

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

FERNANDA SILVA MEDEIROS

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÓLEO DIESEL S10 UTILIZANDO TÉCNICAS DE  
CONTROLE ESTATÍSTICO DO PROCESSO

Porto Alegre  
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

FERNANDA SILVA MEDEIROS

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÓLEO DIESEL S10 UTILIZANDO TÉCNICAS DE  
CONTROLE ESTATÍSTICO DO PROCESSO

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Química Industrial.

Professora Doutora Liane Werner  
Orientadora

Porto Alegre  
2019

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que me incentivaram e apoiaram a concluir este projeto. É com vocês que compartilho minha conquista.

À minha orientadora Dr<sup>a</sup> Liane Werner pelos ensinamentos, paciência e dedicação. Muito obrigada pela oportunidade que me destes.

Ao grande amor da minha vida Cláudio Fragoso pela compreensão em relação aos momentos que estive ausente e por todo o apoio emocional e doméstico.

Às minhas colegas de trabalho Jamila e Priscila por me proporcionarem a realização deste trabalho.

## RESUMO

Devido à importância da indústria petrolífera no cenário de transporte rodoviário no Brasil, cada vez mais se busca o aumento da margem de refinamento de produtos com maior valor agregado como o óleo diesel S10. Desta forma o presente trabalho consiste na proposição de um novo valor alvo para a temperatura no qual 95% de produto é recuperado após ensaio de destilação, conhecido como T95. Será apresentado como determinar este valor alvo de modo que o processo chegue mais próximo ao limite de especificação, trazendo assim um maior rendimento da produção do combustível em questão. Tal proposição se deu pela implementação do Controle Estatístico do Processo (CEP) para sistema de medição analítico e avaliação da sua capacidade. As atividades inseridas neste trabalho foram desenvolvidas em indústria petrolífera localizada no estado do Rio Grande do Sul, onde foram realizados ensaios de destilação em amostra de óleo diesel S10, baseado na norma ASTM D86. Os dados da T95 foram usados para construir os gráficos de controle das medidas individuais e amplitude móvel, onde se verificou que o sistema de medição é estável. Após a verificação da estabilidade do sistema de medição, com os dados coletados foi obtido o índice unilateral de capacidade do processo  $C_{pk}$ . Foi verificado que o sistema de medição atende à capacidade em relação à especificação. Por fim, com a utilização da distribuição de probabilidade normal foi obtida uma nova média para a T95, mais próxima ao limite de especificação. Com o aumento da temperatura alvo em 1°C na formação do *blending* de produção do óleo diesel S10 comercial é possível o aumento de rendimento de produção de 14 m<sup>3</sup> diários, com a incorporação de frações menos nobres e menor valor agregado, como o diesel pesado oriundo da destilação atmosférica. Tal otimização permitirá ganhos anuais na faixa de R\$ 11 milhões para a indústria em questão.

**Palavras chave:** Óleo diesel S10. Otimização. Sistema de medição analítico. Controle Estatístico do Processo. Capacidade do processo.

## ABSTRACT

Due to the importance of the oil industry in the Brazilian road transport scenario, the search for an increase in the refinement margin of higher value-added products such as S10 diesel is increasingly being sought. Thus the present work consists in proposing a new target value for the temperature at which 95% of product is recovered after distillation test, known as T95. It will be presented how to determine this target value so that the process comes closer to the specification limit, thus bringing a higher yield of the fuel in question. Such proposition was made by the implementation of Statistical Process Control for analytical measurement system and capability evaluation. The activities included in this work were carried out in an oil industry located in the state of Rio Grande do Sul, where distillation tests were performed on a sample of S10 diesel oil, based on ASTM D86 standard. With the T95 data used to construct the control graphs of individual measurements and moving range, it was found that the measurement system is stable. After verifying the stability of the measuring system, with the collected data the unilateral index of the  $C_{pk}$  process capability was obtained. It has been found that the measuring system meets capability against specification. Finally, by using the normal probability distribution, a new mean for T95 was obtained, closer to the specification limit. By increasing the target temperature by 1° C in the formation of the commercial S10 diesel production blending, it is possible to increase the production yield of 14 m<sup>3</sup> daily, with the incorporation of less noble fractions and lower added value, such as heavy diesel. from atmospheric distillation. Such optimization will allow annual gains in the range of R\$ 11 million for the industry in question.

**Keywords:** S10 diesel oil. Optimization Analytical measurement system. Statistical Process Control. Process capability.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação gráfica da função densidade de probabilidade normal e a indicação de seus dois parâmetros: $\mu$ e $\sigma$	20
FIGURA 2 – Comparativo curva normal e limites de especificação	20
FIGURA 3 – Comparativo entre médias	21
FIGURA 4 – Produção de óleo diesel	26
FIGURA 5 – Estrutura básica do equipamento da norma ASTM D86	27
FIGURA 6 – Curvas de destilação de óleo diesel obtidas pelo método ASTM D86	27
FIGURA 7 – Destilador atmosférico automático	30
FIGURA 8 – Gráfico de controle para medidas individuais	33
FIGURA 9 – Gráfico de controle para amplitude móvel	34

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Parâmetros do ensaio conforme ASTM D86	30
TABELA 2 – Condições da amostra e vidraria	31
TABELA 3 – Coleta de dados	31
TABELA 4 – Médias calculadas e respectivas probabilidades de produto não conforme	34
TABELA 5 – Rentabilidade financeira e respectivos desperdícios	36

## LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

CEP – Controle Estatístico do Processo

FCC – Craqueamento catalítico em leito fluido

GLP – Gás liquefeito de petróleo

HDT – Hidrotratamento

LC – Linha central

LIC – Limite inferior de controle

LSC – Limite superior de controle

LSE – Limite superior de especificação

MR – Amplitude móvel

OLR – Óleo leve de reciclo

QC – Quality control

RAT – Resíduo atmosférico

RV – Resíduo de vácuo

S10 – Óleo diesel que apresenta teor máximo de 10 partes por milhão de enxofre

T95 – Temperatura na qual 95% de produto é vaporizado após sua destilação



## SUMÁRIO

### SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>11</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>12</b>
3.1 CONTROLE ESTATÍSTICO DO PROCESSO.....	12
3.1.1 Controle estatístico do processo de acordo com a norma ASTM D6299..	13
3.1.2 Tratamento inicial dos dados de monitoramento.....	14
3.1.3 Gráfico de controle X - MR.....	15
3.1.4 Análise e interpretação da capacidade do sistema de medição analítico.	18
3.1.5 Percentual não conforme do produto.....	19
3.2 PROCESSO DE REFINO DE PETRÓLEO.....	22
3.2.1 Processos de separação.....	22
3.2.2 Processos de conversão.....	23
3.2.3 Processos de tratamento.....	24
3.3 PROCESSO PRODUTIVO DO ÓLEO DIESEL S10 .....	25
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>6. ANÁLISE DOS CUSTOS</b> .....	<b>36</b>
<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	<b>38</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>39</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera possui grande importância no cenário econômico mundial, visto que sua produção é a base do transporte e de outras atividades essenciais de diversos países. O objetivo principal desta indústria é a conversão de uma gama de petróleos em produtos finais de grande valor agregado, tais como a gasolina, querosene de aviação e óleo diesel. Desta forma, enquanto os combustíveis fósseis ainda predominam na solução de transporte mundial, é fundamental a busca de produtos de melhor qualidade, de maior margem de refinamento de produtos com alto valor agregado e de menor custo operacional de processo e logística.

Dentre os combustíveis mais consumidos no Brasil está o óleo diesel. Para que esse produto possa ser comercializado no mercado nacional, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulador das atividades das indústrias de petróleo, gás natural e biocombustíveis do Brasil, especifica as características físico-químicas que garantem que o combustível tenha a qualidade mínima necessária para o desempenho esperado. Os produtos vendidos aos consumidores atendem obrigatoriamente a essas especificações. No caso do óleo diesel S10 (óleo diesel com teor máximo de 10 partes por milhão de enxofre), tais características de qualidade são estabelecidas pela Resolução ANP nº 50 de 23.12.2013. Dentre as propriedades de interesse críticas está a determinação da temperatura na qual 95% do produto é vaporizado após sua destilação (T95).

A produção do óleo diesel S10 comercial é baseada principalmente no processo de destilação. Essa produção é complementada por frações de outros processos como craqueamento catalítico e coqueamento, formando o chamado *blending* de diesel. No entanto, a composição das frações incorporadas ao combustível limita sua qualidade. Assim, a composição das frações a serem misturadas deve ser tal que o produto final se enquadre no parâmetro de destilação estabelecido pela ANP. A tomada de decisão da proporção de cada fração a formar o óleo diesel S10 comercial considera a variação de resultados analíticos disponibilizados pelo laboratório de controle de qualidade, que precisa garantir resultados mais precisos, no intuito de possibilitar a maior proximidade entre o valor estimado para o *blending* e o resultado laboratorial para T95.

Sendo assim, o laboratório de controle de qualidade estabeleceu que os sistemas de medição analíticos disponíveis precisam ter controle permanente para

que haja a garantia da qualidade dos resultados gerados, além de permitir a avaliação da variabilidade destes dados. Tais verificações são realizadas através de ferramentas do Controle Estatístico do Processo (CEP), que objetivam monitorar e controlar a estabilidade com a utilização de gráficos de controle e por meio da análise da capacidade do sistema de medição.

A aplicação dos gráficos de controle tem o intuito de monitorar a variabilidade e permitir a avaliação da estabilidade do sistema de medição, através da visualização de anomalias e consequente melhoria da qualidade dos resultados analíticos gerados pelo laboratório. Após esta constatação, a técnica de capacidade é aplicada visando o estudo do atendimento às especificações estabelecidas. Desta forma, a introdução destas poderosas ferramentas, enfatizando o cálculo de probabilidades associadas à distribuição normal, propiciam uma avaliação mais fidedigna da dispersão dos dados gerados no laboratório e permite que o valor alvo da T95 utilizado como parâmetro crítico na determinação da composição do *blending*, possa ser o mais próximo possível à especificação do combustível, garantindo a qualidade final do produto com a maior rentabilidade possível.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Otimizar a produção de óleo diesel por meio da aproximação entre o valor alvo e a especificação para a T95 através da análise de capacidade após a implementação de Controle Estatístico do Processo para avaliação da estabilidade em equipamento de destilação do laboratório.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Descrever principais técnicas de avaliação da estabilidade e capacidade de sistema de medição analítico;
- Aplicar as técnicas estudadas na otimização da produção de óleo diesel S10.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, inicialmente será realizada a descrição do Controle Estatístico do Processo e abordada a norma de aplicação de técnicas voltadas a garantia da qualidade do desempenho dos sistemas de medição analíticos específicas para a indústria petrolífera (ASTM D6299 – *Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance*). Após serão apresentadas as técnicas estatísticas aplicadas no presente trabalho, como gráficos de controle, análise de capacidade com ênfase nas probabilidades da distribuição normal. Após será apresentado o processo de refino do petróleo, com uma breve descrição das classes nos quais são divididos os esquemas de refino. E por fim será realizada a descrição do processo produtivo específico do óleo diesel S10 e sua caracterização através da destilação pela norma ASTM D86 - Destilação de derivados de petróleo e combustíveis líquidos em pressão atmosférica.

#### 3.1 CONTROLE ESTATÍSTICO DO PROCESSO

É fato que compreender e melhorar a qualidade de um determinado processo e/ou produto conduz ao sucesso, crescimento e melhora a competitividade de um determinado negócio (MONTGOMERY, 2004). O autor define qualidade como sendo inversamente proporcional à variabilidade - quanto mais a variabilidade de uma característica importante de um processo ou produto decresce, maior será a qualidade do produto.

De acordo com Werkema (1995), a variabilidade, também chamada de variação ou dispersão, está presente em todos os processos de produção de bens. Desta forma, para se obter a melhor qualidade possível de um produto, é necessária a redução da variabilidade dos processos, o que permite a produção de itens cuja característica de qualidade estará mais próxima ao alvo desejado e dentro dos limites de especificação estabelecidos. Na busca da redução de variabilidade e consequente melhoria da qualidade de forma eficaz, também em sistemas de medição, utilizam-se técnicas estatísticas como o Controle Estatístico do Processo (CEP).

O CEP é um sistema de inspeção por amostragem, operando ao longo do processo, com o objetivo de verificar a presença de causas especiais, causas estas que não são naturais ao processo e que podem prejudicar a qualidade do produto manufaturado. Uma vez identificadas as causas especiais, pode-se atuar sobre elas,

melhorando continuamente os processos de produção e os resultados de sistemas de medição analíticos. Para Lima (2006), é muito comum nas fábricas que processos industriais não sejam otimizados no sentido de serem caracterizados por altos níveis de eficiência. No entanto, dentro do CEP, existem ferramentas para monitorar o processo e os sistemas de medição, portanto, melhorá-los. De acordo com Montgomery (2004), os gráficos de controle são o mais sofisticado tecnicamente. A implantação efetiva dos gráficos de controle é constituída das seguintes etapas: (i) início do monitoramento (coleta de dados), (ii) cálculo dos limites de controle e interpretação da estabilidade do processo e (iii) análise e interpretação da capacidade do processo. As técnicas citadas são descritas na literatura para avaliação de processos. No entanto o presente trabalho aplicará tais conceitos na avaliação de sistema de medição analítico. Nas próximas seções serão detalhadas estas etapas e com foco nos gráficos de controle para medidas individuais, que serão utilizados no presente trabalho.

### **3.1.1 Controle estatístico do processo de acordo com a norma ASTM D6299**

A qualidade dos resultados fornecidos por um laboratório influencia diretamente na tomada de decisão das partes interessadas. Dessa forma, todo laboratório, independente da especialidade ou classe de serviço, deve garantir a qualidade de suas medições (EURACHEM, 2016). Neste contexto, a indústria petrolífera utiliza como referência a norma ASTM D6299 – *Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance*, que fornece as diretrizes para a implementação de um programa para monitorar e controlar a estabilidade, a precisão e bias de sistemas de medição por meio de um conjunto de ferramentas e procedimentos de controle estatístico da qualidade (ASTM D6299).

Em primeiro lugar, o protocolo ASTM determina a escolha de uma amostra chamada *quality control* (QC), que deve ser um material estável e homogêneo, com propriedades físicas ou químicas, ou ambas, similares às amostras típicas analisadas no sistema de medição analítico, tais como os derivados de petróleo. De posse do QC, deve ser programada uma coleta de dados composta de no mínimo 20 (vinte) valores no total, onde todos os analistas que executam a análise participem, com frequência definida, considerando os seguintes fatores: periodicidade de uso do sistema analítico;

grau de importância do parâmetro que se está medindo; a estabilidade do sistema e o desempenho de precisão estabelecida, baseado em dados históricos; o custo-benefício para a empresa e os requisitos normativos.

Após a coleta dos dados, a norma orienta a realização de duas etapas para a implementação do controle da qualidade. A primeira etapa consiste na avaliação do conjunto de dados iniciais. São aplicadas técnicas estatísticas com propósito de detectar resultados suspeitos, chamados de *outliers*. Pode-se realizar descarte de dados, contanto que esta decisão esteja respaldada na investigação da causa do *outlier* e que ao menos 15 (quinze) sejam dados válidos. Após, é aplicada técnica para determinar se tal conjunto de dados obedece a uma distribuição normal, visto que a norma presume comportamento gaussiano dos dados e só deve ser utilizada neste caso. Confirmada a normalidade dos dados, a primeira etapa será concluída com a elaboração dos gráficos de controle, utilizando o conjunto de dados válidos para o cálculo dos limites de controle.

A segunda etapa consiste no monitoramento e reavaliação periódica do sistema de medição. Os gráficos de controle são incorporados na rotina analítica do laboratório e as amostras QC devem ser manipuladas e analisadas nas mesmas condições que as amostras usuais do laboratório. A interpretação dos gráficos deve ser realizada imediatamente após a inserção de um novo dado, com a aplicação de regras para determinar tendências e verificação de resultados fora de controle. Caso detectado alguma das situações acima, deve ser iniciada uma investigação para determinar a causa. O protocolo ainda prevê a atualização periódica dos limites dos gráficos de controle após o acúmulo de 20 (vinte) dados.

Por fim, o procedimento ASTM propõe ferramentas adicionais para o programa de qualidade como a avaliação do desempenho do sistema em termos de precisão e bias e a utilização de padrões de referência certificados para determinação da exatidão do sistema de medição.

### **3.1.2 Tratamento inicial dos dados de monitoramento**

De acordo com a norma ASTM D6299, durante a coleta de dados devem ser obtidos, no mesmo sistema analítico, por pessoas diferentes, no mínimo, 15 (quinze) dados, já excluídos os *outliers*. O teste aplicado para detecção de dados discrepantes é o teste de Grubbs, utilizado para se detectar um único *outlier* em um conjunto de

dados univariado. Os dados em análise devem estar em ordem crescente e realizado o cálculo pelo teste de Grubbs ( $G_c$ ) nas duas extremidades conforme equação (1).

$$G_c = \left| \frac{(g_i - \bar{g})}{s} \right| \quad (1)$$

onde:  $g_i$  é o maior e/ou menor valor observado no conjunto de dados;  $\bar{g}$  a média do conjunto de dados e  $s$  o desvio-padrão amostral do conjunto de dados.

O valor calculado do parâmetro  $G_c$  é comparado com o valor crítico tabelado para o teste de Grubbs. Quando o valor calculado é mais elevado do que o valor crítico o dado pode ser considerado um *outlier*, devendo então ser excluído do conjunto de dados e o teste refeito até que não se observem mais dados discrepantes (OLIVEIRA *et. al.*, 2014).

A próxima etapa consiste na avaliação da normalidade dos dados. De acordo com a norma ASTM D6299, este teste deve ser realizado através da estatística de *Anderson Darling*. O conjunto de dados sem a presença de *outliers* deve ser colocado em ordem crescente e cada valor individual  $x_i$  deve ser convertido em uma variável estatística padronizada  $W_i$ , conforme equação (2).

$$W_i = \frac{(x_i - \bar{x})}{s} \quad (2)$$

onde:  $x_i$  é o valor individual de cada dado, para  $i = 1, \dots, n$ ;  $n$  é o número de dados;  $\bar{x}$  a média dos dados e  $s$  é o desvio-padrão do conjunto de dados.

Após, outra conversão deve ser realizada: os valores  $W_i$  a valores  $p_i$  (probabilidade cumulativa normal padrão) através da tabela de valores para  $p_i$ . De posse destes dados convertidos, deve-se calcular  $A^2$ , de acordo com a equação (3).

$$A^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (2i-1) * [\ln(p_i) + \ln(1-p_{(n+1-i)})]}{n} - n \quad (3)$$

Os dados serão considerados normais caso o  $A^{2*}$  calculado de acordo com a equação (4) seja menor do que 1 (um).

$$A^{2*} = A^2 * \left( 1 + \frac{0,75}{n} + \frac{2,25}{n^2} \right) \quad (4)$$

### 3.1.3 Gráfico de controle X - MR

Os gráficos de controle representam uma das técnicas estatísticas que servem de apoio ao controle da qualidade de processo, neste estudo o sistema de medição, fornecendo evidências de suas variações de acordo com Lima (2006). Os gráficos de controle podem ser usados para estimar os parâmetros de um processo de produção



visando determinar a estabilidade do processo, fornecendo assim, informações úteis à melhoria do sistema de medição (MONTGOMERY, 2004).

Um gráfico de controle consiste em uma linha média central, um par de limites de controle, representados um abaixo e outro acima da linha média central, e valores característicos marcados no gráfico representando o estado de um sistema de medição. Tais gráficos de controle foram propostos por Dr. Walter Shewart, onde os limites de controle são determinados por três desvios-padrão de afastamento em relação à linha média central. Se todos os valores marcados estiverem dentro dos limites de controle, sem qualquer tendência particular e a disposição dos pontos dentro dos limites for aleatória, formando uma nuvem em torno da linha média central, o sistema de medição é considerado sob controle estatístico. Entretanto, se os pontos incidirem fora dos limites de controle ou apresentarem uma configuração não aleatória, o sistema de medição é julgado fora de controle estatístico (WERKEMA, 1995).

Neste trabalho, para a avaliação da estabilidade de sistema de medição analítico serão utilizados os gráficos de controle para medidas individuais. Segundo Montgomery (2004), em situações onde as medidas repetidas diferem apenas por causa de erro de laboratório ou análise (como em muitos processos químicos), considera-se que o tamanho da amostra para monitoramento do sistema de medição é igual a um ( $n=1$ ).

Em algumas situações, o monitoramento de um sistema de medição é feito mediante observações individuais, de onde se extrai amostras sequenciais de tamanho  $n=1$ . Os gráficos de controle para medidas individuais ( $X$ ) e de amplitude móvel ( $MR$ ) são utilizados conjuntamente, sendo que a função básica do gráfico de valores individuais  $X$  é monitorar as medidas do sistema de medição e a do gráfico da amplitude móvel ( $MR$ ) é estimar a variabilidade do sistema de medição (ALVES, 2003).

De acordo com Montgomery (2004), deve-se supor que uma característica da qualidade seja normalmente distribuída com média  $\mu$  e desvio-padrão  $\sigma$ , que na prática são desconhecidos e devem ser estimados a partir dos dados amostrais. Sendo assim, o melhor estimador de  $\mu$  é a média amostral dada por (5).

$$\bar{x} = \frac{x_1+x_2+\dots+x_n}{n} \quad (5)$$

onde:  $\bar{x}$  é a média amostral de todos os  $x_n$  observados para as  $n$  amostras coletadas.

O desvio-padrão  $\sigma$  é estimado conforme a equação (7), com base na média das amplitudes móveis. A amplitude móvel ( $MR_i$ ) é obtida conforme a equação (6), para duas observações consecutivas.

$$MR_i = |x_i - x_{(i-1)}| \quad (6)$$

e

$$\hat{\sigma} = \frac{\overline{MR}}{d_2} \quad (7)$$

onde:  $\overline{MR}$  é média das amplitudes móveis e  $d_2$  é um fator de correção tabelado em função de  $n=2$ , já que o gráfico é baseado em uma amplitude móvel de duas observações consecutivas (WERKEMA, 1995).

Usando-se  $\bar{x}$  e  $\hat{\sigma}$  como estimadores de  $\mu$  e  $\sigma$ , respectivamente, os limites do gráfico de controle para medidas individuais (X) são definidos pelas equações (8) e (9) (MONTGOMERY, 2004; WERKEMA, 1995).

$$\text{Limite superior de controle (LSC): } LSC = \bar{x} + 3 \cdot \left(\frac{\overline{MR}}{d_2}\right) \quad (8)$$

$$\text{Limite inferior de controle (LIC): } LIC = \bar{x} - 3 \cdot \left(\frac{\overline{MR}}{d_2}\right) \quad (9)$$

Os limites para o gráfico da amplitude móvel são obtidos através das equações (10) e (11).

$$\text{Limite superior de controle: } LSC = D_4 \cdot \overline{MR} \quad (10)$$

$$\text{Limite inferior de controle: } LIC = D_3 \cdot \overline{MR} \quad (11)$$

onde:  $D_3$  e  $D_4$  são fatores tabelados em função da amplitude móvel utilizada. Como a amplitude móvel é calculada com base em duas observações consecutivas ( $n=2$ ) então  $d_2 = 1,128$ ,  $D_3 = 0$  e  $D_4 = 3,627$  (tais valores podem ser encontrados em Montgomery (2004)).

Uma vez obtidos os limites de controle, faz-se necessário avaliar adequadamente a estabilidade do sistema de medição. Este estará sob controle estatístico quando os pontos dos gráficos de controle apresentam um padrão de variação que obedece à condição de todos os pontos estarem entre o limite superior e o limite inferior de controle. Desta forma, de acordo com a norma ASTM D6299 e Werkema (1995), a indicação mais evidente de que o sistema de medição está fora do controle estatístico, a qual exige uma investigação imediata, é quando um ponto do gráfico se encontra fora dos limites de controle.

A norma ASTM D6299 traz ainda mais quatro critérios indicativos da falta de controle de um sistema de medição quando analisado o gráfico de controle X. Tais critérios também são apresentados por Werkema (1995). São eles:

- a) Dois de três pontos consecutivos fora dos limites 2 desvios-padrão na mesma direção;
- b) Cinco pontos consecutivos fora dos limites 1 desvio-padrão na mesma direção;
- c) Nove ou mais pontos consecutivos acima ou abaixo da linha central e,
- d) Sete pontos consecutivos ascendentes ou descendentes.

Em relação ao gráfico de amplitude móvel MR, Montgomery (2004) ressalta que se deve ter cuidado na interpretação de padrões deste gráfico, visto que as amplitudes móveis são correlacionadas e essa correlação pode induzir um padrão de sequências ou ciclos no gráfico. Werkema (1995) corrobora afirmando que, mesmo quando o processo (ou sistema de medição) está sob controle, o gráfico MR pode apresentar configurações típicas de gráfico característico de sistema de medição fora de controle. Assim, é indicado que primeiramente a avaliação seja baseada no gráfico das observações individuais. A norma ASTM D6299 traz dois comportamentos que devem ser observados no gráfico de controle de amplitude móvel:

- a) Qualquer valor de MR que exceda o LSC deve ser investigado como ponto de advertência e deve-se documentar qualquer causa especial identificada;
- b) Se cinco de vinte resultados de MR excedam o LSC é um forte indício de que a variabilidade do sistema aumentou e desta forma deve-se declarar o sistema fora de controle estatístico.

### **3.1.4 Análise e interpretação da capacidade do sistema de medição analítico**

Verificada a estabilidade do sistema de medição analítico, emprega-se o estudo da capacidade, que, conforme Ramos (2003) objetiva verificar se o sistema de medição consegue atender às especificações determinadas para o produto. Segundo Montgomery (2004), a análise da capacidade é vital para a melhoria da qualidade, destacando que as principais utilizações são: para predizer até que ponto o sistema analítico manterá as tolerâncias; auxiliar a seleção ou modificação do sistema analítico; planejar a sequência de processos quando há um efeito interativo do processo sobre as tolerâncias e reduzir a variabilidade em um processo de fabricação.

A capacidade do sistema de medição analítico, em geral, é obtida por meio do cálculo de alguns índices de capacidade, porém, neste trabalho será verificada somente pelo uso do índice  $C_{pk}$ , apresentado na equação (12). De acordo com Werkema (1995) este índice permite avaliar se o sistema de medição está sendo capaz de atingir o valor nominal de especificação, já que leva em consideração o valor da média do processo. No caso, o índice será calculado com base no limite superior de especificação (LSE), visto ser este o parâmetro crítico e limitante na especificação normativa do óleo diesel estudado.

$$\widehat{C}_{pk} = \frac{LSE - \bar{x}}{3\hat{\sigma}} \quad (12)$$

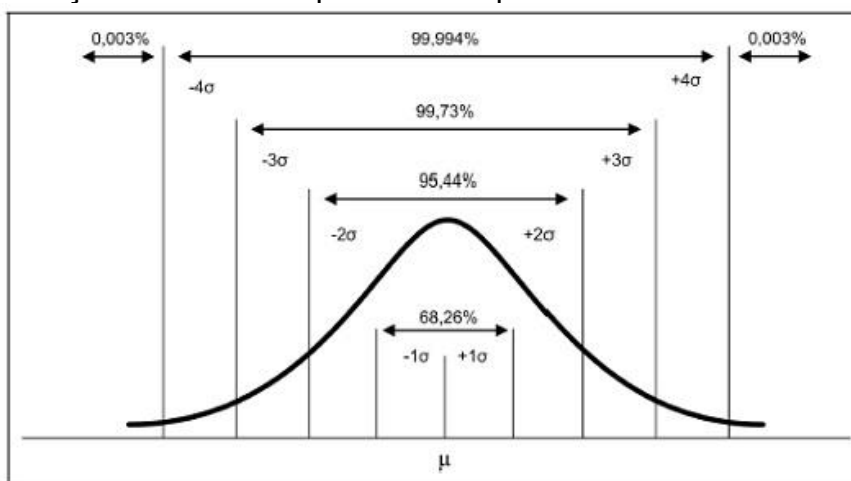
Para o sistema de medição ser considerado capaz, o  $C_{pk}$  deve igual ou superior a 1,33. No entanto, autores como Montgomery (2004) recomendam que para avaliação de especificações unilaterais, cujo parâmetro é crítico, seja adotado  $C_{pk}$  mínimo de 1,45. A análise de capacidade também é estudada por meio do percentual de não conforme do produto obtido da distribuição de probabilidade normal. Tal abordagem será aprofundada na próxima seção devido sua importância para o foco do presente trabalho.

### 3.1.5 Percentual não conforme do produto

Conforme discutido anteriormente, as características de qualidade de produtos resultantes de processos de produção apresentam variabilidade. No entanto, se o processo estiver estável, apesar dos valores individuais assumidos pelas características da qualidade apresentar variação de um para o outro, eles seguirão um padrão conhecido como distribuição de probabilidade (WERKEMA, 1995).

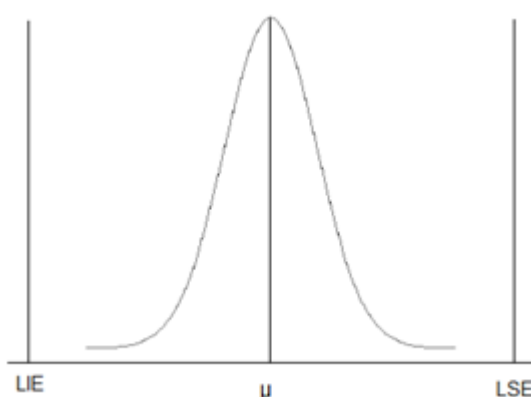
De acordo com Montgomery (2004), a distribuição mais importante tanto na teoria quanto na prática da estatística é a distribuição de probabilidade normal. Ela é definida como a probabilidade de uma variável aleatória normal  $x$  apresentar um comportamento simétrico, sendo que o gráfico que descreve tal curva tem forma similar a um sino, de acordo com a figura 1. Os parâmetros da distribuição são  $\mu$  e  $\sigma$  que representam respectivamente a média e o desvio padrão da distribuição normal. Na prática estes parâmetros são substituídos pelas estimativas amostrais  $\bar{x}$  e  $\hat{\sigma}$  conforme detalhado nas equações (5) e (7).

Figura 1 – Representação gráfica da função densidade de probabilidade normal e a indicação de seus dois parâmetros:  $\mu$  e  $\sigma$



A distribuição normal permite a comparação de sua curva com os limites de especificação estabelecidos para a característica da qualidade de interesse. Com esta comparação é possível avaliar se o sistema de medição é capaz de atender às especificações, verificando o quão distante da média a característica da qualidade se encontra em relação à especificação. E também avaliar a variabilidade do sistema de medição buscando alguma medida para reduzi-la. O modelo ideal e desejável para os sistemas de medição analíticos, de acordo com a figura 2, indica que o sistema de medição atende com folga a faixa de especificação e tem a média localizada no centro das especificações (WERKEMA, 1995).

Figura 2 – Comparativo curva normal e limites de especificação



Com a utilização da distribuição normal é possível determinar a proporção de não conformes em relação à especificação crítica estudada. Assim, de acordo com Werkema (1995), como o cálculo de probabilidades da distribuição normal não é um

processo imediato, estas probabilidades foram tabeladas para uma variável normal padronizada  $z$  definida pela equação (13).

$$z = \frac{x - \hat{\mu}}{\hat{\sigma}} \quad (13)$$

A tabela da distribuição normal padronizada (pode ser consultada em Werkema, 1995) fornece a probabilidade de  $z$  assumir valores inferiores a um número especificado  $z_0$ , representado por  $P(z < z_0)$ .

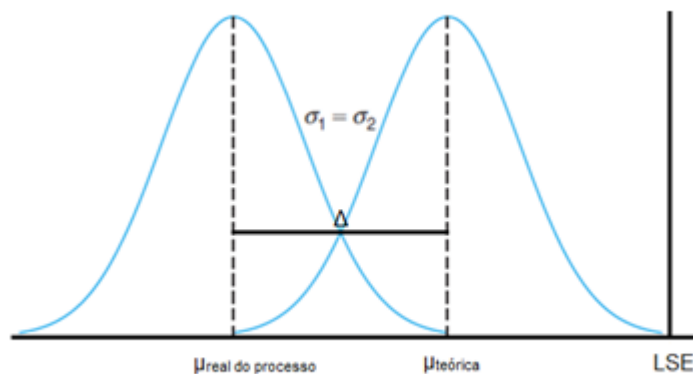
Tal conceito será aplicado para a determinação de uma nova média teórica para o processo, o mais próxima possível ao limite de especificação, que é fixo e definido por órgão regulador, considerando o percentual de não conformes nulo ou muito próximo a isto. Desta forma, reescreve-se a equação (13), assumindo que a variabilidade do sistema de medição se mantém, o novo valor de média no qual se garante o atendimento à especificação, com probabilidade próxima a zero da ocorrência de produtos não conformes será definido por meio da equação (14).

$$\mu_{teórica} = LSE - z \cdot \hat{\sigma} \quad (14)$$

onde:  $\mu_{teórica}$  é a nova média calculada; LSE o limite de especificação, que é um valor fixo;  $z$  a variável normal padronizada e o  $\hat{\sigma}$  desvio padrão estimado.

A obtenção da nova média permitirá a reavaliação em situações de processo nas quais é necessário determinar um valor alvo para a característica em questão. A tomada de decisão para o aumento ou diminuição do valor alvo considerará, na mesma proporção, a diferença  $\Delta$  entre as médias, conforme ilustrado na figura 3.

Figura 3 – Comparativo entre médias



## 3.2 PROCESSO DE REFINO DE PETRÓLEO

O refino do petróleo é realizado por meio de distintos processos industriais, dos quais são obtidos os derivados, amplamente utilizados em nossa sociedade. Cada refinaria apresenta seu próprio diagrama de refino, mas basicamente os processos de refino podem ser divididos em três classes: separação, conversão e tratamento.

De acordo com Gauto (2016), processos de separação são utilizados para fracionar e separar os constituintes do petróleo, baseado na volatilidade de cada componente, podendo ser conduzido sob pressão atmosférica ou a vácuo. Já processos de conversão correspondem a processos químicos onde ocorrem transformações de hidrocarbonetos presentes na carga em outros hidrocarbonetos. Esses processos geralmente ocorrem após o primeiro processo de separação constituído pela destilação do petróleo. Processos de tratamento têm o objetivo de remover ou transformar contaminantes e, em geral, ocorrem após processos de separação e de conversão e por isso também são chamados de processos de acabamento.

O início do refino do óleo cru se dá pela separação física das frações básicas por destilação atmosférica e a vácuo, dependendo das faixas de temperatura de ebulição. Estas frações irão compor derivados finais, misturadas ou não a outras frações de outros processos. Elas ainda podem compor tanques intermediários, os quais seguem para processos de conversão ou acabamento. Desta forma, os derivados de petróleo são compostos por misturas de frações de diversos processos de refino, constituindo o que é chamado de *pool*. Assim, a diferença entre uma fração e um derivado do petróleo é atribuída às características legais vigentes exigidas pelo órgão regulador; a fração não necessariamente apresenta todas as características de um derivado, mas o derivado de petróleo, uma mistura composta por frações, necessariamente obedece às características de qualidade exigidas pela ANP (FARAH, 2012).

### 3.2.1 Processos de separação

O processo básico do refino de petróleo se inicia com a operação de dessalgação. O petróleo extraído no mar, como ocorre no Brasil, geralmente se apresenta associado à água, que por sua vez contém sais minerais em solução. Essa tendência é percebida ainda mais à medida que o campo vai sendo explorado, onde

há o aumento da proporção de água no óleo extraído (MORIGAKI *et al.*, 2010). A dessalgação tem o objetivo de remover esses sais dissolvidos.

O próximo processo após a dessalgação é o envio do petróleo para a torre de pré-fracionamento, onde serão separadas as partes leves do petróleo, como o gás combustível, o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a nafta leve. De acordo com Farah (2012), o produto de fundo da torre de pré-fracionamento é enviado para a torre de destilação atmosférica, sendo submetido ao aquecimento a uma temperatura mais elevada, na qual possam ser separados a nafta pesada, o querosene e os gasóleos atmosféricos leve e pesado com ponto final de ebulição em torno de 400 °C. O resíduo do fundo dessa torre, chamado de resíduo atmosférico (RAT), geralmente é encaminhado à unidade de destilação a vácuo, mas também pode ser processado em unidades de conversão.

Ainda, de acordo com Gauto (2016), na destilação a vácuo, que opera a uma pressão abaixo da atmosférica, próxima ao vácuo, ocorre a separação de frações pesadas que não puderam ser separadas na seção atmosférica, tais como, gasóleo leve e pesado de vácuo. O resíduo obtido na destilação a vácuo é chamado de resíduo de vácuo (RV), que apresenta temperatura de ebulição acima de 550 °C e é encaminhado a unidades de conversão ou utilizado na produção de asfalto.

### **3.2.2 Processos de conversão**

Os processos de conversão mais comuns em refinarias, segundo Farah (2012) são o craqueamento catalítico e o coqueamento retardado. Estes processos visam transformar frações de baixo valor comercial, normalmente obtidas da destilação atmosférica e a vácuo, em outras de maior valor agregado, tais como GLP, naftas, querosene e diesel. Tais transformações alteram profundamente a constituição molecular, conseguido através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular, conforme descrito por Abadie (2014).

O processo de craqueamento catalítico em leito fluido (FCC) é um dos mais importantes em refinarias. As unidades de processo que utilizam o princípio de FCC são produtoras de GLP, nafta craqueada para gasolina e resíduo aromático, além de diluentes de óleo combustível e correntes que irão compor o óleo diesel após serem hidrotratadas, como o óleo leve de reciclo (OLR) e a nafta pesada craqueada. As frações pesadas de carga da unidade entram em contato com catalisador de fina



granulometria a elevada temperatura (700 °C) e tempo de contato entre 2 e 3 segundos, suficiente para promover a quebra das cadeias carbônicas. Os hidrocarbonetos craqueados e o catalisador são enviados a um grande vaso separador, onde por efeito da redução de velocidade do leito fluido, o catalisador decanta no fundo do vaso. Este catalisador segue para um segundo vaso, onde então é regenerado através da queima para remoção do coque nele depositado (FERREIRA, 2008).

A carga em fase vapor de hidrocarbonetos craqueados, oriunda da FCC, é enviada para a fracionadora onde ocorrerá a separação de frações e o tratamento para remoção de contaminantes. Essas frações são constituídas por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, com predomínio dos dois últimos tipos. Por exemplo, o óleo leve de reciclo, para ser adicionado ao óleo diesel, deve passar por tratamento em unidades de hidrotratamento a fim de reduzir a concentração de aromáticos e de contaminantes (FARAH, 2012).

No coqueamento retardado, a carga de resíduo de vácuo é inicialmente preaquecida em fornos a 500 °C com a injeção combinada de vapor d'água a fim de evitar a formação de coque nesta etapa, que se trata de um subproduto sólido de elevado peso molecular e teor de carbono e baixo valor comercial. A fração de petróleo aquecida e a água alimentam os tambores de coque. Uma torre fracionadora separa os produtos do craqueamento oriundos destes tambores (BOTELHO *et al.*, 2015). Neste processo são obtidos também nafta e o gasóleo de coqueamento, considerados instáveis devido ao teor elevado de contaminantes, além do elevado teor de diolefinas. Portanto, essas frações devem ser estabilizadas para que possam fazer parte da gasolina e do diesel (FARAH, 2012).

### **3.2.3 Processos de tratamento**

Os processos de tratamento têm o objetivo de conferir as características de qualidade necessárias à comercialização dos derivados de petróleo, tais como a corrosividade e o teor de enxofre, corrigindo propriedades relacionadas principalmente à presença de compostos sulfurados e oxigenados. Segundo Gauto (2016), para a adequação da qualidade de frações leves e médias (naftas, querosene e diesel) são utilizados processos de hidrotratamento (HDT).

O HDT tem como finalidade purificar a carga, reduzindo a concentração de compostos indesejados sem alterar significativamente a curva de destilação da carga. Assim, o principal objetivo do processo de HDT é promover a remoção de enxofre e nitrogênio através da hidrogenação catalítica e aumentar a estabilidade por meio da hidrogenação dos compostos insaturados das correntes de entrada. No caso dos HDT de diesel, a carga é composta de hidrocarbonetos da faixa de destilação próxima ao óleo diesel, tal que o efluente da unidade possa ser misturado com outras correntes e atender às especificações do óleo diesel (FERREIRA, 2008).

### 3.3 PROCESSO PRODUTIVO DO ÓLEO DIESEL S10

O óleo diesel é um combustível líquido, derivado de petróleo, definido assim pela ANP:

[...] composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. É utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão) em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica (ANP, 2019).

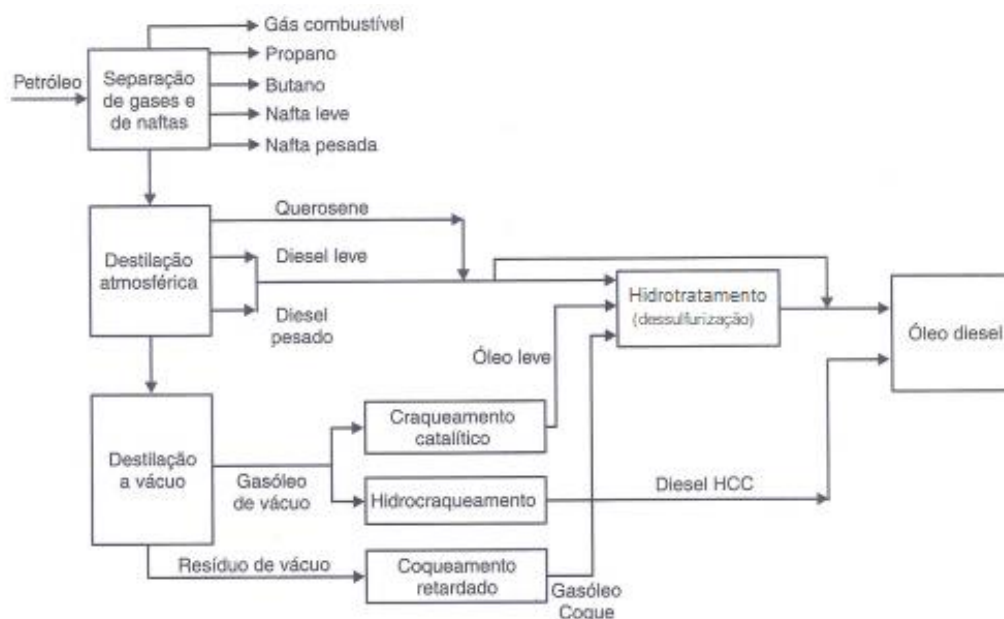
A produção de óleo diesel, no Brasil e no mundo, é baseada principalmente no processo de destilação a partir de frações de gasóleos atmosféricos, leve e pesado, seguido de hidrotreatamento. Essa produção é complementada por frações de outros processos, tais como, craqueamento catalítico e coqueamento retardado, após estabilização no hidrotreatamento (AURÍQUIO, 2016).

Conforme esquematizado na figura 4, produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é uma mistura de diversas frações, podendo ser composto de nafta pesada, querosene, diesel leve e pesado, além de gasóleo leve e médio.

Na determinação das formulações e quantidades ideais de produtos de mistura, produtos intermediários e aditivos que compõem o óleo diesel comercial, o refinador deve atentar para a utilização de correntes que não afetem características essenciais de qualidade, dentre elas a curva de destilação. As métricas normalmente utilizadas para se verificar a melhor definição do *blending* são: o lucro máximo; o custo mínimo; o custo mínimo de desperdício da qualidade – *giveaway* e o máximo de proporção de determinados componentes. No cenário da empresa petrolífera em questão, para a produção do óleo diesel S10, o principal parâmetro para atendimento à qualidade final considerado na formulação do *blending* é a T95, determinada a partir do ensaio de destilação normatizado pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM). O

controle desta temperatura nos processos, além de limitar diretamente o conteúdo de frações pesadas, limita também outras propriedades especificadas, tais como o resíduo de carbono e a cor (FERREIRA, 2008).

Figura 4 – Produção de óleo diesel



Fonte: FARAH, 2012.

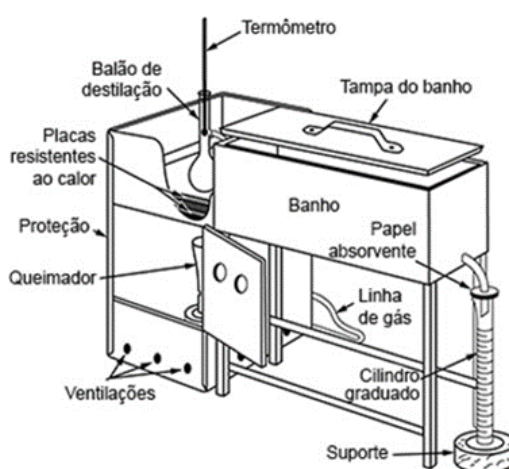
A curva de destilação é usada como uma característica importante de volatilidade do combustível e é formada pelas temperaturas e os respectivos percentuais recuperados de amostra (YAMANISHI, 2007). As curvas de destilação podem ser obtidas experimentalmente por diferentes métodos, sendo a ASTM D86 - Destilação de derivados de petróleo e combustíveis líquidos em pressão atmosférica, o método padronizado e estabelecido pela ANP para a especificação de derivados de petróleo e como parâmetro de controle do processo (FERREIRA, 2008).

De acordo com a norma citada acima, o procedimento analítico consiste na destilação em batelada do combustível à pressão atmosférica, sendo a estrutura básica do equipamento representada na figura 5.

O método de ensaio consiste na classificação da amostra em um dos quatro grupos a partir de características como composição, pressão de vapor, ponto de ebulição inicial esperado e ponto final de ebulição esperado. Após, 100 ml da amostra são destilados sob condições determinadas de temperatura, rampa de aquecimento,

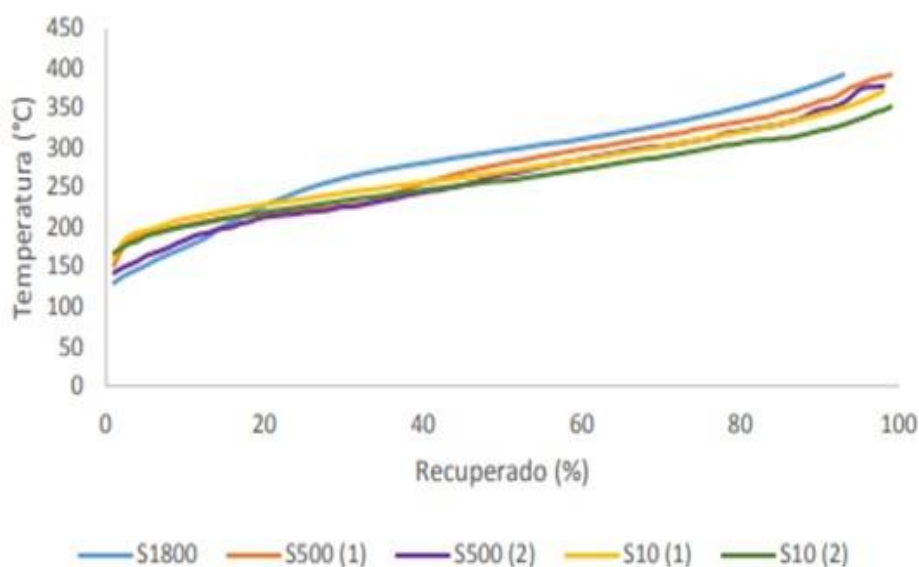
dentre outros, de acordo com seu grupo. É feita a medição sistemática da temperatura e do volume condensado até ebulição total da amostra. Os resultados do ensaio são registrados como percentual evaporado ou percentual recuperado versus a temperatura correspondente, em um gráfico, com um ponto na curva de destilação, como exemplificado na figura 6 para diferentes tipos de óleo diesel, sendo apresentado os resultados para um lote de diesel S1800 e dois lotes diferentes de diesel S500 e S10.

Figura 5 - Estrutura básica do equipamento da norma ASTM D86



Fonte: ASTM D86, 2018.

Figura 6 – Curvas de destilação de óleo diesel obtidas pelo método ASTM D86



Fonte: PEIXOTO, 2014.

#### 4. METODOLOGIA

A metodologia aplicada neste estudo baseia-se na coleta de dados e implementação da ferramenta do controle estatístico do processo (CEP) para um único equipamento de destilação atmosférica, com a utilização de gráficos de controle (medidas individuais e amplitude móvel) e análise de capacidade, com ênfase na distribuição de probabilidade normal, que será utilizada no intuito de propor novo valor alvo da T95 para otimização da produção de diesel.

Os dados de temperatura T95 obtidos a partir da destilação de óleo diesel em equipamento de bancada serão coletados por diferentes técnicos e tratados, primeiramente, quanto à presença de *outliers* utilizando teste de Grubbs. Na sequência o conjunto de dados será verificado quanto ao atendimento à distribuição normal utilizando a estatística de *Anderson Darling*. Após, com base nos dados serão construídos os gráficos de controle de medida individual e da amplitude móvel. Este procedimento será realizado com o auxílio da planilha Excel para a análise da estabilidade do sistema de medição em estudo. Junto a esta planilha será disponibilizado diário de bordo para que o técnico relate qualquer observação ou variação percebidas durante a análise.

Após a verificação da estabilidade, será calculada a capacidade unilateral do sistema de medição, visto que o limite superior de especificação da característica em estudo é crítico para a tomada de decisão da composição do *blending* do produto final, que influenciará na rentabilidade do processo produtivo.

Por fim, concluindo a análise de capacidade, com a utilização da distribuição probabilidade de normal, será obtida uma nova média para T95 mais próxima ao limite superior de especificação determinada pela ANP para o óleo diesel S10. Com um valor alvo mais próximo à especificação, o responsável pela tomada de decisão terá resultados analíticos precisos, estáveis e controlados permitindo assim operar com uma menor margem de temperatura entre o valor alvo e o limite de especificação, possibilitando a otimização de produção do óleo diesel.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a norma ASTM D6299 a primeira etapa da coleta de dados que fundamentará o gráfico de controle consiste na escolha da amostra QC (*quality control*). A escolha foi por um óleo diesel S10 já certificado para venda e que apresenta, obviamente, a T95 dentro da especificação determinada pela ANP. Este óleo diesel atende aos requisitos da norma em relação à estabilidade e por ser rotineiramente analisado no laboratório. Foi coletado em uma bombona, diretamente do tanque de armazenamento final, um volume de 50 (cinquenta) litros, quantidade suficiente para coleta de dados e acompanhamento periódico do sistema de medição através do gráfico de controle. Após a homogeneização, segregou-se o óleo diesel em frascos de 1 (um) litro. Tal procedimento é previsto na norma ASTM D6299, pois a manipulação de recipientes individuais e com quantidades menores da amostra permitem a garantia da integridade do óleo diesel por mais tempo, além de tornar mais fácil o manejo pelos técnicos que executarão a análise.

Definida a amostra QC, realizou-se sua classificação perante a norma ASTM D86. Esta classificação determinará os parâmetros do equipamento, condicionamento da amostra e dos materiais que serão utilizados na análise. No caso, a amostra QC é classificada como grupo 4, pois apresenta as seguintes características: pressão de vapor à 37,8°C é menor que 65,5 kPa, ponto inicial de ebulição (PIE) é superior à 100°C e o ponto final de ebulição (PFE) é superior à 250°C.

Determinado o grupo ao qual pertence à amostra QC, os parâmetros do ensaio foram verificados e confirmados no equipamento no qual seriam realizadas as análises de destilação, conforme detalhado na tabela 1. O equipamento utilizado foi destilador atmosférico automático, da marca Herzog, modelo Optidist representado na figura 7. Também foi confirmado que o equipamento e sensor de temperatura estavam calibrados e atendiam o critério de aceitação estabelecido pelo fabricante. Os parâmetros determinados em norma devem ser obedecidos rigorosamente para que se eliminem as causas de erros relacionadas ao equipamento.

Segregada a amostra QC e atendidas as condições determinadas em norma para o equipamento, realizou-se um cronograma da coleta de dados com periodicidade diária e envolvimento de todos os técnicos aptos a realizar o ensaio. Para fins de registro, a sequência dos ensaios de destilação pela D86 foi cadastrada em software de gerenciamento de amostras e análises. Este software possui diário de

bordo onde os operadores podem inserir comentários e anormalidades observadas durante a análise.

Tabela 1 – Parâmetros do ensaio conforme ASTM D86

<b>Condições</b>	<b>Valor</b>
Temperatura do condensador, °C	0 a 60
Temperatura do compartimento da proveta, °C	Temperatura da amostra antes da análise $\pm$ 3
Tempo entre o início do aquecimento e o PIE, min	5 a 15
Velocidade de destilação entre 5% e 95% recuperado, mL/min	4 a 5
Tempo entre os 95% recuperado e o PFE, min	Máximo 5

Fonte: adaptado de ASTM D86, 2018.

Figura 7 – Destilador atmosférico automático



Fonte: <https://www.pensalab.com.br/product-page/optidist-destilador-atmosferico-automatico>, 2019.

A equipe responsável pelas análises foi informada sobre a programação da coleta de dados e sobre a importância do atendimento das condições da amostra e da vidraria determinados na norma ASTM D86 antes da realização de cada um dos ensaios. Tais condições estão detalhadas na tabela 2.

Tabela 2 – Condições da amostra e vidraria

<b>Condições</b>	<b>Valor</b>
Temperatura de armazenagem da amostra, °C	ambiente
Temperatura da amostra antes da análise, °C	23 °C
Balão, °C	Não acima da ambiente (23 °C)
Provetas, °C	13 a 23 °C
Suporte do balão, mm	50

Fonte: adaptado de ASTM D86, 2018.

Atendidas as condições determinadas em norma, a coleta de dados foi iniciada no mês de junho de 2019, com a realização de um ensaio de destilação por dia, por um período de 20 dias ininterruptos. Foi determinado um único destilador para a realização dos ensaios, com o envolvimento de diferentes técnicos aptos a realizar a análise. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Coleta de dados

<b>Sequência</b>	<b>Resultado T95, °C</b>	<b>Amplitude Móvel</b>
1	360,6	----
2	358,6	2,0
3	361,3	2,7
4	361,0	0,3
5	357,0	4,0
6	359,1	2,1
7	360,4	1,3
8	362,3	1,9
9	356,6	5,7
10	359,9	3,3
11	359,8	0,1
12	359,6	0,2
13	354,5	5,1
14	357,8	3,3
15	359,1	1,3
16	357,2	1,9
17	357,7	0,5
18	361,5	3,8
19	358,9	2,6
20	362,7	3,8
<b>Média</b>	<b>359,3</b>	<b>2,4</b>

O primeiro tratamento estatístico aplicado foi a verificação de *outliers* utilizando o teste de Grubbs. Os dados da tabela 3 foram ordenados de forma crescente e



aplicada a equação (1) a fim de verificar nas extremidades superior e inferior a presença de dados dispersos. Foram obtidos, sucessivamente os seguintes valores de Grubbs calculado ( $G_c$ ): 2,309 e 1,652. O valor crítico tabelado ( $G_t$ ) para  $n=20$  a um nível de significância de 95% é 2,709 (tal valor pode ser encontrado em <http://www.portalaction.com.br/incerteza-de-medicao/19-teste-de-valor-extremo-grubbs>). Desta forma, como para as duas extremidades  $G_c < G_t$  conclui-se que o conjunto de dados não apresenta *outliers* a este nível.

A próxima análise consiste em verificar se os dados apresentam distribuição normal, com a utilização do teste de *Anderson Darling*. Utilizando-se as equações (2), (3) e (4) o valor encontrado para o termo  $A^{2*}$  foi inferior a 1, o que indica a hipótese de normalidade do conjunto de dados avaliado.

Finalizado o tratamento dos dados, parte-se a construção do gráfico de controle, primeiramente para medidas individuais. Os limites de controle, de acordo com as equações (8) e (9) reproduzidas abaixo. O gráfico de controle para as medidas individuais é observado na figura 8.

Limite superior de controle (LSC) do gráfico de medidas individuais:

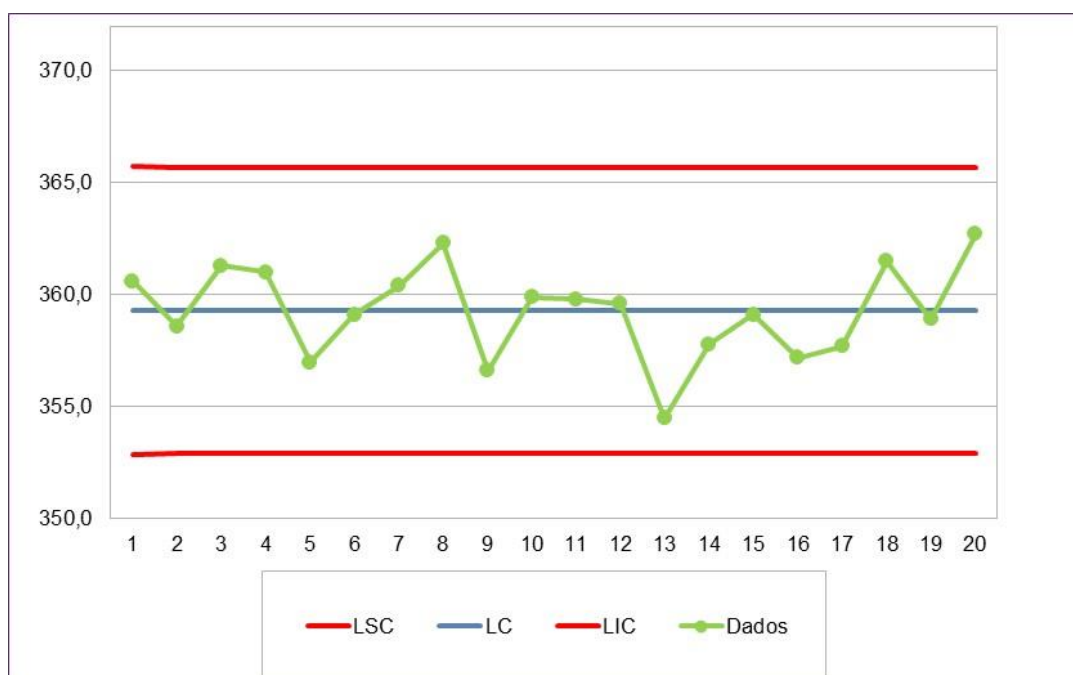
$$LSC = \bar{x} + 3 \cdot \left( \frac{\overline{MR}}{d_2} \right) = 359,3 + 3 \cdot \left( \frac{2,416}{1,128} \right) = 365,7$$

Limite inferior de controle (LIC) do gráfico de medidas individuais:

$$LIC = \bar{x} - 3 \cdot \left( \frac{\overline{MR}}{d_2} \right) = 359,3 - 3 \cdot \left( \frac{2,416}{1,128} \right) = 352,9$$

Verifica-se que todos os 20 pontos se situam entre os limites superior e inferior de controle e exibiram comportamento aleatório, indicando que o sistema de medição está sob controle. Foram ainda avaliados outros comportamentos determinadas pela ASTM D6299, que indicam instabilidade como: dois de três resultados consecutivos fora dos limites de 2 desvios-padrão na mesma direção; cinco resultados consecutivos fora dos limites de 1 desvio-padrão na mesma direção; nove ou mais resultados consecutivos acima ou abaixo da linha central e sete resultados consecutivos ascendentes ou descendentes. Como nenhum dos padrões acima descritos foi identificado no gráfico de controle, conclui-se que o sistema de medição é estável com relação as medidas individuais.

Figura 8 – Gráfico de controle para medidas individuais



Fonte: elaborado pela autora.

No entanto, ainda é necessário avaliar o gráfico de controle gerado para a amplitude móvel, onde os limites são calculados pelas equações (10) e (11). O gráfico de controle da amplitude móvel é apresentado na figura 9.

Limite superior de controle (LSC) do gráfico da amplitude móvel:

$$LSC = D_4 \cdot \overline{MR} = 3,627 \times 2,416 = 7,89$$

Limite inferior de controle (LIC) do gráfico da amplitude móvel:

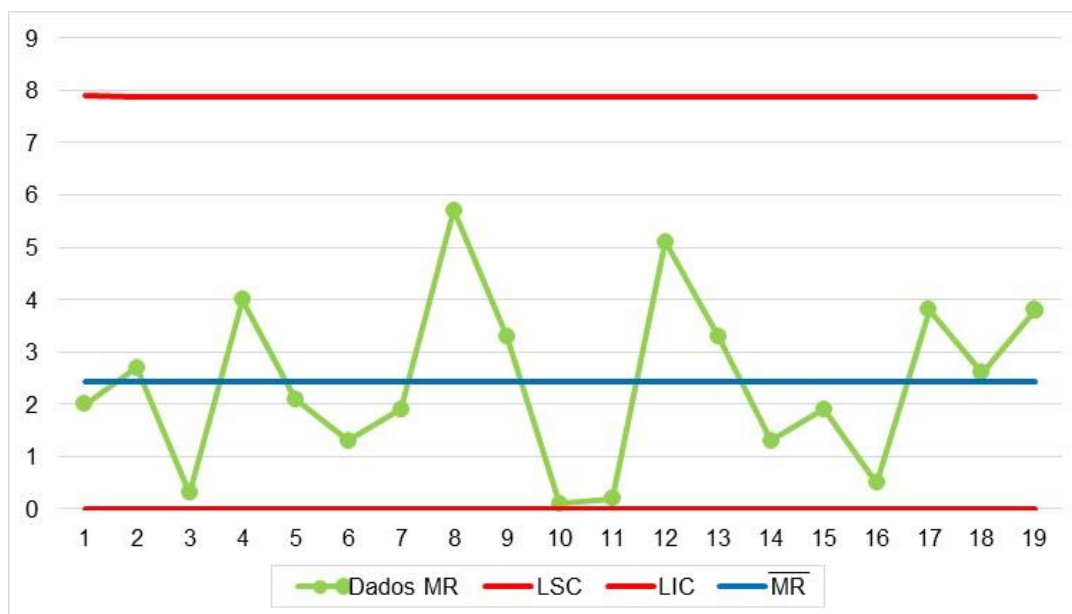
$$LIC = D_3 \cdot \overline{MR} = 0 \times 2,416 = 0$$

Observa-se que todos os dados calculados de amplitude móvel estão dentro dos limites de controle, logo não há razão para refutar a conclusão de que o sistema de medição se encontra estável e sob controle estatístico.

Verificada a estabilidade do sistema de medição, quantificou-se, através da equação (12) sua capacidade empregando o índice  $\hat{C}_{pk}$  superior, que avalia a distância da média de um processo descentrado ao limite da especificação superior, por ser esta a mais crítica para o processo e limitante na especificação normativa do T95 do óleo estudado. O valor calculado foi de 1,67, sendo superior ao recomendado na avaliação de especificações unilaterais. Como o  $C_{pk}$  tem um maior que o valor mínimo

de 1,45, conclui-se que o sistema de medição é capaz de atingir em segurança o valor especificado de 370 °C para o T95.

Figura 9 – Gráfico de controle para amplitude móvel



Fonte: elaborado pela autora.

Como finalização da análise de capacidade, utilizando a distribuição normal, novas possíveis médias foram calculadas, por meio da equação (14). Tais médias, as respectivas probabilidades de ocorrência de não conformidades e a diferença em relação à média original (delta), que será aplicada na temperatura alvo do processo e permitirá a otimização do óleo diesel S10, são apresentados na tabela 4. Para os cálculos assumiu-se que a variabilidade se mantém, visto que o sistema de medição será monitorado continuamente através dos gráficos de controle e qualquer anormalidade observada será informada ao responsável pela definição de alteração do valor alvo da T95.

Tabela 4 – Médias calculadas e respectivas probabilidades de produto não conforme

Média	Nova média	% não conformes	Delta
359,3	360,3	0,0003%	1
	361,3	0,0024%	2
	362,3	0,0162%	3
	363,3	0,0879%	4
	364,3	0,3890%	5
	365,3	1,410%	6

Tal otimização se dá através da incorporação de frações menos nobres, como o diesel pesado, que participam da composição de produtos com menor valor financeiro agregado. A tomada de decisão em relação à nova T95 alvo deve considerar o risco da obtenção de produtos fora de especificação e quão impactante será no resultado financeiro da empresa. No entanto, de acordo com os dados apresentados, é possível elevar a temperatura alvo da T95 e permitir um aumento na produtividade do óleo diesel S10 com um risco muito baixo de produto não conforme. Este assunto será detalhado no próximo capítulo.

## 6. ANÁLISE DOS CUSTOS

Considerando uma produção diária média de 4.000 m<sup>3</sup> de óleo diesel S10, estima-se que a cada ganho de 1 °C na T95 há um aumento de produção volumétrico de 14 m<sup>3</sup> por dia do derivado, equivalente a um aumento de produção de 0,35%.

A primeira análise de custo será realizada em um cenário conservador, cuja tomada de decisão será baseada no incremento de 1 °C na T95 alvo. Considerando que o valor médio de venda do derivado ao distribuidor na região sul, conforme tabela de preços divulgada pela Petrobras, sem tributos é de R\$ 2.202,30/m<sup>3</sup>, estima-se que diariamente a indústria petrolífera em questão tem ganho financeiro de R\$ 30.832,20. No entanto, há de se considerar o risco em relação à quantidade de produto não conforme, que no caso de incremento de 1°C na T95 é de 0,0003%. Em volume de produção diário este percentual representa 0,012 m<sup>3</sup>, equivalente a R\$ 26,52, ou seja, valor irrisório quando comparado ao ganho financeiro possível.

Considerando agora um cenário mais arrojado, com o incremento de 6°C na T95, a produção diária terá um aumento de 84 m<sup>3</sup> (2,1%), equivalente monetariamente à R\$ 184.993,20. No entanto, considerando a probabilidade de 0,0141 de produto fora de especificação, o prejuízo será de R\$ 126.818,12, desconsiderando os custos de energia do processo, reprocessamento e armazenamento de produto não conforme. A tabela 5 apresenta o detalhamento da rentabilidade financeira e respectivos desperdícios de acordo com a definição da temperatura de incremento para o valor alvo da T95:

Tabela 5 – Rentabilidade financeira e respectivos desperdícios

Média	Nova média	% não conformes	Delta	Retorno diário	Desperdício diário
	360,3	0,0003%	1	R\$ 30.832,20	R\$ 26,52
	361,3	0,0024%	2	R\$ 61.664,40	R\$ 212,90
359,3	362,3	0,0162%	3	R\$ 92.496,60	R\$ 1.442,07
	363,3	0,0879%	4	R\$ 123.328,80	R\$ 7.851,69
	364,3	0,3890%	5	R\$ 154.161,00	R\$ 34.867,47
	365,3	1,410%	6	R\$ 184.993,20	R\$ 126.818,12

Em suma, na definição de um cenário mais conservador, com o incremento de apenas 1°C na temperatura alvo para a formação do *blending* do diesel S10 venda, através da incorporação de correntes principalmente de diesel pesado, que iriam

compor derivados de menor valor agregado e sem a necessidade de investimentos financeiros e alterações de projeto, há a expectativa de otimização de produção do óleo diesel S10 em 5.110 m<sup>3</sup>/ano, equivalente ao retorno financeiro anual na casa de R\$ 11 milhões.

## 7. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos com a aplicação do Controle Estatístico do Processo (CEP) e avaliação da capacidade, com ênfase nas probabilidades através da distribuição normal, foi possível prever o delta para a alteração da temperatura alvo T95 na produção de óleo diesel S10, proporcionando aumento de produtividade e consequente ganho financeiro.

Os gráficos de controle para medidas individuais (X) e amplitude móvel (MR) construídos para o equipamento de destilação atmosférica automática foram obtidos através de coleta de dados, com a aproximação entre os conceitos estabelecidos na literatura e na norma específica (ASTM D6299) para a indústria petrolífera. Tais gráficos exibiram estado de controle como observado por meio do comportamento aleatório, de onde se pode concluir que o sistema de medição se encontra estatisticamente estável e opera sem ocorrências de padrões descritos na norma citada acima.

Verificada a estabilidade do sistema de medição, quantificou-se a capacidade unilateral do sistema de medição, visto que somente o limite superior de especificação da característica T95 é determinado pelo órgão regulador e é parâmetro determinante para a tomada de decisão da composição do *blending* do produto final e consequente aumento de rentabilidade produtiva. O índice  $C_{pk}$  calculado indicou que o sistema de medição é capaz de atingir em segurança o valor limite especificado de 370 °C para o T95.

Por fim, com a utilização do conceito de probabilidades da distribuição normal como conclusão da análise de capacidade, foi possível realizar o cálculo de novas médias que continuariam atendendo ao limite de especificação e suas respectivas probabilidades percentuais em apresentar produtos não conformes. Baseado em premissas de que tal alteração exigisse a ausência de investimentos financeiros, mudanças de projeto e o custo mínimo de desperdício de qualidade (*giveaway*), em um cenário conservador, o incremento de apenas 1°C na temperatura alvo da T95 quando da formulação do *blending* permite a incorporação de maior quantidade de frações de menor valor agregado ao óleo diesel S10, trazendo a otimização da produção do derivado, proporcionando um ganho financeiro anual na faixa de R\$ 11 milhões.

## REFERÊNCIAS

ABADIE, E. **Processos de refinação**. Rio de Janeiro: Universidade Petrobras, 2014. 169 p.

ALVES, C. C. **Gráficos de controle CUSUM: um enfoque dinâmico para a análise estatística de processos**. 2003. 134 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D6299-18**. Standard practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D86-18**. Standard test method for distillation of petroleum products and liquid fuels at atmospheric pressure.

AURÍQUIO, P. C. Derivados do petróleo: características e aplicações. In: GAUTO, M. (Org) *et al.* **Petróleo e gás: princípios de exploração, produção e refino**. Porto Alegre: Bookman, 2016. Cap. 2, p. 29-60.

BARBETTA, P. A.; REIS, M. M.; BORNIA, A. C. **Estatística para cursos de engenharia e informática**. 3.ed. São Paulo: Atlas, 2010. 410 p.

BOTELHO, V.; TRIERWEILER, J. O.; FARENZENA, M.; LONGHI, L. G. S.; ZANIN, A. C.; TEIXEIRA, H.; DURAIKI, R. Estudo comparativo de metodologias para avaliação de modelos de controladores preditivos aplicadas a uma unidade de tratamento de coqueamento retardado. **Engevista**, v. 17, n. 4, p. 463 – 476, dezembro 2015.

EURACHEM. **Guide to quality in analytical chemistry: An Aid to Accreditation**. 3ª Ed. Vicki Barwick, 2016.

FARAH, M. A. **Petróleos e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 226p.

FERREIRA, A. C. **Modelos de otimização na produção de óleo diesel: uma aplicação industrial**. 2008. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual Campinas, Campinas, 2008.

Gasolina e diesel. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/precos-de-venda-as-distribuidoras/gasolina-e-diesel/>> Acesso em: 03 de novembro, 2019.

GAUTO, M. Refino de petróleo. In: GAUTO, M. (Org) *et al.* **Petróleo e gás: Princípios de exploração, produção e refino**. Porto Alegre: Bookman, 2016. Cap. 6, p. 151-179.

GAUTO, M. Tratamento dos derivados e processos auxiliares de refino. In: GAUTO, M. (Org) *et al.* **Petróleo e gás: Princípios de exploração, produção e refino**. Porto Alegre: Bookman, 2016. Cap. 7, p. 181-202.



LIMA, A. A. N.; LIMA, J. R.; SILVA, J. L.; ALENCAR, J. R. B.; SOARES SOBRINHO, J. L.; LIMA, L. G.; ROLIM NETO, P. J. Aplicação do controle estatístico de processo na indústria farmacêutica. **Revista Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 27, n. 3, p. 177-187, 2006.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao controle estatístico da qualidade**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. 513 p.

MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M. Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. **Química Nova**, 33 (3), 607-612, 2010.

Óleo diesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>> Acesso em: 25 de setembro, 2019.

OLIVEIRA, C. D.; CAROLI, A. A. D.; AMARAL, A. S.; VILCA, O. L. Detecção de fraudes anomalias e erros em análise de dados contábeis: um estudo com base em *outliers*. **Revista Eletrônica do Departamento de Ciências Contábeis**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 102-127, jan./jun. 2014.

Optidist – Destilador atmosférico automático. Disponível em: <<https://www.pensalab.com.br/product-page/optidist-destilador-atmosferico-automatgico>> Acesso em: 22 de outubro, 2019.

PEIXOTO, C. G. D. **Aplicação da destilação simulada por cromatografia gasosa e da termogravimetria na avaliação da influência da redução do teor de enxofre sobre as propriedades físico-químicas do óleo diesel**. 2014. 140 f. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

RAMOS, E. M. L. S. **Aperfeiçoamento e desenvolvimento de ferramentas do controle estatístico de qualidade** – utilizando quartis para estimar o desvio padrão. 2003. 130f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

YAMANISHI, E. **Simulação, análise e otimização das colunas atmosférica e debutanizadora da unidade de destilação de refino de petróleo**. 2007. 224f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

WERKEMA, M. C. C. **Ferramentas estatísticas básicas para o gerenciamento de processos**. 2.ed. Belo Horizonte: Editora Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 1995. 384 p.