

ESTIMATIVA DA INCERTEZA DO RESULTADO DE MEDIÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DE UM ÓLEO DIESEL CONFORME RECOMENDAÇÕES DO ISO GUM 95 E O MÉTODO DE SIMULAÇÃO DE MONTE-CARLO

Paulo R. G. Couto¹, Renata M Horta Borges¹, Athanagilde de Paula Souza¹, Luiz A. d'Avila², Adelaide M. S Antunes²

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO

¹Diretoria de Metrologia Científica e Industrial / Divisão de Mecânica

²Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo – LABCOM, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro – Brasil

Resumo: O ISO GUM 95, objetiva de maneira geral a harmonização da metodologia do cálculo da estimativa da incerteza de um resultado de medição. O EURACHEM/CITAC Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement – Second Edition -2000, baseado no ISO GUM 95, apresenta também duas outras formas alternativas para a combinação das incertezas padrão. Na aplicação destas duas metodologias não se realiza o cálculo dos coeficientes de sensibilidade do mensurando em relação a cada fonte de entrada. O modelo da estimativa de incerteza medição citado no ISO GUM 95 apresenta algumas limitações como: Linearização do Modelo, Suposição da normalidade do mensurando, Cálculo dos graus de liberdade efetivo [1]. Objetivando superar estas limitações do ISO GUM 95, surge a simulação de Monte-Carlo para a avaliação da incerteza de medição [1].

A medição com boa exatidão da massa específica de petróleo e seus derivados é necessária para a conversão de volumes medidos para volumes ou massas, ou ambos, numa temperatura de referência durante o processo de transferência de custódia [10].

Este artigo tem por objetivos apresentar os valores da incerteza do resultado de medição da massa específica de um óleo diesel seguindo os modelos do ISO GUM 95, da metodologia do EURACHEM/CITAC e do método de simulação de Monte-Carlo. Adicionalmente o artigo discute a incerteza de medição obtida com relação aos limites de exatidão especificados pela norma ASTM D 1298-05, levando-se em conta o aspecto do desperdício.

Palavras chave: Incerteza de Medição, ISO GUM 95, Monte-Carlo, Óleo Diesel, Massa Específica.

1. INTRODUÇÃO

Os resultados de medição são utilizados como parâmetro em diversas aplicações, tais como: *i*) na comercialização de um produto; *ii*) estimar o desperdício na fabricação e comercialização de um produto; *iii*) inspecionar os produtos em relação às suas especificações ou limites determinados por uma norma específica objetivando um padrão de qualidade; *iv*) apoiar muitas das decisões técnicas

e judiciais; *v*) auxiliar na avaliação dos parâmetros que definem um projeto objetivando a atenuação de desperdício aliado a um determinado padrão de qualidade; *vi*) conduzir e concluir um trabalho de pesquisa científica estabelecendo limitações ou suposições de um modelo; *vii*) reconhecimento mútuo entre sistemas metrológicos ferramenta importante para um mercado cada vez mais globalizado; *viii*) definir e otimizar a qualidade de um produto, etc [1]. Na grande maioria destas aplicações, os resultados de medição devem estar sempre disponíveis para uma comparação. Para que os resultados de medição tenham a propriedade de comparabilidade deve existir um modelo único de cálculo para a estimativa da sua incerteza [1].

De acordo com o contexto da globalização de mercados, principalmente na comercialização de produtos, é necessária a adoção de um procedimento universal para a estimativa da incerteza dos resultados de medição, tendo em vista a necessidade do intercâmbio entre instituições nacionais e internacionais objetivando principalmente o atendimento da nova concepção do mercado mundial [1]. O “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, mais conhecido como ISO GUM 95, objetiva de maneira geral a harmonização da metodologia do cálculo da estimativa da incerteza de um resultado de medição. Existem outros documentos internacionais baseados no ISO GUM 95, dentre eles o EURACHEM/CITAC Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement – Second Edition -2000.

2. O ISO GUM 95

A avaliação da incerteza pelo ISO GUM 95 pode ser resumida nos seguintes passos: 1) definição do Mensurando; 2) definição do diagrama causa/efeito do mensurando; 3) estimativa das incertezas padrão das fontes de entrada; 4) determinação do coeficiente de sensibilidade do mensurando em relação à cada fonte de entrada; 5) cálculo dos componentes de incerteza referentes cada fonte de entrada; 6) combinação dos componentes; 7) cálculo dos graus de liberdade efetivo da incerteza padrão combinada; 8) fator de abrangência e 9) incerteza expandida [1].

2.1. O EURACHEM/CITAC Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement – Second Edition -2000

O EURACHEM/CITAC Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement –Second Edition -2000 , baseando-se no ISO GUM 95 , apresenta também duas formas alternativas para o cálculo da combinação das incertezas padrão. Nestas duas metodologias inicialmente são seguidos os passos 1, 2 e 3 do ISO GUM 95. Neste caso, não se realiza o cálculo dos coeficientes de sensibilidade do mensurando em relação às fontes de entrada. Sabendo-se o valor do mensurando, a metodologia de simulação numérica calcula a sua variação quando o valor de cada fonte de entrada com a sua incerteza é aplicado no cálculo do mensurando. Deste modo a incerteza referente à cada fonte, é definida pela diferença absoluta entre o último valor e aquele do mensurando calculado onde o valor de nenhuma das variáveis contém incertezas. A partir do passo 5 esta metodologia segue as mesmos passos do ISO GUM 95 [1].

2.2. 4 – A Simulação de Monte - Carlo

O ISO GUM 95 apresenta algumas limitações [7] tais como :

- i) Linearização do Modelo : o princípio de propagação das incertezas aplicado para obter a incerteza padrão combinada , trunca a expansão da série de Taylor até os termos de primeira ordem . Esta é uma aproximação linear que em alguns casos pode necessitar de termos de mais alta ordem;
- ii) Suposição da normalidade do mensurando (Z) : na prática comum de análise rotineira , a distribuição do resultado é tomada como normal e conseqüentemente , a incerteza expandida U(Z) é calculada como o produto do fator de abrangência k e a incerteza combinada u(Z) sendo assemelhada à variável normal (z-score). Assim é muito comum descobrir declaração de incertezas obtidas utilizando um fator de abrangência k=2, o qual corresponde à uma probabilidade de abrangência de 95% ou 95,45% ;
- iii) Cálculo dos graus de liberdade efetivo : se ,a distribuição de Z é considerada aproximada pela Distribuição t de Student , o fator de abrangência k é tomado da tabela para uma dada probabilidade de abrangência e graus de liberdade efetivo calculado pela equação de Welch Sattethrwaite , No caso geral (incluindo termos de correlação), as avaliações analíticas dos graus de liberdade é ainda um problema insolúvel , incertezas tipo B , geralmente contribuem com infinito graus de liberdade.

Objetivando superar estas limitações do ISO GUM, a simulação de Monte - Carlo pode ser aplicada para a avaliação da incerteza de medição [1,7]. O método de Monte - Carlo é um procedimento numérico para solução de

problemas matemáticos por meio da simulação de variáveis aleatórias [7]. A análise de Monte - Carlo é uma ferramenta para combinar distribuições que é muito mais do que somente propagar incertezas estatísticas. A metodologia de Monte - Carlo utiliza a geração de números aleatórios para a simulação dos valores das variáveis aleatórias. Esta técnica agora é bastante popular devido à alta velocidade dos computadores pessoais [7]. A avaliação da incerteza de medição pelo método de simulação de Monte -Carlo pode ser realizada a partir dos seguintes passos [1]:

- 1) Definição do Mensurando;
- 2) Definição do diagrama causa/efeito do mensurando;
- 3) Estimativa das incertezas padrão das fontes de entrada;
- 4) Definir o tipo de distribuição referente à cada fonte de entrada;
- 5) Definir o número de iterações para cada distribuição;
- 6) Definir a probabilidade de abrangência;
- 7) Após o término do número de iterações extrair os valores dos do intervalo cujo limites correspondem 2,5 e 97,5% percentis dos valores do mensurando ;
- 8) Incerteza Expandida é igual a semi amplitude do intervalo.

3 COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE INCERTEZA OBTIDOS PELO ISO GUM 95, EURACHEM E MONTE CARLO PARA A MEDIÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DE UM ÓLEO DIESEL

De acordo [9,11] a medição da Densidade Relativa em Produtos de Petróleo conforme - ASTM D 1298-05 é calculada pela equação:

$$\rho_{20^{\circ}C} = \rho_{20(1)} + \left\{ \frac{[(\rho_{medido} - \rho_1) \cdot (\rho_{20(2)} - \rho_{20(1)})]}{\rho_2 - \rho_1} \right\} \quad (I)$$

onde:

$\rho_{20^{\circ}C}$ = Massa específica do produto a 20^oC (0,8478 g/cm³) ;

$\rho_{20(1)}$ = Densidade corrigida para 20^oC (0,8473 g/cm³)

Limite

inferior de acordo [11] ;

ρ_{medida} = Densidade medida pelo densímetro na temperatura (0,8465 g/cm³ ; 22^oC);

ρ_1 = Densidade observada (0,846 g/cm³) Limite inferior de acordo [11] ;

ρ_2 = Densidade observada (0,847 g/cm³) Limite superior de acordo [11] ;

$\rho_{20(2)}$ = Densidade corrigida para 20^oC (0,8483 g/cm³)

Limite

superior de acordo [11].

A tabela 1 apresenta as contribuições das incertezas de cada fonte de entrada para a medição da Massa Específica de

um Óleo Diesel, seguindo o ISO GUM 95 e a metodologia de simulação numérica apresentada no EURACHEM/CITAC Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement –Second Edition -2000 .

TABELA 1 – Valores Obtidos da Incerteza pelo ISO GUM 95 e EURACHEM

Fonte de Incerteza	ISO GUM 95 (g/cm ³)	EURACHEM (g/cm ³)
Limite inferior da densidade corrigida para 20°C $\rho_{20(1)}$	0,0000461	0,0000461
Certificado do densímetro ρ_{medida}	0,00015	0,000149
Limite inferior da densidade observada ρ_1	0,0000461	0,0000490
Limite superior da densidade corrigida para 20°C $\rho_{20(2)}$	0,0000115	0,0000115
Limite superior da densidade observada ρ_2	0,0000115	0,0000109
Incerteza Combinada	0,0001644	0,0001651

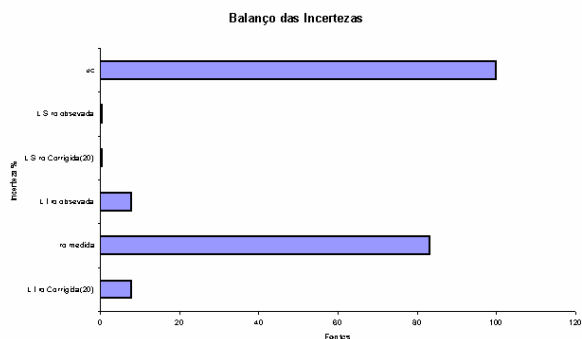


GRÁFICO 1 – Balanço das Incertezas

A tabela 2 apresenta as Incertezas Padrão Combinada da Massa Específica de um Óleo Diesel seguindo as metodologia clássica do ISO GUM 95 , metodologia alternativa citada pelo EURACHEM/CITAC Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement –Second Edition - 2000 e o método de Simulação de Monte – Carlo após 100000 iterações.

TABELA 2 – Incerteza Combinada obtida pelo ISO GUM 95, EURACHEM e Monte-Carlo

	ISO 95 (g/cm ³)	EURACHEM (g/cm ³)	Monte-Carlo (g/cm ³)
Incerteza Padrão Combinada	0,000164	0,000165	0,000163
Incerteza Expandida	0,000329	0,000330	0,000326

* A componente de incerteza referente à temperatura não consta na tabela 1 , porque esta grandeza não figura na equação I. Porém esta fonte de incerteza é considerada no cálculo da incerteza combinada [6] . A contribuição de incerteza na massa específica do óleo diesel referente à temperatura de 20°C (0,000042 g/cm³) foi calculada a partir das tabelas citadas na referência [11] .

4-INCERTEZA DE MEDIÇÃO E OS LIMITES DE ESPECIFICAÇÃO ESTABELECIDOS PELA NORMA D 1298-05

A norma D 1298-05 no seu item 12.1 recomenda que os resultados de massa específica (kg/m³) sejam declarados com a resolução de 0,1kg/m³. Adicionalmente no 13.1.1 informa que os valores de repetitividade e reprodutibilidade dos resultados são de acordo com a tabela 3

TABELA 3 – Exatidão do Método

Produto	Grandeza	Temperatura °C (°F)	Unidades	Repetitividade	Reprodutibilidade
Transparente	Densidade	-2 a 24,5 (29-76)	kg/m ³	0,5	1,2
			kg/L ou g/mL	0,0005	0,0012
Baixa – Viscosidade	Densidade Relativa			0,0005	0,0012
Líquidos	API	(42-78)	Nenhuma	0,1	0,3
			°API		

A medição com boa exatidão da massa específica de petróleo e seus produtos se estabelece também com uma grandeza de comercialização do produto [10]. Deste modo, utilizando-se o maior valor de incerteza encontrado por uma das três metodologias , o resultado de medição da massa específica do óleo diesel é (847,8 ± 0,3) kg/m³ . Supondo-se então o abastecimento com este produto de um veículo -tanque cuja capacidade é de 32 m³ , conclui-se que a incerteza do resultado acarreta um desperdício da ordem de 11,3 L do produto por cada veículo- tanque de 32 m³. Contabilizando-se abastecimento diário de 500 veículos -tanque cuja capacidade é de 32 m³ durante vinte dias , o desperdício é da ordem de 113,2 m³ (3,5 veículos – tanque) de óleo diesel. Observando-se o limite especificado pela norma (0,5 kg/m³) a repetitividade na tabela 3, verifica-se que o valor da incerteza de medição (0,3 kg/m³) está

adequado ao limite, porém a utilização deste limite recomendado pela norma aumenta ainda mais o desperdício em até 67%.

5 – Conclusões

Observando-se os valores da tabela 2 da incerteza expandida da massa específica do óleo diesel, obtidos pelas metodologias do ISO GUM 95, EURACHEM e pelo método de simulação de Monte - Carlo, conclui-se que a diferença máxima entre os valores das três metodologias é aproximadamente 5 ppm.

As três metodologias para a estimativa da incerteza de medição da massa específica de um óleo diesel não diferem, visto que a diferença máxima relativa entre os valores das três metodologias é muito menor, cerca de 120 vezes, do que o valor relativo do limite especificado pela norma ASTM D1298-05.

Os números contabilizados a partir do valor da incerteza de medição da massa específica do óleo diesel e dos limites da norma originam um desperdício bastante expressivo.

O gráfico 1 o qual mostra que a contribuição de incerteza referente ao densímetro equivale a cerca 83% da incerteza padrão combinada da massa específica do óleo diesel.

A massa específica do óleo diesel é uma grandeza que regula um processo de transferência de custódia, deste modo sendo o desperdício proveniente do valor da incerteza de medição corresponder a um desperdício elevado, justifica-se então a realização de esforços para a melhoria da incerteza de medição da massa específica do óleo diesel utilizando-se um densímetro de melhor exatidão do que aquela recomendada pela norma ASTM D 1298-05.

Com a utilização de um densímetro de melhor exatidão, deve-se realizar a revisão da norma ASTM D 1298-05 quanto às suas recomendações para os limites especificados da exatidão dos métodos, contemplando-se os conceitos estabelecidos pelo ISO GUM 95.

REFERÊNCIAS

- [1] Estimativa da Incerteza de Medição da Massa Específica da Gasolina pelo ISO GUM 95 e Método de Monte Carlo e seu Impacto na Transferência de Custódia – Dezembro/2006. Escola de Química- Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [2] Couto, P. R. G.; Valente J C, Cruz J. C.; Cruz U. C.; Junqueira P. “Curso de Confiabilidade Metrológica e sua Importância na Garantia da Qualidade”, Souza Marques- RJ, 1991.

- [3] International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (1993).
- [4] Quadro Geral de Unidades de Medida. Resolução do CONMETRO nº 12/1988.
- [5] EURACHEM/CITAC GUIDE Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement – Second Edition –2000
- [6] Couto, P. R. G ; Guilhermino, I.M ; “Incerteza de Medição nos Resultados de Análises de Combustíveis e Lubrificantes” – I Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás – UFRN -SBQ Regional RN – Natal- Novembro /2001.
- [7] M.Ángeles Herrador, A.Gustavo González “ Evaluation of Measurement Uncertainty in Analytical Assays by means of Monte - Carlo Simulation” Talanta. www.elsevier.com/locate/talanta
www.sciencedirect.com
- [8] Couto, P. R. G, Oliveira, J.S, Cinelli ,L.R. “ Algumas considerações sobre as Metodologias de Cálculo da Estimativa da Incerteza de Medição citadas no ISO GUM 95 “ — Metrosul 2002 – Curitiba –PR
- [9] Couto, P. R. G , Guilhermino I.M "Uncertainty of Measurement Results in Fuel Analyses, - RETERM - Revista de Engenharia Térmica , edição especial 2002
- [10] ASTM D 1298-05 – Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
- [11] Tabelas de Correção das Densidades e dos Volumes dos Produtos de Petróleo -Petróleo Brasileiro S.A 1970 -Conselho Nacional do Petróleo - Instituto Nacional de Pesos e Medidas