AVALIAÇÃO DA REPETIBILIDADE DE MEDIÇÕES DE DENSIDADE E GRAU API DE PETRÓLEOS BRUTOS POR ANALISADOR DIGITAL

Heitor Barbieiri do Nascimento, Lucimara Ribeiro Venial, Flaviane Mendonça Ambrozim, Vinicius Ferraz Soffiett, Maria Eduarda Lopes Fernandes, Maristela de Araújo Vicente, Maria de Fátima Pereira dos Santos

Universidade Federal do Espírito Santo/Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Rodovia Governador Mário Covas, Km 60, s/n, Bairro Litorâneo, 29932-540, São Mateus-ES, Brasil, heitorbarbieiri@gmail.com

Resumo
A correta determinação de características físico-químicas do petróleo, como a densidade e o grau API, é essencial para sua classificação e valorização no mercado. Este trabalho avaliou a repetibilidade de medições de densidade e grau API de seis amostras de petróleo bruto por analisador digital, segundo a norma ASTM D5002-22, a 30°C, com três repetições por amostra. Os coeficientes de variação (CV) da densidade a 30°C variaram de 0,002% a 0,080%, evidenciando baixa dispersão intragrupo. A dispersão entre réplicas foi comparada ao limite de repetibilidade r = 0,00105X: entre as cinco amostras dentro da faixa de aplicação do critério, quatro apresentaram Δmáx inferior a r, e uma (Amostra 1) excedeu numericamente esse limite. Uma sexta amostra, com densidade acima da faixa do critério, foi mantida apenas na análise descritiva. O grau API apresentou CV máximo de 0,504%, mantendo baixa dispersão absoluta entre as triplicatas. Os resultados demonstram elevada consistência das medições na maior parte das amostras e evidenciam a utilidade da comparação entre dispersão experimental e limite normativo para o monitoramento do sistema de medição.
Palavras-chave: Densidade. Grau API. Repetibilidade. Óleo cru. ASTM D5002.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química.

Introdução

A densidade constitui uma propriedade física fundamental na caracterização de óleos crus e participa de operações de classificação, conversão volumétrica e controle da qualidade. Em analisadores digitais de densidade, a determinação baseia-se na resposta de um tubo oscilante em U contendo a amostra, cuja frequência de oscilação é relacionada à massa do sistema e convertida em densidade, densidade relativa ou Grau API. Por se tratar de uma propriedade sensível à temperatura, à homogeneidade da amostra e às condições de preenchimento da célula, a confiabilidade do resultado depende não apenas da calibração do instrumento, mas também da repetibilidade das determinações executadas sob condições controladas (ASTM, 2022).

A repetibilidade representa a proximidade entre resultados obtidos em curto intervalo, pelo mesmo operador, com o mesmo equipamento e sob condições essencialmente constantes. Sua avaliação permite distinguir a variabilidade esperada do procedimento de dispersões incompatíveis com o desempenho estabelecido para o método (Simkus *et al.*, 2025). Nesse contexto, a ASTM D5002-22 fornece critérios para determinação de densidade, densidade relativa e Grau API de óleos crus por analisador digital, contemplando temperaturas de ensaio entre 15 °C e 35 °C. A norma também apresenta uma expressão de repetibilidade para densidade na faixa de 0,75 a 0,95 g/mL, permitindo comparar a diferença entre resultados sucessivos com um limite dependente da própria densidade média (ASTM, 2019, 2022).

A adoção de um critério quantitativo de repetibilidade é particularmente relevante em amostras de petróleo, pois matrizes com diferentes densidades, viscosidades e composições podem responder de forma distinta durante o preenchimento e a estabilização térmica da célula (Santos; Oliveira, 2023). Assim, a análise conjunta de estatísticas descritivas, coeficientes de variação e comparação com limites normativos oferece uma visão mais completa do comportamento do sistema de medição.

Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi avaliar a repetibilidade das medições de densidade e Grau API de seis petróleos brutos em analisador digital, a 30 °C e em triplicata, com ênfase na dispersão entre réplicas e na comparação numérica com o critério de repetibilidade da ASTM D5002-22.

Metodologia

Foram analisadas seis amostras de petróleo bruto em analisador digital de densidade Anton Paar DMA 4500M, sendo três determinações independentes sob a mesma condição de trabalho, a 30 °C, totalizando 18 leituras. Em cada leitura foram registrados a densidade na temperatura de ensaio, a temperatura efetiva de leitura, a densidade corrigida a 15 °C, a densidade relativa a 15 °C e o Grau API. Para cada variável e amostra calcularam-se média aritmética, desvio padrão amostral (DP), coeficiente de variação (CV), valores mínimo e máximo, amplitude e intervalo de confiança de 95% da média.

Para a avaliação comparativa da repetibilidade da densidade foi utilizada a Equação 1

$$r = 0{,}00105 \cdot X \qquad (1)$$

em que X representa a densidade média da amostra. A aplicação do critério foi restrita às amostras com densidade média entre 0,75 e 0,95 g/mL. Como o conjunto experimental continha triplicatas, foram calculadas as três diferenças absolutas possíveis entre pares de réplicas e adotou-se a maior diferença observada, Δmáx, como medida conservadora de dispersão. A condição Δmáx ≤ r foi interpretada como concordância numérica com o limite de repetibilidade, sem extrapolar a comparação para uma declaração de validação integral do método.

A ASTM D5002-22 informa que sua declaração de precisão foi estabelecida em estudos interlaboratoriais conduzidos a 15 °C e 20 °C. Por essa razão, embora 30 °C esteja dentro do escopo operacional do método, a comparação realizada neste estudo foi interpretada com essa ressalva. Os registros de alerta emitidos pelo equipamento foram mantidos como informação operacional independente e não foram utilizados como critério normativo de aceitação.

Resultados

Os resultados obtidos nos ensaios de densidade em analisador digital estão dispostos na Tabela 1, com a interpretação se atende ou não as especificações de repetibilidade. Vale ressaltar que a Amostra 3 foi mantida apenas na análise descritiva porque sua densidade média excedeu 0,95 g/mL.

Tabela1 – Síntese das estatísticas de densidade a 30 °C e da comparação numérica com o limite de repetibilidade da ASTM D5002-22.

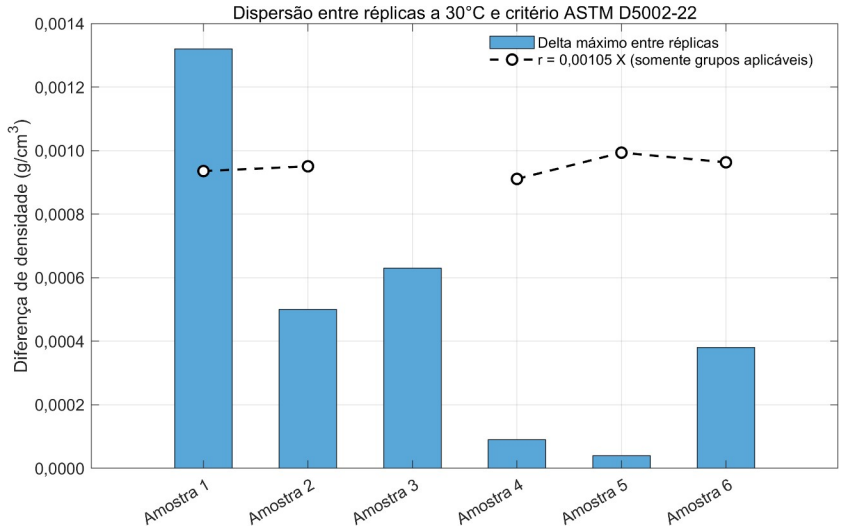
Amostra	Densidade média (g/cm³)	DP (g/cm³)	CV (%)	Δmáx (g/cm³)	r D5002 (g/cm³)	Interpretação
1	0,891037	0,000711	0,080	0,001320	0,000936	Não atende
2	0,905323	0,000253	0,028	0,000500	0,000951	Atende
3	0,970377	0,000353	0,036	0,000630	0,001019	Não aplicável
4	0,867447	0,000051	0,006	0,000090	0,000911	Atende
5	0,946227	0,000021	0,002	0,000040	0,000994	Atende
6	0,917280	0,000219	0,024	0,000380	0,000963	Atende

Fonte: Elaborado pelos autores.

As médias de densidade a 30 °C abrangeram ampla faixa entre as amostras, variando de 0,867447 g/cm³ na Amostra 4 a 0,970377 g/cm³ na Amostra 3. Apesar dessas diferenças entre materiais, os desvios padrão interno ao grupo permaneceram baixos. Os coeficientes de variação da densidade na temperatura de ensaio variaram de 0,002% a 0,080%, evidenciando elevada consistência entre as três determinações de cada amostra.

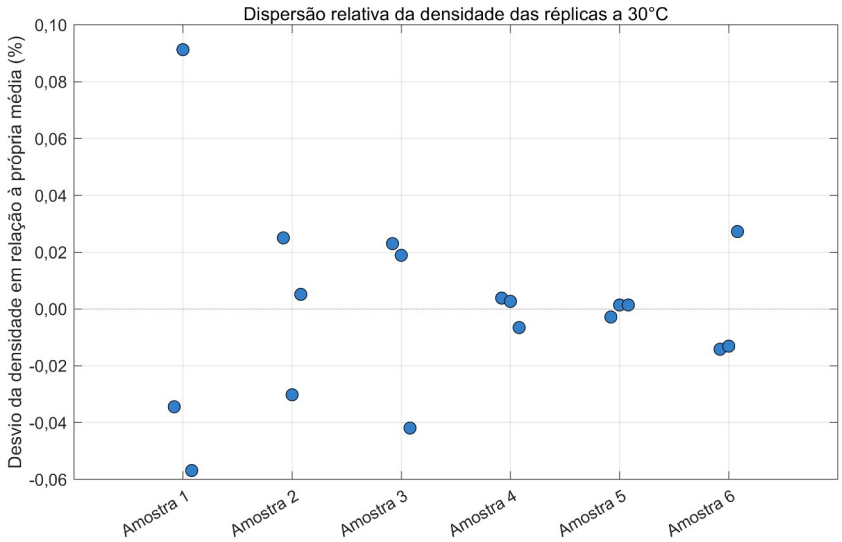
Conforme observado na Figura 1, a Amostra 1 apresentou a maior dispersão absoluta, com Δmáx de 0,001320 g/cm³. O limite calculado para sua densidade média foi r = 0,000936 g/cm³, resultando em razão Δmáx/r de 1,411. Consequentemente, foi a única amostra enquadrada na faixa do critério que excedeu numericamente o limite de repetibilidade. Em contraste, as Amostras 2, 4, 5 e 6 apresentaram razões Δmáx/r de 0,526, 0,099, 0,040 e 0,395, respectivamente, permanecendo abaixo da unidade. A Figura 2 corrobora esses dados, indicando que apenas as Amostras 4 e 5 apresentam dispersão relativa da densidade em relação à média.

Figura 1 – Diferença máxima entre réplicas e limite de repetibilidade r = 0,00105X para as amostras enquadradas na faixa de aplicação do critério.



Fonte: Elaborado pelos autores.

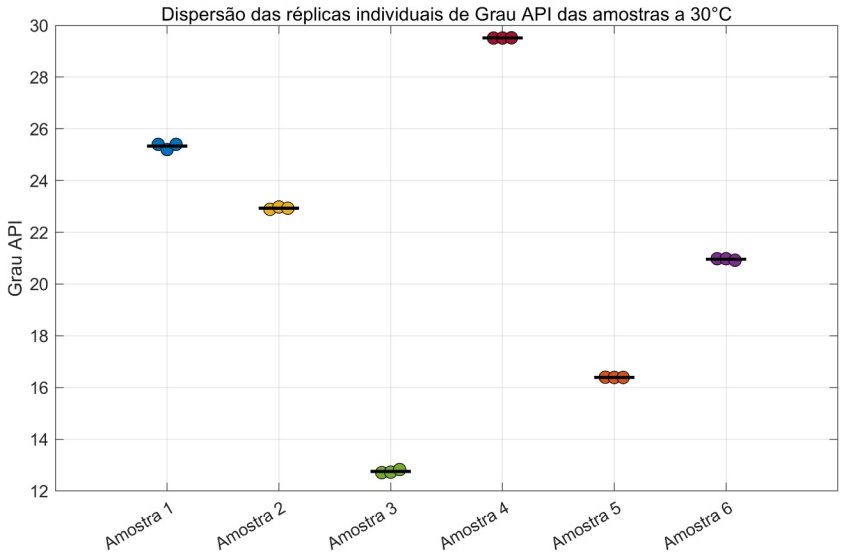
Figura 2 – Dispersão relativa da densidade das réplicas de cada amostra em relação à própria média, a 30°C. A linha pontilhada indica o desvio nulo (réplica igual à média do grupo).



Fonte: Elaborado pelos autores.

A comparação entre densidade e grau API evidenciou a diversidade físico-química das amostras. Os valores médios de grau API abrangeram aproximadamente 12,7 a 29,6, enquanto a densidade a 30 °C variou em sentido inverso, como esperado para essas grandezas relacionadas. A representação das réplicas individuais mostra que, mesmo diante de diferenças marcantes entre as amostras, os pontos de cada amostra permaneceram fortemente agrupados, reforçando a baixa dispersão no próprio grupo.

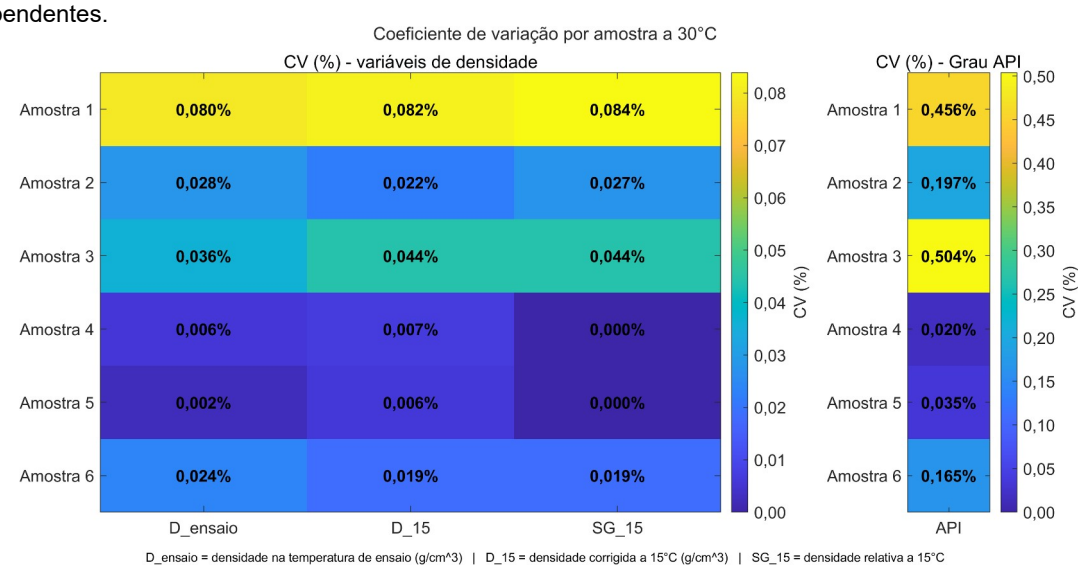
Figura 3 – Dispersão das réplicas individuais de grau API para as seis amostras analisadas. A linha horizontal em cada grupo representa a média das triplicatas.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Os coeficientes de variação reforçam esse comportamento, uma vez que para a densidade medida a 30 °C todos os valores permaneceram abaixo de 0,1%. Da mesma maneira, para a densidade corrigida a 15 °C, os CVs variaram de 0,006% a 0,082%; para a densidade relativa a 15 °C, de aproximadamente 0,000% a 0,084%. O Grau API apresentou variabilidade relativa discretamente superior, com CV máximo de 0,504% na Amostra 3 e 0,456% na Amostra 1, ainda mantendo baixa dispersão absoluta entre as triplicatas.

Figura 4 – Coeficientes de variação das para medidas de densidade a 30°C e grau API, com escalas de cor independentes.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Discussão

Conforme os resultados apresentados anteriormente, verificou-se que o analisador digital apresentou elevada repetibilidade para a maior parte das amostras avaliadas. A baixa magnitude dos desvios padrão e dos coeficientes de variação demonstra que a variação entre as triplicatas foi pequena em relação ao nível médio de densidade de cada material. Essa consistência é particularmente relevante em petróleo, cuja heterogeneidade e viscosidade podem aumentar a sensibilidade do ensaio às etapas de homogeneização, transferência e preenchimento da célula (Camargo; Manea; Oliveira, 2023).

A comparação com o critério da ASTM D5002-22 acrescentou uma dimensão metrológica à análise descritiva. Entre as cinco amostras com densidade média situada na faixa de 0,75 a 0,95 g/mL, quatro apresentaram Δmáx inferior ao limite r, correspondendo a 80% das amostras aplicáveis. A Amostra 1 apresentou Δmáx aproximadamente 41% superior ao limite calculado, configurando um sinal específico de maior dispersão que deve ser investigado antes de qualquer inferência sobre falha sistemática do equipamento. Uma única condição de não atendimento não caracteriza, isoladamente, perda generalizada de desempenho instrumental (Camargo; Manea; Oliveira, 2023; Santos; Oliveira, 2023).

A Amostra 3 apresentou densidade média de 0,970377 g/cm³. Embora as três leituras tenham mostrado baixa variabilidade, com CV de 0,036%, a amostra ficou fora da faixa de densidade associada ao critério r utilizado. Assim, sua repetibilidade foi descrita estatisticamente, mas não classificada como conforme ou não conforme ao limite empregado. Essa distinção evita extrapolar a declaração de precisão além da faixa para a qual foi estabelecida (ASTM, 2022).

Outro aspecto relevante refere-se à temperatura, já que a análise foi padronizada a 30 °C, condição inserida no intervalo operacional de 15 °C a 35 °C do método. Entretanto, a precisão publicada na ASTM D5002-22 foi obtida em estudos interlaboratoriais a 15 °C e 20 °C. Portanto, os resultados a 30 °C permitem uma comparação numérica útil com o limite, mas não devem ser apresentados como comprovação integral de desempenho normativo nas mesmas condições do estudo de precisão original.

Os registros do equipamento indicaram o alerta *filling warning* nas 18 leituras, o que o densímetro indica problemas no preenchimento da célula. Como esse registro não constitui, por si só, critério de conformidade da ASTM D5002-22, ele foi mantido separado da classificação estatística. Ainda assim, sua recorrência recomenda investigação operacional específica, especialmente quanto ao preenchimento da célula, homogeneidade da amostra e presença de bolhas, antes da consolidação de uma rotina analítica de longo prazo.

Conclusão

O analisador digital apresentou elevada consistência dentro do grupo nas medições de densidade realizadas a 30 °C, com coeficientes de variação inferiores a 0,1% para todas as amostras. Entre as cinco amostras enquadradas na faixa de densidade do critério de repetibilidade utilizado, quatro atenderam numericamente ao limite r = 0,00105X e uma apresentou dispersão superior ao valor calculado. A amostra de maior densidade permaneceu fora da classificação normativa, embora tenha apresentado baixa variabilidade entre réplicas.

Os resultados demonstram que a avaliação conjunta de estatísticas descritivas, coeficientes de variação e comparação com limites de repetibilidade constitui estratégia adequada para o monitoramento do desempenho de medições de densidade e grau API. O conjunto analisado indica desempenho analítico satisfatório na maioria das condições avaliadas, mas não sustenta uma declaração ampla de validação ou conformidade integral do equipamento. A continuidade do monitoramento, associada à investigação dos alertas operacionais e à ampliação do número de determinações, poderá fortalecer a caracterização metrológica do sistema.

Referências

ASTM. Guide for the Use of the Joint API and ASTM Adjunct for Temperature and Pressure Volume Correction Factors for Generalized Crude Oils, Refined Products, and Lubricating Oils: API MPMS Chapter 11.1. [*S. l.*]: **ASTM International**, 2019. Disponível em: http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D1250-19E1. Acesso em: 16 abr. 2026.

ASTM. Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Oils by Digital Density Analyzer. West Conshohocken: **ASTM International**, 2022. Disponível em: http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5002-22. Acesso em: 16 abr. 2026.

CAMARGO, M. A. C. de; MANEA, G. K. B.; OLIVEIRA, E. C. de. A Comparative Study of Fuel Density Precision Data Using Digital Densimeter Meters at Two Different Temperatures. **Energies**, [*s. l.*], v. 17, n. 1, p. 23, 20 dez. 2023.

SANTOS, E. B. D.; OLIVEIRA, E. C. D. Metrological Evaluation of the Compatibility of Two Different Digital Density Meter Adjustment Methods. **Metrology**, [*s. l.*], v. 3, n. 2, p. 131–138, 10 abr. 2023.

SIMKUS, A.; COOLEN-MATURI, T.; COOLEN, F. P. A.; BENDTSEN, C. Statistical Perspectives on Reproducibility: Definitions and Challenges**. Journal of Statistical Theory and Practice**, [*s. l.*], v. 19, n. 3, p. 40, set. 2025.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES). Os autores também agradecem ao Laboratório de Prepara de Amostras e Análises Químicas (LaPAQui), ao Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGEN), ao Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES) e à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) pelo suporte institucional e infraestrutura concedidos para a realização desta pesquisa.