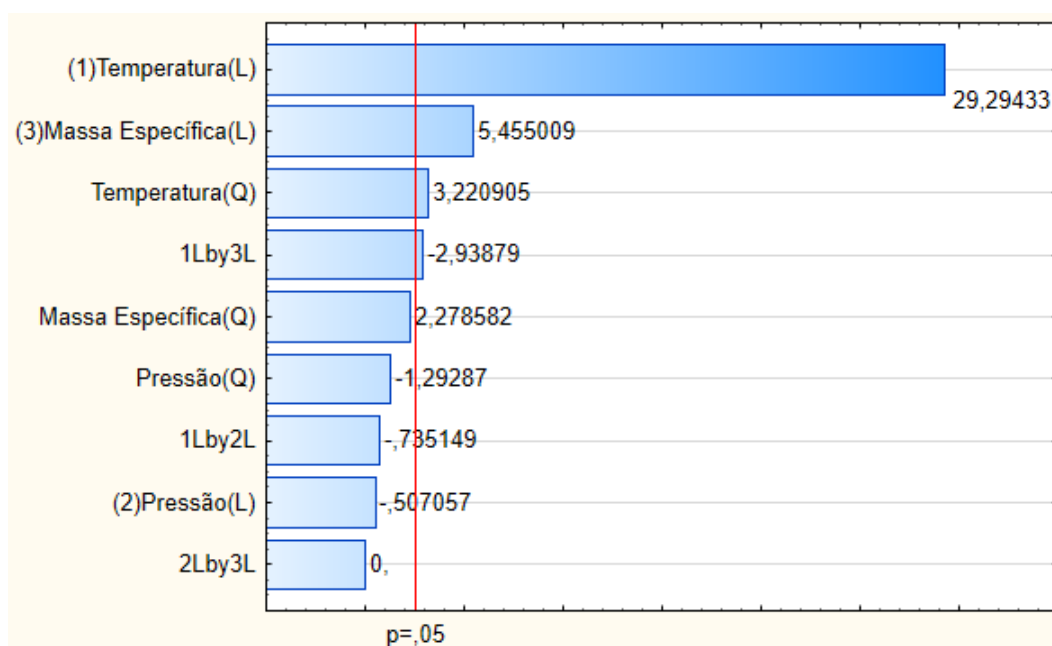


Figura 27: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 6. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 29,29 e 5,46.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 28, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

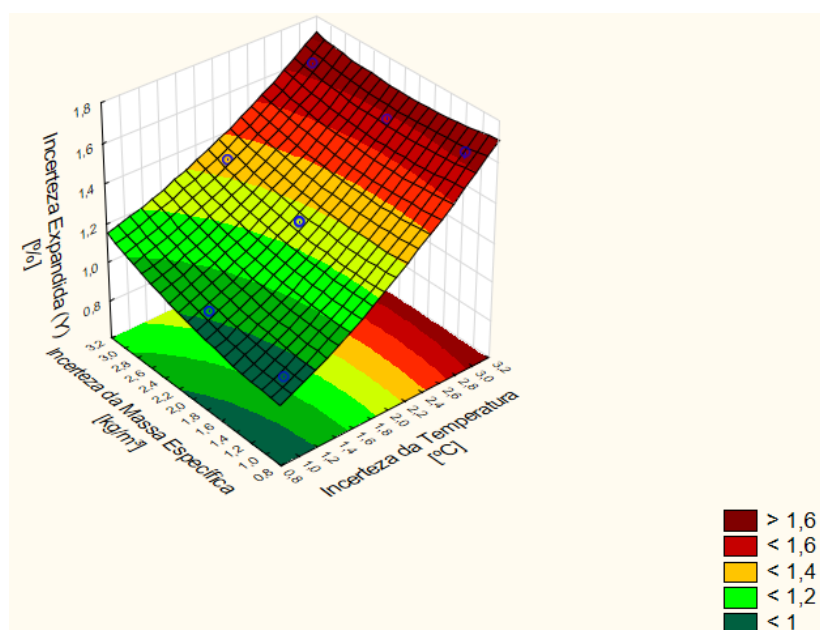


Figura 28: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 6. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %). O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 29.

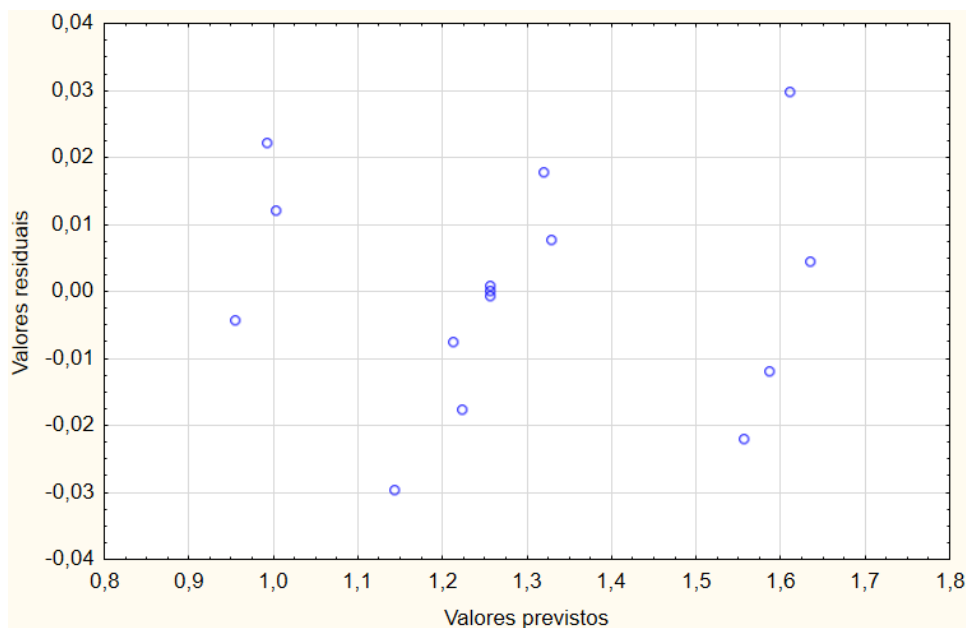


Figura 29: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 6. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos analisado indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.1.7 Estação de medição 7

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 7 é apresentada na Tabela 25.

Tabela 25: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 7. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	682,4457	0,000000	1,294400
(1)Temperatura(L)	239,1107	0,000000	0,277725
Temperatura(Q)	21,9926	0,000004	0,037600
(2)Pressão (L)	0,0969	0,926602	0,000112
Pressão (Q)	0,5410	0,611704	0,000925
(3)Massa Específica(L)	55,1554	0,000000	0,064063
Massa Específica(Q)	7,6184	0,000619	0,013025
1L x 2L	-0,0152	0,988445	-0,000025
1L x 3L	-9,7863	0,000190	-0,016075
2L x 3L	0,0000	1,000000	0,000000

Pela análise apresentada na tabela 25, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes os termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas das variáveis temperatura e massa específica. Por sua vez, a variável pressão não exerce influência significativa no experimento.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99992, indicando que 99,992 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99977, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 30.

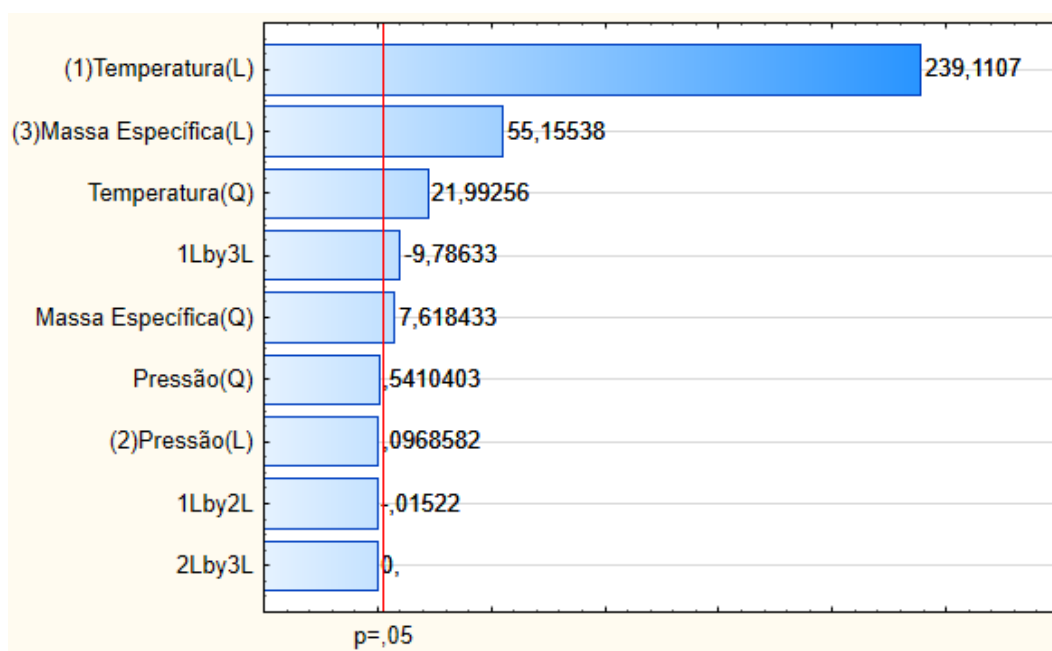


Figura 30: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 7. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 239,11 e 55,16.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 31, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

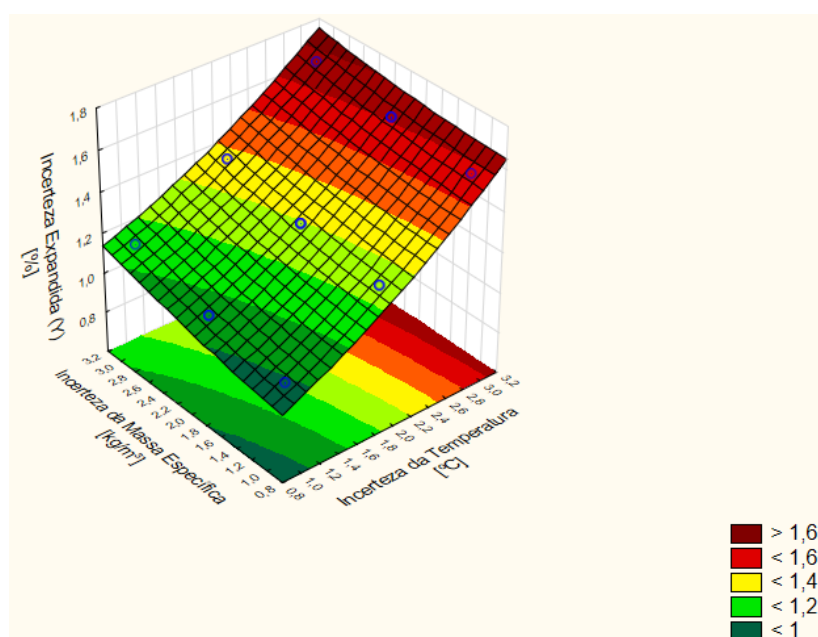


Figura 31: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 7. O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa). Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %). O fator pressão é mantido constante no nível 0 (65 kPa).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 32.

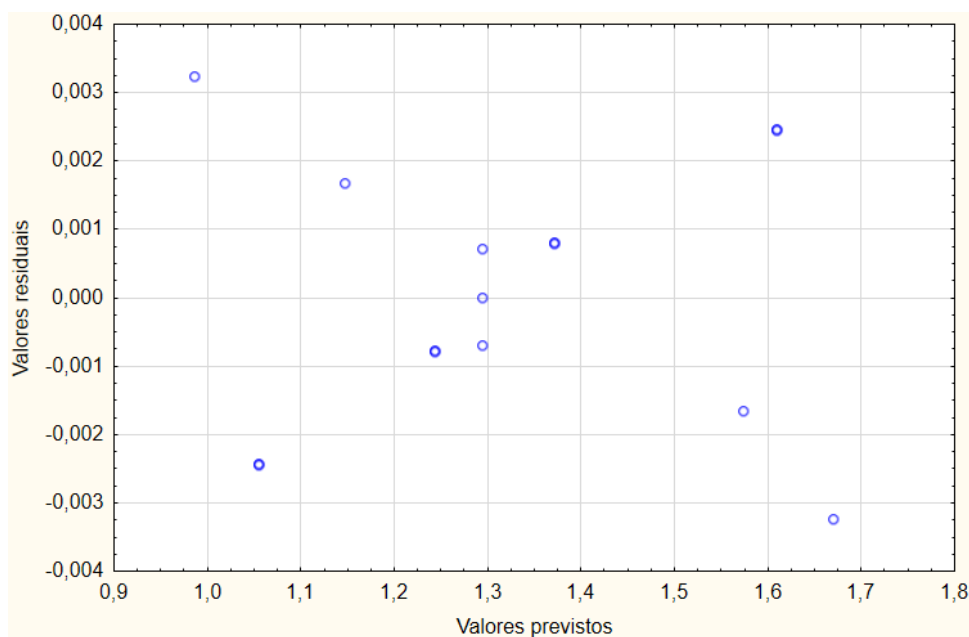


Figura 32: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 7. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos analisado indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.2

Metodologia Doehlert

A variável de saída incerteza expandida da massa de GLP (Y), obtida a partir do algoritmo apresentado na equação 2 (item 3.6), foi calculada para cada condição de contorno e relacionada na tabela 26.

Tabela 26: Variáveis de saída obtidas para as 7 estações de medição. Fonte: autor.

Ponto	Y (incerteza expandida da massa de GLP), em %						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1,3341	1,5344	1,5102	1,5667	1,1764	1,5753	1,613
2	0,8621	0,9594	0,927	0,9907	0,7838	1,0157	1,0527
3	1,2697	1,4401	1,4155	1,4706	1,1354	1,4821	1,5181
4	1,0459	1,1648	1,1371	1,1942	0,9509	1,2131	1,248
5	1,1461	1,3184	1,2917	1,3506	1,01	1,364	1,4018
6	0,8917	1,0105	0,9787	1,0428	0,797	1,0655	1,1037
7	1,0652	1,2089	1,1812	1,2401	0,9513	1,2569	1,2936
8	1,0658	1,2097	1,1819	1,2408	0,9518	1,2576	1,2944
9	1,0664	1,2104	1,1827	1,2415	0,9524	1,2583	1,2951
10	1,0671	1,211	1,1834	1,2423	0,9529	1,259	1,2958

Para avaliar a variabilidade entre as condições observadas nas 7 estações de medição, utilizou-se a Análise de Variância (ANOVA). Esta técnica estatística é amplamente empregada para comparar as médias de diferentes grupos ou condições experimentais e verificar se existem diferenças estatisticamente significativas entre elas.

O teste F aplicado na ANOVA é utilizado para determinar a significância dessas diferenças. Ele compara a variabilidade entre as médias dos grupos (variabilidade explicada pelo modelo) com a variabilidade dentro dos grupos (variabilidade residual, atribuída ao erro). Os resultados da análise são apresentados nas tabelas 27 e 28.

Tabela 27: Sumário do modelo. Fonte: autor.

Grupo/ EMED	Contagem	Soma	Média	Variância
1	10	10,8141	1,08141	0,021086
2	10	12,2676	1,22676	0,030197
3	10	11,9894	1,19894	0,031086
4	10	12,5803	1,25803	0,030226
5	10	9,6619	0,96619	0,015296
6	10	12,7475	1,27475	0,028568
7	10	13,1162	1,31162	0,028562

Tabela 28: Análise de variância (ANOVA). Fonte: autor.

Fonte da variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F calculado	Valor-P	F crítico
Entre grupos	0,898944	6	0,149824	5,66837	9,32E-05	2,246408
Dentro dos grupos	1,665189	63	0,026432			
Total	2,564133	69				

No estudo, o valor de F calculado (5,67) é maior que o F crítico (2,24), indicando que as diferenças entre as médias dos sete grupos são estatisticamente significativas. Assim, as diversas EMEDs incluídas no estudo constituem cenários distintos, o que permite uma análise aprofundada dos efeitos das variáveis envolvidas. A consideração desses cenários possibilita uma avaliação mais abrangente e detalhada, resultando em conclusões mais sólidas e representativas dos fenômenos analisados.

Nos subitens a seguir, são apresentados os resultados e análises das sete EMEDs, obtidos com o uso do software Statistica, sob a metodologia de Doehlert. As análises incluem: teste t aplicado aos coeficientes do planejamento, gráfico de Pareto dos efeitos, gráficos de superfícies de resposta em três dimensões e gráfico de resíduos.

5.2.1

Estação de medição 1

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 1 é apresentada na Tabela 29. Nessa tabela, são exibidos os principais parâmetros utilizados para avaliar a significância dos preditores no modelo estatístico: T-Student, valor-p e coeficientes do modelo.

Tabela 29: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 1. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	1471,903	0,000000	1,066125
(1)Temperatura(L)	283,407	0,000000	0,118517
Temperatura(Q)	25,487	0,000014	0,007994
(3)Massa Específica(L)	95,883	0,000000	0,069450
Massa Específica(Q)	15,125	0,000111	0,014231
1L x 2L	-10,562	0,000455	-0,007650

Pela análise apresentada na tabela 29, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes todos os termos aplicado ao experimento, ou seja, são relevantes os termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas destas variáveis.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99996, indicando que 99,996 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99990, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 33.

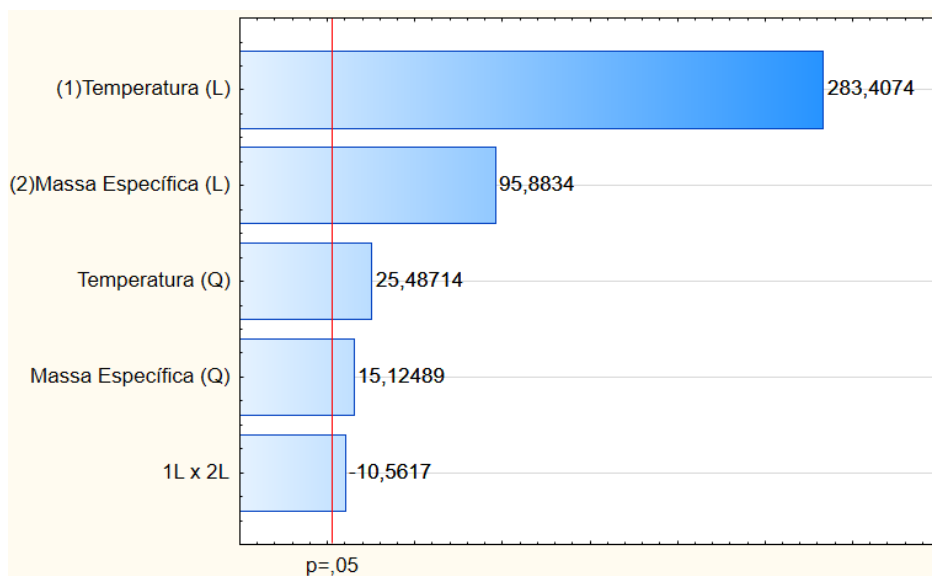


Figura 33: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 1. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 283,41 e 95,88.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 34, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

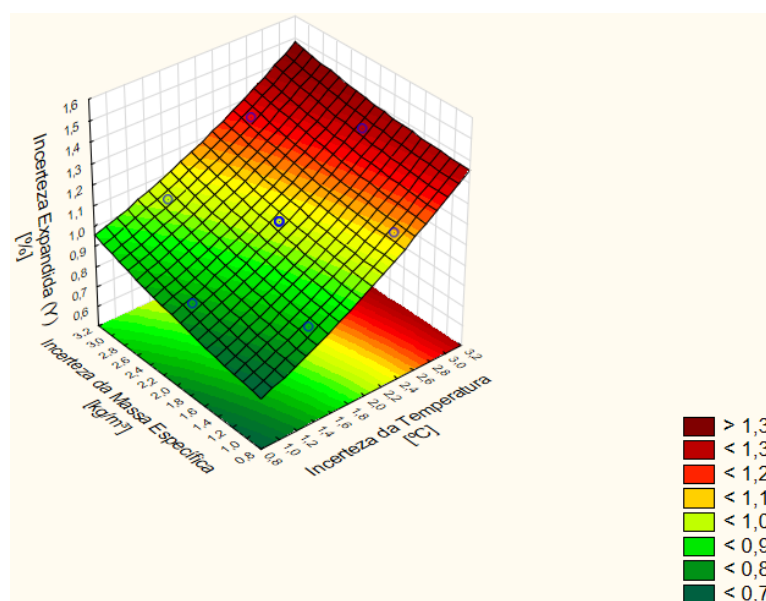


Figura 34: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 1. Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 35.

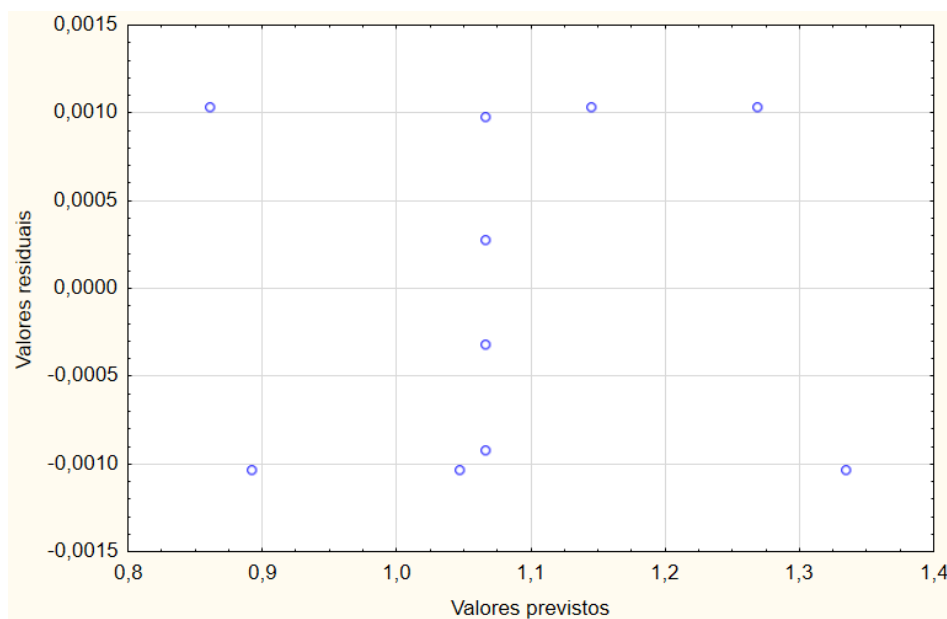


Figura 35: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 1. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos analisado indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.2.2 Estação de medição 2

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 2 é apresentada na Tabela 30.

Tabela 30: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 2. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	1309,224	0,000000	1,210000
(1)Temperatura(L)	270,680	0,000000	0,144433
Temperatura(Q)	23,051	0,000021	0,009225
(3)Massa Específica(L)	74,658	0,000000	0,069000
Massa Específica(Q)	11,848	0,000291	0,014225
1L x 2L	-8,818	0,000913	-0,008150

Pela análise apresentada na tabela 30, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes todos os termos aplicado ao experimento, ou seja, são relevantes os termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas destas variáveis.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99995, indicando que 99,995 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99989, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 36.

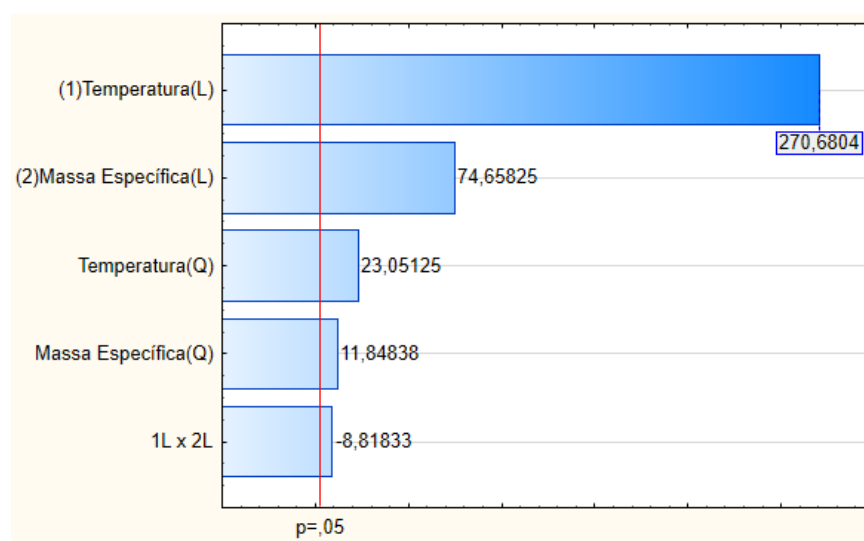


Figura 36: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 2. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 270,68 e 74,66.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 37, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

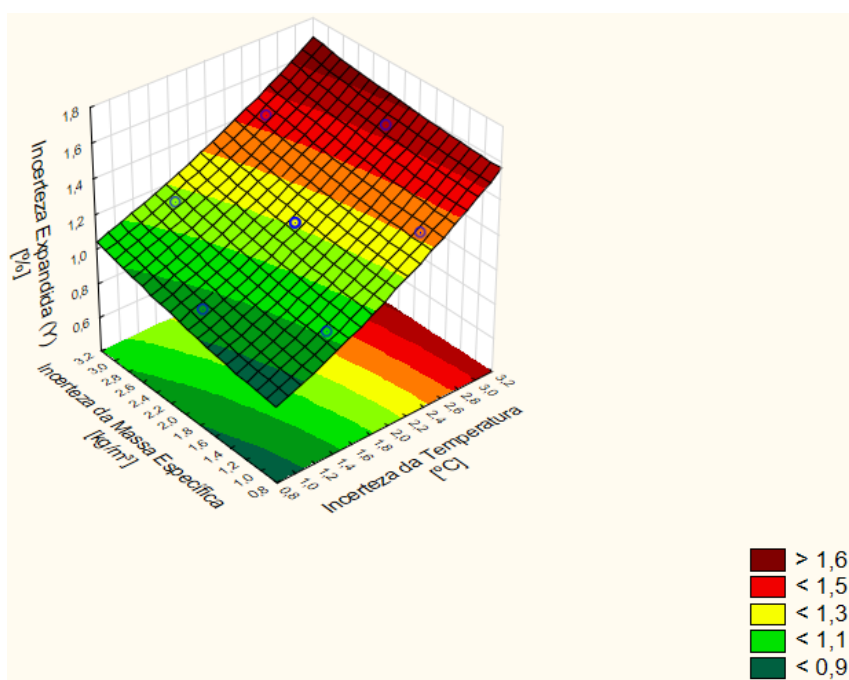


Figura 37: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 2. Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 38.

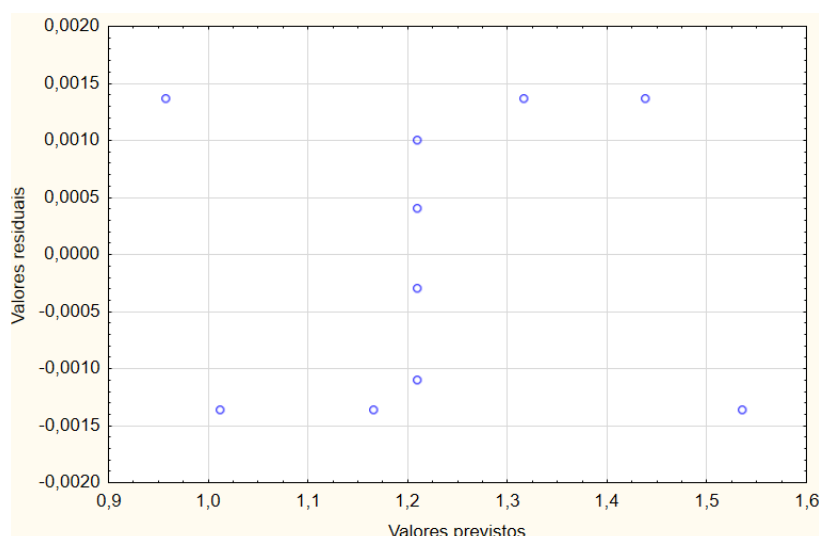


Figura 38: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 2. Fonte: autor.
O gráfico de dispersão de resíduos analisado indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.2.3 Estação de medição 3

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 3 é apresentada na Tabela 31.

Tabela 31: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 3. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	1266,346	0,000000	1,182300
(1)Temperatura(L)	271,753	0,000000	0,146483
Temperatura(Q)	22,448	0,000023	0,009075
(3)Massa Específica(L)	75,565	0,000000	0,070550
Massa Específica(Q)	11,853	0,000290	0,014375
1L x 2L	-9,265	0,000755	-0,008650

Pela análise apresentada na tabela 31, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes todos os termos aplicado ao experimento, ou seja, são relevantes os termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas destas variáveis.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99995, indicando que 99,995 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99989, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 39.

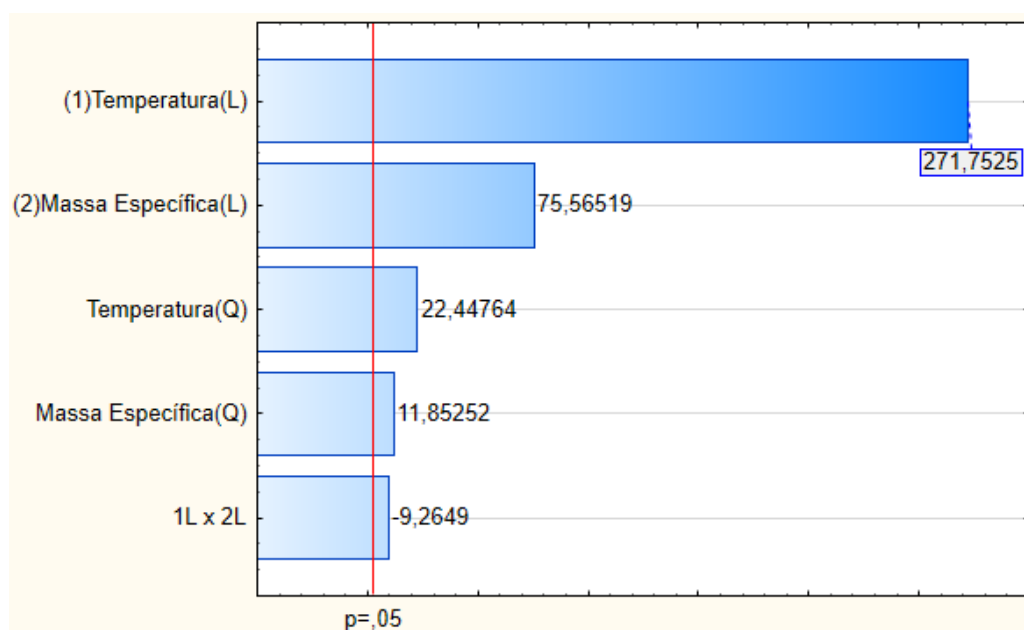


Figura 39: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 3. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 277,75 e 75,56.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 40, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

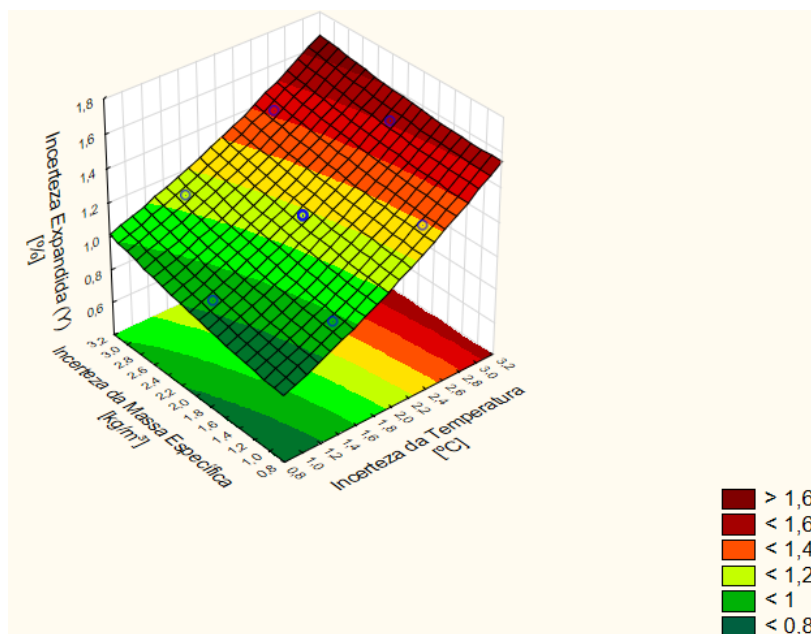


Figura 40: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 3. Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 41.

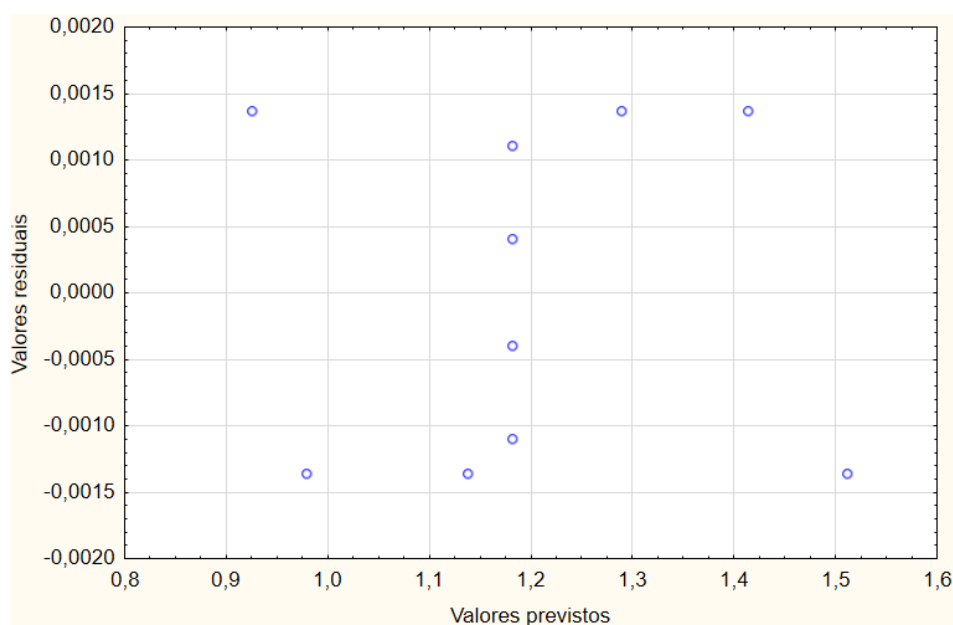


Figura 41 : Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 3. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos analisado indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.2.4

Estação de medição 4

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 4 é apresentada na Tabela 32.

Tabela 32: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 4. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	1332,875	0,000000	1,241175
(1)Temperatura(L)	269,114	0,000000	0,144683
Temperatura(Q)	23,266	0,000020	0,009381
(3)Massa Específica(L)	72,863	0,000000	0,067850
Massa Específica(Q)	11,568	0,000319	0,013994
1L x 2L	-8,430	0,001084	-0,007850

Pela análise apresentada na tabela 32, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes todos os termos aplicado ao experimento, ou seja, são relevantes os termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas destas variáveis.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99995, indicando que 99,995 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99989, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 42.

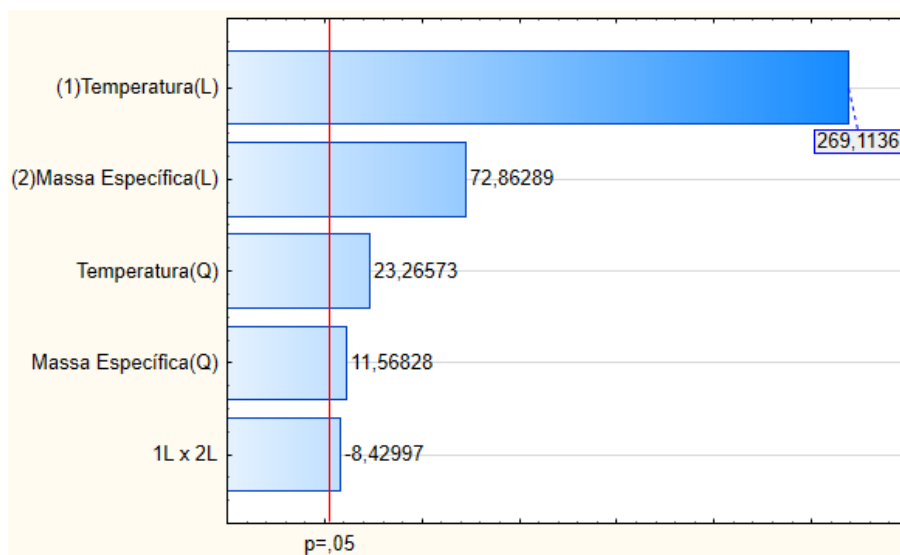


Figura 42: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 4. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 269,12 e 72,86.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 43, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

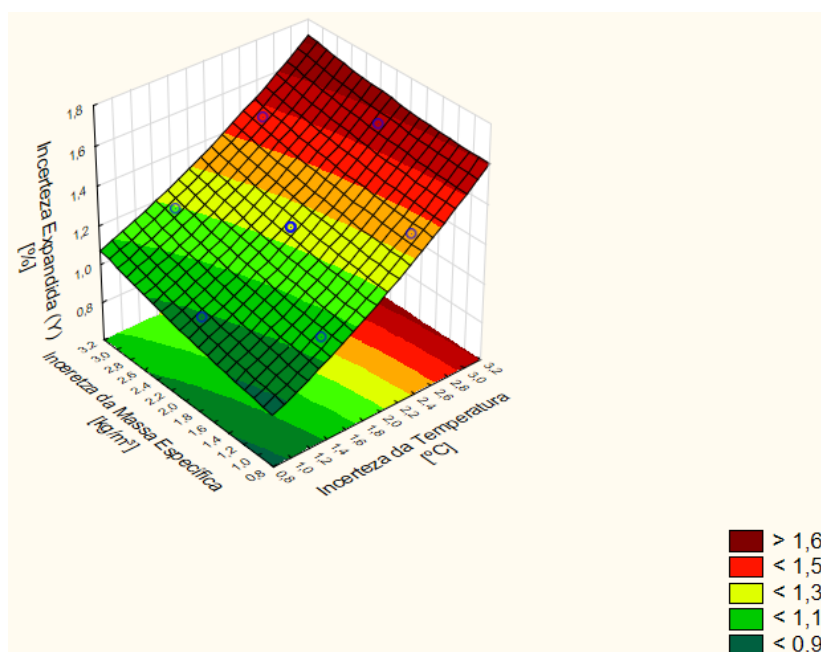


Figura 43: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 4. Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 44.

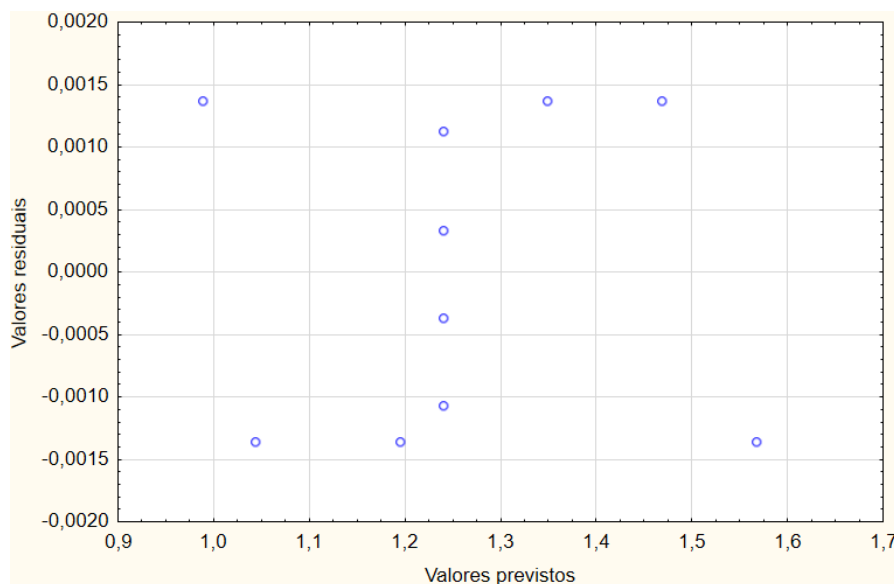


Figura 44: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 4. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos analisado indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.2.5 Estação de medição 5

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 5 é apresentada na Tabela 33.

Tabela 33: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 5. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	1629,596	0,000000	0,952100
(1)Temperatura(L)	292,181	0,000000	0,098558
Temperatura(Q)	27,669	0,000010	0,007000
(3)Massa Específica(L)	119,511	0,000000	0,069825
Massa Específica(Q)	18,743	0,000048	0,014225
1L x 2L	-12,195	0,000260	-0,007125

Pela análise apresentada na tabela 33, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes todos os termos aplicado ao experimento, ou seja, são relevantes os termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas destas variáveis.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99996, indicando que 99,996 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99991, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 45.

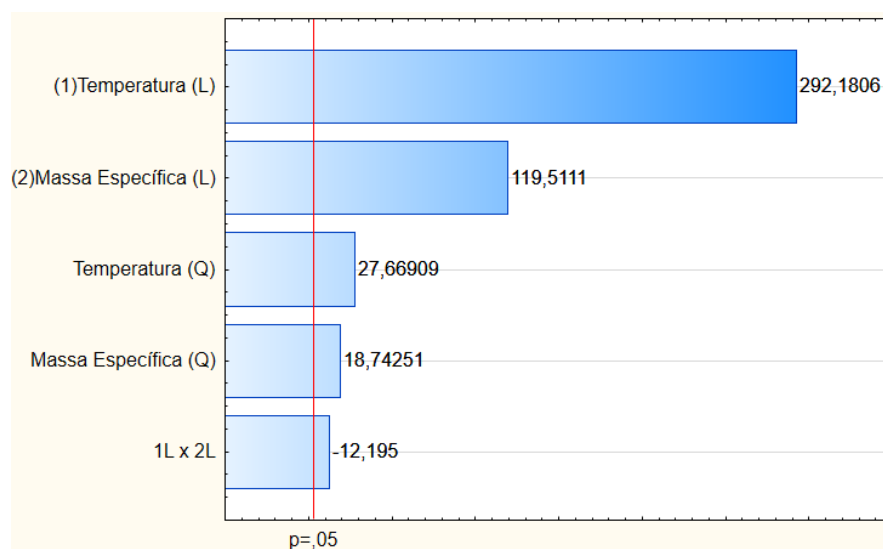


Figura 45: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 5. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 292,18 e 119,51.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 46, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

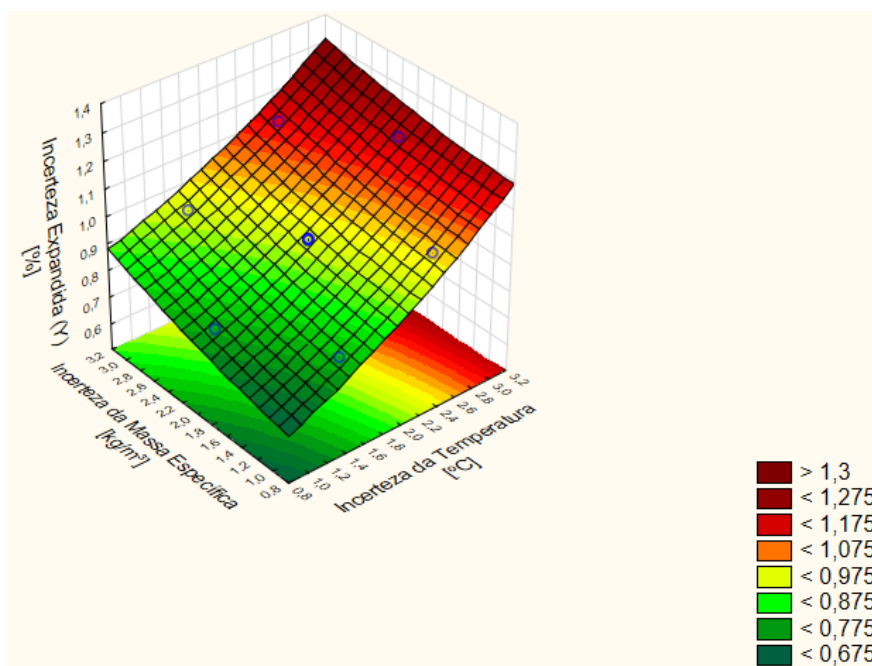


Figura 46: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 5. Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 47.

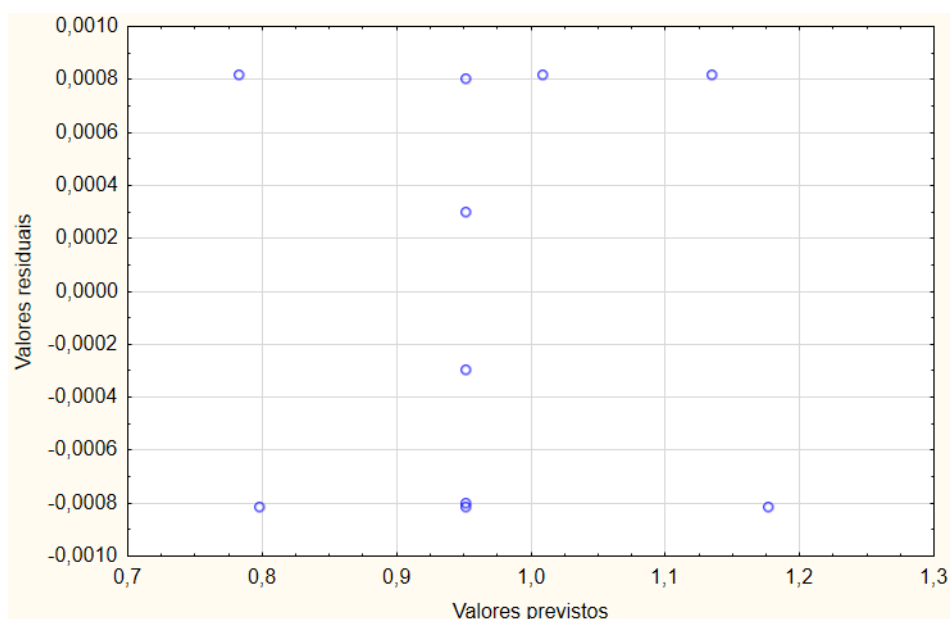


Figura 47: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 5. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos analisado indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.2.6 Estação de medição 6

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 6 é apresentada na Tabela 34.

Tabela 34: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 6. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	1403,601	0,000000	1,257950
(1)Temperatura(L)	271,642	0,000000	0,140558
Temperatura(Q)	24,190	0,000017	0,009388
(3)Massa Específica(L)	74,116	0,000000	0,066425
Massa Específica(Q)	11,885	0,000287	0,013838
1L x 2L	-8,229	0,001189	-0,007375

Pela análise apresentada na tabela 34, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes todos os termos aplicado ao experimento, ou seja, são relevantes os

termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas destas variáveis.

O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99995, indicando que 99,995 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99989, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 48.

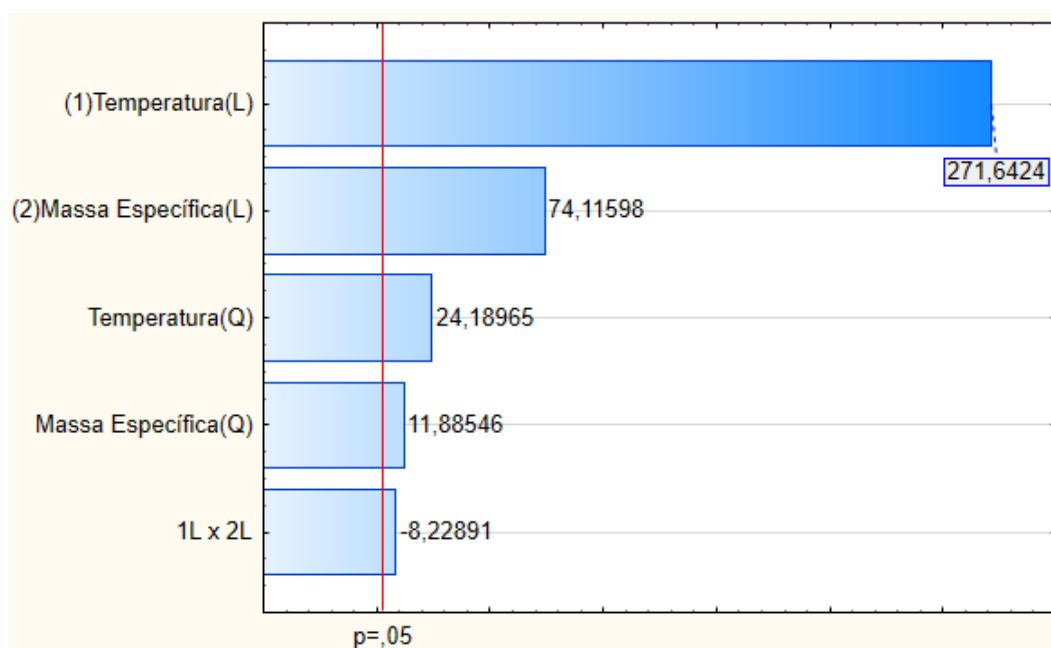


Figura 48: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 6. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 271,64 e 74,12.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 49, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

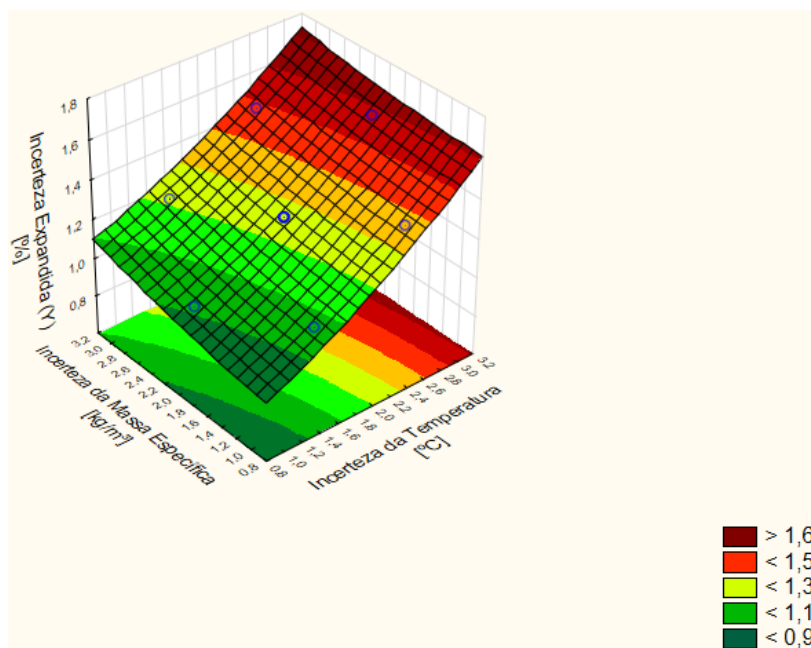


Figura 49: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 6. Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 50.

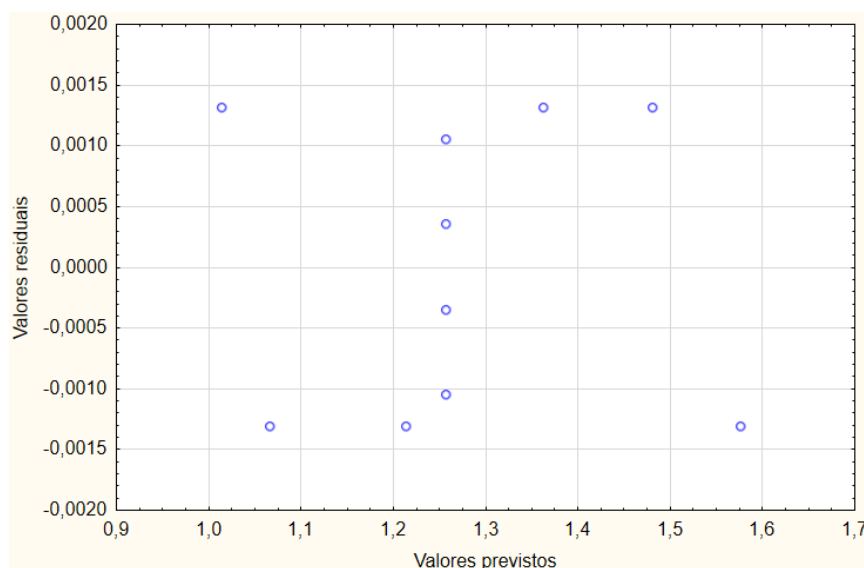


Figura 50 : Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 6. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos analisado indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.2.7

Estação de medição 7

A análise estatística realizada pelo software para a estação de medição 7 é apresentada na Tabela 35.

Tabela 35: Teste t aplicado aos coeficientes do planejamento - EMED 7. Fonte: autor.

Fator	t-Student	Valor-p	Coeficiente
Interseção	1432,562	0,000000	1,294725
(1)Temperatura(L)	269,708	0,000000	0,140733
Temperatura(Q)	24,355	0,000017	0,009531
(3)Massa Específica(L)	72,086	0,000000	0,065150
Massa Específica(Q)	11,621	0,000313	0,013644
1L x 2L	-7,745	0,001497	-0,007000

Pela análise apresentada na tabela 35, conclui-se que para a estação avaliada, são relevantes todos os termos aplicado ao experimento, ou seja, são relevantes os termos lineares e quadráticos das variáveis incerteza da temperatura e massa específica, assim como a interação entre as incertezas destas variáveis. O modelo de regressão apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99995, indicando que 99,995 % da variabilidade observada na variável dependente pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas no modelo. O R^2 ajustado, que corrige o valor de R^2 levando em conta o número de preditores no modelo, foi de 0,99989, sugerindo um ajuste adequado, mesmo considerando o número de variáveis.

O gráfico de Pareto, baseado nos valores estatísticos do teste t, é apresentado na Figura 51.

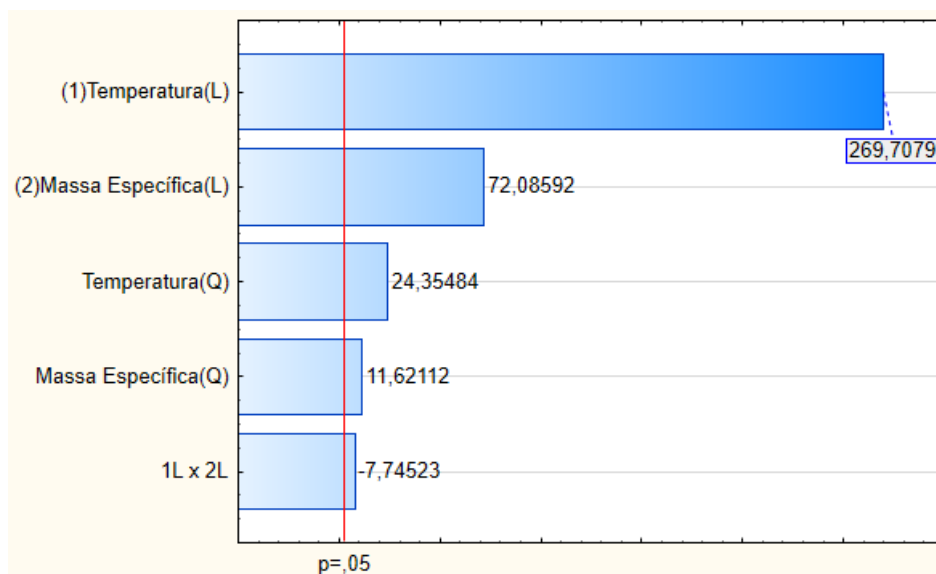


Figura 51: Gráfico de Pareto dos efeitos – EMED 7. Fonte: autor.

Pela análise do gráfico, infere-se que o termo linear da variável temperatura apresenta a maior magnitude de relevância, seguido do termo linear da massa específica, com valores respectivos do t-Student de 269,71 e 72,09.

O gráfico de superfície de respostas, apresentado na figura 52, apresenta as regiões que associam os eixos x (incerteza da temperatura) e y (incerteza da massa específica) com a respectiva incerteza expandida da variável de saída, massa de GLP.

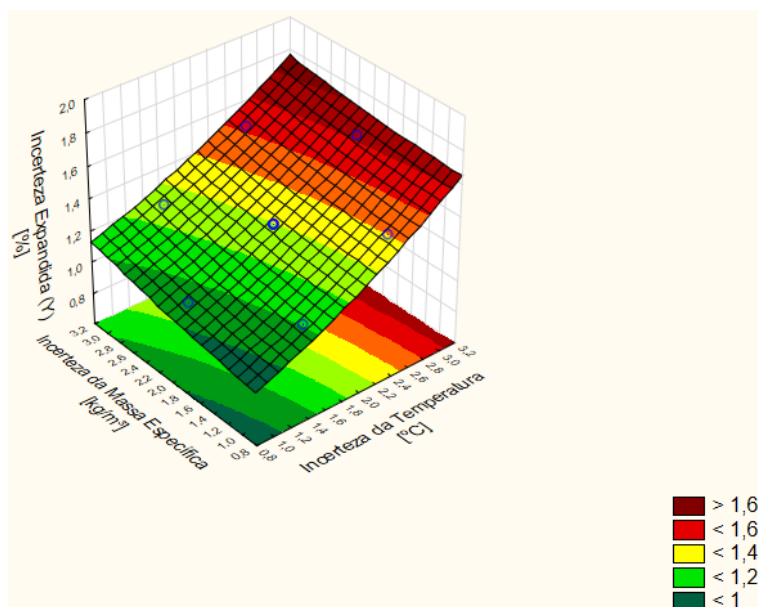


Figura 52: Gráfico de superfície de resposta 3D – EMED 7. Fonte: autor.

Conforme apresentado na legenda da figura, podem ser observados os valores de incerteza da temperatura e massa específica que estão relacionadas à incerteza da massa de GLP menor que 1,2 % (EMA de 1,0 %).

O Gráfico de Dispersão de Resíduos é exibido na figura 53.

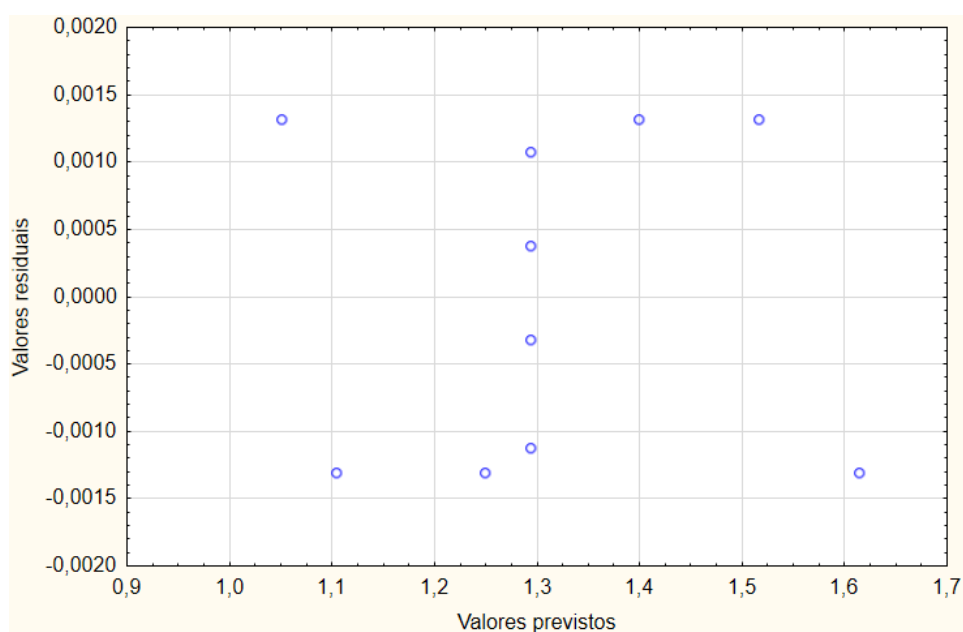


Figura 53: Gráfico de dispersão de resíduos – EMED 7. Fonte: autor.

O gráfico de dispersão de resíduos analisado indica a homoscedasticidade, ou seja, observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno no zero, sem a formação de um padrão sistemático. Desta forma, a regressão é considerada significativa.

5.3 Avaliação dos modelos matemáticos

A tabela 36 apresenta os coeficientes calculados para o modelo BBD, com base nas EMEDs analisadas. Os valores apresentados em vermelho são considerados relevantes, enquanto os pretos não possuem relevância estatística.

Tabela 36: Coeficientes por EMED – BBD. Fonte: autor.

Fator	1	2	3	4	5	6	7
Interseção	1,065800	1,209667	1,181933	1,240833	0,951867	1,257600	1,294400
(1)Temperatura(L)	0,240450	0,286175	0,290250	0,286675	0,177238	0,286700	0,277725
Temperatura(Q)	0,026925	0,037592	0,037071	0,038233	0,035554	0,046400	0,037600
(2)Pressão (L)	0,000075	0,000113	0,000087	0,000112	0,007175	-0,004963	0,000112
Pressão (Q)	0,005375	-0,000333	-0,000354	-0,000342	0,006979	-0,018625	0,000925
(3)Massa Específica(L)	0,075300	0,069313	0,070938	0,068113	0,069938	0,053388	0,064063
Massa Específica(Q)	0,009175	0,014917	0,015146	0,014758	0,007504	0,032825	0,013025
1L x 2L	0,000000	-0,000025	-0,000050	-0,000025	-0,036150	-0,010175	-0,000025
1L x 3L	-0,026000	-0,015825	-0,016800	-0,015175	-0,013725	-0,040675	-0,016075
2L x 3L	0,000000	0,000000	-0,000025	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
R ²	0,99909	0,99997	0,99997	0,99997	0,990990	0,99456	0,99992
R ² ajustado	0,99747	0,99992	0,99991	0,99993	0,974760	0,98478	0,99977

A análise da tabela revela que os termos linear e quadrático da variável pressão, bem como o termo de interação entre pressão e massa específica, não apresentam relevância estatística em nenhuma das estações. Com base nessa conclusão, foi realizada uma nova análise, excluindo esses termos não significativos.

A Tabela 37 apresenta os coeficientes recalculados para o modelo BBD, considerando apenas aqueles que mostraram significância estatística em pelo menos uma das estações de medição.

Tabela 37: Coeficientes recalculados somente para fatores em que há relevância em pelo menos 1 fator – BBD. Fonte: autor.

Fator	1	2	3	4	5	6	7
Mean/Interc.	1,069108	1,209462	1,181715	1,240623	0,956162	1,246138	1,294969
(1)Temperatura(L)	0,240450	0,286175	0,290250	0,286675	0,177238	0,286700	0,277725
Temperatura(Q)	0,026512	0,037617	0,037098	0,038260	0,035017	0,047833	0,037529
(3)Massa Específica(L)	0,075300	0,069313	0,070938	0,068113	0,069938	0,053388	0,064063
Massa Específica(Q)	0,008762	0,014942	0,015173	0,014785	0,006967	0,034258	0,012954
1L x 2L	0,000000	-0,000025	-0,000050	-0,000025	-0,036150	-0,010175	-0,000025
1L x 3L	-0,026000	-0,015825	-0,016800	-0,015175	-0,013725	-0,040675	-0,016075
R ²	0,998890	0,999970	0,999970	0,999970	0,989040	0,992470	0,999910
R ² ajustado	0,998050	0,999950	0,999940	0,999950	0,980820	0,986820	0,999850

A tabela 38 apresenta os coeficientes do modelo Doehlert das EMEDs estudadas.

Tabela 38: Todos os coeficientes por EMED – Doehlert. Fonte: autor.

Fator	1	2	3	4	5	6	7
Interseção	1,066125	1,210000	1,182300	1,241175	0,952100	1,257950	1,294725
(1)Temperatura (L)	0,118517	0,144433	0,146483	0,144683	0,098558	0,140558	0,140733
Temperatura (Q)	0,007994	0,009225	0,009075	0,009381	0,007000	0,009388	0,009531
(2)Massa Específica (L)	0,069450	0,069000	0,070550	0,067850	0,069825	0,066425	0,065150
Massa Específica (Q)	0,014231	0,014225	0,014375	0,013994	0,014225	0,013838	0,013644
1L x 2L	-0,007650	-0,008150	-0,008650	-0,007850	-0,007125	-0,007375	-0,007000
R ²	0,999960	0,999950	0,999950	0,999950	0,999960	0,999950	0,999950
R ² ajustado	0,999900	0,999890	0,999890	0,999890	0,999910	0,999890	0,999890

Verifica-se que, tanto para o modelo BBD quanto para o Doehlert, os valores de R² e R² ajustado estão próximos de 1, indicando que os modelos se ajustam bem aos dados observados. Isso sugere uma forte relação entre as variáveis analisadas e uma boa capacidade preditiva dos modelos.

5.4

Avaliação dos critérios-limite de aceitação da calibração dos instrumentos de medição associados

Para avaliação dos critérios-limite de aceitação, são apresentadas na sequência as matrizes de resultados para cada sistema de medição considerado. Nestas figuras são apresentados, de forma numérica, os resultados da variável de saída, incerteza expandida da massa de GLP, relacionados a diferentes incertezas de temperatura e massa específica. As células em verde indicam que a variável de saída está dentro do critério limite proposto pela portaria (1,2 %), enquanto as células em vermelho indicam que a incerteza expandida da massa de GLP excedeu o limite proposto para o sistema. As células em amarelo apresentam os valores decodificados (valores naturais ou físicos) em °C e kg/m³. Conforme apresentado no item 2.2, os valores máximos de incerteza individuais propostos pela portaria são de 0,6 °C para a variável temperatura e 2,3 kg/m³ para a variável massa específica.

Na figura 54 é apresentada a matriz de resultados da EMED 1, pelo planejamento BBD. Nela são escolhidos e destacados alguns pontos fronteira entre dentro e fora do critério de aceitação de 1,2 %: ‘A’ (em azul) e ‘B’ (em preto) e ‘C’ (em roxo) para análise. No ponto ‘A’, a incerteza da massa específica de 2,4 kg/m³ associada à incerteza da temperatura de 2,4 °C gera uma incerteza expandida da

massa de GLP (variável de saída) menor que 1,2 %. Ambos os valores de incerteza estão consideravelmente acima do limite proposto pela portaria. Mesmo assim, o valor da massa de GLP permanece dentro do valor limite da portaria para todo o sistema.

O segundo ponto analisado, ponto 'B', também mantém a incerteza expandida da variável de saída dentro do limite máximo da portaria, com os valores de incerteza das variáveis associadas acima dos valores limites. (incerteza da massa específica aproximadamente 3,0 kg/m³ e incerteza da temperatura de 2,2 °C). O terceiro ponto estudado, ponto 'B', permitiria um aumento da incerteza relacionada à variável temperatura (2,6 °C). No entanto, para que o valor da variável de saída seja mantido abaixo do limite, a incerteza associada à massa específica deve ser limitada a 1,6 kg/m³.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,760	0,804	0,849	0,897	0,947	1,000	1,054	1,111	1,169	1,230	1,293
	1,2	0,777	0,820	0,864	0,911	0,960	1,011	1,065	1,120	1,178	1,238	1,300
	1,4	0,795	0,836	0,880	0,926	0,974	1,024	1,076	1,131	1,187	1,246	1,307
	1,6	0,813	0,854	0,896	0,941	0,988	1,037	1,088	1,142	1,197	1,255	1,315
	1,8	0,832	0,872	0,913	0,957	1,003	1,051	1,101	1,154	1,208	1,265	1,324
	2	0,852	0,891	0,931	0,974	1,019	1,066	1,115	1,166	1,220	1,275	1,333
	2,2	0,873	0,910	0,950	0,991	1,035	1,081	1,129	1,180	1,232	1,287	1,343
	2,4	0,894	0,931	0,969	1,010	1,052	1,097	1,144	1,194	1,245	1,299	1,354
	2,6	0,916	0,952	0,989	1,029	1,070	1,114	1,160	1,209	1,259	1,311	1,366
	2,8	0,939	0,973	1,010	1,048	1,089	1,132	1,177	1,224	1,273	1,325	1,378
	3	0,963	0,996	1,031	1,069	1,108	1,150	1,194	1,240	1,289	1,339	1,392

Figura 54: Matriz de resultados – EMED 1 – Planejamento BBD. Fonte: autor.

As mesmas conclusões podem ser obtidas a partir dos gráficos gerados pelo experimento Doehlert. Pelos valores obtidos da figura 55, a incerteza da massa específica de 2,4 kg/m³ associada à incerteza da temperatura de 2,4 °C gera uma incerteza expandida da massa de GLP (variável de saída) de 1,198 % (célula destaca em azul). Uma incerteza da massa específica de 2,8 kg/m³ associada à incerteza da temperatura de 2,2 °C é responsável pela incerteza expandida da massa de GLP de 1,888 % (célula destacada em preto). Por fim, a incerteza da massa específica de 1,6 kg/m³ associada à incerteza da temperatura de 2,6 °C é responsável pela incerteza expandida da massa de GLP de 1,195 % (célula destacada em roxo). Em todos esses casos, uma ou ambas as variáveis de entrada

ultrapassam o valor de incerteza individual estipulado pela portaria. No entanto, a incerteza final associada à massa de GLP não é ultrapassada.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,782	0,822	0,864	0,908	0,955	1,005	1,057	1,112	1,169	1,229	1,292
	1,2	0,795	0,834	0,875	0,919	0,965	1,014	1,066	1,120	1,176	1,236	1,297
	1,4	0,809	0,847	0,888	0,931	0,977	1,025	1,076	1,129	1,185	1,243	1,304
	1,6	0,825	0,862	0,902	0,945	0,990	1,037	1,087	1,140	1,195	1,253	1,313
	1,8	0,842	0,879	0,918	0,960	1,004	1,051	1,100	1,152	1,207	1,264	1,323
	2	0,861	0,897	0,935	0,976	1,020	1,066	1,115	1,166	1,220	1,276	1,335
	2,2	0,881	0,917	0,954	0,995	1,038	1,083	1,131	1,181	1,235	1,290	1,348
	2,4	0,903	0,938	0,975	1,014	1,057	1,101	1,149	1,198	1,251	1,306	1,363
	2,6	0,927	0,960	0,997	1,036	1,077	1,121	1,168	1,217	1,268	1,323	1,379
	2,8	0,952	0,985	1,020	1,058	1,099	1,142	1,188	1,237	1,288	1,341	1,397
	3	0,978	1,010	1,045	1,083	1,123	1,165	1,210	1,258	1,308	1,361	1,417

Figura 55: Matriz de resultados – EMED 1 – Planejamento Doehlert. Fonte: autor.

Comparando-se as matrizes de resultados e demais gráficos obtidos, verifica-se que os resultados obtidos pelo planejamento BBD e Doehlert se assemelham bastante. Este resultado é esperado, visto que a variável pressão não possui relevância significativa na variável de saída massa de GLP, conforme conclusão obtida inicialmente, sendo esta desconsiderada no planejamento tipo Doehlert.

Nas figuras 56 e 57, pela análise do ponto ‘A’ (em azul) da matriz de resultados da EMED 2 é possível verificar a possibilidade na otimização dos critérios de aceitação. No ponto ‘A’, a incerteza da massa específica de 2,8 kg/m³ associada à incerteza da temperatura de 1,6 °C gera uma incerteza expandida da massa de GLP (variável de saída) menor que 1,2 %. Ou seja, foi possível extrapolar os valores de incerteza propostos pela portaria e mesmo assim, manter o valor da massa de GLP dentro do valor limite da portaria.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,891	0,938	0,988	1,040	1,096	1,155	1,217	1,282	1,350	1,421	1,495
	1,2	0,903	0,949	0,998	1,050	1,106	1,164	1,225	1,289	1,357	1,427	1,500
	1,4	0,915	0,961	1,010	1,061	1,116	1,173	1,234	1,298	1,364	1,434	1,507
	1,6	0,929	0,974	1,022	1,073	1,127	1,184	1,244	1,307	1,373	1,442	1,514
	1,8	0,945	0,989	1,036	1,087	1,140	1,196	1,256	1,318	1,384	1,452	1,523
	2	0,961	1,005	1,051	1,101	1,154	1,210	1,268	1,330	1,395	1,463	1,533
	2,2	0,979	1,022	1,068	1,117	1,169	1,224	1,282	1,343	1,407	1,475	1,545
	2,4	0,998	1,040	1,085	1,134	1,185	1,240	1,297	1,358	1,421	1,488	1,557
	2,6	1,018	1,059	1,104	1,152	1,203	1,257	1,313	1,373	1,436	1,502	1,571
	2,8	1,039	1,080	1,124	1,171	1,221	1,275	1,331	1,390	1,452	1,518	1,586
	3	1,061	1,102	1,145	1,192	1,241	1,294	1,349	1,408	1,470	1,534	1,602

Figura 56: Matriz de resultados – EMED 2 – Planejamento BBD. Fonte: autor.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,879	0,927	0,978	1,032	1,089	1,149	1,212	1,278	1,347	1,419	1,494
	1,2	0,891	0,939	0,989	1,043	1,099	1,158	1,221	1,286	1,354	1,425	1,499
	1,4	0,906	0,953	1,002	1,055	1,110	1,169	1,231	1,295	1,362	1,433	1,506
	1,6	0,922	0,968	1,017	1,069	1,123	1,181	1,242	1,306	1,372	1,442	1,514
	1,8	0,939	0,984	1,033	1,084	1,138	1,195	1,255	1,318	1,384	1,453	1,524
	2	0,958	1,003	1,050	1,100	1,154	1,210	1,269	1,331	1,397	1,465	1,536
	2,2	0,978	1,022	1,069	1,119	1,171	1,227	1,285	1,347	1,411	1,478	1,549
	2,4	1,000	1,043	1,089	1,138	1,190	1,245	1,303	1,363	1,427	1,494	1,563
	2,6	1,024	1,066	1,111	1,160	1,211	1,265	1,322	1,382	1,444	1,510	1,579
	2,8	1,049	1,090	1,135	1,182	1,233	1,286	1,342	1,401	1,463	1,529	1,597
	3	1,075	1,116	1,160	1,207	1,256	1,309	1,364	1,423	1,484	1,548	1,616

Figura 57: Matriz de resultados – EMED 2 – Planejamento Doehlert. Fonte: autor.

Nas figuras 58 e 59, pela análise do ponto ‘A’ (em azul) da matriz de resultados da EMED 3 é possível verificar a possibilidade de otimização dos critérios de aceitação, por ambas as metodologias. No ponto ‘A’, a incerteza da massa específica de 2,6 kg/m³ associada à incerteza da temperatura de 1,8 °C gera uma incerteza expandida da massa de GLP (variável de saída) menor que 1,2 %. Ou seja, foi possível extrapolar os valores de incerteza propostos pela portaria e mesmo assim, manter o valor da massa de GLP dentro do valor limite da portaria.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,856	0,904	0,955	1,009	1,066	1,126	1,189	1,255	1,324	1,396	1,470
	1,2	0,868	0,916	0,966	1,019	1,076	1,135	1,197	1,262	1,330	1,402	1,476
	1,4	0,882	0,928	0,978	1,031	1,086	1,145	1,206	1,271	1,338	1,409	1,482
	1,6	0,896	0,942	0,991	1,043	1,098	1,156	1,217	1,281	1,348	1,417	1,490
	1,8	0,912	0,957	1,006	1,057	1,111	1,168	1,229	1,292	1,358	1,427	1,499
	2	0,929	0,973	1,021	1,072	1,125	1,182	1,241	1,304	1,369	1,438	1,509
	2,2	0,947	0,991	1,038	1,088	1,141	1,197	1,256	1,317	1,382	1,450	1,521
	2,4	0,966	1,010	1,056	1,105	1,158	1,213	1,271	1,332	1,396	1,463	1,533
	2,6	0,987	1,030	1,075	1,124	1,175	1,230	1,287	1,348	1,411	1,478	1,547
	2,8	1,009	1,051	1,096	1,144	1,194	1,248	1,305	1,365	1,428	1,494	1,562
	3	1,032	1,073	1,117	1,165	1,215	1,268	1,324	1,383	1,445	1,511	1,579

Figura 58: Matriz de resultados – EMED 3 – Planejamento BBD. Fonte: autor.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,843	0,893	0,945	1,001	1,059	1,120	1,184	1,251	1,321	1,394	1,469
	1,2	0,857	0,905	0,957	1,012	1,069	1,129	1,193	1,259	1,328	1,400	1,475
	1,4	0,872	0,920	0,970	1,024	1,081	1,140	1,203	1,268	1,336	1,408	1,482
	1,6	0,888	0,935	0,985	1,038	1,094	1,153	1,214	1,279	1,346	1,417	1,490
	1,8	0,906	0,952	1,002	1,054	1,109	1,167	1,228	1,291	1,358	1,428	1,500
	2	0,926	0,971	1,020	1,071	1,125	1,182	1,242	1,305	1,371	1,440	1,512
	2,2	0,947	0,991	1,039	1,090	1,143	1,199	1,259	1,321	1,386	1,454	1,525
	2,4	0,969	1,013	1,060	1,110	1,162	1,218	1,276	1,338	1,402	1,469	1,539
	2,6	0,993	1,037	1,083	1,131	1,183	1,238	1,296	1,356	1,420	1,486	1,555
	2,8	1,019	1,061	1,107	1,155	1,206	1,260	1,317	1,376	1,439	1,505	1,573
	3	1,046	1,088	1,132	1,180	1,230	1,283	1,339	1,398	1,460	1,525	1,592

Figura 59: Matriz de resultados – EMED 3 – Planejamento Doehlert. Fonte: autor.

Nas figuras 60 e 61, são apresentadas as matrizes de resultados para a EMED 4. No ponto ‘A’ (em azul), a incerteza da massa específica de 2,6 kg/m³ associada à incerteza da temperatura de 1,8 °C gera uma incerteza expandida da massa de GLP (variável de saída) menor que 1,2 %. Ou seja, foi possível extrapolar os valores de incerteza propostos pela portaria e mesmo assim, manter o valor da massa de GLP dentro do valor limite da portaria.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,924	0,970	1,020	1,073	1,129	1,187	1,249	1,314	1,382	1,453	1,528
	1,2	0,935	0,981	1,030	1,082	1,138	1,196	1,257	1,321	1,389	1,459	1,533
	1,4	0,948	0,993	1,042	1,093	1,148	1,205	1,266	1,330	1,397	1,466	1,539
	1,6	0,961	1,006	1,054	1,105	1,159	1,216	1,276	1,339	1,405	1,475	1,547
	1,8	0,976	1,021	1,068	1,118	1,171	1,228	1,287	1,350	1,415	1,484	1,556
	2	0,992	1,036	1,083	1,132	1,185	1,241	1,300	1,362	1,427	1,495	1,566
	2,2	1,010	1,053	1,099	1,148	1,200	1,255	1,313	1,375	1,439	1,506	1,577
	2,4	1,028	1,070	1,116	1,164	1,216	1,270	1,328	1,389	1,453	1,519	1,589
	2,6	1,048	1,089	1,134	1,182	1,233	1,287	1,344	1,404	1,467	1,534	1,603
	2,8	1,068	1,110	1,154	1,201	1,251	1,305	1,361	1,421	1,483	1,549	1,618
	3	1,090	1,131	1,175	1,221	1,271	1,324	1,380	1,438	1,500	1,565	1,633

Figura 60: Matriz de resultados – EMED 4 – Planejamento BBD. Fonte: autor.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,912	0,960	1,010	1,064	1,121	1,181	1,244	1,310	1,379	1,451	1,527
	1,2	0,924	0,971	1,022	1,075	1,131	1,190	1,253	1,318	1,386	1,458	1,532
	1,4	0,938	0,985	1,034	1,087	1,142	1,201	1,262	1,327	1,395	1,465	1,539
	1,6	0,954	1,000	1,048	1,100	1,155	1,213	1,274	1,337	1,404	1,474	1,547
	1,8	0,971	1,016	1,064	1,115	1,169	1,226	1,286	1,349	1,416	1,485	1,557
	2	0,989	1,034	1,081	1,131	1,185	1,241	1,301	1,363	1,428	1,497	1,568
	2,2	1,009	1,053	1,100	1,149	1,202	1,258	1,316	1,378	1,443	1,510	1,581
	2,4	1,031	1,074	1,120	1,169	1,221	1,276	1,333	1,394	1,458	1,525	1,595
	2,6	1,054	1,096	1,141	1,190	1,241	1,295	1,352	1,412	1,476	1,542	1,611
	2,8	1,078	1,120	1,164	1,212	1,262	1,316	1,372	1,432	1,494	1,560	1,628
	3	1,104	1,145	1,189	1,236	1,285	1,338	1,394	1,453	1,514	1,579	1,647

Figura 61: Matriz de resultados – EMED 4 – Planejamento Doehlert. Fonte: autor.

Para verificação da otimização dos critérios nos experimentos da EMED 5, apresentado nas figuras 62 e 63, são avaliadas as células onde é possível obter valores de incerteza maiores para os instrumentos de medição associados, mantendo a massa de GLP em até 1,2 %, conforme proposto pela portaria. Este critério pode ser verificado, entre outros, no ponto ‘A’ (em azul), onde a incerteza da massa específica de 2,8 kg/m³, associada à incerteza da temperatura de 2,8 °C gera uma incerteza expandida da massa de GLP (variável de saída) menor que 1,2 %.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,734	0,759	0,788	0,819	0,853	0,889	0,929	0,972	1,017	1,065	1,116
	1,2	0,748	0,773	0,801	0,831	0,864	0,901	0,940	0,982	1,026	1,074	1,124
	1,4	0,763	0,787	0,814	0,844	0,877	0,913	0,951	0,992	1,037	1,084	1,134
	1,6	0,778	0,802	0,828	0,858	0,890	0,925	0,963	1,004	1,048	1,094	1,143
	1,8	0,794	0,817	0,843	0,872	0,904	0,938	0,976	1,016	1,059	1,105	1,154
	2	0,810	0,833	0,858	0,887	0,918	0,952	0,989	1,028	1,071	1,116	1,165
	2,2	0,827	0,849	0,874	0,902	0,933	0,966	1,002	1,042	1,084	1,129	1,176
	2,4	0,845	0,866	0,891	0,918	0,948	0,981	1,017	1,055	1,097	1,141	1,188
	2,6	0,863	0,884	0,908	0,935	0,964	0,997	1,032	1,070	1,111	1,154	1,201
	2,8	0,882	0,902	0,926	0,952	0,981	1,013	1,047	1,085	1,125	1,168	1,214
	3	0,901	0,921	0,944	0,970	0,998	1,029	1,063	1,100	1,140	1,183	1,228

Figura 62: Matriz de resultados – EMED 5 – Planejamento BBD. Fonte: autor.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,705	0,738	0,772	0,809	0,849	0,890	0,934	0,980	1,029	1,079	1,132
	1,2	0,717	0,749	0,784	0,820	0,859	0,900	0,943	0,988	1,036	1,086	1,138
	1,4	0,732	0,763	0,796	0,832	0,870	0,911	0,953	0,998	1,045	1,094	1,146
	1,6	0,747	0,778	0,811	0,846	0,883	0,923	0,965	1,009	1,055	1,104	1,155
	1,8	0,764	0,794	0,827	0,861	0,898	0,937	0,978	1,021	1,067	1,115	1,165
	2	0,783	0,812	0,844	0,878	0,914	0,952	0,993	1,035	1,080	1,128	1,177
	2,2	0,803	0,832	0,863	0,896	0,931	0,969	1,009	1,051	1,095	1,142	1,191
	2,4	0,825	0,853	0,883	0,916	0,950	0,987	1,027	1,068	1,112	1,158	1,206
	2,6	0,848	0,875	0,905	0,937	0,971	1,007	1,046	1,087	1,130	1,175	1,223
	2,8	0,873	0,900	0,928	0,960	0,993	1,029	1,067	1,107	1,149	1,194	1,241
	3	0,899	0,925	0,953	0,984	1,017	1,052	1,089	1,128	1,170	1,214	1,260

Figura 63: Matriz de resultados – EMED 5 – Planejamento Doehlert. Fonte: autor.

Para a análise da matriz de resultados da EMED 6, o ponto ‘A’, destacado em azul nas figuras 64 e 65, indica que a incerteza da massa específica de 2,8 kg/m³, associada à incerteza da temperatura de 2,8 °C gera uma incerteza expandida da massa de GLP de 1,186 % pela metodologia BBD e 1,184 % pela metodologia Doehlert. Ratificando a possibilidade de otimização dos valores de incerteza dos instrumentos de medição associados.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,956	1,005	1,057	1,114	1,173	1,237	1,304	1,375	1,450	1,529	1,611
	1,2	0,963	1,010	1,061	1,116	1,174	1,236	1,302	1,371	1,444	1,521	1,602
	1,4	0,973	1,018	1,067	1,120	1,177	1,237	1,301	1,369	1,441	1,516	1,595
	1,6	0,985	1,029	1,076	1,128	1,183	1,241	1,304	1,370	1,440	1,514	1,591
	1,8	1,000	1,042	1,088	1,138	1,191	1,248	1,309	1,374	1,442	1,514	1,589
	2	1,017	1,058	1,102	1,150	1,202	1,258	1,317	1,380	1,446	1,517	1,591
	2,2	1,037	1,076	1,119	1,166	1,216	1,270	1,327	1,388	1,453	1,522	1,595
	2,4	1,060	1,098	1,139	1,183	1,232	1,284	1,340	1,400	1,463	1,530	1,601
	2,6	1,086	1,121	1,161	1,204	1,251	1,301	1,356	1,414	1,476	1,541	1,610
	2,8	1,114	1,148	1,186	1,227	1,272	1,321	1,374	1,430	1,491	1,554	1,622
	3	1,144	1,177	1,213	1,253	1,296	1,344	1,395	1,450	1,508	1,570	1,636

Figura 64: Matriz de resultados – EMED 6 – Planejamento BBD. Fonte: autor.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,939	0,985	1,034	1,086	1,142	1,200	1,261	1,325	1,392	1,462	1,535
	1,2	0,951	0,997	1,045	1,097	1,151	1,208	1,269	1,332	1,399	1,468	1,541
	1,4	0,965	1,010	1,057	1,108	1,162	1,219	1,278	1,341	1,407	1,476	1,547
	1,6	0,980	1,024	1,071	1,121	1,174	1,230	1,289	1,351	1,416	1,485	1,556
	1,8	0,996	1,040	1,086	1,136	1,188	1,243	1,302	1,363	1,428	1,495	1,565
	2	1,014	1,057	1,103	1,152	1,203	1,258	1,316	1,376	1,440	1,507	1,577
	2,2	1,034	1,076	1,121	1,169	1,220	1,274	1,331	1,391	1,454	1,520	1,589
	2,4	1,055	1,096	1,141	1,188	1,238	1,292	1,348	1,407	1,470	1,535	1,603
	2,6	1,077	1,118	1,162	1,208	1,258	1,311	1,366	1,425	1,487	1,551	1,619
	2,8	1,101	1,141	1,184	1,230	1,279	1,331	1,386	1,444	1,505	1,569	1,636
	3	1,127	1,166	1,208	1,253	1,302	1,353	1,407	1,465	1,525	1,588	1,655

Figura 65: Matriz de resultados – EMED 6 – Planejamento Doehlert. Fonte: autor.

Por fim, o ponto indicado em azul nas figuras 66 e 67 foi escolhido para evidenciar numericamente o que também foi constatado para as demais estações de medição. Neste experimento, a incerteza expandida da massa de GLP de 1,147 % (pela metodologia BBD) e 1,161 % (pela metodologia Doehert) é obtida com valores de incerteza de temperatura de 1 °C e incerteza da massa específica de 2,8 kg/m³.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,987	1,032	1,081	1,132	1,186	1,243	1,304	1,367	1,433	1,502	1,575
	1,2	0,999	1,043	1,091	1,141	1,195	1,251	1,311	1,374	1,439	1,508	1,580
	1,4	1,011	1,055	1,102	1,152	1,205	1,261	1,320	1,382	1,447	1,515	1,586
	1,6	1,024	1,068	1,114	1,163	1,216	1,271	1,329	1,391	1,455	1,522	1,593
	1,8	1,039	1,081	1,127	1,176	1,227	1,282	1,340	1,401	1,464	1,531	1,601
	2	1,054	1,096	1,141	1,189	1,240	1,294	1,351	1,412	1,475	1,541	1,610
	2,2	1,071	1,112	1,157	1,204	1,254	1,308	1,364	1,424	1,486	1,551	1,620
	2,4	1,088	1,129	1,173	1,220	1,269	1,322	1,378	1,437	1,498	1,563	1,631
	2,6	1,107	1,147	1,190	1,236	1,285	1,338	1,393	1,451	1,512	1,576	1,643
	2,8	1,127	1,166	1,209	1,254	1,303	1,354	1,408	1,466	1,526	1,590	1,656
	3	1,147	1,186	1,228	1,273	1,321	1,371	1,425	1,482	1,542	1,605	1,671

Figura 66: Matriz de resultados – EMED 7 – Planejamento BBD. Fonte: autor.

		Temperatura										
		1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Massa espec.	1	0,978	1,024	1,073	1,125	1,180	1,238	1,299	1,363	1,430	1,500	1,573
	1,2	0,990	1,035	1,083	1,135	1,189	1,246	1,307	1,370	1,437	1,506	1,579
	1,4	1,003	1,048	1,095	1,146	1,199	1,256	1,316	1,379	1,445	1,513	1,585
	1,6	1,018	1,062	1,109	1,158	1,211	1,268	1,327	1,389	1,454	1,522	1,594
	1,8	1,034	1,077	1,123	1,173	1,225	1,280	1,339	1,400	1,465	1,533	1,603
	2	1,051	1,094	1,140	1,188	1,240	1,295	1,353	1,413	1,477	1,544	1,614
	2,2	1,070	1,112	1,157	1,205	1,256	1,310	1,368	1,428	1,491	1,557	1,627
	2,4	1,091	1,132	1,176	1,224	1,274	1,328	1,384	1,444	1,506	1,572	1,641
	2,6	1,113	1,153	1,197	1,244	1,294	1,346	1,402	1,461	1,523	1,588	1,656
	2,8	1,136	1,176	1,219	1,265	1,314	1,367	1,422	1,480	1,541	1,606	1,673
	3	1,161	1,201	1,243	1,288	1,337	1,388	1,443	1,500	1,561	1,625	1,692

Figura 67: Matriz de resultados – EMED 7 – Planejamento Doehlert. Fonte: autor.

6. Conclusões e recomendações

Em consonância com os objetivos estabelecidos na introdução deste trabalho, este capítulo apresenta as conclusões obtidas e sugere direções para futuras extensões da pesquisa realizada.

6.1 Conclusões

Quanto ao objeto principal desta pesquisa, a aplicação da metodologia de “planejamento de experimentos e superfícies de resposta” nas diversas EMEDs estudadas permite concluir que é possível otimizar os critérios de aceitação na calibração dos instrumentos secundários. Os resultados numéricos demonstram que é possível ultrapassar os valores limite individuais propostos pela portaria, e, ainda assim, manter a variável de saída do sistema de medição, a massa de GLP, dentro do EMA de 1,0% (com incerteza expandida de 1,2 %). Ou seja, os limites estabelecidos de EMA de 0,5 °C (incerteza expandida de 0,6 °C) para temperatura, 5,0 % (incerteza expandida de 5,8 %) para pressão e 2,0 kg/m³ (incerteza expandida de 2,3 %) para massa específica podem ser otimizados sem comprometer a incerteza limite da variável de saída.

No que se refere aos objetivos específicos, foi possível verificar o efeito de cada grandeza de entrada na incerteza global do sistema. Concluiu-se que a variável pressão não obteve relevância significativa nas estações estudadas. Já as variáveis temperatura e massa específica apresentam relevância significativa na variável de saída, massa de GLP. As otimizações identificadas nos critérios-limites de calibração dos instrumentos de medição associados devem ser avaliadas de acordo com cada situação e instrumentos disponíveis. Conforme apresentado nas matrizes de resultados no item 5.4, existem diversas associações de incertezas de temperatura e massa específica que, mesmo ultrapassando os limites propostos para as variáveis de entrada, não comprometem o limite de incerteza da variável de saída.

Adicionalmente constata-se a compatibilidade entre as metodologias propostas Box-Behnken e Doehlert, as quais possibilitaram a obtenção dos critérios de

aceitação da calibração por meio da análise individual de cada instrumento que compõe o sistema de medição.

O resultado deste estudo certamente contribui para a reavaliação dos critérios de aceitação dos transmissores secundários propostos na portaria. Como consequência direta, será possível evitar o descarte desnecessário de instrumentos que inicialmente não estariam dentro dos parâmetros exigidos, mantendo o nível de confiabilidade requerido pela Portaria regulador.

6.2

Recomendações para trabalhos futuros

Como recomendação para trabalhos futuros, são propostos os itens:

- Realizar estudo similar para outras malhas de medição de vazão de GLP, utilizando diferentes medidores que não do tipo turbina, a fim de comparar os efeitos de diferentes temperaturas, pressões, viscosidade e massas específicas;
- Elaborar uma abordagem robusta que possa ser normatizada para substituir os valores fixos atuais;
- Analisar o comportamento do mesmo sistema de medição em faixas de pressão diferentes das faixas consideradas.

7.

Referências Bibliográficas

[1] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Portaria nº 291, de 7 de Julho de 2021**. Dispõe sobre as condições mínimas para sistemas de medição dinâmica para medição de quantidades de líquidos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF. 2021.

[2] PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. **Gás liquefeito de Petróleo – Informações técnicas**.2022. Disponível em: <https://petrobras.com.br/data/files/47/63/18/74/EB62F7105FC7BCD7E9E99EA8/Manual%20de%20GLP_%20fevereiro%202022.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2022.

[3] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Gás Liquefeito de Petróleo (GLP). Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/gas-liquefeito-de-petroleo-glp>. Acesso em: 05 out. 2024.

[4] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº 825, de 28 de agosto de 2020**. Dispõe sobre as especificações dos Gases Liquefeitos de Petróleo (GLP). Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 31 ago. 2020.

[5] JOHNSON, Eric. Process technologies and projects for BioLPG. **Energies**, v. 12, n. 2, p. 250, 2019.

[6] **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2024**: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro: Disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-brasileiro-do-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-2024>. Acesso em 20 set. 2024.

[7] COPA ENERGIA. Poder calorífico do GLP. Disponível em: <https://www.copaenergia.com.br/blog/poder-calorifico-do-glp/>. Acesso em: 01 out. 2024

[8] Balanço energético nacional: relatório síntese 2024 - empresa de pesquisa energética. Disponível em https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-819/topico-715/BEN_S%C3%ADntese_2024_PT.pdf. Acesso em 20 set. 2024.

[9] BEGA, EGÍDIO; DELMÉE, GERARD; COHN, PEDRO; BULGARELLI, ROBERVAL; KOCK, RICARDO; FINKEL, VITOR. **Instrumentação industrial**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

- [10] LIU, XU; WEI, SONG; CHI, QIUSHUANG; GUO, SUNA; WANG, FAN; ZHAO, ZHIYUE. Dynamic performance analysis of turbine flow sensor based on CFD simulations. **Flow Measurement and Instrumentation**, v.87, 2022.
- [11] INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia**: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). Duque de Caxias, RJ : INMETRO, 2012.
- [12] BEKRAOUI, AMINA; HADJADJ, AHMED; BENMOUNAH, ABDELBAKI; OULHADJ, MOHAMMED. Uncertainty study of fiscal orifice meter used in a gas Algerian field. **Flow Measurement and Instrumentation**, v.66, p.200-208,2019.
- [13] INMETRO; CICMAC. Conceito de Metrologia: Porto Alegre, RJ.
- [14] ROCHA, Gelson Martins da. Metrologia Científica e Industrial: Ciência e Tecnologia Apoiando a Inovação e Competitividade da Indústria. Revista Analytica, 2020. Disponível em: <<https://revistaanalytica.com.br/metrologia-cientifica-e-industrial-ciencia-e-tecnologia-apoiando-a-inovacao-e-competitividade-da-industria/>>. Acesso em: 23 mar. 2024.
- [15] SYNÁK, František et al. Liquefied petroleum gas as an alternative fuel. **Transportation Research Procedia**, v. 40, p. 527-534, 2019.
- [16] OIML R 137-1, “International Recommendation Gas Meters, Part 1: Requirements”, Organisation Internationale De Métrologie Légale (Edition 2012). Disponível em: < https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r137-1-2-e12.pdf>. Acesso em: 10 out. 2024.
- [17] DE SOUZA FILHO, Pedro Lincoln; DE OLIVEIRA, Elcio Cruz; ARAMAKI, Thiago Lessa. Maximum permissible differences in LPG operations for custody transfer measurements. **Measurement**, v. 175, p. 109117, 2021. –
- [18] ABNT. NBR ISO 10012 Sistemas de gestão de medição - Requisitos para processos de medição e equipamento de medição. Rio de Janeiro - BR, 2004, 26 p.
- [19] TORRI, Anni; FOKEN, Thomas; BANGE, Jens. Pressure Sensors. **Springer Handbook of Atmospheric Measurements**, p. 273-296, 2021.
- [20] BARATEIRO, Carlos Eduardo RB; MAKAROVSKY, Claudio; DE FARIAS FILHO, José Rodrigues. Fiscal liquid and gaseous hydrocarbons flow and volume measurement: Improved reliability and performance paradigms by harnessing for fourth industrial Revolution. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 74, p. 101773, 2020.
- [21] EMERSON. Folha de dados do Medidor de Vazão e Densidade Coriolis Micro Motion™ ELITE™. Disponível em: <https://www.emerson.com/documents/automation/product-data-sheet-micro-motion-elite-coriolis-flow-density-meters-en-66748.pdf>. Acesso em: 09 out. 2024
- [22] ZHU, Yan et al. Structural optimization to improve the dynamic performance

of turbine flowmeters. **Measurement**, v. 213, p. 112698, 2023.

[23] GUO, Suna et al. Structural optimization to improve the performance of turbine flowmeter under different pressure conditions. **Measurement**, v. 220, p. 113427, 2023.

[24] FM series Flow meters – Fabricante Flowmetrics. Disponível em: <https://flowmetrics.com/products/turbine-flow-meter>. Acesso em: 25 fev. 2024.

[25] DE OLIVEIRA, Elcio Cruz. Pressure influence in LPG measurements by uncertainty evaluation. In: 2010 8th International Pipeline Conference. p. 1-8.

[26] ANSI/ISA-5.1-2022: Instrumentation Symbols and Identification. AMERICAN NATIONAL STANDARD/INTERNATIONAL SOCIETY OF AUTOMATION, 2022.

[27] A.P.I. MPMS, American Petroleum Institute, Manual of Petroleum Measurement Standards Chapter 14 – Natural Gas Fluids Measurement, Section 8 – Liquefied Petroleum Gas Measurement, ISO, Gen`eve, API, Washington, 2011.

[28] Avaliação de dados de medição: Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012

[29] MONTGOMERY, Douglas C. Design and analysis of experiments. 8. ed. John Wiley & Sons, 2017.

[30] Barros Neto, B. d., Scarminio, I. S., Bruns, R. E. (1995). Planejamento e otimização de experimentos. Brasil: Editora da UNICAMP.

[31] DE ALMEIDA, Filipe Careli; DE OLIVEIRA, Elcio Cruz; BARBOSA, Carlos Roberto Hall. Design of experiments to analyze the influence of water content and meter factor on the uncertainty of oil flow measurement with ultrasonic meters. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 70, p. 101627, 2019.

[32] ALIREZA, Aghajani Shahrivar et al. Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling the influence of some operating variables of the lab scale thickener performance. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 23, n. 5, p. 717-724, 2013.

[33] MAINARDI, Pedro Henrique; BIDOIA, Ederio Dino. Modelos estatísticos fatoriais: conceitos e aplicações. 2020.

[34] BOX, George EP; BEHNKEN, Donald W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. **Technometrics**, v. 2, n. 4, p. 455-475, 1960.

[35] FERREIRA, Sergio Luiz Costa et al. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica chimica acta**, v. 597, n. 2, p. 179-186, 2007.

[36] AGADAGA, G. O. Rotatability of Second-Order Response Surface Designs. **Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 13-31, 2024.

- [37] EL FAROUDI, Loubna et al. Optimization of photocatalytic parameters using Doehlert experimental design to improve the photodegradation of Orange G. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 445, p. 115012, 2023.
- [38] FERREIRA, Sérgio LC et al. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1061-1067, 2004.
- [39] TEÓFILO, Reinaldo F.; FERREIRA, Márcia. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.
- [40] BEZERRA, Marcos Almeida et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.