



Bruno Nepomuceno dos Santos

**Medição do teor de água em misturas óleo-água pela
velocidade do som**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. Alcir de Faro Orlando

Rio de Janeiro
outubro de 2022

Bruno Nepomuceno dos Santos

**Medição do teor de água em misturas óleo-água pela
velocidade do som**

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

Prof. Alcir de Faro Orlando

Orientador

Programa de pós-graduação em Metrologia – PUC-Rio

Prof. Carlos Roberto Hall Barbosa

Programa de pós-graduação em Metrologia – PUC-Rio

Prof. Daniel Ramos Louzada

Programa de pós-graduação em Metrologia – PUC-Rio

Prof. Elcio Cruz de Oliveira

Programa de pós-graduação em Metrologia – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de outubro de 2022

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

Bruno Nepomuceno dos Santos

Licenciado em física. Atualmente é instrutor - SENAI - Departamento Regional do Rio de Janeiro. Tem experiência na área de Robótica, Mecatrônica e Automação, com ênfase em Automação Industrial, atuando principalmente nos seguintes temas: metrologia científica e industrial, incerteza de medição e instrumentação.

Ficha Catalográfica

Santos, Bruno Nepomuceno dos

Medição do teor de água em misturas óleo-água pela velocidade do som / Bruno Nepomuceno dos Santos; orientador: Alcir de Faro Orlando. – 2022.

103 f. : il. color. ; 30 cm

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

Inclui bibliografia

1. Metrologia – Teses. 2. Metrologia para Qualidade e Inovação – Teses. 3. Metrologia. 4. Medição fiscal. 5. Velocidade do som. 6. Teor de água. 7. Mistura óleo-água. I. Orlando, Alcir de Faro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Centro Técnico Científico. Programa de Pós-Graduação em Metrologia. III. Título.

CDD: 389.1

Para minha esposa, Mayara,
que nunca deixou de acreditar.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por nunca me desamparar e nos momentos mais obscuros me mostrar um raio de luz.

Ao meu orientador Alcir de Faro Orlando, pessoa fantástica que nunca desistiu de mim e que me ensinou muito mais do que metrologia e incerteza de medição. Espero um dia ser um décimo do mestre e pessoa que o senhor é.

Agradeço a família que Deus me deu. Mayara, Luana e Bruno, minha base, minha estrutura, meu alicerce.

Apesar de não estarem mais aqui, agradeço aos meus pais, Jonas e Silvana, que ao longo dos anos aos trancos e barrancos moldaram meu caráter, me deram suporte e amor, além de me motivarem a buscar minha melhor versão. Espero que me assistam de onde estiverem.

Apesar de não estar mais aqui, agradeço a minha sogra, Márcia Amorim, por grudar minhas provas da faculdade na geladeira. Queria que pudesse grudar mais essa conquista.

Agradeço a minha super sobrinha, Maria Eduarda. Sempre que estamos juntos me mostra como a vida pode ser leve apesar das adversidades.

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

Resumo

Santos, Bruno Nepomuceno. **Medição do teor de água em misturas óleo-água pela velocidade do som**. Rio de Janeiro, 2022. 103p. Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Medidores do tipo ultrassônicos são calibrados para medição de vazão de um único fluido. Entretanto, ao extrair petróleo de um poço, a separação trifásica não é suficiente para separar totalmente a água do óleo e a medição de vazão indicada do fluido acaba sendo maior do que o mensurando devido à presença de água não contabilizada na mistura, o que muitas vezes acontece nos escoamentos dentro de tubulações. Foi desenvolvida uma metodologia para medição contínua e automática do teor de água na mistura óleo-água, medindo-se a velocidade do som, por medidores ultrassônicos que podem ser intrusivos ou não intrusivos (*clamp-on*) para medição de vazão que foram anteriormente instalados e compõem as malhas de processo das plantas de exploração e refino de petróleo, em conjunto com a determinação da velocidade do som e massas específicas da água pura e do óleo diesel. Este trabalho mostra uma redução da incerteza de medição quando a indicação da fração de água através da medição da velocidade do som na mistura óleo-água é diretamente relacionada a medições rastreáveis da fração de água e temperatura de uma mistura óleo-água previamente preparada e conhecida, que foi utilizada como sistema de calibração para medições do teor de água. A incerteza de medição calculada para medição da fração de água é de 0,25 % com um grau de confiança de 95,45 %, sendo obtida através de uma curva de ajuste dos dados em uma faixa de medição de 0 % - 2,5%. A incerteza calculada é menor e, portanto, atende aos requisitos de medição fiscal (menor que 1 %) vigentes no país.

Palavras-chave

Metrologia; medição fiscal; velocidade do som; teor de água; mistura óleo-água.

Abstract

Santos, Bruno Nepomuceno. **Water content in water-oil mixture by speed of sound measurement**. Rio de Janeiro, 2022. 103p. Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ultrasonic meters are calibrated for flowrate measurement of pure oil flows. However, the multiphase separation is not enough to totally separate water and oil and the indicated oil flow rate is larger than its true value when water is mixed with oil in the flow, as usual in pipeline flows. A methodology was developed to measure the water content of water-oil mixtures automatically, using the already measured speed of sound by installed intrusive or non-intrusive (clamp on type) ultrasonic meters for flowrate measurement. That measure together with the previously determined speed of sound and density of pure water and oil as a function of temperature, thus avoiding additional meters. This dissertation shows a reduction of the uncertainty of measurement when the meter indicated water-oil mixture speed of sound is directly related to the traceable measurements of water content and temperature of previously prepared water-oil mixtures, what turns out to be the meter calibration for water content measurement. Water content uncertainty value of 0.25 %, 95.45 % level of confidence, is obtained when curve fitting de data in the 0 % - 2.5 % range, that covers the fiscal measurement range (less than 1 %)

Keywords

Metrology; fiscal measurement; speed of sound; water content; water-oil mixtures.

Sumário

1. Introdução	16
1.1 Definição do problema da pesquisa	18
1.2 Objetivos: Geral e específicos	22
1.3 Estrutura da dissertação	22
2 Medição de óleo no Brasil	24
2.1 Características dos fluidos	24
2.1.1 Regime de escoamento	26
2.2.2 Classificação do regime de escoamento	27
2.2 Medição ultrassônica	28
2.2.1 Medição ultrassônica por tempo de trânsito	29
2.2.2 Medição ultrassônica por efeito doppler	30
2.2.3 Medição ultrassônica por correlação cruzada	32
2.3 Regulamentos técnicos metrológicos	33
2.3.1 Portaria conjunta ANP/INMETRO nº 001	33
2.3.1.1 Sistemas de medição fiscalizados pela ANP	34
2.3.1.2 Medição operacional	35
2.3.1.3 Confiabilidade metrológica	36
2.3.2 OIML R117	38
2.4 Medição do teor de água	40
2.5 Medição do teor de água pelo método de titulação de Karl Fischer	41
3 Fundamentos teóricos	43
3.1 Medição do teor de água com velocidade do som	43
3.2 Validação da velocidade do som	47
3.2.1 Modelo da velocidade do som pelo ajuste	49
3.3 Massa específica	50
3.3.1 Massa específica da água	50
3.3.2 Massa específica do óleo diesel	52

3.3.3 Massa específica da mistura óleo-água	53
3.4 Teor de água	55
4 Equipamentos e métodos	57
4.1 Características técnicas do sistema de medição	59
4.2 Fluidos	62
4.3 Modelo matemático	63
4.4 Incerteza de medição	65
5 Discussão e Resultados	71
6 Conclusão	88
Referências bibliográficas	91
Anexos	97

Lista de Figuras

Figura 1- Ranking dos maiores produtores de petróleo	16
Figura 2- (a) deformação causada pela tensão de cisalhamento e (b) perfil de velocidade de um fluido comum	25
Figura 3 - Classificação do regime de escoamento	27
Figura 4 - Instalação de transdutores para medição ultrassônica por tempo de trânsito adaptado de [23]	29
Figura 5 - Princípio de medição da velocidade do som por efeito Doppler	31
Figura 6 – Princípio de medição da velocidade do som por correlação cruzada	32
Figura 7 – Aplicação da titulação KF. Método volumétrico (a) aplicado em 100 por 10 ⁶ partes em até 100 % de água. Método coulométrico (b) aplicado em 1 por 10 ⁶ partes em até 5 % de água, adaptado de [32].	42
Figura 8 – Representação do sistema de medição, equipamentos e tubulações utilizados na medição do teor de água em óleo.	44
Figura 9 – Velocidade do som em função da temperatura para água do mar, água destilada e óleo cru.	46
Figura 10 – Comportamento da massa específica da água em função da temperatura.	51
Figura 11 – Desenvolvimento das atividades para determinação de metodologia de cálculo da fração de água em óleo diesel.	58
Figura 12 – a) desenho do <i>loop</i> de medição utilizado com principais cotas. b) Instalação do medidor <i>clamp on</i> no <i>loop</i> de medição.	60
Figura 13 – Fontes de incerteza de medição do teor de água (u).	65
Figura 14 – Comparação da velocidade do som medida e obtida por vários modelos matemáticos para os mesmos valores de temperatura.	75

Figura 15 – Comportamento da velocidade do som no óleo diesel em diferentes temperaturas.	76
Figura 16 – Massa específica em função da temperatura segundo eq. (13) a eq (17.)	79
Figura 17 – Previsão do erro do teor de água até 2,5 %.	84
Figura 18 – Previsão do erro do teor de água entre 5 % e 20 %	85
Figura 19 – Previsão do erro do teor de água maior que 80 %	86

Lista de quadros

Quadro 1 – Sistemas de medição sujeitos à fiscalização	34
Quadro 2 – Classes de exatidão. Adaptado de [29]	39
Quadro 3 – Definição dos pontos de medição do teor de água em óleo	59

Lista de tabelas

Tabela 1 – Periodicidade de instrumentos de medição e medidas materializadas	37
Tabela 2 – Periodicidade de instrumentos de medição	37
Tabela 3 – Erros máximos admissíveis. Adaptado de [29]	40
Tabela 4 – Coeficientes para determinação da velocidade do som na água.	49
Tabela 5 – Velocidade do som na água medida com o medidor de vazão ultrassônico do tipo <i>clamp on</i> .	50
Tabela 6 – Coeficientes para cálculo da massa específica da água em função da temperatura.	51
Tabela 7 – Constantes para cálculo do α_{60} .	53
Tabela 8 – Constantes para cálculo do F_p .	53
Tabela 9 – Monitoramento de parâmetros da qualidade da água distribuída.	63
Tabela 10 – expoentes utilizados no método dos mínimos quadrados para caracterização do teor de água em óleo diesel. Os valores p e q são índices de linha e coluna, respectivamente, da matriz gerada.	65
Tabela 11 – Coeficientes da equação para calcular a temperatura a partir da resistência de um Pt-100.	68
Tabela 12 – Resultado da comparação da velocidade do som medida e calculada.	73
Tabela 13 – Velocidade do som em função da temperatura e suas respectivas repetibilidades.	75
Tabela 14 – Velocidade do som no óleo diesel em função da temperatura.	77

Tabela 15 – Massa específica em função da temperatura de acordo com a eq. 11. 78

Tabela 16 – Constantes para cálculo da massa específica do óleo diesel em função da temperatura. 79

Tabela 17 – Massa específica do óleo diesel conforme API para temperatura constante. 80

Tabela 18 – Cálculo do teor de água em óleo com temperatura em torno de 25 °C. 81

Tabela 19 – Ajuste do teor de água em óleo para valores até 2,5 %. 82

Tabela 20 – Ajuste do teor de água em óleo para valores entre 5 % e 20 % 83

Tabela 21 – Ajuste do teor de água em óleo para valores maiores que 80 % 83

Tabela 22 – Coeficientes de ajuste do teor de água em óleo 86

Tabela 23 – Incerteza de medição do teor de água em óleo. 87

O homem não é senão o seu projeto, e só existe na medida que se realiza.

Jean Paul Sartre, existencialismo é um humanism

Introdução

O processamento do óleo cru produz gasolina, gás liquefeito de cozinha, querosene de avião, amônia, solventes, asfalto, plásticos, entre outros produtos essenciais. De acordo com a fig. (1), o Brasil está entre os maiores produtores de petróleo do mundo [1], conferindo ao setor um lugar de destaque na economia do país, permanecendo entre os primeiros lugares nas principais atividades econômicas domésticas e, também, na exportação, configurando o primeiro lugar na arrecadação de impostos e garantindo um importante papel na busca do superávit comercial.

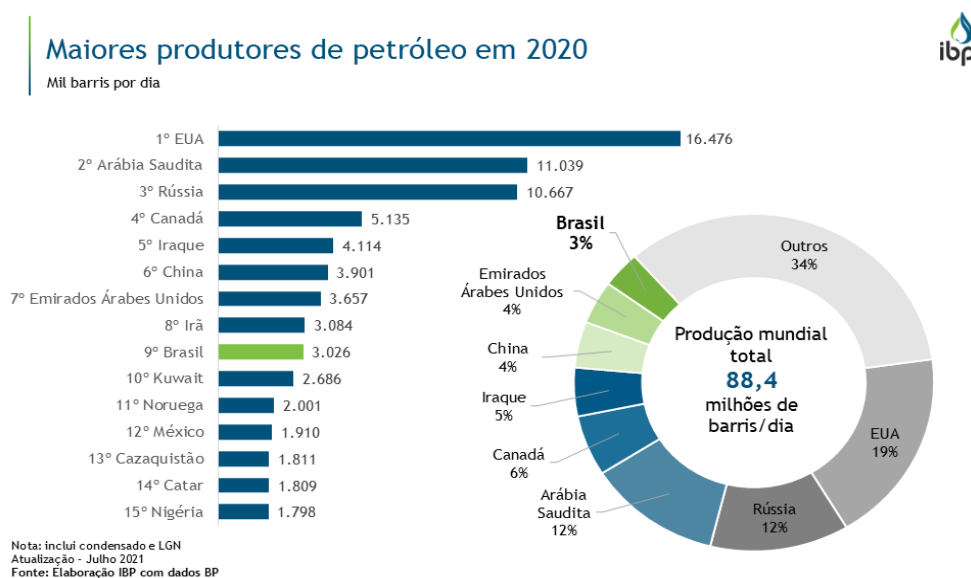


Figura 1 - Ranking dos maiores produtores de petróleo [1].

Na exploração de petróleo e gás natural, o fluido multifásico extraído do poço, conforme sua cadeia produtiva, é uma mistura de óleo, água e gás. Os produtos do óleo e gás natural possuem diversas aplicações cotidianas, sendo de grande interesse econômico, entretanto, a água retirada do poço deve ser separada, tratada e devidamente descartada. O processo de separação atual, por meio de decantação, separa a água do óleo por gravidade, em função da imiscibilidade dos fluidos e da diferença de suas massas específicas. O equipamento utilizado nesse

processo é denominado separador trifásico. Este possui eficiência de separação reduzida devido emulsão formada na interface óleo e água [2], ou seja, o fluido transferido dos poços de petróleo para as refinarias, inevitavelmente, é uma mistura de óleo e água.

A relação entre a quantidade de água presente no volume total de óleo é denominada fração ou teor de água, ou ainda BSW (*basic sediments and water*) e precisa ser monitorada devido direta influência nas características do óleo. Dentre os parâmetros que atestam as características e a qualidade do óleo, podemos classificar o teor de água em óleo como um importante indicador da qualidade do óleo cru, por ser responsável, quando não controlado, pelo surgimento de corrosão em equipamentos e problemas no processamento primário, além de afetar diretamente a medição do petróleo em processos de venda, taxaço, exportação e transferência de custódia. Os processos de desidratação e dessalinização são prejudicados pela emulsão formada na mistura água e óleo quando o teor de água representa mais que 1 % do volume total de óleo cru [3].

O teor de água em óleo para medição fiscal não deve ser superior a 1 %, exceto quando aprovação justificada for formalmente requisitada ao órgão regulador (ANP) ou em campos de pequenas acumulações, e periodicamente analisado. A periodicidade da medição fiscal do teor de água em óleo varia de acordo com a condição na qual se encontra o fluido e deve ser:

- a) Diária quando em linha de processos;
- b) A cada medição quando em tanque;
- c) Em cada teste em situações de apropriação por teste em poço;
- d) Diário para apropriação contínua;
- e) Sempre que houver uma transferência de custódia [4].

O reconhecimento da relevância do teor de água em óleo na cadeia produtiva do petróleo e gás remete urgência na busca por técnicas de medição compatíveis com as expectativas industriais, comerciais e sociais. São elas a eficácia na distribuição e transferência de custódia, o tempo de medição, o monitoramento do óleo, a redução do máximo erro associado ao processo e uma estimativa adequada da incerteza de medição.

A determinação do teor de água em óleo pode ser feita por diversos sistemas e princípios de medição diferentes ou por intermédio de alguns ensaios químicos amplamente conhecidos. Neste trabalho, o foco é apresentar uma metodologia de medição de teor de água pela velocidade do som medida por medidores ultrassônicos não intrusivos do tipo *clamp on*, que já medem a vazão de óleo (petróleo) puro e, para tal, basta conhecer as características do fluido (meio) no qual as ondas ultrassônicas estarão se propagando. Entretanto, a indicação da vazão é perceptivelmente maior que o valor verdadeiro ao medir uma mistura de água em óleo em tubulações na exploração do petróleo e gás.

Os medidores ultrassônicos de vazão têm por finalidade medir a velocidade do fluido em escoamento. Tempo de trânsito, efeito Doppler, correlação cruzada, acústica passiva e deflexão do feixe são as técnicas empregadas para o cálculo da velocidade em escoamento. As três primeiras possuem maior aplicabilidade industrial e a técnica denominada tempo de trânsito é a mais utilizada, com base na diferença entre o tempo decorrido nos trajetos do feixe ultrassônico na direção do escoamento e na direção contrária [5].

A velocidade do som pode ser medida a partir da soma dos tempos de trânsito e pode ser associada ao teor de água em óleo. A tecnologia aplicada na medição ultrassônica não intrusiva apresenta vantagens como atender condições de transmissão de sinal de longa distância, sensoriamento remoto, não é afetado por perturbações nos fluidos, sólidos em suspensão e fluidos opacos como o petróleo.

1.1

Definição do problema da pesquisa

O monitoramento efetivo do teor de água que aconteça em tempo real, *in situ*, em condições severas de trabalho *offshore*, com pouco espaço para manobras e calibração de instrumentos, que atenda aos requisitos metrológicos dos órgãos regulamentadores e padrões de qualidade da indústria. É um tema recorrente em pesquisas acadêmicas que têm mostrado uma tendência de concordância e aceitação na utilização de medidores ultrassônicos pois, além de atender aos requisitos técnicos, são de fácil instalação e manutenção por serem medidores não intrusivos e versáteis na aplicação de diferentes fluidos com massa específica e temperatura de utilização conhecidos. A atual utilização pela indústria desses medidores em

sistemas de medição de vazão de fluidos multifásicos é outro fator importante para definição de metodologia de medição do teor de água.

Os medidores de vazão do tipo ultrassônico são calibrados em condições de escoamento completamente desenvolvido, ou seja, precisam de um trecho reto de calibração a montante do instrumento variando entre 30 e 40 vezes o diâmetro da tubulação para que estas condições sejam reproduzidas. Estas distâncias raramente são encontradas em plataformas de produção de petróleo acarretando em erros na medição de vazão. Medidores ultrassônicos modernos se utilizam de técnicas para minimização deste erro, compensando a influência de componentes não axiais de velocidade sobre a medição da vazão de escoamento. Alguns deles podem ser utilizados em distâncias equivalentes de 5 diâmetros nominais, segundo o fabricante.

A *US Patent 4.080.837 Sonic Measurement of Flow Rate and Water Content of Oil-Water Streams* [6] mostra que o teor de água na mistura é função da velocidade do som medida nessa mistura e apresenta uma determinação direta e periódica da velocidade do som na fase água de uma mistura água e óleo. Uma calibração inicial é feita, medindo-se a velocidade do som no óleo, sem água presente, em seguida, na água, sem óleo presente. A *US Patent 4.236.406 Method and Apparatus for Sonic Velocity Type Water Cut Measurement* [7] mostra um aperfeiçoamento do método de medição de uma mistura óleo e água na compensação da influência das características da água ao incluir um microprocessador eletrônico para calcular e ajustar a curva da água para um ponto medido.

Esta técnica foi utilizada em projeto de pesquisa e desenvolvimento da PUC-Rio, financiado pela PETROBRAS, para a) avaliação do desempenho de medidores de vazão do tipo *clamp on* em trechos curtos de tubulação, ou seja quando o escoamento está em desenvolvimento; b) desenvolvimento de técnicas experimentais para medição de interface óleo-água e; c) determinação do teor de água em óleo escoando numa tubulação a partir da velocidade do som [8]. Os resultados da pesquisa apontam para o desenvolvimento do escoamento, o ângulo de inclinação da trajetória e a vazão não influenciam significativamente na medição da velocidade do som, conferindo confiabilidade de medição em diferentes condições de escoamento.

Nos próximos parágrafos será demonstrado a evolução dos estudos de aplicação da velocidade do som como princípio de medição para determinar características de fluidos multifásicos, em especial, o teor de água em óleo.

Mustafa *et al.* (2000) [9] apresentam um estudo sobre a comparação das medições da velocidade do som e módulo de compressibilidade isentrópica (módulo de Bulk) em ácidos graxos ester metil e etil oriundos de óleo de soja com óleo diesel. As medições realizadas com a técnica desenvolvida apresentaram resultados similares aos disponíveis na literatura com variações de 0,2 % em relação à massa específica, 0,13 % em relação à velocidade do som e 0,42 % em relação ao módulo de compressibilidade adiabática. Os resultados apresentados indicam que as medições da velocidade do som e o módulo de bulk dos mono esteres de óleo de soja são maiores que o óleo diesel, causando variações no tempo de injeção de motores a diesel.

Meng (2005) [10] investiga a aptidão dos transdutores ultrassônicos de dois canais, por tempo de trânsito, em medições de misturas heterogêneas. Testes iniciais foram realizados em óleos vegetais e água salina, todavia, o autor intenta adaptar o método para a medição de óleo e água de processo. O autor concluiu que a velocidade do som é função da concentração do óleo em todas as temperaturas do experimento, os pontos medidos foram 25 °C, 40 °C e 50 °C, apresentando um erro médio de $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ e incerteza de medição 0,3 % para velocidade do som na faixa entre $1300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ e $1600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Coelho (2017) [11] avalia os impactos provocados pela incerteza de medição proveniente das irregularidades nos perfis de escoamento de fluidos multifásicos. O autor afirma em seu trabalho que o medidor de vazão ultrassônico do tipo *clamp on* de dois canais, instalado em diversas posições longitudinais após seguidos trechos de curva na tubulação, pode ser utilizado como padrão itinerante para calibração de outros medidores de vazão, quando utilizado em trechos retos de comprimentos de 20 diâmetros nominais da tubulação, com incertezas de vazão inferiores a 1 %.

Almeida (2017) [12] propõe uma avaliação da influência do teor de água e do fator medidor na incerteza das malhas fiscais de medição de óleo utilizando medidores ultrassônicos. Para determinação do teor de água em óleo foram

avaliados os métodos da centrifugação e Karl Fischer. Após análise da repetibilidade, orientada por metodologia de planejamento de experimentos, o autor afirma em seu trabalho ser possível simular a influência do teor de água e do fator do medidor da malha de medição de vazão de óleo com medidores ultrassônicos, sendo o método Karl Fischer coulométrico o mais adequado para a faixa de teor de água até 1 % e, dessa forma, atendendo aos requisitos definidos pelo regulamento técnico metrológico.

A revisão da literatura denota um amadurecimento acadêmico nas técnicas e aplicação da medição da velocidade do som em fluidos multifásicos. As pesquisas apontam, através de metodologias diferentes, modelos matemáticos, erros e incerteza de medição em conformidade com o preconizado nos regulamentos técnicos metrológicos, trazendo a luz o seguinte questionamento:

Como determinar o teor de água numa mistura com óleo, atendendo aos requisitos técnicos metrológicos nacionais e internacionais vigentes, a partir da medição da velocidade do som com um medidor de vazão do tipo *clamp on*?

O teor de água presente no óleo deve ser medido e controlado para minimizar a perda de receita por ocasião da sua transferência de custódia. A recomendação OIML 117.1 indica que um valor máximo de 1 % de água em óleo é tolerável [13].

O óleo diesel será empregado nos experimentos para o desenvolvimento da correlação entre a fração de água e a velocidade do som, caracterizando metrologicamente a curva de calibração.

A velocidade do som será medida para água e óleo diesel puros como função da temperatura e para várias frações de água. As equações de correlação entre os dois fluidos, com a finalidade de determinar o teor de água, serão comparadas com notórias e bem difundidas equações que relacionam velocidade do som com compressibilidade isentrópica, fluidos salinos, massa específica do fluido, pressão e temperatura termodinâmica.

1.2

Objetivos: Geral e específicos

O objetivo geral desta dissertação é desenvolver uma metodologia para caracterizar metrologicamente a medição do teor água em óleo utilizando um medidor de vazão ultrassônico - não intrusivo - do tipo *clamp on* para medição da velocidade do som no óleo diesel, na água e na mistura água-óleo em diferentes temperaturas.

Pretende-se alcançar tal objetivo por intermédio dos objetivos específicos deste trabalho.

- Identificar os principais métodos para determinação do teor de água em óleo, tendo em vista o atendimento ao regulamento técnico metrológico;
- Levantar os métodos matemáticos, em função da temperatura, aplicados à medição da velocidade do som e da massa específica para determinar o teor de água em óleo;
- Comparar os cálculos com equações reconhecidas com o intuito de atestar o grau de confiança das medições e equações obtidas;
- Caracterizar a medição do teor de água em óleo por meio de um medidor de vazão ultrassônico *clamp on* que utiliza o tempo de trânsito como princípio de medição;
- Determinar metodologia para encontrar o erro sistemático e calcular a incerteza de medição aplicáveis à medição do teor de água em óleo com um medidor de vazão ultrassônico;

1.3

Estrutura da dissertação

A presente dissertação está estruturada em seis capítulos que abordam temas relacionados com medição e monitoramento do teor de água com um transmissor de vazão ultrassônico, demonstrando a aplicação de uma metodologia experimental baseada na massa específica dos fluidos multifásicos e temperatura com o devido rigor estatístico e análise metrológica e, dessa forma, contribuindo para aspectos tecnológicos e de atendimento aos regulamentos técnicos metrológicos (RTM) vigentes.

Capítulo 1 – Aborda conteúdos introdutórios ao tema proposto e apresenta a justificativa e os objetivos da pesquisa.

Capítulo 2 – Reforça os conceitos físicos que fundamentam a pesquisa, apresenta brevemente os RTM nacionais e internacionais vigentes, enfatizando a importância da determinação do teor de água. Complementando o capítulo, são apresentados os princípios de medição ultrassônicos e equações para medição da velocidade do som.

Capítulo 3 – Disserta sobre a metodologia aplicada para a medição da velocidade do som na água, no óleo e na mistura óleo-água. Procedimentos para determinação da massa específica do fluido multifásico e da compressibilidade adiabática.

Capítulo 4 - Apresentação dos métodos e equipamentos utilizados na elaboração do sistema de medição utilizado e cálculo da incerteza de medição.

Capítulo 5 – Relata e apresenta uma discussão acerca dos resultados obtidos nos experimentos na água, no óleo e na mistura para determinação do teor de água em óleo.

Capítulo 6 - Apresenta as conclusões obtidas a partir de análise dos resultados dos experimentos planejados para este estudo. Disserta sobre a viabilidade da utilização do medidor de vazão ultrassônico por tempo de trânsito do tipo *clamp on* dois canais como alternativa na medição do teor de água em óleo diesel e possíveis oportunidades de melhoria.

2

Medição de óleo no Brasil

Petróleo é uma mistura homogênea de hidrocarbonetos e outros elementos em toda sua faixa de ebulição, porém, com alta concentração, esses elementos podem ser considerados impurezas, principalmente o nitrogênio, oxigênio e o enxofre, formado em bacias sedimentares da mistura matéria orgânica e sedimentos inorgânicos em ambientes com pouco oxigênio.

O petróleo bruto contém hidrocarbonetos leves e pesados, mantendo a viscosidade relativamente baixa ao solubilizar hidrocarbonetos pesados em temperaturas maiores que 60 °C. Em temperaturas menores ocorre a precipitação dos hidrocarbonetos mais pesados que pode alterar a classificação do petróleo de fluido newtoniano para não newtoniano, aumentando o risco de entupimento nas linhas de transporte [14]. É extraído das bacias sedimentares e conduzido numa mistura com água, gás natural e sólidos em suspensão.

Conhecer as características do petróleo (óleo cru) é essencial para determinar ou desenvolver, nos processos de extração e processamento, as melhores técnicas de transporte e determinar equipamentos para elevação e bombeamento deste fluido da bacia sedimentar para a plataforma.

A separação eficaz em cumprimento ao descrito nos RTM quanto ao teor de água em óleo, a aplicabilidade de instrumentos de medição de diversas grandezas físicas e químicas e classificar a qualidade do óleo em leve, médio, pesado e extra pesado de acordo em função da determinação do grau API.

2.1

Características dos fluidos

Uma substância apresentada nos estados líquido ou gasoso é denominada fluido. A distinção entre um sólido e um fluido é baseada na capacidade da substância resistir a uma tensão de cisalhamento (ou tangencial) que tende a mudar sua forma [15]. Um líquido é composto por moléculas relativamente agrupadas com forças coesivas fortes e tende a manter seu volume e formar uma superfície livre em um campo gravitacional, se não estiver confinado na parte superior [16].

O estudo clássico da dinâmica de fluidos concentra-se no fluxo de uma única substância pura e homogênea, por exemplo, água, ar, vapor e este tipo de fluido denomina-se fluido monofásico. Em contrapartida, uma mistura heterogênea apresentando duas substâncias é conhecido como fluido multifásico e seu fluxo ocorre de forma interativa em uma mesma interface de uma tubulação [17, 18]. Os fluidos multifásicos são, costumeiramente, associados a diversas áreas industriais, como engenharia química, energia, aviação e petróleo e gás.

A tensão é uma força aplicada em uma área conhecida. Analisando o escoamento dos fluidos notório a aplicação de duas forças atuantes, a primeira é uma força tangencial no sentido de escoamento enquanto a segunda é normal à superfície do fluido. A força normal que atua sobre uma superfície por unidade de área é denominada pressão enquanto a força tangencial a esse mesmo fluido é a tensão de cisalhamento.

Para fluidos em repouso a tensão de cisalhamento é nula, entretanto, quando aplicada, a tensão de cisalhamento causa deformações tangenciais contínuas em um fluido gerando movimento em uma dada velocidade (fig. (2)).

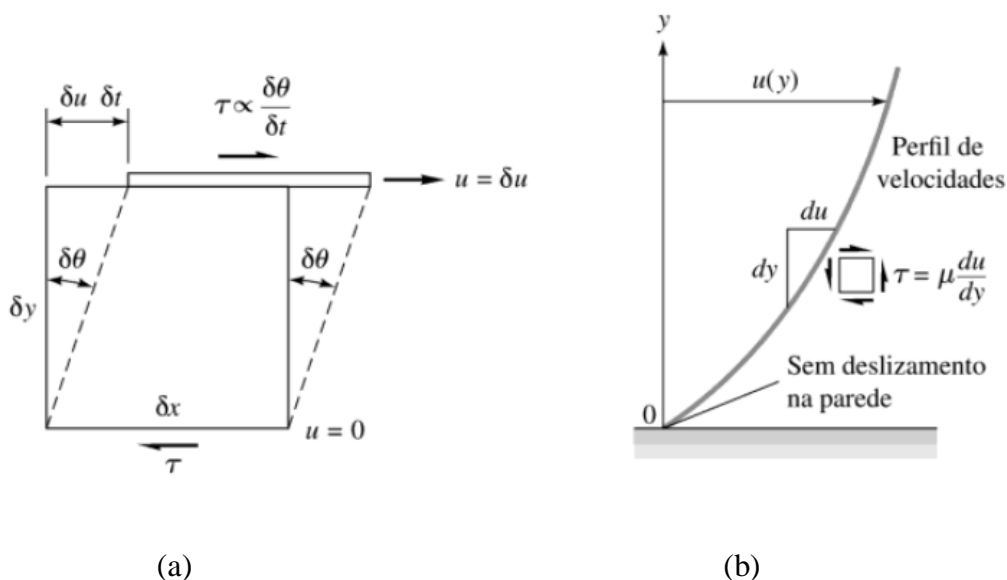


Figura 2 - (a) deformação causada pela tensão de cisalhamento e (b) perfil de velocidade de um fluido comum [16].

A tensão de cisalhamento deforma o fluido em função do tempo, a fig. (2a) mostra que a força aplicada (τ) gera movimento na parte superior da massa de fluido

a uma dada velocidade (u) enquanto na parte inferior da mesma massa de fluido a velocidade é nula pela condição de aderência à parede. O fenômeno apresentado gera um perfil de velocidade que está diretamente associado ao gradiente de velocidade de fluidos lineares comuns. Há uma relação entre a taxa de deformação $\delta\theta/\delta t$ e o gradiente de velocidade du/dy que é multiplicado pela viscosidade dinâmica, representada na fig. (2b) pelo símbolo μ . Quando essa relação é constante o fluido é denominado newtoniano. Para efeitos práticos de medição é aplicada a viscosidade cinemática, a relação entre a viscosidade dinâmica e a massa específica do fluido.

O fluido não newtoniano apresenta variação de viscosidade com a variação nos valores da taxa de cisalhamento. Seu comportamento pode ser pseudoplástico, caracterizado pela razão inversa entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento ou dilatante quando ocorre uma razão direta entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento. Não obstante, o fluido plástico precisa de uma tensão finita (tensão de escoamento) para que ocorra movimento das partículas [19].

2.1.1

Regime de escoamento

Escoamento ocorre em fluidos de fase única e multifásicos sendo definido como o movimento contínuo das moléculas de um fluido em função do tempo, entretanto, quando o fluido está em contato com as paredes de uma tubulação as forças de atrito que se formam entre o fluido e o tubo garantem a velocidade de escoamento nula. Tal fenômeno é conhecido como condição de não escorregamento, influenciado pela viscosidade do fluido. Na camada de fluido seguinte ocorrerá um acréscimo de velocidade que aumentará a cada camada de fluido, permitindo o desenvolvimento de um perfil de velocidade.

O escoamento multifásico pode ser classificado em líquido-líquido, sólido-líquido e gás-sólido. Em sistemas óleo-água os padrões de escoamento dependem do fluido constituinte da fase contínua. A partir da mistura óleo-água surgem os padrões de escoamento estratificado (óleo sobre água quando a massa específica do óleo é maior que da água), estratificado com mistura na interface, dispersão de óleo em água sobre água, dispersão de óleo em água e dispersão de água em óleo [20].

2.1.2

Classificação do regime de escoamento

Existe uma grande variedade de problemas de escoamento de fluidos encontrados na prática e, em geral, é conveniente classificá-los, conforme fig. (3), com base em características comuns para estudá-los em grupos [15].



Figura 3 - Classificação do regime de escoamento.

Algumas considerações devem ser feitas para compreensão da fig. (3). São elas:

- A viscosidade é uma propriedade inerente a todos os fluidos, a classificação “não viscoso” refere-se às regiões mais afastadas das superfícies sólidas onde as forças viscosas são desprezíveis.
- Escoamento interno ocorre com o fluido num espaço confinado e o externo quando o fluido escoar sobre a superfície de um objeto.
- Considerando que a massa específica de um líquido não sofra variações em função do tempo e para uma dada temperatura, considera-se que o escoamento de líquidos é incompressível e o escoamento de gases é compressível.
- O escoamento com velocidades baixas, suave e ordenado de um fluido em uma tubulação é chamado de laminar

- O movimento altamente desordenado, caótico e em velocidades mais elevadas de um fluido em escoamento é chamado de turbulento.
- O número de Reynolds é um importante parâmetro utilizado para identificar o tipo de escoamento. Ele é laminar quando o número de Reynolds é menor ou igual a 2300, transitório para número Reynolds entre 2300 e 4000 ou turbulento se o número de Reynolds for maior que 4000 [15]. Esse é um valor adimensional e depende da viscosidade dinâmica, massa específica e velocidade de escoamento do fluido e do diâmetro da tubulação.
- O escoamento natural é causado por fenômenos físicos. O escoamento forçado depende de equipamentos como bombas e compressores.
- O regime de escoamento estacionário denota que não há mudanças na velocidade do fluido ao longo do tempo.
- As dimensões da velocidade caracterizam a distribuição da velocidade, podendo ser em uma, duas ou três dimensões. Fluidos em tubulações tipicamente possuem distribuição de velocidade tridimensional.

2.2

Medição ultrassônica

As ondas sonoras são mecânicas e longitudinais, ou seja, precisam de um meio para se propagar e suas oscilações acontecem no sentido de propagação da onda [21]. A velocidade de propagação do som é diferente em cada estado de agregação da matéria, viajando com maior rapidez quando as moléculas estão mais próximas, no estado sólido. Em fluidos, a velocidade do som tende a diminuir conforme as moléculas se afastam, cujo afastamento está diretamente associado a variação de temperatura do fluido.

O princípio de medição dos medidores de vazão ultrassônicos está alicerçado na propagação do som ligeiramente mais rápida no sentido do escoamento do fluido quando comparada à propagação do som no sentido contrário [22]. A medição de vazão por meio de ondas ultrassônicas na faixa de frequência de 20 kHz a 8 MHz, não intrusiva, de fácil instalação e operação, possuem resposta rápida para variação do fluxo e a perda de carga permanente é essencialmente zero.

Esses são alguns benefícios sobre outros tipos de medidores utilizados na medição de vazão [23].

Atualmente, existem vários métodos de medição da velocidade do som utilizados na medição da vazão de fluidos, entretanto, os de maior aplicabilidade industrial estão baseados nos conceitos tempo de trânsito, efeito doppler e correlação cruzada [5, 23].

2.2.1

Medição ultrassônica por tempo de trânsito

A medição ultrassônica por tempo de trânsito calcula a diferença de tempo que o som leva para atravessar a tubulação propagando-se entre dois transdutores e em um trajeto a montante e a jusante do escoamento.

No medidor ultrassônico por tempo de trânsito, um transdutor funciona como transmissor e outro como receptor (fig. (4)). Ambos os transdutores são montados fora da tubulação, de modo que um fique uma determinada distância do outro. Quando o transdutor a jusante transmite um pulso, o transdutor a montante detecta esse pulso, fornecendo o tempo de trânsito para o fluxo a montante. De modo similar, quando o transdutor a montante transmite um pulso, o transdutor a jusante detecta esse pulso, fornecendo o tempo de trânsito na direção do fluxo [23].

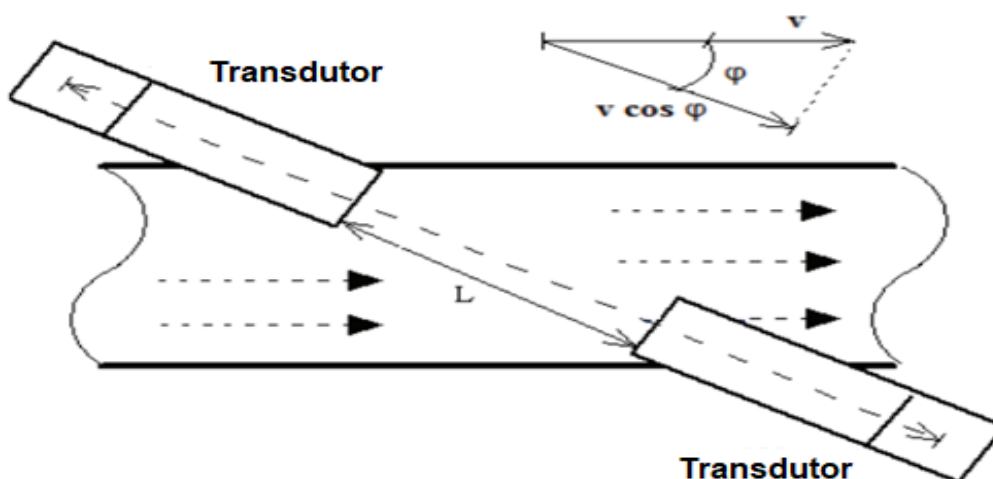


Figura 4 - Instalação de transdutores para medição ultrassônica por tempo de trânsito, adaptado de [23].

A avaliação matemática da propagação do pulso ultrassônico entre os transdutores instalados na tubulação é realizada a favor (montante) e contra o fluxo (jusante) a fim de determinar sua diferença.

Cálculo do tempo de trânsito a montante do fluxo (t_d):

$$t_d = \frac{L}{c + v \cos \varphi} \quad (1)$$

Cálculo do tempo de trânsito a jusante do fluxo (t_u):

$$t_u = \frac{L}{c - v \cos \varphi} \quad (2)$$

O som se propaga com maior velocidade no sentido do fluxo, é correto afirmar que a diferença do tempo (t) de trânsito será:

$$t = t_d - t_u \quad (3)$$

Substituindo as eq. (1) e (2) na eq. (3):

$$t = \frac{2vL \cos \varphi}{(c^2 - v^2 \cos^2 \varphi)} \quad (4)$$

Para velocidade de escoamento do fluido (v) muito menor que velocidade de propagação do som (c), o tempo de trânsito (t) será função da distância entre os transdutores (L), do ângulo formado entre os transdutores e a tubulação (φ) e da velocidade do som (c), conforme demonstrado na eq. (5).

$$t = \frac{2vL \cos \varphi}{c^2} \quad (5)$$

2.2.2

Medição ultrassônica por efeito doppler

O medidor de vazão ultrassônico por efeito Doppler – diferença entre as frequências sonoras recebidas e emitidas quando a fonte e o receptor estão em movimento – é, predominantemente, aplicado a vazões de líquidos. Este medidor apresenta como princípio de medição descontinuidades causadas por bolhas de gás ou partículas sólidas carregadas pelo fluido causadoras de dispersão na onda

ultrassônica, mas é improvável que o medidor opere satisfatoriamente se o fluido não possui um fluxo contínuo de, pelo menos, um dos componentes [24].

Esse princípio de medição é empregado especialmente quando o fluido em escoamento possui um segundo componente que seja adequado para fornecer a reflexão do feixe. Para funcionar satisfatoriamente, o fluxo precisa de um componente líquido contínuo, além de apresentar incerteza de medição (95,45 %) de cerca de 2 % [24].

A intensidade ultrassônica recebida no transdutor-receptor, dispersa (refletida e difratada) pelas partículas em deslocamento ou discontinuidades, está associada à frequência Doppler defasada por uma quantidade δ_f , dado pela eq. (6):

$$\delta_f = f_t - f_r = f_t \left(\frac{v \cos \theta_r}{c} + \frac{v \cos \theta_t}{c} \right) \quad (6)$$

Onde a frequência da onda de ultrassom é f_t e f_r é a frequência defasada, v é a velocidade da discontinuidade em relação ao eixo da linha, θ_t e θ_r são, respectivamente, os ângulos de transmissão e recepção e a velocidade do som é representada pela letra c .

Os transdutores (emissor e receptor) podem ser montados em bloco ou separadamente e podem estar do mesmo lado da tubulação ou em lados opostos. Independente da montagem, os transdutores são fixados externamente ao tubo, garantindo uma medição com todos os benefícios de instrumentos não intrusivos, conforme demonstrado na fig. (5).

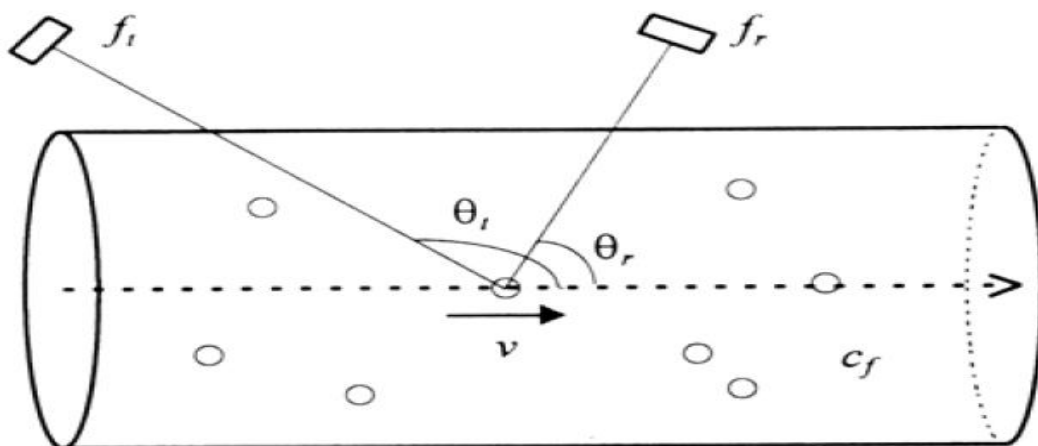


fig 5 – Princípio de medição da velocidade do som por efeito Doppler [5].

2.2.3

Medição ultrassônica por correlação cruzada

Medidores que utilizam a correlação cruzada como princípio de medição medem o tempo de trânsito do fluxo entre dois sensores instalados perpendicularmente à parede do tubo e espaçados por uma distância conhecida [5]. São usados transdutores capacitivos, de condutividade ou térmicos para realizar a medição de vazão em fluidos multifásicos através da velocidade do som. A instalação dos transdutores deve acontecer conforme fig. (6).

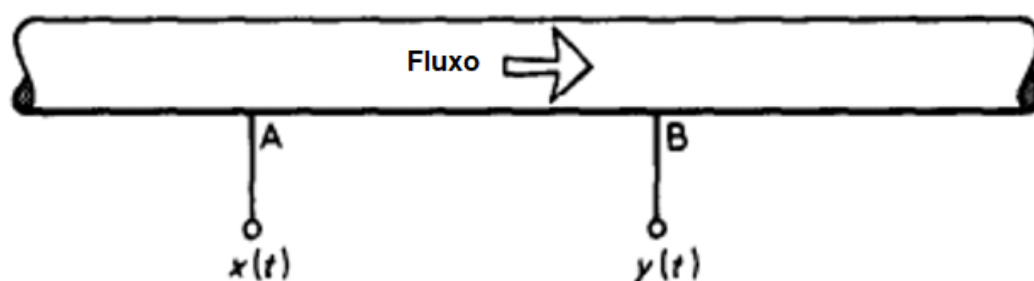


Figura 6 – Princípio de medição da velocidade do som por correlação cruzada [25].

Se o sinal registrado no ponto A é $x(t)$, onde o valor é diretamente relacionado à vazão volumétrica instantânea no ponto B, então a função de correlação cruzada (R), expressa por $x(t)$ e $y(t)$ em função do tempo defasagem (τ) será dada pela eq. (7) [25]:

$$R_{xy}(l, \tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T y(t + \tau) \cdot x(t) dt \quad (7)$$

O medidor ultrassônico por correlação cruzada deve ser capaz de apresentar menor incerteza de medição quando comparado aos medidores com princípios de medição tempo de trânsito e efeito doppler. Requer uma perturbação do líquido ou um fluxo multifásico para operar satisfatoriamente e tem sido principalmente de interesse para medição em fluxos multifásicos [5]. Todavia, a aplicação em medição de vazão de fluidos de fase única, como água ou gás, é possível com a inserção na tubulação de um obstáculo capaz de gerar turbulência (vórtice) na linha,

provocando, uma melhora no sinal gerado. No entanto é preciso ficar atento a perdas de carga inerentes ao processo.

2.3

Regulamentos técnicos metrológicos

Os regulamentos técnicos metrológicos (RTM) são legislações que definem os requisitos mínimos necessários na exploração, processamento, apropriação, transferência de custódia e transporte de petróleo e seus derivados. No Brasil são seguidas duas diretrizes principais para atendimento aos requisitos nacionais e internacionais que serão abordadas nos próximos parágrafos.

2.3.1

Portaria conjunta ANP / INMETRO nº 001

A Lei nº 9478, de 06 de agosto de 1997, regulamenta sobre a política energética nacional e institui a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Dentre outros, o texto defende a proteção do meio ambiente, a utilização do gás natural e biocombustíveis, soluções para o suprimento de energia elétrica no país, fomento à pesquisa e desenvolvimento e livre concorrência, encerrando o monopólio da Petrobras e conferindo poder para ANP para promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis [26].

No cumprimento de suas funções, a ANP, em parceria com INMETRO, aprova a revisão do Regulamento técnico de Medição de Petróleo e Gás Natural. Atualmente, a resolução conjunta ANP/Inmetro nº.1, de 10 de junho de 2013 determina que ficam sujeitos ao regulamento técnico anexo o projeto, instalação, operação, teste e manutenção dos sistemas de medição descritos na fig. (7) [4].

Os sistemas de medição que integram o escopo da portaria ANP/INMETRO 001 estão descritos no quadro (1).

Quadro 1 – Sistemas de medição sujeitos à fiscalização [26].

1	Sistemas de medição onde serão realizadas as medições volumétricas fiscais do petróleo ou do gás natural produzido nos campos, a que se referem o inciso IV do art. 3º, o art. 4º e o art. 5º do Decreto n.º 2.705, de 3 de agosto de 1998, e o inciso X do art. 2º da Lei n.º 12.351, de 22 de dezembro de 2010;
2	Sistemas de medição onde serão realizadas as medições volumétricas de apropriação do petróleo ou do gás natural produzido;
3	Sistemas de medição onde serão realizadas as medições volumétricas do petróleo ou do gás natural para controle dos volumes produzidos, consumidos, injetados, transferidos e transportados;
4	Sistemas de medição onde serão realizadas as medições volumétricas do petróleo ou do gás natural para controle dos volumes importados e exportados em pontos de aduana;
5	Sistemas de medição onde serão realizadas as medições volumétricas de transferência de custódia do petróleo ou do gás natural; e
6	Sistemas de medição onde serão realizadas as medições volumétricas de água para controle operacional dos volumes produzidos, captados, transferidos, injetados e descartados.

2.3.1.1

Sistemas de medição fiscalizados pela ANP

A definição de sistema de medição está disponível no vocabulário internacional de termos gerais e fundamentais de metrologia.

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

[27], 2012, p.34

O regulamento técnico integrante da portaria ANP/Inmetro n.º.1 legisla sobre a necessidade de sistemas de medição que tragam credibilidade nas medições para atender aos requisitos técnicos do INMETRO e para a determinação de volumes totais de petróleo e gás natural em tanques ou em linha, fluidos multifásicos e água.

Essas medições devem ser aplicadas na medição fiscal que realiza a medição do volume de produção fiscalizada em pontos de medição estratégicos e toda medição realizada para computar as participações governamentais, inclusive, para cálculo de participações especiais; medição para apropriação que determina os volumes de produção apropriados a cada poço; medição para apropriação em

campos de pequenas acumulações; medição para transferência de custódia, e; medição operacional, ou seja, medição de fluidos para controle de processo de produção e estocagem que não estejam contemplados nas demais categorias descritas.

Os pontos de medição fiscal de petróleo devem ser instalados imediatamente após as instalações de separação utilizadas na determinação do teor de água e, dessa forma, garantir o atendimento aos limites máximos de água e sedimentos no petróleo, sendo 1 % para medição para apropriação e 6 % nas medições para apropriação em campos de pequenas acumulações conforme previsto nos itens 7.1.7 e 7.3.15.1, respectivamente [26].

Os pontos de medição fiscal de gás natural devem estar localizados antes de qualquer instalação de transferência, processamento ou transporte, não conter condensados e suas medições devem ser submetidas a dispositivos para compensação automática de pressão e temperatura. O coeficiente de compressibilidade do gás natural também deve ser compensado em função de sua variação que acompanha a variação de pressão e temperatura.

2.3.1.2

Medição operacional

As medições operacionais são realizadas para controle e monitoramento dos processos de exploração, refino e transporte que não estejam no escopo das medições fiscais. Todavia, os sistemas de medição operacionais devem atender aos requisitos previstos na ANP/Inmetro nº.1 referentes às medições de petróleo e gás natural em tanque e em linha, fluidos multifásicos e água. Segundo [26] é considerado medição operacional:

- a) Os volumes de petróleo e gás natural utilizados como combustíveis;
- b) Os volumes totais de gás natural utilizado para elevação artificial e destinado a injeção nos poços;
- c) Os volumes de gás ventilado ou de queima;
- d) Os volumes totais de água produzida, injetadas nos poços e descartada;
- e) Os volumes de petróleo armazenado em estocagens intermediárias dos sistemas de produção;

- f) Os volumes de petróleo armazenado em terminais de sistema de transporte;
- g) Os volumes de petróleo e gás natural transportados;
- h) Os volumes de gás natural liquefeito nos terminais e nas unidades de liquefação e regaseificação de gás natural;
- i) Os volumes de gás natural armazenado em sistemas de estocagem;
- j) Os volumes de gás natural comprimido nas unidades de compressão e descarga.

2.3.1.3

Confiabilidade metrológica

Uma medição é usada em diversos processos de tomada de decisão. Quando realizada com confiabilidade torna-se base sólida para concretizar transações e realizar diversas outras tarefas. Uma das funções da metrologia legal é conferir credibilidade nessas medições, através da confiabilidade metrológica, onde [28] afirma que as ferramentas da confiabilidade metrológica requeridas são a calibração, rastreabilidade, a intercomparação, a pesquisa e o desenvolvimento.

As ações para garantir a confiabilidade dos resultados de medição no âmbito do regulamento técnico para medição de petróleo e gás natural englobam a calibração, inspeção e ensaio *in loco* de equipamentos e componentes dos sistemas de medição, propriedades dos fluidos e instrumentos das medições de petróleo e gás natural em tanque e em linha, determinação de BSW, fluidos multifásicos e água com prazo de calibração ou ensaio pré-determinado e pessoal e laboratório comprovadamente capacitado e acreditado para realização de calibração de instrumentos de medição.

Todas as calibrações devem ser realizadas em laboratórios acreditados e cumprir os prazos de calibração previstos nas tab. (1) e tab. (2) que, dentre outros, definem os prazos de calibração dos medidores ultrassônicos em diversas situações.

Tabela 1 – Periodicidade de instrumentos de medição e medidas materializadas [26].

Instrumento de Medição e Medidas Materializadas	Tipos de aplicações		
	Fiscal	Apropriação	Transferência de Custódia
Tanques de Calibração, instrumentos associados e medidas de capacidade	36 meses	36 meses	36 meses
Instrumentos associados aos tanques de calibração, medidas de capacidade e provadores	12 meses	12 meses	12 meses
Provador convencional	60 meses	60 meses	60 meses
Provador compacto	36 meses	36 meses	36 meses
Provador móvel	12 meses	12 meses	12 meses
Medidor padrão de trabalho deslocamento positivo, rotativo e turbina	6 meses	12 meses	12 meses
Medidor padrão de trabalho Coriolis	12 meses	12 meses	12 meses
Medidor padrão de trabalho Ultrassônico	12 meses	12 meses	12 meses
Medidor Padrão de trabalho outras tecnologias	6 meses	12 meses	12 meses
Medidor em operação deslocamento positivo, rotativo e turbina	3 meses	6 meses	6 meses
Medidor em operação Coriolis	6 meses	12 meses	12 meses
Medidor em operação Ultrassônico	6 meses	12 meses	12 meses
Medidor em operação outras tecnologias	3 meses	6 meses	6 meses
Analísadores em linha	3 meses	6 meses	6 meses
Temperatura	3 meses	6 meses	6 meses
Pressão	3 meses	6 meses	6 meses
Trenas e termômetros associados aos tanques	12 meses	12 meses	12 meses
Sistemas de medição automático de nível em tanques	6 meses	6 meses	6 meses

Tabela 2 – Periodicidade de instrumentos de medição [26].

Instrumento de Medição	Tipos de aplicações			
	Fiscal	Apropriação	Transferência de Custódia	
			produzido	processado
Medidor Padrão de trabalho deslocamento positivo, rotativo e turbina	6 meses	12 meses	18 meses	24 meses (*)
Medidor Padrão de trabalho Coriolis	12 meses	12 meses	12 meses	24 meses
Medidor Padrão de trabalho Ultrassônico	12 meses	12 meses	12 meses	30 meses
Medidor Padrão de trabalho outras tecnologias	6 meses	12 meses	12 meses	12 meses
Medidor em operação deslocamento positivo, rotativo e turbina	3 meses	6 meses	18 meses	24 meses (*)
Medidor em operação Coriolis	6 meses	12 meses	12 meses	24 meses
Medidor em operação Ultrassônico	6 meses	12 meses	12 meses	30 meses
Medidor em operação outras tecnologias	3 meses	6 meses	12 meses	12 meses
Temperatura	3 meses	6 meses	6 meses	6 meses
Pressão	3 meses	6 meses	6 meses	6 meses
Trenas e termômetros associados aos tanques de GNL	-	-	-	12 meses
Sistema de medição automático de nível em tanque de GNL	-	-	-	12 meses
Analísador em linha	6 meses	12 meses	12 meses	12 meses

(*) Medidores rotativos e de gás natural queimado ou ventilado devem ter teste de desempenho semestral.

A periodicidade de calibração varia de acordo com o instrumento de medição e o tipo de aplicação no qual o objeto da calibração está inserido, podendo ser estendida caso os critérios previstos no anexo C da portaria conjunta ANP/Inmetro nº.1 sejam atendidos. Estes garantem a rastreabilidade das medições através dos certificados de calibração, a correta adequação ao uso, a repetibilidade dos processos de medição, não permitindo a troca da instalação do instrumento ou qualquer outra alteração no sistema de medição.

Dados como a descrição da metodologia aplicada para acompanhar o comportamento ao longo do tempo e os dados dos instrumentos, equipamento ou

medida materializada precisam estar descritos na solicitação do aumento de periodicidade de calibração.

Os medidores padrão, tanques de calibração ou provadores utilizados na calibração devem atender a todos os requisitos metrológicos estabelecidos para o medidor a ser calibrado, bem como a incerteza de medição declarada. Os requisitos da ANP/Inmetro n°.1 exigem ainda que seja usado o fluido de linha na calibração ou, na impossibilidade de usá-lo, fluido de massa específica, temperatura e viscosidade similares com desvios inferiores a 20 % para massa específica e viscosidade, 5 °C de temperatura e 10 % na pressão. A vazão de ensaio deve ser igual a vazão de operação, com um desvio máximo de 10 %.

Os resultados obtidos nos ensaios e calibrações devem ser apresentados em relatórios de medição a fim de registrar as características metrológicas (incerteza, erro, rastreabilidade, entre outros) conforme requisitos do referido regulamento técnico.

2.3.2

OIML R 117

A recomendação internacional OIML R 117.1 *Dynamic systems for liquids other water – metrological and technical requirements* especifica requisitos técnicos e metrológicos aplicáveis a medições dinâmicas de volume ou massa de fluidos líquidos diferentes da água que estejam sujeitos à metrologia legal. Para efeito da [29] e alinhado com os objetivos deste trabalho, nesta classificação enquadra-se o petróleo líquido e seus derivados, ou seja, o óleo cru, hidrocarbonetos líquidos em geral, gás liquefeito de petróleo (GLP), combustíveis líquidos, lubrificantes, óleos industriais entre outros.

Tal como a ANP 001, a recomendação internacional OIML R 117.1 prevê os requisitos mínimos para adequação ao uso de equipamentos e instrumentos de medição em sistemas instrumentados de medição para apropriação e transferência de custódia de óleo e gás natural, inclusive na utilização dos medidores ultrassônicos, devem ser observados os parâmetros listados.

- Quantidade mínima medida;
- Definição da faixa de medição de vazão;

- Identificação do fluido em medição ou, quando a identificação não for suficiente, a descrição de características relevante, tais como a massa específica e a viscosidade;
- Descrição da faixa de medição de pressão
- Descrição da faixa de medição de temperatura;
- Quando aplicável, o número de Reynolds;
- Exposição a ambientes hostis que envolvam riscos mecânicos, elétricos ou climáticos;
- Valor nominal da tensão de alimentação em corrente alternada e limites para tensão em corrente contínua.

Em complemento aos requisitos mínimos encontram-se disponíveis na recomendação as classes de tolerâncias para sistemas de medição em diversos tipos de fluido e situações de transporte (quadro (2)).

Quadro 2 – Classes de exatidão. Adaptado de [29].

Classe	Tipo de sistema de medição
0,3	- Sistemas de medição em tubulações (ver 5.7) (Com isenção pelo que se afirma para classe de exatidão 1,0 e 1,5)
0,5	Todos os sistemas de medição, se não for indicado de forma diferente em outro lugar nesta tabela, em particular: <ul style="list-style-type: none"> - Distribuidores de combustíveis para motores veiculares (além de distribuidores de GLP) (ver 5.1, 5.9 e 5.10) - Sistemas de medição em tanques de rodagem para líquidos de baixa viscosidade (ver 5.2) - Sistemas de medição para descarga de navios tanque e tanques de estrada e trilhos (ver 5.3) - Sistemas de medição para leite, cerveja e outros líquidos espumantes (ver 5.6) - Sistemas de medição para carregamento de navios (ver 5.7) - Sistemas de medição para reabastecimento de aeronaves (ver 5.8)
1,0	<ul style="list-style-type: none"> - Sistemas de medição para gases liquefeitos sobre pressão medida em temperatura igual ou superior a 10 °C (ver 5.4) - Distribuidores de GLP para motores veiculares (ver 5.5) - Sistemas de medição: <ul style="list-style-type: none"> Líquidos com viscosidade dinâmica maiores que 1000 mPa · s, ou Com vazão máxima não maior que 20 L / h ou 20 kg / h
1,5	<ul style="list-style-type: none"> - Sistemas de medição para dióxido de carbono liquefeito (ver 5.4.9), - Sistemas de medição (diferentes de distribuidores de GLP) para gases liquefeitos sobre pressão medida com temperaturas abaixo de 10 °C (ver 5.4)

Os erros máximos admissíveis para quantidades maiores que 2 L ou 2 kg são aplicáveis em sistemas de medição que estejam operando em condições normais de trabalho, sendo avaliados em situações de aprovação do sistema instrumentado de medição, verificação inicial e verificações subsequentes e devem atender ao disposto na tab. (3) ou ser menor que o desvio de quantidade especificado.

Tabela 3 – Erros máximos admissíveis. Adaptado de [29].

	Classe de exatidão			
Linha	0,3	0,5	1,0	1,5
A (*)	0,3 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %
B (*)	0,2 %	0,3 %	0,6 %	1,0 %
C (igual a Linha A - Linha B)	0,1 %	0,2 %	0,4 %	0,5 %
(*) ver 2.6 para aplicação da linha A ou linha B				

Também estão previstas na recomendação os requisitos para sistemas auxiliares de medição, sistemas equipados com dispositivos de medição eletrônicos, controle metrológico e modelos de testes de performance.

2.4

Medição do teor de água

A legislação brasileira vigente determina que devem existir pontos de medição fiscal para determinação do teor de água após os separadores multifásicos [4] com a finalidade de garantir que os níveis de fração de água não excedam os limites estabelecidos em lei. Há grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de técnicas de medição do teor de água em óleo uma vez que não há nenhuma indicação ou restrição legal acerca dos instrumentos e métodos que devem ser utilizados para tal determinação.

Atualmente aplicam-se métodos analíticos amplamente difundidos, bem aceitos, metrologicamente satisfatórios e embasados em padronização internacional, porém, não capazes de informar o teor de água instantaneamente. O conhecimento de certas características dos fluidos em escoamento multifásico aliado à medição da velocidade do som pode ser uma solução em termos de monitoramento contínuo da fração de água na medição fiscal como será demonstrando nessa dissertação.

2.5

Medição do teor de água pelo método de titulação de Karl Fischer

Karl Fischer é um método utilizado na química analítica para a determinação da fração de água em amostras através de titulação volumétrica ou colorimétrica [30]. Este método consiste na titulação de uma amostra diluída, geralmente em metanol, com o reagente Karl Fischer (solução composta por amina, iodo e dióxido de enxofre), sendo possível determinar o teor de água em praticamente todos os tipos de amostra. A titulação de Karl Fischer (KF) pode ser aplicada em polímeros, plásticos, cosméticos, fármacos, produtos petroquímicos, amostras biológicas, tintas, vernizes, solventes, matérias-primas e produtos químicos de base [31]. A reação química genérica de Karl Fischer é dada por:



O dióxido de enxofre é utilizado para determinar a quantidade de água em meio não aquoso. Geralmente, o metanol é utilizado como solvente e a piridina neutraliza os ácidos que são formados durante o processo trazendo equilíbrio para a reação. O metanol, além de solvente, participa diretamente da reação proporcionando uma razão estequiométrica de 1:1 entre a água e o iodo. Em uma solução não alcoólica essa razão muda para 1:2 [32].

Atualmente, a determinação do teor de água segundo Karl Fischer é executada por duas técnicas diferentes (fig. (7)). A técnica volumétrica é utilizada quando a água é o principal componente e funciona adicionando a solução de iodo com uma bureta automática enquanto a técnica coulométrica é aplicada para determinar a fração de água. Nesta técnica, o iodo é gerado através de oxidação eletroquímica na célula do equipamento de KF.

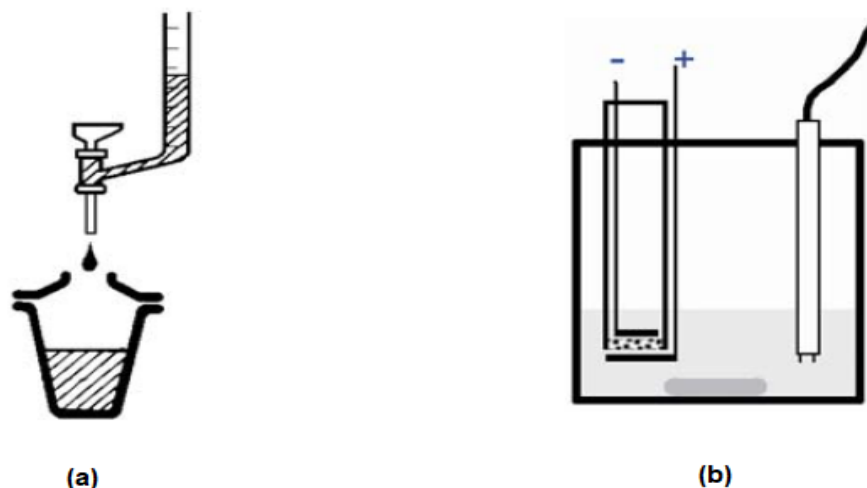


Figura 7 – Aplicação da titulação KF. Método volumétrico (a) aplicado em 100×10^6 partes em até 100 % de água. Método coulométrico (b) aplicado em 1×10^6 partes em até 5 % de água, adaptado de [32].

Para determinar o teor de água em óleo cru é, geralmente, aplicado o método colorimétrico da titulação KF. Os resultados apresentados nos ensaios realizados em condições normais de temperatura e pressão (20 °C e 101,325 kPa) apontam para incertezas de medição na faixa de 0,04 % V/V a 0,06 % V/V com fator de abrangência $K=2,00$, para um grau de confiança de 95,45 % em uma faixa de medição de 0,02 % a 5 % de teor de água [30].

A titulação KF, em especial a colorimétrica, mostra-se uma técnica robusta e confiável na determinação do teor de água em óleo e no atendimento à legislação vigente, porém, o monitoramento da variável medida depende da periodicidade na qual as amostras de óleo são realizadas, da disponibilidade do equipamento e da disponibilidade dos reagentes requeridos para execução do ensaio.

3

Fundamentos teóricos

O desenvolvimento do projeto para determinação do teor de água em óleo diesel através de um medidor de vazão ultrassônico do tipo *clamp-on* que utiliza o tempo de trânsito como princípio de medição está alicerçado em literaturas que demonstram um nível de confiança nas medidas e no tratamento metrológico das grandezas de influência do teor de água.

A escolha da utilização do óleo diesel na execução do projeto está baseada em aspectos técnicos e práticos. Ao contrário do óleo cru, o óleo diesel é um fluido de fácil obtenção por meio dos postos de combustíveis, possui propriedades bem definidas e amplamente informadas e as questões de segurança que o permeiam são facilmente mitigáveis. Segundo [33], é um fluido de cor vermelha, massa específica, medida a 20 °C, variando entre 815 kg · m⁻³ e 865 kg · m⁻³, ponto de fulgor mínimo de 38 °C, viscosidade cinemática (40 °C) de 2,0 mm² · s⁻¹ e condutividade elétrica igual a 25 pS · m⁻¹.

Sabendo que a velocidade do som não depende do regime de escoamento e, em se tratando de um fluido multifásico, faz-se necessário conhecer as propriedades físicas, em especial a massa específica e a temperatura, da água e do óleo para associá-las matematicamente às características da emulsão formada pela mistura. Serão apresentados a seguir os fundamentos teóricos norteadores da metodologia desenvolvida e aplicada neste projeto.

3.1

Medição do teor de água com velocidade do som

A utilização de medidores de vazão ultrassônicos para determinação do teor de água foi proposta e devidamente patenteada. A literatura mostra que tal medição demanda um sistema de medição, o aparato descrito em patente, de acordo com [6], deve ser instalado em um trecho reto de medição. Para garantir a homogeneidade da mistura óleo-água e medir a velocidade do som na fase adequada, no início do trecho, o fluido passa por um misturador estático. O fluido misturado é conduzido para um laminador de fluxo de tubos paralelos que induz uma redução na

turbulência do fluxo para que o fluido possa alcançar o trecho de medição em um regime de escoamento minimamente laminar.

A fig. (8) mostra que dentro do trecho reto de tubulação utilizado para medição estão rosqueados e instalados em contato direto com o fluido dois sensores que transmitem e detectam ondas ultrassônicas em uma dada frequência. O sensor “B” é instalado de forma que a onda enviada esteja a jusante do fluxo e alcance o sensor de contrapartida “A”. Ambos os sensores enviam um trem de pulsos que é convertido em sinal elétrico a um medidor de vazão ultrassônico. Próximo ao sensor “B” está instalado um sensor de temperatura para determinar as variações de velocidade do som em função da temperatura.

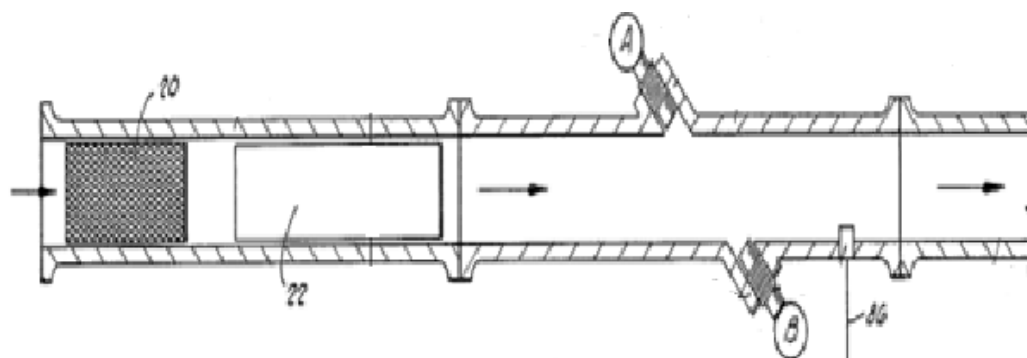


Figura 8 – Representação do sistema de medição, equipamentos e tubulações utilizados na medição do teor de água em óleo.

De acordo com o sentido do fluxo temos: 20 – misturador estático, 22 – laminador de fluxo, A - sensor instalado a montante do fluxo, B – sensor instalado a jusante do fluxo e 86 – sensor de temperatura. Figura adaptada de [6].

O medidor de vazão funciona pela medição de velocidade do som no escoamento do fluido a montante (velocidade do som + velocidade de escoamento) e a jusante (velocidade do som – velocidade do escoamento) do fluxo. É possível relacionar a diferença dos valores medidos pelos sensores “A” e “B” com a velocidade média do líquido. Completando o sistema de medição, uma termorresistência de platina empregada na medição da temperatura do fluido em escoamento.

Uma equação para determinar o teor de água em óleo em função da temperatura, salinidade e velocidade do som foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados. Os resultados obtidos pelo modelo matemático são calculados

interativamente por processamento eletrônico e aplicáveis em temperaturas de 0 °C a 60 °C, salinidade até 3,5 %. É possível determinar a fração de água em até 100 % através de equação ajustada pelos detentores da patente da medição do teor de água em uma mistura óleo-água por um medidor de vazão ultrassônico [6], porém, foi observada uma pequena variação na frequência média medida ao longo da escala da mistura óleo-água.

Em menos de 2 anos, os detentores da patente da medição do teor de água em uma mistura óleo-água por um medidor de vazão ultrassônico [6] apresentaram uma nova patente [7] com o mesmo aparato, aplicado às mesmas faixas de medição de temperatura, salinidade e fração de água, porém, apresentando uma melhoria no processamento matemático do sistema de medição da velocidade do som utilizado para determinação do teor de água em óleo.

A velocidade do som na água pode variar em função da quantidade de sal presente em sua composição, pois é comum constatar salmoura em alguns poços de petróleo enquanto em outros poços observa-se uma elevada quantidade de água injetada, ou seja, cada poço poderá conter água com uma composição específica.

Tal desvio pode ser atenuado por um procedimento matemático desenvolvido para medir a velocidade do som na água que está, de fato, presente na mistura em escoamento para, então, aplicar os dados de velocidade do som da porção de água nas equações modeladas e, dessa forma, calcular o teor de água.

Antes de iniciar as medições de velocidade do som na mistura óleo-água, uma calibração do sistema ocorre. Uma compilação de dados armazenados de medição da água e do óleo separadamente, sempre em função da temperatura, são utilizados como base para a calibração eletrônica de acordo com as particularidades dos fluidos que compõem a mistura e de outros parâmetros relacionados.

Devido crescente necessidade de melhorar a medição do teor de água em óleo, em 1987 foi lançada mais uma patente [34] agregando valor ao sistema de medição do teor de água pela velocidade do som. Ao analisar a fig. (9) verifica-se uma variação considerável entre os valores de temperatura e velocidade do som para cada produto ensaiado.

Em relação à água, a velocidade do som medida na água do mar e a velocidade do som medida em água destilada apresentam, para mesmos valores de temperatura, uma diferença, onde é possível inferir que a velocidade do som na água do mar é maior que na água destilada e, portanto, a velocidade do som não é função do regime de escoamento do fluido, por outro lado, está relacionada com características físicas do fluido por onde é transmitida.

É apresentado na fig. (9) um comportamento linear e decrescente representando a velocidade do som no óleo cru.

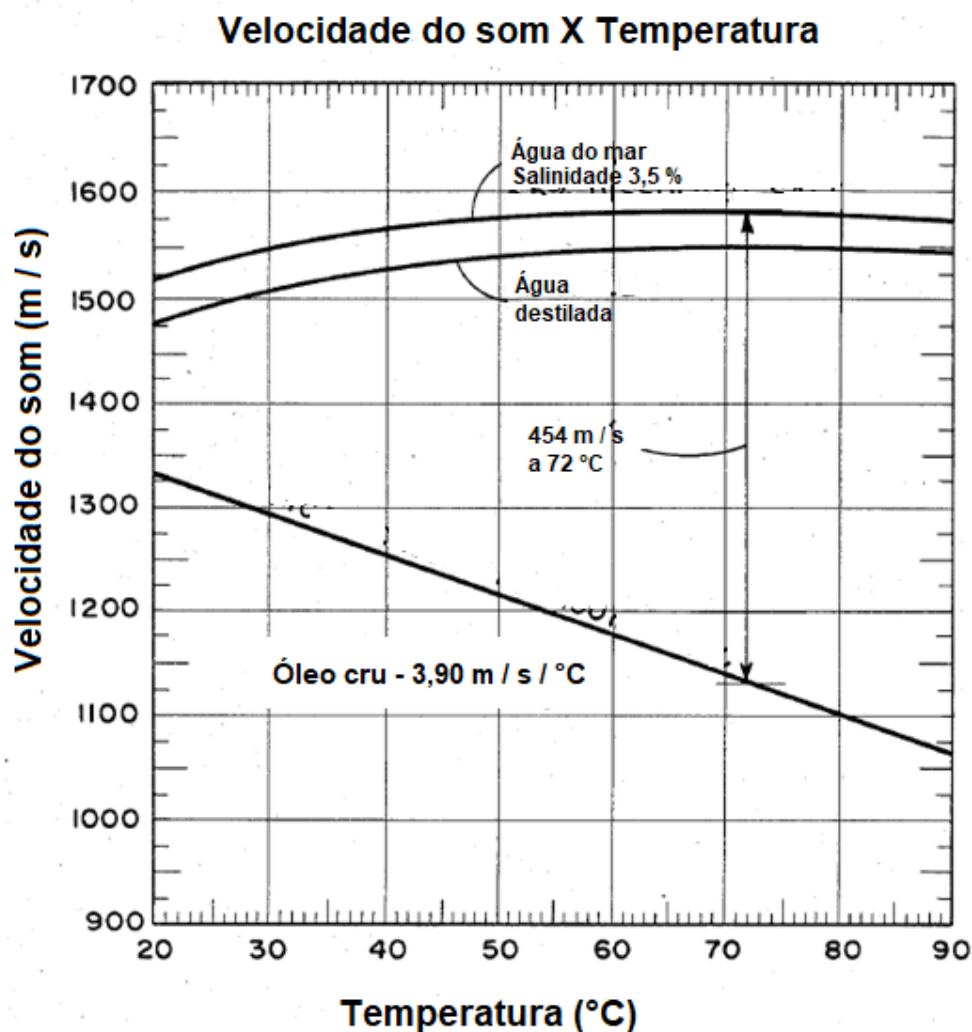


Figura 9 – Velocidade do som em função da temperatura para água do mar, água destilada e óleo cru, adaptado de [34]

As patentes [6, 7, 34] apontam para um monitoramento automático e periódico do teor de água em óleo através de medidores ultrassônicos que podem, inclusive, indicar a vazão do fluido. A instrumentação necessária para aplicação da

metodologia está baseada em medidores instalados na tubulação e estão em contato direto com o fluido. Na condição apresentada, é necessário utilizar um misturador estático e um laminador de fluxo para preparar o fluido antes de entrar no trecho reto de medição. Atualmente, estão disponíveis medidores de vazão ultrassônicos do tipo *clamp-on* que dispensam a necessidade de equipamentos secundários e são classificados como não intrusivos e não invasivos devido sua conexão com a tubulação ser feita através de braçadeiras.

Esses instrumentos estão em uso nas linhas produtivas de plataformas de exploração de petróleo e gás natural e podem ser aproveitados para medir a velocidade do som, evitando custos com aquisições de novos instrumentos, instalação e adequação de instrumentos nas linhas produtivas e com a compra de reagentes químicos.

O sistema de medição do teor de água em óleo apresentado nas bibliografias analisadas [6, 7, 34] possui uma metodologia de regressão linear, não detalhada nas patentes, a partir do comportamento da velocidade do som frente a características do fluido, em especial a temperatura. Faz-se necessário um estudo para alcançar um entendimento profundo acerca das fontes de incerteza associadas ao método e aos instrumentos de medição, empregando confiabilidade aos resultados obtidos, rastreabilidade de medição e adequação aos requisitos de medição fiscal.

3.2

Validação da velocidade do som

A confiabilidade metrológica do medidor de vazão ultrassônico foi obtida através da comparação direta. Durante os testes desenvolvidos em laboratório da PUC, em torno de 100 medições foram realizadas em cada ponto de temperatura, comparando os valores medidos de velocidade do som e temperatura na água e equações reconhecidas na literatura para determinação da velocidade do som em função da pressão, temperatura, profundidade e salinidade da água [35, 36].

Para fins de comparação com a água de torneira [35], as equações que calculam a velocidade do som, apresentadas nos itens que se seguem, em função da salinidade da água estão no seu limite, ou seja, ficou convencionado que a fração da salinidade tende a 0 %. Todas as medições foram realizadas em pressão atmosférica.

a) Equação NIST [35] para velocidade do som.

A velocidade do som em água destilada foi medida por um medidor ultrassônico por tempo de trânsito em uma faixa de temperatura de 0 °C a 100 °C e com uma exatidão de 1 parte em 30 000. A velocidade do som medida apresenta um desvio-padrão menor que 1 % do valor medido e seu comportamento em função da temperatura é representado por um polinômio de grau cinco.

b) A equação Unesco: Chen e Milero [36] para velocidade do som na água.

Utilizado como algoritmo internacional padronizado, o algoritmo UNESCO é composto por um conjunto de equações mais complexas que utiliza a pressão ao invés da profundidade e trabalha de acordo com a escala internacional de temperatura (ITS-90) em suas equações. A equação é aplicável em temperaturas (T) entre 0 °C e 40 °C, salinidade (S) entre 0 % e 4,0 % e pressão (P) variando entre 0 kgf/cm² (0 MPa) e 1000 kgf/cm² (98,1 MPa).

c) A equação NPL [36] para velocidade do som na água.

A criação desta equação foi motivada pela necessidade de um modelo matemático abrangente à água do mar em qualquer lugar, permitindo calcular com exatidão a velocidade do som na água em vários cenários utilizando uma única expressão matemática. Sua aplicabilidade se dá a qualquer oceano ou mar, contanto que a salinidade (S) não ultrapasse 4,2 %.

As equações foram comparadas em diferentes temperaturas (T) para avaliar a dispersão entre si e, dessa forma, determinar uma calibração do medidor ultrassônico utilizado, uma vez que não foi realizado um procedimento de calibração no instrumento.

Para criar condições de repetibilidade entre métodos utilizados, no experimento, a velocidade do som na água é função apenas da temperatura e, portanto, considerou-se que a profundidade (D), salinidade (S) e pressão (P) são iguais a zero. Permitindo a demonstração dos modelos matemáticos em uma única equação.

$$c_{\text{água}} = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^3 + A_4 \cdot T^4 + A_5 \cdot T^5 \quad (9)$$

A tab. (4) apresenta os coeficientes utilizados em cada modelo matemático utilizado para determinação da velocidade do som na água.

Tabela 4 – Coeficientes para determinação da velocidade do som na água.

	NIST	UNESCO	NPL
A₀	1402,736	1402,388	1402,5
A₁	5,03358	5,03830	5
A₂	-0,05795	-5,81090E-02	-5,44E-02
A₃	3,31636E-04	3,3432E-04	2,1
A₄	-1,45E-06	-1,47797E-06	0
A₅	3,04E-09	3,1419E-09	0

Os resultados das comparações realizadas entre os valores médios medidos da velocidade do som em diferentes temperaturas e aqueles calculados pelas equações apresentadas estão com um desvio-padrão máximo de 0,14 % para temperaturas em torno de 33,5 °C.

3.2.1

Modelo da velocidade do som pelo ajuste

a) Velocidade do som na água

A velocidade do som na água foi medida para várias temperaturas e comparada com os resultados obtidos nas equações características da velocidade do som na água em função da pressão, profundidade, temperatura e teor de salinidade. Na falta de uma calibração do medidor ultrassônico, funcionam como garantia dos resultados de medição.

Na ausência de dados que justificassem os erros encontrados, ficou decidido que os valores medidos serão utilizados para estimativa do teor de água como função da velocidade do som medida no modelo desenvolvido. Um ajuste pelo método dos mínimos quadrados [8], com incerteza de medição obtida pelo desvio médio quadrático, para um nível de confiança de 95,45 %, de $1,58 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, resultou na eq. (10).

$$c_{\text{água}} = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 \quad (10)$$

Os coeficientes obtidos a partir da regressão linear estão disponíveis na tab (5).

Tabela 5 – Velocidade do som na água medida com o medidor de vazão ultrassônico do tipo *clamp on* [8].

A_0	A_1	A_2
1 406,92	4,502	-0,03993

b) Velocidade do som no óleo diesel

A velocidade do som no óleo foi medida por intermédio do medidor ultrassônico na mesma posição que as medições de velocidade do som na água. O valor verdadeiro, nesse caso, não é importante porque o valor medido será relacionado ao valor medido do teor de água, com incerteza determinada, caracterizando uma calibração do sistema de medições [8].

3.3

Massa específica

Em um escoamento multifásico líquido-líquido, a determinação da fração de fluido é função da massa específica de cada um dos fluidos e da velocidade do som em cada meio. A massa específica da água e do óleo foram calculadas por equações reconhecidas, sendo a massa específica da água calculada pela eq. (11) enquanto a massa específica do óleo diesel foi calculada pela eq. (77).

Os valores encontrados na determinação das massas específicas da água e do óleo passaram por ajuste.

3.3.1

Massa específica da água

A massa específica da água destilada, expressa em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, como função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), foi modelada para uma variação de temperatura de 0°C a 40°C , com incerteza na faixa de $0,00084 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a $0,00088 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [37], com um nível de confiança de 95,45 %. Nesta dissertação é considerado que esta equação é válida para a água da torneira utilizada.

$$\rho_{\text{água}} = A_5 \left[1 - \frac{(T+A_1)^2 \cdot (T+A_2)}{A_3 \cdot (T+A_4)} \right] \quad (11)$$

O cálculo da massa específica da água é aplicável em temperaturas variando entre 0°C e 40°C com valores de A_1 , A_2 , A_3 , A_4 e A_5 constantes (tab. (6)).

Tabela 6 – Coeficientes para cálculo da massa específica da água em função da temperatura.

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
-3,983035	301,797	522.528,9	69,34881	999,974950

A equação foi modelada pelo método dos mínimos quadrados e está baseada nos resultados de quatro trabalhos [37] que determinam a massa específica da água em função da temperatura (fig. (10)) para pressão atmosférica de 101 325 Pa, utilizando a água pura média dos oceanos como material de referência. O padrão médio das águas dos oceanos (SMOW) é internacionalmente reconhecido como padrão primário para obtenção do ponto zero de medição da razão entre os isótopos estáveis do hidrogênio e oxigênio [38].

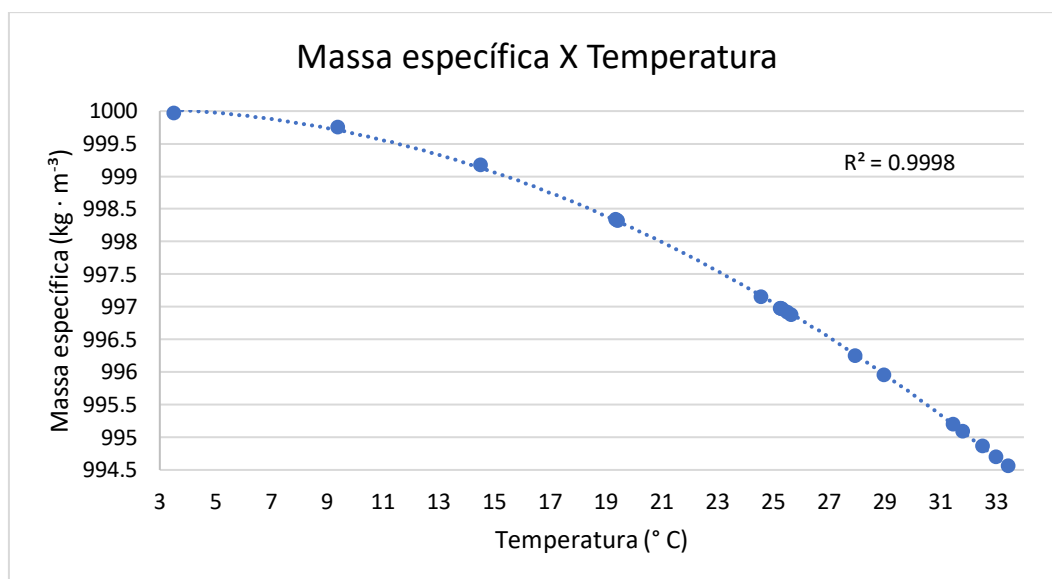


Figura 10 – Comportamento da massa específica da água em função da temperatura, adaptado de [37].

Considerando a rastreabilidade de medição a padrões internacionais (SMOW) e cálculo de incerteza de medição bem definidos, a eq. (11) é utilizada neste trabalho para determinação da massa específica da água na mistura óleo-água.

3.3.2

Massa específica do óleo diesel

A massa específica do óleo diesel é dependente da pressão, temperatura e do tipo do fluido e determinada através de uma equação constitutiva utilizada para

petróleos puros [39], que demanda a resolução de um sistema de equações não lineares com incerteza de medição de 0,25 %.

A equação constitutiva utilizada para petróleos puros é a descrita pelo [39]. Nesta referência, as seguintes grandezas são utilizadas:

- ρT (kg/m³), Massa específica do petróleo na temperatura T (°F) e pressão P (psi).
- α_{60} (oF-1), Coeficiente de expansão do petróleo com a temperatura a 60 °F.
- ρ_{60} (kg/m³), Massa específica do petróleo na temperatura de 60 °F e pressão atmosférica.
- CTL, Correção da massa específica ρ_{60} para a temperatura T (°F).
- CPL, Correção da massa específica ρ_{60} para a pressão P (psi).

Coeficiente de expansão do óleo do petróleo com temperatura de 60 °F.

$$\alpha_{60} = \frac{K_0}{\rho_{60}^2} + \frac{K_1}{\rho_{60}} + K_2 \quad (12)$$

Correção da massa específica para uma dada temperatura T medida na unidade °F.

$$CTL = e^{\{-\alpha_{60} \cdot (T-60) \cdot [1+0,8 \cdot \alpha_{60} \cdot (T-60)]\}} \quad (13)$$

Cálculo do coeficiente de compressibilidade.

$$F_p = e^{\left\{A+BT+\frac{C+DT}{\rho_{60}^2}\right\}} \quad (14)$$

Correção da massa específica para uma dada pressão P medida na unidade psi.

$$CPL = \frac{1}{1-F_p \cdot (P-P_E) / 100000} \quad (15)$$

Massa específica do petróleo numa dada temperatura (T), medida em °F e uma pressão (P), medida em psi.

$$\rho_T = CTL \cdot CPL \cdot \rho_{60} \quad (16)$$

As constantes aplicáveis a eq. (12) e a eq. (16), apresentadas, respectivamente, nas tab. (7) e tab. (8), dependem do tipo de fluido no qual pretende-se determinar a massa específica.

Tabela 7 – Constantes para cálculo do α_{60} .

	Petróleo	ρ_{\min}	ρ_{\max}	K_0	K_1	K_2
1	Óleo cru	610,6	1 163,5	341,0957	0	0
2	Óleo combustível	838,3127	1 163,5	103,8720	0,27010	0
3	Combustível de avião	787,5195	838,3127	330,3010	0	0
4	Zona de transição	770,3520	787,5195	1 489,067	0	-0,00186884
5	Gasolina	610,6	770,3520	192,4571	0,24380	0
6	Óleo lubrificante	800,9	1163,5	0	0,34878	0

Tabela 8 – Constantes para cálculo do F_p .

A	B	C	D	PE
	$^{\circ}\text{F}^{-1}$	$(\text{kg}/\text{m}^3)^2$	$(\text{kg}/\text{m}^3)^2 \cdot ^{\circ}\text{F}^{-1}$	psi
-1,9947	0,00013427	793920	2326	0

A metodologia [39] demanda uma medição inicial da massa específica do óleo diesel a uma dada temperatura e pressão atmosférica. Tal medição foi realizada com um densímetro LEMIS que teve sua confiabilidade avaliada medindo-se a massa específica da água e comparando-se com o valor obtido na eq. (11). Com temperatura de 23,31 °C obteve-se massa específica igual a 856,12 kg · m⁻³.

3.3.3

Massa específica da mistura óleo-água

A massa da água e a massa do óleo diesel de uma mistura que se encontra escoando em tubulação, de volume conhecido, são função de suas massas específicas, do volume da tubulação e das alturas de camadas de água e de óleo. Considerando uma mistura ideal (com calor de mistura desprezível), a soma dos volumes, das massas e das alturas de água e óleo resultarão, respectivamente, no volume total seção tubular, a massa da mistura e a altura total da mistura [40]. Com essas informações é possível determinar matematicamente as características físicas da mistura, em especial, para obtenção da massa específica.

Determinação do volume de água ($V_{\text{água}}$) em função da massa específica da água ($\rho_{\text{água}}$), da massa de água ($m_{\text{água}}$) e do volume específico da água ($v_{\text{água}}$):

$$V_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}}} = m_{\text{água}} \cdot v_{\text{água}} \quad (17)$$

Determinação do volume de óleo diesel ($V_{\text{óleo}}$) em função da massa específica do óleo diesel, da massa de óleo diesel ($m_{\text{óleo}}$) e do volume específico do óleo diesel ($v_{\text{óleo}}$):

$$V_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{óleo}}} = m_{\text{óleo}} \cdot v_{\text{óleo}} \quad (18)$$

Determinação do volume da mistura óleo-água (V) em relação a massa da mistura (m) e do volume específico da mistura (v)

$$V = \frac{m}{\rho} = m \cdot v \quad (19)$$

$$V = V_{\text{água}} + V_{\text{óleo}} \quad (20)$$

Determinação da massa da mistura a partir da soma das massas de água e óleo diesel:

$$m = m_{\text{água}} + m_{\text{óleo}} \quad (21)$$

Sendo o teor de água (f) a relação entre a massa de água e a massa da mistura e, utilizando a eq. (21), obtêm-se as seguintes equações

$$f = \frac{m_{\text{água}}}{m} \quad (22)$$

$$1 - f = \frac{m_{\text{óleo}}}{m} \quad (23)$$

Substituindo as equações (17), (18) e (19) na eq. (25) é possível calcular a massa específica da mistura:

$$m \cdot v = m_{\text{água}} \cdot v_{\text{água}} + m_{\text{óleo}} \cdot v_{\text{óleo}} \quad (24)$$

Dividindo a eq. (24) pela massa da mistura e utilizando as equações (22) e (23):

$$v = f \cdot v_{\text{água}} + (1 - f) \cdot v_{\text{óleo}} = v_{\text{óleo}} - f \cdot (v_{\text{óleo}} - v_{\text{água}}) \quad (25)$$

A eq. (25) pode ser reescrita de acordo com a definição que relata que a massa específica é o inverso do volume específico, obtendo, dessa forma, a massa específica da mistura.

$$\rho = \frac{\rho_{\text{óleo}}}{1-f \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{água}}}\right)} \quad (26)$$

3.4

Teor de água

O teor de água é a relação entre a massa da água e a massa total da mistura água e óleo obtido através de uma expressão que depende, apenas, da velocidade do som da mistura e sua massa específica [8].

A determinação do teor de água pode ser realizada a partir da manipulação matemática das equações (25) e (26) [40].

Teor de água em função dos volumes de água, óleo e da mistura:

$$f = \frac{(v_{\text{óleo}} - v)}{(v_{\text{óleo}} - v_{\text{água}})} \quad (27)$$

Teor de água em função das massas específicas da água, óleo e da mistura:

$$f = \frac{\rho - \rho_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{água}} - \rho_{\text{óleo}}} \cdot \frac{\rho_{\text{água}}}{\rho} \quad (28)$$

A termodinâmica mostra que a velocidade do som (c) é uma propriedade de substâncias, puras ou não, podendo ser expressa em função de sua temperatura (T), pressão (P), massa específica (ρ) ou volume específico (v) com a entropia (S) constante [40]. Não depende do perfil de velocidade do escoamento e mesmo da vazão.

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} = v \sqrt{-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s} \quad (29)$$

O teor de água da mistura óleo-água pode ser calculado a partir da eq. (30).

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{c}{v}\right)^2 = (\rho \cdot c)^2 \quad (30)$$

Porém,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s = 1 \quad (31)$$

Temos que,

$$-\frac{\partial v}{\partial P}\bigg|_s = \frac{1}{(\rho \cdot c)^2} \quad (32)$$

Derivando a eq. (27),

$$-\frac{\partial v}{\partial P}\bigg|_s = -\frac{\partial v_{\text{óleo}}}{\partial P}\bigg|_s - f \cdot \left\{ -\frac{\partial v_{\text{óleo}}}{\partial P}\bigg|_s + \frac{\partial v_{\text{água}}}{\partial P}\bigg|_s \right\} \quad (33)$$

E utilizando a eq. (34), pode-se escrever,

$$\frac{1}{(\rho \cdot c)^2} = \frac{1}{(\rho \cdot c)_{\text{óleo}}^2} - f \cdot \left[\frac{1}{(\rho \cdot c)_{\text{óleo}}^2} - \frac{1}{(\rho \cdot c)_{\text{água}}^2} \right] \quad (34)$$

O teor de água da mistura óleo-água em função da velocidade do som e da massa específica de cada fluido será calculado pela equação,

$$f = \frac{\left[\frac{1}{(\rho \cdot c)_{\text{óleo}}^2} - \frac{1}{(\rho \cdot c)^2} \right]}{\left[\frac{1}{(\rho \cdot c)_{\text{óleo}}^2} - \frac{1}{(\rho \cdot c)_{\text{água}}^2} \right]} \quad (35)$$

Para facilitar a utilização da eq. (36), a temperatura foi variada de 5 °C até 35 °C, em intervalos de 1 °C. Totalizando 31 valores de temperatura. Em cada medição foram calculadas as grandezas abaixo,

- Velocidade do som na água, utilizando a eq. (10);
- Velocidade do som no óleo diesel, utilizando a eq. (77);
- Massa específica da água, utilizando a eq. (12);
- Massa específica do óleo diesel, utilizando a eq. (78), e;
- Massa específica da mistura água e óleo, utilizando a eq. (26).

Equipamentos e métodos

A determinação do teor de água em óleo é produto de metodologia desenvolvida [8] pela PUC-Rio através de encomenda da Petrobras SA. No projeto é defendida a utilização de um medidor de vazão ultrassônico por tempo de trânsito - tipo *clamp-on* - na caracterização metrológica da fração de água em óleo medindo a velocidade do som no óleo diesel, na água e na mistura óleo-água em diferentes temperaturas. A medição em água foi realizada para avaliar o grau de confiança das medidas comparando-as com equações da velocidade do som reconhecidas internacionalmente (fig. (16)). Esse método foi necessário porque o medidor de velocidade do som não foi previamente calibrado nessa pesquisa.

Os dados obtidos pelas medições da velocidade do som em óleo diesel e em água de torneira e o cálculo de suas massas específicas, ambos em função da temperatura, são importantes para a composição do modelo matemático idealizado no cálculo do teor de água. O teor de água foi determinado com uma balança, medindo-se as massas de óleo diesel e de água. Com o *loop* de medição preenchido com todo o óleo diesel, foi sendo adicionada a massa de água de acordo com o percentual desejado.

Durante os ensaios, são realizadas em torno de 100 medições da velocidade do som ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da água, calculando-se os valores médios e sua incerteza; em seguida o mesmo procedimento é aplicado substituindo o fluido por óleo diesel e, por fim, as medições são realizadas na mistura óleo-água. Todas as medições nas etapas acontecem simultaneamente em cada um dos sensores de velocidade do som (A e B) e temperatura (Wika 1 e Wika 2). O tempo total das medições para cada ponto de temperatura é de, aproximadamente, 10 min, com intervalos de 6 s entre as medidas. As medições são feitas automaticamente, garantindo simultaneidade nos instantes em que os valores de velocidade do som e temperatura são capturados e reduzindo drasticamente a influência do operador, que é responsável apenas por iniciar o ciclo de medições. Em resumo, as atividades desenvolvidas (fig. 11) consistem em medir a velocidade do som na água, no óleo

e na mistura água-óleo. No último caso, a medição da fração de água é calculada e medida em uma balança de precisão.

Todas as medições descritas são função da temperatura e, a partir da análise dos dados, os resultados obtidos são utilizados para determinar o grau de correlação entre os valores medidos nas situações apresentadas e culminam no modelo matemático para calcular a fração de água presente no óleo diesel.

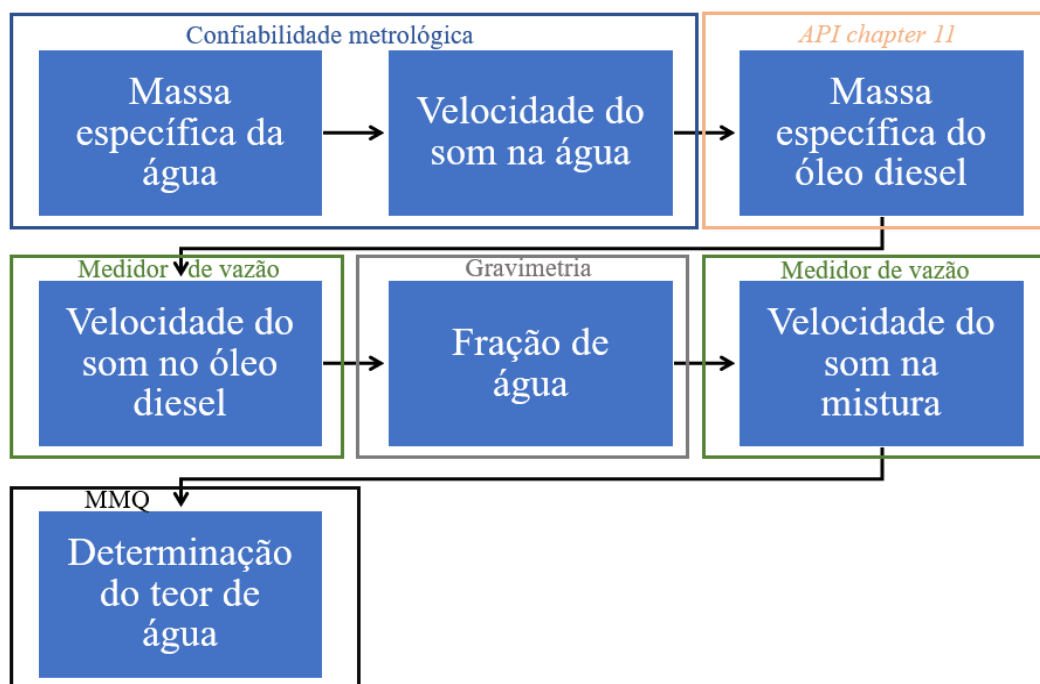


Figura 11 – Desenvolvimento das atividades para determinação de metodologia de cálculo da fração de água em óleo diesel.

A quantidade de água utilizada na mistura é conhecida. Foi calculada por intermédio da razão da massa de óleo diesel e, inicialmente, medida com uma balança para, em seguida, ser sistematicamente adicionada ao *loop* de medição contendo óleo diesel de forma crescente, ou seja, do menor para o maior valor de teor de água.

A quantidade de pontos escolhidos para determinação do teor de água foi arbitrariamente definida e diluída entre os valores mínimo e máximo possíveis de teor de água em óleo, com concentração de pontos na faixa de medição crítica para a legislação vigente [4, 13].

A determinação prévia do teor de água se faz necessária para garantir a obtenção de dados confiáveis que possam ser utilizados na aplicação do método dos

mínimos quadrados a fim de determinar o modelo matemático que será utilizado para caracterizar o cálculo do teor de água em óleo diesel, através da medição da velocidade do som com um medidor de vazão ultrassônico do tipo *clamp on*.

A definição dos pontos de medição (quadro (3)) baseia-se nas referências bibliográficas [6, 7 e 34], na legislação vigente para teor de água em óleo e em uma tratativa empírica do comportamento da velocidade do som na mistura óleo-água.

Quadro 3 – Definição dos pontos de medição do teor de água em óleo.

Faixa de medição	Definição dos pontos (%)
0 % a 2,5 %	0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00; 2,25; 2,50
5 % a 20 %	5; 6; 7; 8; 9; 10; 12; 14; 16; 18 e 20
Acima de 80 %	81,8; 82,6; 83,3; 84; 84,6; 85,1; 87,5; 90; 92,5; 95,2; 97,1; 98,0; 99,0 e 99,5

As medições da velocidade do som com teor de água conhecido foram realizadas com o sistema numa temperatura ambiente em torno de 25 °C.

4.1

Características técnicas do sistema de medição

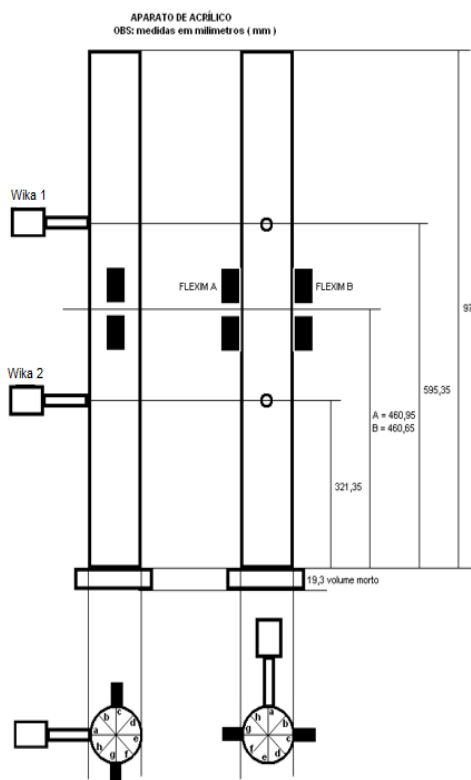
As medições são realizadas no laboratório de avaliação metrológica e energética (LAME), localizado na PUC-Rio. O ambiente controlado propicia meios para garantir a repetibilidade nas medições e minimizar ou mitigar erros aleatórios ou grosseiros durante o processo de medição.

O sistema de medição é composto por um *loop* de medição, o medidor de vazão ultrassônico, dois sensores de temperatura do tipo termorresistência, um sistema de aquisição de dados e uma bomba rotativa. Os equipamentos e instrumentos utilizados foram cuidadosamente selecionados para reproduzir condições de utilização e processamento e serão descritos em seguida.

a) *Loop* de medição

O *loop* montado e mostrado na fig. (12) é composto por um reservatório de acrílico, construído exclusivamente para o projeto. O *loop* de medição possui dimensões conhecidas e controladas, sendo $970 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ de altura da base ao topo. Os poços termométricos estão distantes $595,35 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ e $321,25 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ da base e os sensores ultrassônicos estão instalados a uma distância média entre si de $83,65 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$.

A medição do diâmetro interno do tubo foi realizada nas posições 0° (a -e), 45° (b -f), 90° (c - g) e 135° (d -h), nas alturas 1 (50 mm), 2 (250 mm), 3 (460 mm), 4 (700 mm) e 5 (950 mm), assim garantindo reconhecer a circularidade e cilindridade do tubo. Para os resultados do diâmetro externo do tubo foram considerados os valores medidos do diâmetro interno mais duas vezes a espessura da parede do tubo.



(a)



(b)

Figura 12 – a) desenho do *loop* de medição utilizado com principais cotas. b) Instalação do medidor *clamp on* no *loop* de medição.

b) Medidor de vazão ultrassônico

O medidor de vazão utilizado, do fabricante Flexim, modelo Fluxus T608, é do tipo ultrassônico por tempo de trânsito, com duas trajetórias ultrassônicas e conexão ao processo do tipo *clamp on*. Segundo manual do fabricante, é aplicado a todas as etapas produtivas da cadeia do petróleo e gás, indústria química e setor energético. A confiabilidade metrológica das medições de velocidade do som foi demonstrada no capítulo 3. As características técnicas do instrumento incluem [41]:

Velocidade de escoamento: $0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a $35 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Repetibilidade: $0,005 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Incerteza de medição: $0,005 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Alimentação: 127 V ou 220 V

Intervalo entre medidas (*damping*): 0 s a 100 s ajustável

Grau de proteção: IP 65

Temperatura de operação: $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Padrão físico de comunicação: RS232 e USB (*adapter*)

c) Sensor de temperatura

As medições de temperatura foram realizadas com sensores termorresistivos de platina, do fabricante WIKA, denominados Pt 100 e identificados como WIKA 1e WIKA 2, classe de tolerância A e 4 fios de ligação. A faixa de medição deste tipo de sensor varia entre $-200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Os sensores de temperatura foram calibrados em conformidade com [42] e os resultados obtidos estão disponíveis no capítulo 5.

d) Balança

A determinação inicial do teor de água foi realizada pelo método gravimétrico, onde a massa da água foi determinada como uma fração da massa total de óleo diesel e previamente medida em uma balança de precisão para que, em seguida, possa ser inserido ao *loop* de medição valores de massa conhecidos, definidos como padrão para formação da mistura óleo-água.

Fabricante: Ohaus

Modelo: Explorer Pro

Faixa de medição: 32000 g

Resolução: 0,1 g

Temperatura de operação: 5 °C a 40 °C

Categoria: II

Padrão físico de comunicação: RS232

e) Bomba rotativa

A circulação do fluido no interior do *loop* de medição é forçada por uma bomba própria para diesel numa vazão média de $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tensão de alimentação: 12 V

Velocidade do motor: 8500 rpm

Corrente elétrica máxima de utilização: 1,5 A

Diâmetro da tubulação: 16 mm

4.2

Fluidos

Os critérios utilizados na definição dos fluidos utilizados nos ensaios foram a segurança, facilidade de aquisição e manipulação e o conhecimento de suas características físicas.

A água utilizada na mistura não passou por nenhum tratamento químico ou físico anterior a sua utilização no sistema de medição. A, então denominada, água de torneira utilizada é monitorada de maneira contínua pela empresa fornecedora de água da cidade do Rio de Janeiro e apresenta, em média os valores da tab. (9) para parâmetros de qualidade.

Sendo oriunda de um manancial denominado sistema Gávea Pequena, localizado no parque nacional da floresta da Tijuca [43]. A empresa responsável pela distribuição e tratamento de água não fornece dados sobre a condutividade da água, parâmetro importante para avaliar a quantidade de sais dissolvidos em água.

Tabela 9 – Monitoramento de parâmetros da qualidade da água distribuída.

SISTEMA GÁVEA PEQUENA - REDE DE DISTRIBUIÇÃO									
ANO 2019	AMOSTRAS REALIZADAS PARA BACTERIOLOGIA, CLORO RESIDUAL E TURBIDEZ	AMOSTRAS REALIZADAS PARA COR	Parâmetros Físico-Químicos - Média dos Resultados Mensais			Parâmetros Bacteriológicos - Percentual de Amostras Dentro do Padrão			
			Turbidez (< 5 UNT)	Cor Aparente (< 15 uH)	Cloro Residual Livre (0,2 a 5,0 mg/L)	Coliformes Totais	Coliformes Totais (Após Recoleta)	<i>E. coli</i>	<i>E. coli</i> (Após Recoleta)
JAN	15	15	0,6	3,0	1,5	73,3	100,0	100,0	N.A.
FEV	8	8	3,0	5,0	1,7	75,0	100,0	100,0	N.A.
MAR	10	10	2,3	5,0	1,8	90,0	90,0	100,0	N.A.
ABR	7	7	1,9	4,0	1,6	85,7	100,0	100,0	N.A.
MAI	11	11	1,5	3,0	2,4	90,9	100,0	100,0	N.A.
JUN	13	13	1,9	3,0	0,8	76,9	100,0	100,0	N.A.
JUL	12	12	1,0	5,0	1,4	58,3	91,7	83,3	100,0
AGO	10	10	0,9	3,0	0,5	90,0	100,0	100,0	N.A.
SET	10	10	1,1	3,0	2,5	100,0	N.A.	100,0	N.A.
OUT	17	17	0,9	4,0	1,2	100,0	N.A.	100,0	N.A.
NOV	10	10	0,9	5,0	0,2	60,0	100,0	80,0	100,0
DEZ	11	11	0,8	3,0	0,5	90,9	100,0	90,9	100,0

O óleo diesel utilizado nos ensaios foi diretamente comprado em postos de gasolina e está de acordo com os requisitos legais vigentes para distribuição e venda de combustíveis. Segundo classificação da Petrobras S.A. [33], o óleo utilizado foi o óleo diesel rodoviário S10, com teor máximo de enxofre de $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ destinado a veículos homologados pela fase P7 da PROCONVE.

4.3

Modelo matemático

O método dos mínimos quadrados foi utilizado para ajustar uma equação para a velocidade do som (c) em uma mistura água-óleo como função do teor de água (f) e da temperatura. A velocidade do som é considerada uma função do teor de água e da temperatura através da eq. (36)

$$c = A + Bf \quad (36)$$

Os termos A e B da eq. (36) são polinômios de 2º grau obtidos, também, pelo ajuste do método dos mínimos quadrados.

$$A = A_1 + A_2T + A_3T^2 \quad (37)$$

$$B = B_1 + B_2T + B_3T^2 \quad (38)$$

Dessa forma, pela teoria do método dos mínimos quadrados, é determinado o quadrado das distâncias e o desvio médio quadrático.

$$s = \sum_{i=1}^n \{c_i - [(A_1 + A_2 \cdot T_i + A_3 \cdot T_i^2) + (B_1 + B_2 \cdot T_i + B_3 \cdot T_i^2) \cdot f_i]\}^2 \quad (39)$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-6} \cdot \sum_{i=1}^n \{c_i - [(A_1 + A_2 \cdot T_i + A_3 \cdot T_i^2) + (B_1 + B_2 \cdot T_i + B_3 \cdot T_i^2) \cdot f_i]\}^2} \quad (40)$$

Os pontos mínimos da função são aqueles para os quais são nulas as derivadas parciais de s em relação a cada um dos parâmetros.

$$\frac{\partial s}{\partial A_1} = \frac{\partial s}{\partial A_2} = \frac{\partial s}{\partial A_3} = 0 \quad (41)$$

$$\frac{\partial s}{\partial B_1} = \frac{\partial s}{\partial B_2} = \frac{\partial s}{\partial B_3} = 0 \quad (42)$$

Os resultados obtidos pelas derivadas parciais em função dos coeficientes A e B originam um sistema de equações que deve ser resolvido.

$$A_1 \cdot X_{11} + A_2 \cdot X_{12} + A_3 \cdot X_{13} + B_1 \cdot X_{14} + B_2 \cdot X_{15} + B_3 \cdot X_{16} = Y_1 \quad (43)$$

$$A_1 \cdot X_{21} + A_2 \cdot X_{22} + A_3 \cdot X_{23} + B_1 \cdot X_{24} + B_2 \cdot X_{25} + B_3 \cdot X_{26} = Y_2 \quad (44)$$

$$A_1 \cdot X_{31} + A_2 \cdot X_{32} + A_3 \cdot X_{33} + B_1 \cdot X_{34} + B_2 \cdot X_{35} + B_3 \cdot X_{36} = Y_3 \quad (45)$$

$$A_1 \cdot X_{41} + A_2 \cdot X_{42} + A_3 \cdot X_{43} + B_1 \cdot X_{44} + B_2 \cdot X_{45} + B_3 \cdot X_{46} = Y_4 \quad (46)$$

$$A_1 \cdot X_{51} + A_2 \cdot X_{52} + A_3 \cdot X_{53} + B_1 \cdot X_{54} + B_2 \cdot X_{55} + B_3 \cdot X_{56} = Y_5 \quad (47)$$

$$A_1 \cdot X_{61} + A_2 \cdot X_{62} + A_3 \cdot X_{63} + B_1 \cdot X_{64} + B_2 \cdot X_{65} + B_3 \cdot X_{66} = Y_6 \quad (48)$$

Usando a notação de (p) para linha e (q) para coluna, temos que os valores dos coeficientes X e Y são dados por:

$$X_{pq} = \sum_{i=1}^n f_i^w \cdot T_i^z \quad (49)$$

$$Y_p = \sum_{i=1}^n c_i \cdot f_i \cdot T_i^r \quad (50)$$

Os coeficientes X_{pq} e Y_p podem ser calculados com os expoentes apresentados na tab. (10), de tal forma que o sistema poderá ser resolvido para os valores A_1, A_2, A_3, B_1, B_2 e B_3 .

Tabela 10 – expoentes utilizados no método dos mínimos quadrados para caracterização do teor de água em óleo diesel. Os valores p e q são índices de linha e coluna, respectivamente, da matriz gerada.

p	q	w	z	r
1, 2, 3	1, 2, 3	0	$p+q-2$	$p-1$
1, 2, 3	4, 5, 6	1	$p+q-5$	$p-1$
4, 5, 6	1, 2, 3	1	$p+q-5$	$p-4$
4, 5, 6	4, 5, 6	2	$p+q-8$	$p-4$

4.4

Incerteza de medição

A incerteza de um resultado de uma medição abrange um âmbito mais amplo do que apenas uma indicação de o quanto o resultado da medição está próximo do valor do mensurando; ela indica uma faixa em torno do valor medido onde se supõe que o mensurando esteja com um determinado nível de confiança.

O cálculo da incerteza de medição do teor de água em óleo diesel através de medição da velocidade do som e da temperatura está de acordo com teoria da propagação de incertezas [44]. A incerteza padronizada do teor de água pode ser calculada como função das incertezas padronizadas da temperatura e da velocidade do som, considerando um ajuste pelo método dos mínimos quadrados (fig. (13)).

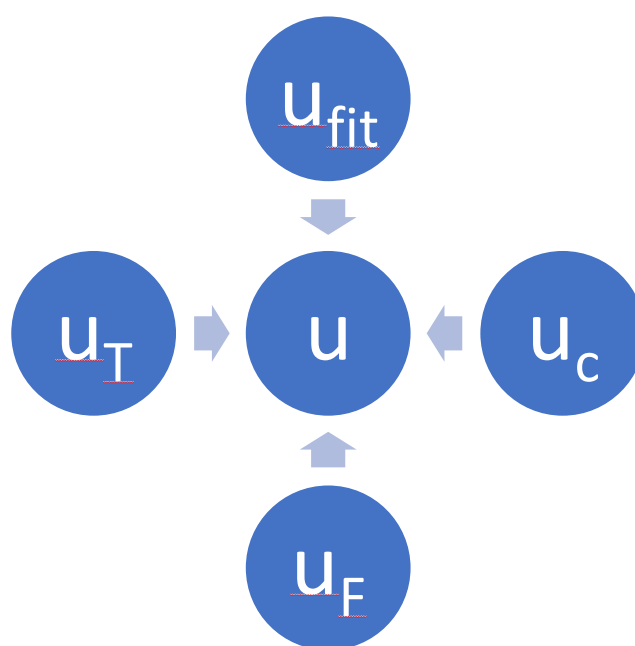


Figura 13 – Fontes de incerteza de medição do teor de água (u).

A partir da análise dos resultados, observação das fontes de erro e formas de calcular a incerteza de medição foi obtida a expressão para cálculo de incerteza de medição do teor de água. Explicitando o teor de água (f) da eq. (36), a eq. (51) mostra uma expressão para seu cálculo a partir da velocidade do som (u_c), da temperatura (u_T), da curva do ajuste (u_{fit}) e do teor de água (u_F) inicialmente medido.

$$f = \frac{C-A}{B} \quad (51)$$

Os coeficientes de sensibilidade são calculados a partir das equações (36), (37) e (38), onde pode-se determinar o valor do teor de água colocando-o em função dos demais termos do ajuste.

$$u = \sqrt{u_F^2 + u_{fit}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \cdot u_T\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c} \cdot u_c\right)^2} \quad (52)$$

Onde o teor de água é uma função da temperatura e da velocidade do som, eq. (52)

Pela lei da propagação das incertezas, a incerteza do teor de água seria

$$u_f^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial c} \cdot u_c\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \cdot u_T\right)^2 \quad (53)$$

Entretanto, levando-se em consideração as incertezas de medição do teor de água (u_F) e da função de ajuste (u_{fit}), o quadrado destes termos devem ser adicionados, resultando na eq. (52).

Os coeficientes de sensibilidade são dados pela derivada parcial para o caso onde as a velocidade do som e a temperatura são constantes.

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \cdot \left(\frac{C-A}{B}\right) \quad (54)$$

A derivada parcial do teor de água em relação a temperatura será:

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\frac{dA}{dT} + f \cdot \frac{dB}{dT}}{B} \quad (55)$$

A derivada parcial do teor de água em relação a velocidade do som será:

$$\frac{\partial f}{\partial c} = \frac{1}{B} \quad (56)$$

Onde as derivadas serão:

$$\frac{dA}{dT} = A_1 + 2 \cdot A_2 \cdot T \quad (57)$$

$$\frac{dB}{dT} = B_1 + 2 \cdot B_2 \cdot T \quad (58)$$

Coeficiente de sensibilidade da fração de água em função da temperatura para velocidade do som constante.

$$\frac{\partial f}{\partial T} = - \frac{(A_2 + 2 \cdot A_3 \cdot T) + f \cdot (B_2 + 2 \cdot B_3 \cdot T)}{B} \quad (59)$$

Coeficiente de sensibilidade da fração de água em função da velocidade do som para temperatura constante.

$$\frac{\partial f}{\partial c} = \frac{1}{B} \quad (60)$$

O ajuste dos dados em um polinômio de grau 1 nos permitiu uma simplificação das fontes de incerteza de medição aplicadas a metodologia. Tais fontes e a forma como foram calculadas estão listadas nos próximos parágrafos.

a) Incerteza do teor de água calculado

Fonte de incerteza da medição gravimétrica do teor de água em óleo, considerando a massa de água e a massa de óleo.

A massa total de água inserida no *loop* de medição é dada pelo somatório dos acréscimos de massa para alcançar os pontos de medição do quadro (3).

$$M_{\text{água}} = \sum_{i=2}^n m_{\text{água}, i} \quad (61)$$

A massa em cada instante do sistema de medição será a soma das massas do óleo diesel e do acréscimo de massa de água inserido no loop de medição. A massa final do sistema é dada pela soma da massa do óleo diesel com a massa de água no último ponto medido.

$$M_m = M_{\text{diesel}} + M_{\text{água}} \quad (62)$$

A contribuição para incerteza da massa está no desvio-padrão das massas de óleo e água medidas em balança de precisão.

$$u_m = \sqrt{(u_{\text{diesel}})^2 + (u_{\text{água}})^2} \quad (63)$$

Uma vez que o teor de água (f) é a relação entre a massa de água ($M_{\text{água}}$) e a massa da mistura (M_m).

$$f = \frac{m_{\text{água}}}{m} \quad (64)$$

Portanto, a incerteza do teor de água (f) calculado pode ser definida pela propagação das incertezas da água ($u_{\text{água}}$) e da mistura (u_m),

$$u_F = f \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{\text{água}}}{M_{\text{água}}}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{M_m}\right)^2} \quad (65)$$

b) Incerteza da curva de ajuste do teor de água

O desvio médio quadrático da curva de ajuste é uma boa representação de sua incerteza de medição.

$$u_{fit}^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n \left[f_i - \frac{c_i - A_i}{B_i} \right]^2 \quad (66)$$

c) Incerteza da temperatura

A incerteza da temperatura foi calculada a partir da calibração dos termômetros tipo Pt 100 medindo-se as suas resistências às temperaturas T e 0°C , junto com os respectivos valores do termômetro padrão. As temperaturas foram calculadas usando a equação da norma [42] para isso com coeficientes disponíveis no certificado do padrão.

$$R = R_0[1 + A \cdot T + B \cdot T^2] \quad (67)$$

Tabela 11 – Coeficientes da equação para calcular a temperatura a partir da resistência de um Pt-100 [42].

A	B
0,00390802	-5,80195E-07

O valor da temperatura no ponto medido será a raiz positiva da equação de 2° grau.

$$T = \frac{-A + \sqrt{A^2 - 4 \cdot B \cdot \left(1 - \frac{R}{R_0}\right)}}{2 \cdot B} \quad (68)$$

A contribuição da temperatura para incerteza do teor de água de cada um dos termômetros é calculada pela propagação das fontes de incerteza do desvio-

padrão da média das medições (u_A) e dos dados de incerteza de medição expandida e fator de abrangência extraídos do certificado de calibração do padrão (u_{pad}).

Foram utilizados no ajuste a média da temperatura com cerca de 100 medições.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (69)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (70)$$

$$u_A = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (71)$$

A equação (70) apresenta o desvio médio quadrático dos valores medidos. Entretanto, a ajuste foi feito pelos valores médios medidos. Assim, o desvio-padrão destes valores médios pode ser estimado pela equação (71).

Considerando a incerteza expandida do padrão (U), com nível de confiança de 95,45 % ($k=2$), a estimativa da incerteza padronizada combinada (u_T) da temperatura média medida, eq. (69), pode ser feita pela eq. (73), através da incerteza padronizada combinada da temperatura média do padrão (u_{pad}) com n medições, eq. (72)

$$u_{pad} = \frac{U}{K\sqrt{n}} \quad (72)$$

A propagação da incerteza de medição da temperatura será,

$$u_T = \sqrt{u_A^2 + u_{pad}^2} \quad (73)$$

d) Incerteza da velocidade do som

A obtenção da incerteza da média das medições da velocidade do som em cada um dos pontos medidos é a sua repetibilidade, ou seja, a divisão do desvio-padrão pela raiz de número de medições. Tal como na temperatura, foram utilizados no ajuste a média da velocidade do som com cerca de 100 medições.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (74)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (75)$$

$$u_c = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (76)$$

Discussão e Resultados

Velocidade do som é uma característica observável de uma substância pura, sendo considerada uma propriedade intensiva, pois independe da massa do sistema. De acordo com a Regra das Fases de Gibbs, o estado de uma substância pura para uma fase é definido por duas propriedades intensivas independentes. Tipicamente, em uma substância pura, a velocidade do som (c) e a massa específica (ρ) podem ser expressas em termos da sua temperatura (T) e pressão (P). Desta forma, o produto (ρc) para cada uma das duas substâncias puras óleo e água pode ser calculado pela medição apenas de sua temperatura (T), mantendo constante a pressão (P) durante um processo termodinâmico, o que nos experimentos foi considerada a atmosférica.

A massa específica de uma mistura óleo e água pode ser calculada a partir das massas específicas do óleo e da água na temperatura medida (T), e de uma medição adicional do seu teor de água (f), que independe da massa do sistema. A velocidade do som na mistura pode ser calculada utilizando-se a expressão desenvolvida neste trabalho para o teor de água (f) como função dos produtos (ρc) para óleo e água e da massa específica da mistura.

Portanto, a velocidade do som na mistura óleo e água pode ser calculada medindo-se apenas a sua temperatura e o teor de água, para uma dada pressão, que nos experimentos foi considerada a atmosférica.

Para redução da propagação das incertezas das expressões para massa específica e velocidade do som no óleo e na água, foi feito um ajuste direto, pelo método dos mínimos quadrados, entre os valores medidos de velocidade do som na mistura, sua temperatura e teor de água. Este ajuste pode ser utilizado para atender a finalidade do trabalho, ou seja, medição do teor de água da mistura a partir da medição da velocidade do som e da temperatura da mistura, que passam a ser consideradas as variáveis independentes do processo de medição, além da pressão que é constante e igual à atmosférica. Para isto, basta isolar o teor de água na mistura

na equação desenvolvida, o que significa considerá-lo a variável dependente, ou seja, o mensurando.

Para um valor medido de teor de água, o ajuste foi realizado com a média aritmética de um número grande de medições de temperatura e velocidade do som, realizadas por um sistema de aquisição de dados, para minimizar a influência da repetibilidade de medição sobre a estimativa do mensurando. Naturalmente, para se garantir a incerteza declarada durante futuras medições, o mesmo procedimento deve ser adotado.

Este procedimento pode ser considerado a calibração do sistema para estimativa do teor de água a partir dos valores medidos de velocidade do som contra valores rastreados de temperatura e teor de água. A calibração individual do medidor de velocidade do som pode resultar em utilização da mesma curva de calibração para diferentes medidores.

A metodologia aplicada ao projeto permitiu determinar a curva de ajuste da velocidade do som em função da temperatura e do teor de água em óleo e estimar as incertezas de medição do teor de água em óleo. Tal metodologia é descrita nos capítulos 3 e 4 e carrega a intenção de responder aos objetivos apresentados no primeiro capítulo desta dissertação.

Como determinar o teor de água numa mistura com óleo, atendendo aos requisitos técnicos metrológicos nacionais e internacionais vigentes, a partir da medição da velocidade do som com um medidor de vazão do tipo *clamp on*?

Para responder tal questionamento foram definidos objetivos específicos para nortear o planejamento das atividades, funcionando como indicativos da evolução do projeto. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para cada objetivo específico e seu grau de relevância na resposta da pergunta principal deste trabalho.

- **Identificar os principais métodos para determinação do teor de água em óleo, tendo em vista o atendimento ao regulamento técnico metrológico.**

Após extensa pesquisa nas bases de dados não foram identificados métodos inovadores na determinação do teor de água em óleo com medidores de vazão do

tipo ultrassônico. Não foi possível determinar na pesquisa que instrumentos que utilizam princípios de medição que podem ser associados à grandeza de interesse, em especial a velocidade do som, não apresentaram aderência em rotinas de medição de teor de água em óleo.

Em função da necessidade do atendimento à legislação fiscal vigente no país, há grande interesse em avaliar a influência da incerteza de medição na determinação do teor de água [11,12], principalmente, a partir de métodos consolidados como é caso do método de Karl Fischer (KF), atualmente, a principal técnica utilizada para determinar o teor de água em óleo.

O método KF é robusto e com baixas incertezas de medição (apresentadas no capítulo 2), porém, por se tratar de um ensaio analítico, não carrega consigo uma característica importante para a indústria, a medição automática e contínua. A utilização do medidor de vazão ultrassônico com essa finalidade será capaz de suprir essa demanda, todavia, é importante esclarecer que a eficácia do método KF para fins legais não está sendo contestada. Todavia, está sendo apresentada uma possível alternativa que poderá agregar agilidade nos processos industriais de apropriação de poços e de transferência de custódia.

• Levantar os métodos matemáticos, em função da temperatura, aplicados à medição da velocidade do som e da massa específica para determinar o teor de água em óleo.

Para determinar o teor de água faz-se necessário conhecer as características físicas do fluido principal onde a água encontra-se numa mistura para, então, determinar o conteúdo de água no fluido, em termos percentuais. A velocidade do som não é influenciada pelo regime de escoamento, mas, dentre outras propriedades físicas e químicas, se a temperatura e a massa específica do fluido são, por qualquer motivo, alteradas, a velocidade do som muda de forma previsível para acompanhar tais alterações no meio por onde as sonoras estão sendo propagadas.

Existe uma relação entre a velocidade do som, a temperatura e a massa específica e, para atender a esse objetivo específico da dissertação, foi decidido investigar tal correlação a fim de determinar a associação entre as variáveis mencionadas, para encontrar o valor de uma variável a partir do valor de uma outra e para determinar a relação entre as variáveis, ou seja, se uma variável aumentar qual o aumento médio esperado pela outra variável.

Uma regressão linear pode ser utilizada para interpolação de dados. É uma aproximação da equação desconhecida que relaciona os diferentes parâmetros, desprezando termos de ordem superior, o que deve ser verificado comparando vários tipos de regressão pelo desvio médio quadrático do ajuste e pela verificação de que ele representa o comportamento físico da grandeza.

Através do método dos mínimos quadrados e de uma substituição de variáveis foi possível ajustar uma equação para determinar a velocidade do som em função da temperatura e do teor de água em uma mistura óleo diesel-água.

A eq. (41), apresentada no capítulo 4, mostrou-se satisfatória com um desvio médio quadrático pequeno, grau de correlação próximo de 1 e redução da propagação da incerteza de medição das equações utilizadas no cálculo da velocidade do som e massa específica para água de torneira, óleo diesel e determinação do teor de água.

• Comparar os cálculos com equações reconhecidas com o intuito de atestar o grau de confiança das medições e equações obtidas.

A confiabilidade das medições garante, com um determinado grau de confiança, que os valores médios medidos estarão dentro de uma faixa de valores em torno do valor verdadeiro convencional. A calibração de instrumentos é a técnica utilizada para determinar o erro sistemático e a incerteza de medição de um instrumento.

Diante da inviabilidade técnica para realizar as calibrações aplicáveis a este projeto, optou-se pela comparação das medições obtidas a valores de referência encontrados na literatura para investigar as razões da discrepância entre os valores medidos de teor de água e os calculados pela teoria apresentada. Para redução da propagação da incerteza da estimativa das grandezas da expressão teórica desenvolvida sobre a incerteza de medição do teor de água na mistura, foi feito um ajuste direto entre as propriedades medidas. O método pode ser interpretado como a calibração do medidor usando como referência um valor rastreado de teor de água, a partir da velocidade do som indicada pelo medidor, mesmo que existam erros sistemáticos, pois ele não foi calibrado.

a) Velocidade do som

A velocidade do som na água foi medida em várias temperaturas e comparada com a eq. (9) que representa um compêndio das equações conhecidas na literatura como NIST, UNESCO e NPL. Foram realizadas 100 medições em cada temperatura e o desvio-padrão máximo entre as medições nos sensores ultrassônicos e os valores calculados foi de 0,14 %. Nas medições de velocidade do som, para uma faixa de medição entre $1493,00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ e $1514,00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, o maior desvio-padrão encontrado nas medições estará em torno de $2,077 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Importante destacar que nas condições ambientais de processo para medição fiscal, ou seja, em torno de 20°C , o desvio-padrão encontrado é ainda menor, $0,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ou 0,06 % da velocidade do som medida.

Tal resultado mostra uma dispersão nas medições de velocidade do som obtidas pelo medidor ultrassônico Flexim cerca de 10 vezes menor que o exigido pela legislação vigente para medição fiscal [26] e, portanto, o medidor ultrassônico foi calibrado e apresenta confiabilidade metrológica, apresentando uma incerteza de medição aceitável para a determinação do teor de água em óleo.

A tab. (12) apresenta os dados da calibração do medidor ultrassônico e a comparação gráfica entre as medições de velocidade do som e as equações.

Tabela 12 – Resultado da comparação da velocidade do som medida e calculada.

	Velocidade do som						
Temperatura	Flexim - Sensor A	Flexim - Sensor B	UNESCO	NPL	NIST	S	Média
°C	m · s ⁻¹						
3,50	1422,379	1422,545	1419,323	1419,342	1419,657	1,661	1420,649
9,38	1446,095	1446,291	1444,801	1444,789	1445,139	0,720	1445,423
14,50	1464,168	1464,210	1464,349	1464,202	1464,615	0,185	1464,309
19,34	1479,090	1479,485	1480,563	1480,618	1481,272	0,894	1480,206
24,57	1493,331	1493,430	1494,703	1495,612	1496,889	1,506	1494,793
25,26	1495,334	1495,350	1497,417	1497,396	1497,464	1,142	1496,592
25,27	1495,587	1495,722	1497,459	1497,438	1497,506	0,995	1496,742
25,32	1495,459	1495,507	1497,583	1497,561	1497,630	1,155	1496,748
25,49	1496,086	1496,256	1498,033	1498,010	1498,079	1,026	1497,293
25,63	1496,397	1496,464	1498,409	1498,384	1498,453	1,088	1497,621
27,94	1501,598	1501,748	1504,288	1504,242	1504,313	1,430	1503,238
28,95	1503,694	1503,881	1506,721	1506,663	1506,735	1,600	1505,539
31,45	1509,426	1509,483	1512,490	1512,398	1512,468	1,642	1511,253
31,78	1510,070	1510,224	1513,209	1513,112	1513,182	1,656	1511,959
32,50	1511,370	1511,550	1514,772	1514,663	1514,731	1,788	1513,417
33,00	1512,178	1512,298	1515,829	1515,712	1515,778	1,937	1514,359
33,43	1512,855	1512,950	1516,754	1516,629	1516,694	2,077	1515,177

Após análise estatística (desvio-padrão (S) e erro de medição) dos dados disponíveis, ficou constatado que, em relação aos sensores Flexim, há uma concentração de erros de medição nos extremos da escala de temperatura, onde existe uma resistência natural para alcançar e manter o equilíbrio térmico, acarretando em uma variação de temperatura capaz de influenciar o valor médio medido da temperatura do fluido. O erro médio encontrado está em torno de 0,2 % para ambos os sensores ultrassônicos e nas condições padrão para medição fiscal (20 °C e 0,101325 Mpa) onde é possível manter um equilíbrio térmico entre o sistema de medição e as condições ambientais do laboratório, o erro apresentado foi menor que 0,08 %.

Os resultados apresentados na fig. (14) demonstram que há boa correlação, apresentando R² igual a 0,99, e baixo erro entre os valores obtidos nas diversas equações de velocidade de som e os valores medidos. Na falta de calibração do medidor de vazão Flexim decidiu-se que esses valores são suficientes para atestar a qualidade das medidas de velocidade do som na água e no óleo diesel. Existem ainda erros sistemáticos em função das características da água que influenciam no comportamento da velocidade do som e não puderam ser quantificados.

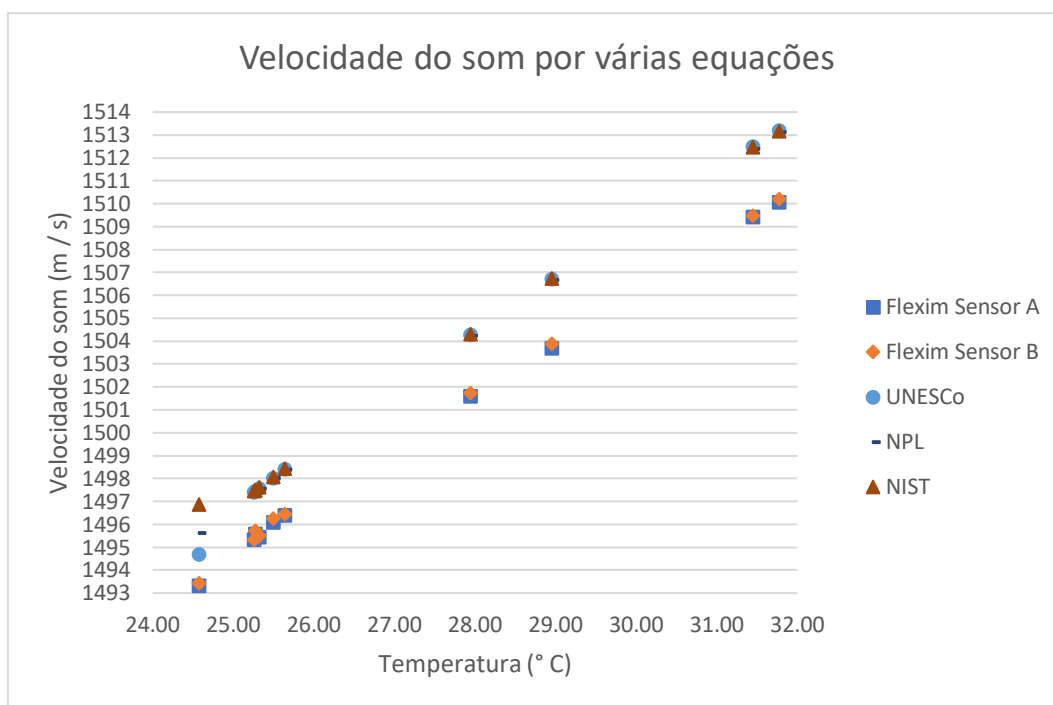


Figura 14 – Comparação da velocidade do som medida e obtida por vários modelos matemáticos para os mesmos valores de temperatura.

Como hipótese, foi suposto que a incerteza de medição da velocidade do som pelo instrumento independe do tipo de fluido. Portanto, por hipótese, a incerteza de medição com água e diesel é a mesma.

Uma vez realizada a calibração do medidor ultrassônico através da medição da velocidade do som na água, não se faz necessário realizar a calibração da medição da velocidade do som no óleo diesel, porém, foram realizadas uma série de medições que, em seguida, foram ajustadas para algumas curvas polinomiais e a melhor curva de ajuste encontrada, apresentada na fig. (15), foi para uma equação polinomial de grau dois da velocidade do som no óleo diesel em função da temperatura com.

A incerteza de medição obtida pelo desvio médio quadrático, para um nível de confiança de 95,45 %, de $2,29 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ou 0,16 % da maior velocidade do som medida.

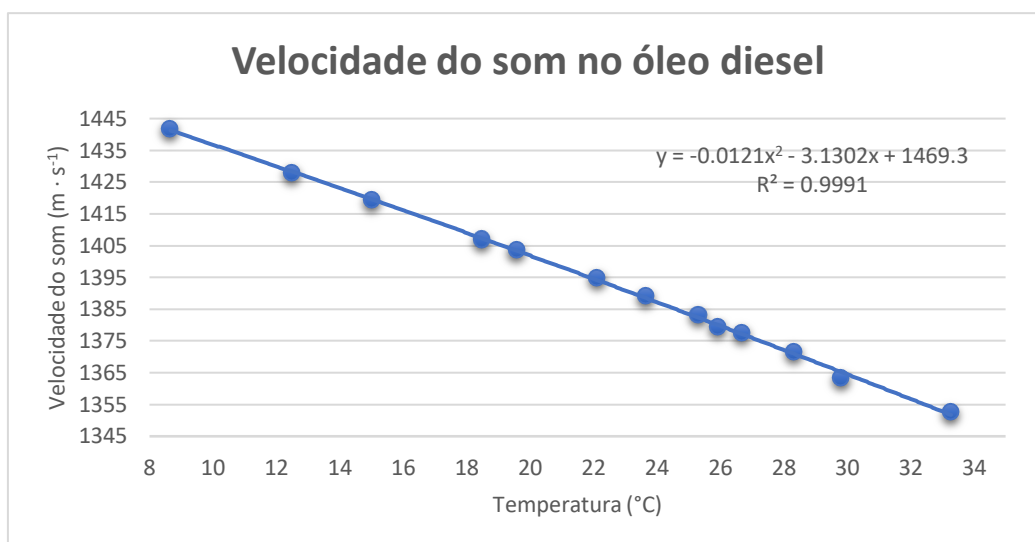


Figura 15 – Comportamento da velocidade do som no óleo diesel em diferentes temperaturas.

Os valores médios de velocidade do som obtidos para cada temperatura e sua repetibilidade são apresentados na tab. (13).

Tabela 13 – Velocidade do som em função da temperatura e suas respectivas repetibilidades.

TEMPERATURA	VELOCIDADE DO SOM (m/s)	
°C	VALOR	REPETIBILIDADE
8,66	1441,69	0,60
12,51	1427,79	0,23
15,03	1419,16	0,17
18,51	1406,91	2,97
19,60	1403,38	0,17
22,13	1394,74	0,41
23,68	1388,85	0,26
25,32	1383,03	0,09
25,94	1379,38	0,15
26,71	1377,44	0,30
28,33	1371,43	0,36
29,84	1363,07	0,17
33,28	1352,48	0,26

Um ajuste do método dos mínimos quadrados, com incerteza de medição (95,45 %) de $2,29 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ obtida pelo desvio médio quadrático, resultou na eq. (78).

$$c_{\text{óleo}} = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 \quad (77)$$

Os coeficientes da eq. (77) são apresentados na tab. (14).

Tabela 14 – Velocidade do som no óleo diesel em função da temperatura.

A_0	A_1	A_2
1.469,3	-3,1302	-0,0121

b) Massa específica

A massa específica das substâncias de uma mistura permite calcular as quantidades de cada substância. O valor teórico do teor de água, obtido pela eq. (35), depende da massa específica de cada substância e da velocidade do som em cada meio.

Os resultados da massa específica da água calculada para temperaturas entre 0°C e 35°C pela eq. (11) estão disponíveis na tab. (15).

As incertezas expandidas declaradas no método aplicado para determinação da massa específica da água [37] são menores que $9 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para um nível de confiança de 95,45 %. A água utilizada nas medições foi o padrão de referência internacional de água SMOW. A incerteza declarada é muito pequena e sua contribuição para o cálculo da incerteza de medição do teor de água em óleo é desprezível.

Tabela 15 – Massa específica em função da temperatura de acordo com a eq. 11.

Temperatura (°C)	Massa específica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Temperatura (°C)	Massa específica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
3,5	999,973	25,49	996,92
9,38	999,755	25,63	996,883
14,5	999,176	27,94	996,252
19,34	998,341	28,96	995,957
19,42	998,324	31,45	995,202
24,57	997,157	31,79	995,093
25,26	996,98	32,5	994,868
25,27	996,977	33	994,705
25,32	996,964	33,43	994,562

A massa específica e, por consequência, o volume dos hidrocarbonetos são sensíveis à temperatura e pressão. Fatores para corrigir os volumes observados para volumes equivalentes às condições normais de temperatura e pressão [39]. A determinação da massa específica do óleo diesel está de acordo com a metodologia API *chapter 11* aplicada para óleo cru e produtos refinados do petróleo. O método, aceito internacionalmente, apresenta incerteza de 0,25 %.

O método foi submetido a diferentes temperaturas, mostrando-se consistente e adequado como destacado na fig. (16), apresentando um R^2 muito próximo de um. A metodologia API afirma que medindo-se um valor inicial, o que foi feito neste projeto com o densímetro LEMIS, os demais valores podem ser estimados como função da temperatura e pressão e o tipo de fluido

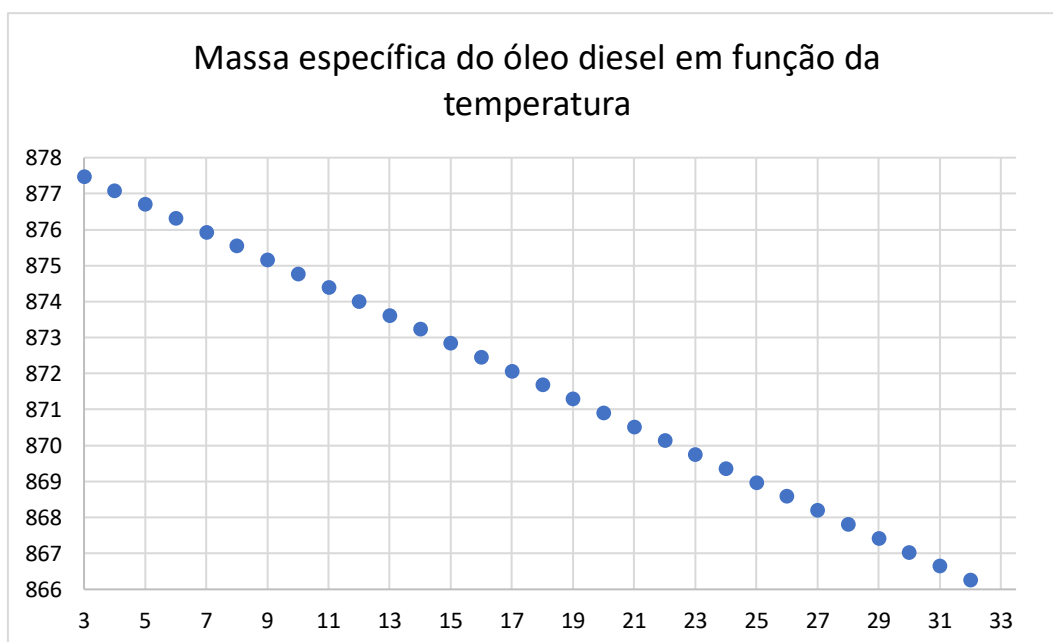


Figura 16 – Massa específica em função da temperatura segundo eq. (78)

Com o intuito de adequar a aplicação do método às variações de temperatura aplicadas nas medições da velocidade do som do óleo diesel, foram gerados 31 valores de massa específica do óleo diesel em uma faixa de medição de 5 °C a 35 °C e com intervalo de 1 °C entre as medições. Em seguida esses valores foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados com erro de ajuste menor que 0,001 kg·m⁻³, e utilizados em lugar dos valores obtidos por [39]

$$\rho_{\text{óleo}} = A_0 + A_1T + A_2T^2 \quad (78)$$

Os coeficientes da equação para determinação da massa específica do óleo diesel estão na tab. (16).

Tabela 16 – Constantes para cálculo da massa específica do óleo diesel em função da temperatura.

A_0	A_1	A_2
872,481649	-0,697928	-0,000168

c) Massa específica da mistura óleo-água

A massa específica da mistura óleo-água é função das massas específicas da água e do óleo diesel. A partir de análise matemática, determinou-se uma equação para a massa específica da mistura, eq. (28). Com temperatura constante, a massa

específica da mistura tende a aumentar com o aumento do teor de água em óleo. Para uma temperatura de, aproximadamente, 25 °C ocorreu uma variação crescente superior 20 kg · m⁻³ para teor de água entre 0 % e 20 %, denotando uma influência linear da massa de água na massa total da mistura e, por consequência, um aumento na massa específica da mistura.

Tabela 17 – Massa específica do óleo diesel conforme API para temperatura constante.

f	T °C	ρ kg/m ³	f	T °C	ρ kg/m ³	f	T °C	ρ kg/m ³
0,0000	25,63	869,51	0,0350	24,27	873,94	0,8180	24,96	967,76
0,0000	26,01	869,36	0,0400	23,63	874,74	0,8260	24,69	969,08
0,0030	26,23	869,55	0,0450	25,39	874,63	0,8330	25,01	970,12
0,0030	26,34	869,51	0,0500	25,51	875,16	0,8400	25,05	971,18
0,0050	26,45	869,75	0,0500	25,08	875,31	0,8460	25,10	972,15
0,0050	25,87	869,97	0,0600	24,52	876,65	0,8510	25,13	972,84
0,0080	26,21	870,12	0,0700	24,47	877,79	0,8750	25,12	976,73
0,0100	24,19	871,18	0,0800	24,36	878,97	0,9000	25,11	980,65
0,0130	25,86	870,81	0,0900	24,30	880,13	0,9250	25,07	984,74
0,0150	24,58	871,58	0,1000	24,54	881,18	0,9520	25,08	989,21
0,0180	26,00	871,31	0,1200	24,82	883,35	0,9710	25,16	992,21
0,0200	24,79	872,06	0,1400	24,83	885,64	0,9800	25,22	993,76
0,0230	24,57	872,42	0,1600	24,84	887,94	0,9900	25,26	995,35
0,0250	24,47	872,74	0,1800	24,84	890,27	0,9950	25,34	996,15
0,0300	25,20	873,02	0,2000	24,87	892,59			

d) Teor de água

O teor de água teórico é calculado a partir de uma equação dependente da velocidade do som e da massa específica da água, do óleo e da mistura. Tal equação é obtida através da derivada da pressão em relação à massa específica com entropia constante. Foi relatado que suas incertezas de medição são muito pequenas ou desprezíveis, conferindo, pela lei da propagação de incertezas de medição, confiabilidade e rastreabilidade na determinação do teor de água em óleo diesel calculados a partir da eq. (36).

Os valores de teor de água calculados apresentaram elevado erro de medição, não sendo satisfatórios. A utilização dessa equação foi contestada de acordo com os resultados apresentados na tab. (18).

Tabela 18 – Cálculo do teor de água em óleo com temperatura em torno de 25 °C.

f (padrão)	T °C	f (eq. 35)	f (padrão)	T °C	f (eq. 35)	f (padrão)	T °C	f (eq. 35)
0,0000	25,63	0,0010	0,0450	25,39	0,0510	0,8260	24,69	0,8210
0,0025	26,23	0,0050	0,0501	25,51	0,0550	0,8330	25,01	0,8290
0,0050	26,45	0,0070	0,0500	25,08	0,0600	0,8400	25,05	0,8370
0,0075	26,21	0,0110	0,0600	24,52	0,0720	0,8460	25,10	0,8440
0,0100	24,19	0,0160	0,0700	24,47	0,0830	0,8510	25,13	0,8450
0,0125	25,86	0,0180	0,0800	24,36	0,0920	0,8750	25,12	0,8700
0,0150	24,58	0,0220	0,0900	24,30	0,1020	0,9000	25,11	0,8910
0,0175	26,00	0,0240	0,1000	24,54	0,1130	0,9250	25,07	0,9120
0,0200	24,79	0,0280	0,1200	24,82	0,1330	0,9520	25,08	0,9450
0,0225	24,57	0,0310	0,1400	24,83	0,1530	0,9710	25,16	0,9570
0,0250	24,47	0,0350	0,1600	24,84	0,1710	0,9800	25,22	0,9710
0,0300	25,20	0,0380	0,1800	24,84	0,1920	0,9900	25,26	0,9800
0,0350	24,27	0,0460	0,2000	24,87	0,2110	0,9950	25,34	0,9870
0,0400	23,63	0,0480	0,8180	24,96	0,8130			

Os erros sistemáticos encontrados apresentaram um comportamento linear e decrescente, sendo inversamente proporcional ao valor verdadeiro (f). Os resultados mostram erros menores que 1 % em valores de teor de água maiores que 80 %. Para teor de água menor que 5 %, os erros podem ser igual ao valor medido, ou seja, uma variação de duas vezes o padrão e, portanto, torna-se impraticável a utilização da eq. (35) para fins de medição do teor de água em óleo fiscal, utilizando um medidor de vazão ultrassônico nas medições de transferência de custódia e apropriação de tanque.

Não foi possível determinar a causa dos erros sistemáticos, entretanto, acredita-se que estejam associados às incertezas de medição das grandezas de influência da eq. (35).

• **Caracterizar a medição do teor de água em óleo por meio de um medidor de vazão ultrassônico *clamp-on* que utiliza o tempo de trânsito como princípio de medição.**

Na expectativa de reduzir a diferença entre os valores medidos e calculados pelo modelo descrito e reduzir o efeito da propagação das incertezas de medição, ficou decidido avaliar, pelo método dos mínimos quadrados, a correlação entre o teor de água, a velocidade do som e a temperatura da mistura óleo-água para, dessa forma, gerar uma equação que atenda aos requisitos legais de medição.

Ao analisar os dados foi constatado que o ajuste apresenta menores erros sistemáticos em amplitudes de medição menores e, portanto, em busca de maior efetividade e aplicabilidade do método utilizado para o ajuste, as medições foram separadas em três grupos, com pontos de medição segundo quadro (3) para a mesma temperatura e teor de água em óleo entre 0 % e 100 %.

A tab. (19) mostra os valores do ajuste para valores de teor de água em óleo diesel até 2,5 % com temperatura em torno de 25 °C, pressão atmosférica e medição da velocidade do som da mistura.

Tabela 19 – Ajuste do teor de água em óleo para valores até 2,5 %.

f (padrão)	T °C	f (ajuste)
0,0000	26,01	-0,0005
0,0025	26,23	0,0026
0,0050	26,45	0,0041
0,0075	26,21	0,0081
0,0100	24,19	0,0104
0,0125	25,86	0,0125
0,0150	24,58	0,0146
0,0175	26,00	0,0169
0,0200	24,79	0,0199
0,0225	24,57	0,0222
0,0250	24,47	0,0253

A tab. (20) mostra os valores do ajuste do teor de água em óleo diesel para valores entre 5 % e 20 % com temperatura em torno de 25 °C, pressão atmosférica e medição da velocidade do som da mistura.

Tabela 20 – Ajuste do teor de água em óleo para valores entre 5 % e 20 %

f (padrão)	T °C	f (ajuste)
0,050	25,08	0,051
0,060	24,52	0,060
0,070	24,47	0,070
0,080	24,36	0,080
0,090	24,30	0,089
0,100	24,54	0,100
0,120	24,82	0,121
0,140	24,83	0,142
0,160	24,84	0,158
0,180	24,84	0,182
0,200	24,87	0,201

A tab. (21) mostra os valores do ajuste do teor de água em óleo diesel para valores maiores que 80 % com temperatura em torno de 25 °C, pressão atmosférica e medição da velocidade do som da mistura.

Tabela 21 – Ajuste do teor de água em óleo para valores maiores que 80 %

f (padrão)	T °C	f (ajuste)
0,8180	24,96	0,820
0,8260	24,69	0,832
0,8330	25,01	0,839
0,8400	25,05	0,848
0,8460	25,10	0,859
0,8510	25,13	0,851
0,8750	25,12	0,880
0,9000	25,11	0,900
0,9250	25,07	0,918
0,9520	25,08	0,969
0,9710	25,16	0,970
0,9800	25,22	0,991
0,9900	25,26	0,996
0,9950	25,34	1,000

Segundo [45], as medições da velocidade do som e temperatura foram realizadas em um sistema de medição previamente preparado da mistura óleo-água homogeneizado. O valor verdadeiro convencional do teor de água e a massa específica da mistura foram previamente calculados.

Os resultados obtidos pelo ajuste foram comparados com os valores teóricos calculados pela eq. (35) e uma previsão de erro para teor de água até 2,5 % é apresentada na fig. (17).

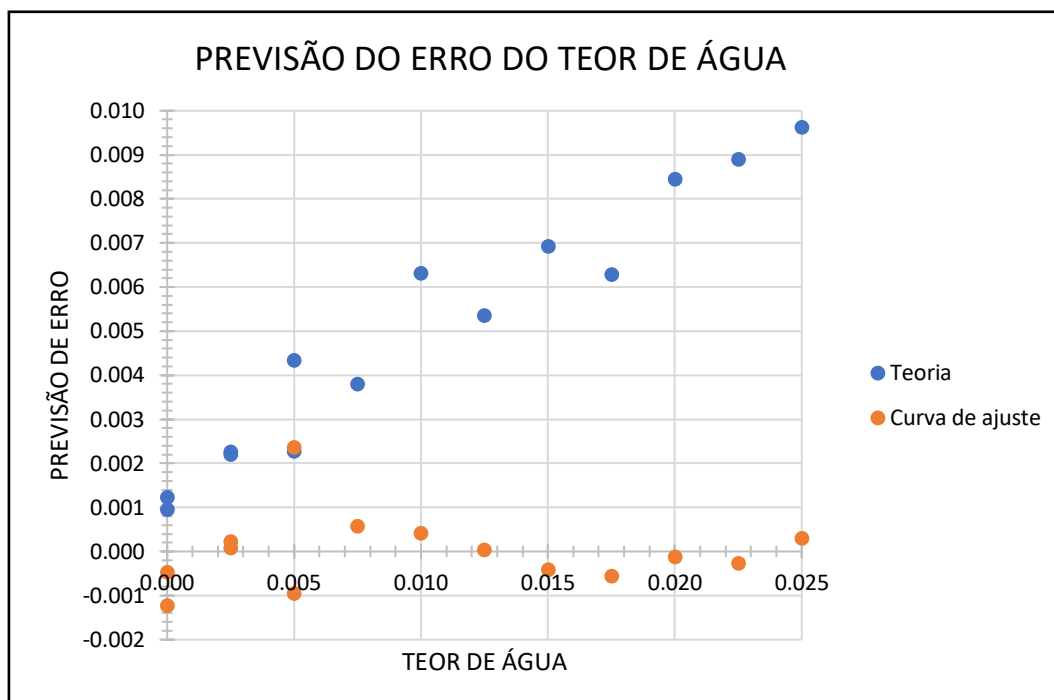


Figura 17 – Previsão do erro do teor de água até 2,5 % [45].

O gráfico apresentado na fig. (17) mostra o comportamento, através dos erros sistemáticos, do teor água calculado pela teoria e pelo ajuste. O comportamento crescente dos pontos mostra que a teoria utilizada para a eq. (35) não apresenta repetibilidade, enquanto a curva de ajuste apresenta erros (ajuste - padrão) em torno de 0,0006.

A legislação indica que o teor de água em óleo não deve ultrapassar 1 % em medições para transferência de custódia e apropriação de poços. Devido a isso, [45] apresenta os resultados até 2,5 % (fig. (17)), duas vezes e meia maior do que máximo permitido pela legislação. Todavia, como mencionado, a aplicabilidade de um medidor de vazão ultrassônico na determinação do teor de água em óleo foi experimentada para uma faixa de até 100 %.

A fig. (18) mostra a comparação entre a teoria e o ajuste para teor de água em óleo entre 5 % e 20 %.

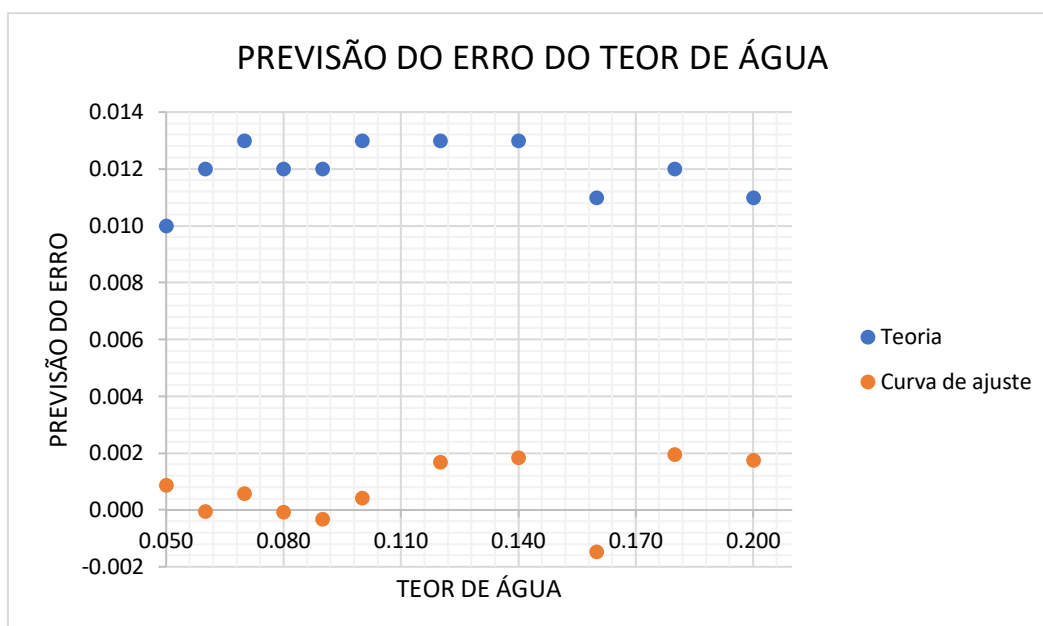


Figura 18 – Previsão do erro do teor de água entre 5 % e 20 %

Os erros obtidos pela teoria, ainda que elevados, apresentaram maior repetibilidade que a faixa de medição anterior enquanto a curva de ajuste mantém uma dispersão menor que a teoria, porém, com erros maiores quando comparados com a faixa até 2,5 %. Os erros (ajuste - padrão), em valores absolutos, são da ordem de 0,0010.

Completando o estudo, para valores maiores que 80 % de água em óleo o ajuste dos dados apresentou os maiores erros e a maior dispersão (fig. (19)). Uma possível causa pode ser a massa de fluido que chega a dobrar nessa faixa de medição, causando gradientes de temperatura geradores de variações na medição da velocidade do som.

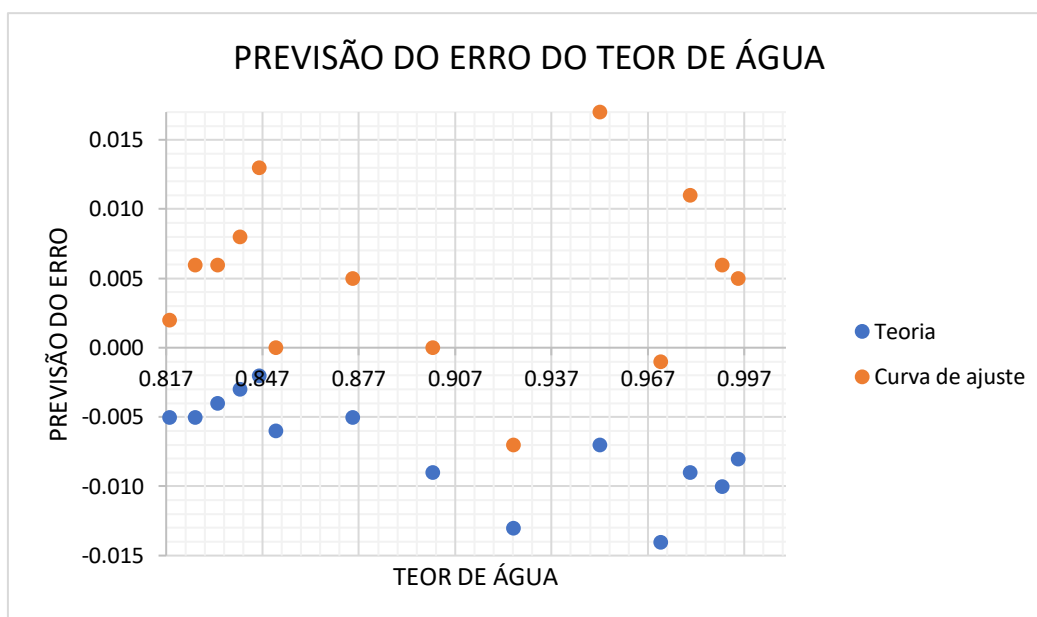


Figura 19 – Previsão do erro do teor de água maior que 80 %

O teor de água é sensível às incertezas da velocidade do som na água e no óleo, das massas específicas da água e do óleo e da temperatura e da incerteza de medição da velocidade do som na mistura óleo e água.

Para diminuir a contribuição devido propagação das incertezas citadas, resolveu-se ajustar diretamente pelo método dos mínimos quadrados o valor da velocidade do som medida na mistura óleo e água como função da temperatura e do teor de água medidos, com coeficientes apresentados na tab. (22).

Tabela 22 – Coeficientes de ajuste do teor de água em óleo

Coeficientes	Faixa de teor de água		
	0 a 0,025	0,05 a 0,200	0,800 a 1,000
A ₁	1604,09	-3023,60	-79270,9
A ₂	-13,4419	360,653	6442,72
A ₃	0,185719	-7,37095	-128,722
B ₁	15240,7	27805,9	98135,3
B ₂	1206,43	-2238,5	-7834,98
B ₃	-23,6499	45,1594	156,608

• **Determinar metodologia para encontrar o erro sistemático e calcular a incerteza de medição aplicáveis a medição do teor de água em óleo com um medidor de vazão ultrassônico.**

O cálculo da incerteza do teor de água foi estimado pela utilização de uma curva de ajuste, permitindo a utilização de, apenas, quatro fontes de incerteza, a incerteza padronizada da medição da velocidade do som na mistura; da temperatura; da medição do teor de água com uma balança calibrada, e; do ajuste da curva de calibração. Para propagação das incertezas é preciso que se tenha uma equação que relaciona as propriedades, ou alternadamente, uma variação experimental das grandezas com outras, o que se traduz no coeficiente de sensibilidade.

Dentro da faixa de medição permitida legalmente para o teor de água (<0,01), a maior incerteza do teor de água calculada é de 0,0025 (95,45 %). Para esta faixa de valores foram obtidas incertezas menores, porém, optou-se por ser conservador ao adotar a maior incerteza de medição possível. Interessante ressaltar que a incerteza de medição (95,45 %) foi calculada para todos os pontos de todas as faixas de teor de água medidos conforme demonstrado na tab. (23).

Tabela 23 – Incerteza de medição do teor de água em óleo.

<i>f</i>	U	<i>f</i>	U	<i>f</i>	U
0,0000	0,0020	0,0500	0,0032	0,8180	0,018
0,0025	0,0019	0,0600	0,0035	0,8260	0,018
0,0050	0,0019	0,0700	0,0036	0,8330	0,018
0,0075	0,0019	0,0800	0,0034	0,8400	0,018
0,0100	0,0025	0,0900	0,0034	0,8460	0,018
0,0125	0,0019	0,1000	0,0032	0,8510	0,018
0,0150	0,0023	0,1200	0,0037	0,8750	0,018
0,0175	0,0019	0,1400	0,0037	0,9000	0,018
0,0200	0,0019	0,1600	0,0041	0,9250	0,019
0,0225	0,0019	0,1800	0,0042	0,9520	0,019
0,0250	0,0019	0,2000	0,0035	0,9710	0,018
				0,9800	0,019
				0,9900	0,018
				0,9950	0,018

Conclusões

Foi desenvolvido um método para calcular o teor de água de uma mistura água e óleo a partir de medições da velocidade do som no meio e da temperatura da mistura, utilizando os valores previamente determinados das propriedades do óleo diesel e da água.

Tendo em vista que o medidor de velocidade do som não foi calibrado, e que expressões para massa específica e velocidade do som na água e no diesel apresentam incertezas, o erro de previsão do teor de água alcançou valores maiores do que os desejados. Desta forma, foi decidido ajustar diretamente pelo método dos mínimos quadrados uma função que relaciona teor de água com velocidade do som e temperatura, minimizando a propagação de incertezas. Na realidade, isto significa a calibração do instrumento para medição do teor de água a partir da velocidade do som indicada pelo medidor, mesmo que haja um erro sistemático devido a sua não calibração, usando valores rastreados e medidos de temperatura e teor de água.

O sistema de medição foi calibrado pela relação do medidor de velocidade do som medido com teor de água previamente determinados e preparados para a mistura com temperatura controlada.

A incerteza do teor de água calculada é de 0,0025 (95,45 %) dentro da faixa de medição permitida legalmente para o teor de água ($<0,01$).

Após passar por diversos testes, o medidor de vazão ultrassônico de 2 canais é metrologicamente caracterizado para estimar o teor de água em óleo dentro das condições fiscais de medição.

Alguns pontos de melhoria podem ser elencados para continuidade do trabalho:

- Realizar uma análise mais minuciosa dos pontos de medição maiores que 0,025 na expectativa de caracterizar a medição do teor de água em uma faixa mais abrangente com a menor dispersão possível;

- Utilizar os recursos de programação de um CLP para monitorar, através de uma tela de supervisão, os valores indicados de teor de água em óleo indicados pela medição da velocidade do som.
- Desenvolver um dispositivo eletrônico de sinal padronizado (4 mA a 20 mA) responsável por receber as medições do medidor ultrassônico e aplicar a matemática do modelo apresentado, mostrando o valor do teor de água em um *display*;
- Trabalhar em um ajuste para melhorar a incerteza de medição.
- Desenvolver metodologia para calibração *in situ* a fim de compensar o fato de que pode variar o fluido.

Referências bibliográficas

- 1 IBP - **Maiores produtores de petróleo em 2020**. Disponível em:
<<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/maiores-produtores-mundiais-de-petroleo-em-2020/#:~:text=Brasil%20%C3%A9%20atualmente%20o%209%C2%BA,mais%20a%20frente%20deste%20ranking>>
- 2 THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271p.
- 3 BIAZON, C. L. JESUS, V. C. B. M. DE OLIVEIRA, E. C. Metrological Analysis by Measurement Uncertainty of Water and Sediment in Crude Oil. **Petroleum Science and technology**, v. 33, n. 3, p. 344-352, jan. 2015.
- 4 BRASIL. **Resolução Conjunta ANP/Inmetro nº.1**, de 10 de junho de 2013. Aprovar o Regulamento Técnico de Medição de Petróleo e Gás Natural, anexo a presente resolução, o qual estabelece as condições e os requisitos técnicos, construtivos e metrológicos mínimos que os sistemas de medição de petróleo e gás natural deverão observar, com vistas a garantir a credibilidade dos resultados de medição. Disponível em:
<<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC001995.pdf>>
- 5 ARANTES, W. F. **Avaliação metrológica de comparação interlaboratorial da calibração de medidores ultra-sônicos**. Rio de Janeiro, 2006. 142p. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, Programa de Pós-Graduação em Metrologia para Qualidade e Inovação.
- 6 US PATENT. ALEXANDER, J. D. REED, W. **Sonic measurement of flow rate and water content of oil-water streams**. US n. 4.080.837, 28 mar. 1978.
- 7 US PATENT. REED, W. ALEXANDER, J. D. **Method and apparatus for sonic velocity type water cut measurement**. US n. 4.236.406, 02 dez. 1980.
- 8 ORLANDO, A. F. Desenvolvimento de técnicas experimentais para otimização técnico-econômica do processo de medição de volume de

- líquidos em tanques tubulações. Rio de Janeiro: PUC Rio – Petrobras, 2021, 54p. Relatório técnico 8.
- 9 MUSTAFA, E. T. et al. The Speed of Sound and Isentropic Bulk Modulus of Biodiesel at 21°C from Atmospheric Pressure to 35 Mpa. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 3, p. 285 – 289, dez, 1999.
 - 10 MENG, G. JAWORSKI, A. J. WHITE, N. M. **Composition measurements of crude oil and process water emulsions using thick-film ultrasonic transducers**. Chemical engineering and processing. Vol. 45, 2006, pág. 383-391
 - 11 COELHO, F. B. **Influência do desenvolvimento do perfil de velocidade na medição de vazão pelo medidor ultrassônico do tipo clamp-on com dois canais**. Rio de Janeiro, 2017. 124p. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, Programa de Pós-Graduação em Metrologia para Qualidade e Inovação.
 - 12 ALMEIDA, F. C. OLIVEIRA, E. C. BARBOSA, C. R. H. **Design of experiments to analyze the influence of water content and meter factor on the uncertainty of oil flow measurement with ultrasonic meters**. Flow measurement and instrumentation, 70 ed, 2019.
 - 13 OIML. **International recommendation OIML R 117.1 Dynamic systems for liquids other than water – metrological and technical requirements**, 2007. Disponível em: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r117-1-e07.pdf>
 - 14 ANTON PAAR - **Investigação reológica de petroquímicos**. Disponível em < <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/fundamentos-da-reologia/investigacao-reologica-de-petroquimicos/>>
 - 15 ÇENGEL, Y. A. CIMBALA, J. M. **Mecânica dos Fluidos – Fundamentos e aplicações**. 3. ed. Porto Alegre: AMGH editora ltda., 2015. 940p.
 - 16 WHITE, F. M. **Mecânica dos Fluidos**. 8. ed. Porto Alegre: AMGH editora ltda., 2018. 820p.
 - 17 CONNOR, N. **O que é fluxo de fluido monofásico ou multifásico - Definição**, Thermal Engineering 2019. Disponível em: < <https://www.thermal-engineering.org/pt-br/o-que-e-fluxo-de-fluido-monofasico-ou-multifasico-definicao/>>

- 18 TAN, Q. S. C. SU, Q. DONG, F. **Measurement of Oil–Water Two-Phase Flow Phase Fraction With Ultrasound Attenuation**, IEEE sensors journal, vol. 18, pág. 1150 – 1159, 2018.
- 19 FERREIRA, E. E. BRANDÃO, P. R. G. KLEIN, B. PERES, A. E. C. (2005). Reologia de suspensões minerais: uma revisão. **Revista Escola de Minas**, v. 58, n. 1, p. 83–87, mar, 2005.
- 20 PALADINO, E. E. **Estudo do escoamento multifásico em medidores de vazão do tipo pressão diferencial**, Santa Catarina, 2005. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em engenharia mecânica. Universidade federal de Santa Catarina.
- 21 HALLIDAY, D. RESNICK, J. **Fundamentos da física, volume 2 – gravitação, ondas e termodinâmica**. 8. ed. São Paulo: LTC, 2009.p 150. 314p.
- 22 DELMÉE, G. J. **Manual da medição de vazão**. 3. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2003. 346p.
- 23 RAJITA, G. MANDAL, N. **Review on transit time ultrasonic flowmeter**. International Conference on Control, Instrumentation, Energy & Communication (CIEC), 2016.
- 24 BAKER, R. C. **Flow measurements handbook: Industrial designs, operating principles, performance and applications**. Cambridge, Cambridge university, p. 419 – 483, 2017.
- 25 COULTHARD, J. **Ultrasonic cross correlation flowmeters**. Ultrasonic, 1973.
- 26 BRASIL. **Lei nº 9478**, de 6 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o conselho nacional de política energética e a agência nacional do petróleo e dá outras providências. Disponível em < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19478.htm >
- 27 INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)**. Duque de Caxias, RJ : INMETRO, 2012. 94 p. Disponível em: < http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim_2012.pdf >
- 28 TRINDADE, I. S. **Proposição de controle metrológico na medição de líquidos criogênicos**. Rio de Janeiro, 2003. 118p. Dissertação (mestrado) –

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, Centro técnico científico.

- 29 OIML. **International recommendation OIML R 117.1 Dynamic systems for liquids other than water – metrological and technical requirements**, 2007. Disponível: < https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r117-1-e07.pdf >
- 30 ALMEIDA, F. C. BIAZON, C. L. OLIVEIRA, E. C. **Uncertainty evaluation and validation of the test specimen size reduction in the determination of water content in crude oils by coulometric Karl Fischer titration**. *Petroleum science and technology*, v. 35, p. 1135-1140, 2017.
- 31 TECNAL. **Método Karl Fischer é processo analítico mais usado para aferir o teor de água (umidade)**, 2018. Disponível em https://tecnal.com.br/pt-BR/blog/46_metodo_karl_fischer_e_processo_analitico_mais_usado_para_aferir_o_teor_de_agua_umidade
- 32 METTLER TOLEDO. **Karl Fischer titration guides**. 2002. Disponível em: <https://www.mt.com/be/en/home/library/collections/laboratory-division/karl-fischer-titration-guides.html>
- 33 PETROBRAS. **Óleo diesel – informações técnicas**. Rio de Janeiro, RJ : PETROBRAS, 2021. 26 p. Disponível em: < https://petrobras.com.br/data/files/04/93/72/4C/5A39C710E2EF93B7B8E99EA8/Manual-de-Diesel_2021.pdf >
- 34 US PATENT. ELLIS, M. Zacharias. **Method of measuring the amount of water flowing in a crude oil pipeline**. US n. 4.656.869, 14 abr. 1987.
- 35 GREENSPAN, M. TSCHIEGG, C. E. Speed of sound in water by a direct method. **Journal of research of the national bureau of standards**, v. 59, n. 4, p. 249–254, out, 1957.
- 36 NPL. **Speed of sound in sea water – Underlying physics**, 2022. Disponível em: <<http://resource.npl.co.uk/acoustics/techguides/soundseawater/underlying-phys.html#>>
- 37 TANAKA, M. GIRARD, G. DAVIS, R. PEUTO, A. BIGNELL, N. Recommended table for density of water between 0 °C and 40 °C based on recente experimental reports. **IOP Science**, v. 38 n. 4, p. 301 – 309, 2001.

- 38 NIST, Reference material 8535 – VSMOW Vienna standard mean ocean water. Maio, 2022. Disponível em: < <https://www-s.nist.gov/m-srmors/certificates/8535.pdf> >
- 39 API. **Manual of petroleum measurement standards chapter 11 – temperature and pressure volume correction fators for generalized crude oils, refined products and lubricating oil**, 2004.
- 40 ORLANDO, A. F. Desenvolvimento de técnicas experimentais para otimização técnico-econômica do processo de medição de volume de líquidos em tanques tubulações. Rio de Janeiro: PUC Rio – Petrobras, 2019, 60p. Relatório técnico 5.
- 41 FLEXIM GMBH. **Technical specification Fluxus G608**-A2**. Alemanha: Flexim Gmbh, 2020. 30p.
- 42 ORLANDO, A. F. Calibração de um termômetro Pt-100 como padrão de trabalho de um laboratório de serviços metrológicos. **Metrologia 2003**, Sociedade brasileira de metrologia. Recife, 2003.
- 43 CEDAE. Informativo anual sobre a qualidade da água distribuída para a população do Rio de Janeiro – Janeiro a dezembro de 2019. Disponível em < https://cedae.com.br/portals/0/relatorio_anual/2020/G%C3%81VEA%20PEQUENA.pdf>
- 44 JCGM 100-2008, Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty In Measurement (GUM), Joint Committee on Guides for Metrology (JCGM), 2008. Disponível em https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf/cb0ef43f-baa5-11cf-3f85-4dcd86f77bd6
- 45 ORLANDO, A. F. SANTOS, B. N. SOUZA, F. S. Water content of water-oil mixtures by the speed of sound measurement. **SPE Flow Assurance Technology Congress**, Rio de Janeiro, 2022.

f	INCERTEZA DE MEDIÇÃO DO TEOR DE ÁGUA CALCULADO PELO AJUSTE, COM A VELOCIDADE DO SON/MEDIDA NA MISTURA ÓLEO E ÁGUA									
VALOR	u_f	u_{fit}	$\partial f / \partial T$	u_T	$(\partial f / \partial T) \cdot u_T$	$\partial f / \partial c$	u_c	$(\partial f / \partial c) \cdot u_c$	u	U
MEDIDO										
0,0000	0,000017	0,0009	0,0271	0,00845	0,00023	0,0069	0,0329	0,00023	0,0009	0,0020
0,0000	0,000017	0,0009	0,0272	0,00366	0,00010	0,0072	0,0130	0,00009	0,0009	0,0019
0,0025	0,000017	0,0009	0,0286	0,00365	0,00010	0,0076	0,0126	0,00010	0,0009	0,0019
0,0025	0,000024	0,0009	0,0292	0,00034	0,00001	0,0078	0,0065	0,00005	0,0009	0,0019
0,0050	0,000029	0,0009	0,0310	0,00284	0,00009	0,0081	0,0148	0,00012	0,0009	0,0019
0,0050	0,000034	0,0009	0,0277	0,00328	0,00009	0,0071	0,0140	0,00010	0,0009	0,0019
0,0075	0,000037	0,0009	0,0297	0,00157	0,00005	0,0075	0,0061	0,00005	0,0009	0,0019
0,0100	0,000041	0,0009	0,0369	0,01349	0,00050	0,0096	0,0544	0,00052	0,0011	0,0025
0,0125	0,000044	0,0009	0,0285	0,00595	0,00017	0,0070	0,0186	0,00013	0,0009	0,0019
0,0150	0,000047	0,0009	0,0294	0,01331	0,00039	0,0080	0,0548	0,00044	0,0010	0,0023
0,0175	0,000050	0,0009	0,0301	0,00375	0,00011	0,0072	0,0114	0,00008	0,0009	0,0019
0,0200	0,000052	0,0009	0,0268	0,00086	0,00002	0,0075	0,0090	0,00007	0,0009	0,0019
0,0225	0,000055	0,0009	0,0267	0,00088	0,00002	0,0080	0,0078	0,00006	0,0009	0,0019
0,0250	0,000057	0,0009	0,0262	0,00086	0,00002	0,0084	0,0066	0,00005	0,0009	0,0019

Anexos

TEOR DE ÁGUA		TEMPERATURA				VELOCIDADE DO SOM			
f	u	\bar{T}	n	u	u/\sqrt{n}	\bar{c}	n	u	u/\sqrt{n}
0,0000	0,000000	25,63	300	0,146	0,00841	1399,76	271	0,541	0,0329
0,0000	0,000000	26,01	305	0,064	0,00365	1398,43	305	0,227	0,0130
0,0025	0,000017	26,23	306	0,064	0,00363	1398,07	306	0,22	0,0126
0,0025	0,000017	26,34	300	0,006	0,00034	1397,72	300	0,112	0,0065
0,0050	0,000024	26,45	300	0,049	0,00283	1397,49	301	0,256	0,0148
0,0050	0,000024	25,87	600	0,080	0,00327	1400,05	600	0,343	0,0140
0,0075	0,000029	26,21	600	0,038	0,00156	1398,90	600	0,148	0,0060
0,0100	0,000034	24,19	600	0,330	0,01346	1406,72	600	1,329	0,0542
0,0125	0,000037	25,86	601	0,146	0,00594	1400,84	601	0,454	0,0185
0,0150	0,000041	24,58	600	0,325	0,01328	1405,83	600	1,34	0,0547
0,0175	0,000044	26,00	600	0,092	0,00374	1400,93	600	0,279	0,0114
0,0200	0,000047	24,79	600	0,021	0,00086	1405,80	600	0,22	0,0090
0,0225	0,000050	24,57	600	0,022	0,00088	1406,81	600	0,191	0,0078
0,0250	0,000052	24,47	600	0,021	0,00086	1407,50	600	0,161	0,0066

TEOR DE ÁGUA		TEMPERATURA				VELOCIDADE DO SOM			
f	u	\bar{T}	n	u	u/\sqrt{n}	\bar{c}	n	u	u/\sqrt{n}
0,0500	0,000083	24,92	31	0,0031	0,00055	1389,57	31	0,454	0,0815
0,0500	0,000083	25,31	22	0,0043	0,00091	1387,76	22	0,622	0,1326
0,0500	0,000083	25,37	39	0,0126	0,00202	1385,66	39	1,149	0,1839
0,0500	0,000083	25,41	22	0,0022	0,00048	1387,24	22	0,597	0,1272
0,0500	0,000083	25,42	22	0,0010	0,00021	1387,93	22	0,439	0,0935
0,0500	0,000083	25,43	25	0,0024	0,00047	1387,96	25	0,433	0,0866
0,0500	0,000083	24,61	22	0,0036	0,00077	1391,30	22	0,533	0,1135
0,0500	0,000083	24,58	24	0,0032	0,00066	1391,44	24	0,389	0,0795
0,0500	0,000083	24,55	23	0,0029	0,00061	1391,61	23	0,377	0,0786
0,0600	0,000085	24,54	22	0,0018	0,00038	1392,08	22	0,455	0,0970
0,0600	0,000085	24,51	22	0,0044	0,00093	1392,07	22	0,412	0,0878
0,0600	0,000085	24,50	23	0,0012	0,00025	1392,18	23	0,400	0,0834
0,0700	0,000087	24,49	22	0,0014	0,00029	1392,80	22	0,478	0,1019
0,0700	0,000087	24,47	23	0,0018	0,00038	1392,96	23	0,453	0,0945
0,0700	0,000087	24,46	22	0,0028	0,00060	1393,09	22	0,479	0,1020
0,0800	0,000089	24,37	22	0,0027	0,00058	1393,43	22	0,524	0,1117
0,0800	0,000089	24,35	24	0,0029	0,00059	1393,99	24	0,401	0,0819
0,0800	0,000089	24,34	22	0,002	0,00043	1394,05	22	0,370	0,0788
0,0900	0,000091	24,31	23	0,0025	0,00052	1394,71	23	0,420	0,0875
0,0900	0,000091	24,30	22	0,0021	0,00044	1394,65	22	0,395	0,0843
0,0900	0,000091	24,29	23	0,0032	0,00067	1394,58	23	0,514	0,1073
0,1000	0,000092	24,26	22	0,0011	0,00022	1395,67	22	0,467	0,0995
0,1000	0,000092	24,25	22	0,0018	0,00039	1395,55	22	0,445	0,0949
0,1000	0,000092	24,25	22	0,0010	0,00022	1395,67	22	0,369	0,0786
0,1000	0,000092	24,80	25	0,0010	0,00021	1394,08	25	0,438	0,0996
0,1000	0,000092	24,80	22	0,0010	0,00021	1394,15	22	0,419	0,0893
0,1000	0,000092	24,80	23	0,0008	0,00016	1394,10	23	0,456	0,0951
0,1200	0,000093	24,82	22	0,0008	0,00016	1395,07	22	0,463	0,0987
0,1200	0,000093	24,82	22	0,0011	0,00024	1394,89	22	0,432	0,0922
0,1200	0,000093	24,82	22	0,0008	0,00020	1395,25	22	0,540	0,1151
0,1400	0,000093	24,83	22	0,0009	0,00018	1396,19	22	0,404	0,0862
0,1400	0,000093	24,83	22	0,0008	0,00020	1396,26	22	0,468	0,0998
0,1400	0,000093	24,84	22	0,0010	0,00035	1396,61	22	0,590	0,1258
0,1599	0,000094	24,84	22	0,0017	0,00030	1397,17	22	0,651	0,1387
0,1599	0,000094	24,84	23	0,0014	0,00025	1397,48	23	0,733	0,1529
0,1599	0,000094	24,84	22	0,0012	0,00029	1397,59	22	0,556	0,1186
0,1800	0,000094	24,84	23	0,0014	0,00025	1398,99	23	0,703	0,1466
0,1800	0,000094	24,84	24	0,0011	0,00029	1399,03	24	0,696	0,1421
0,1800	0,000094	24,84	22	0,0008	0,00022	1398,91	22	0,607	0,1294
0,2000	0,000094	24,83	22	0,0019	0,00190	1400,46	22	0,714	0,1522
0,2000	0,000094	24,85	25	0,0020	0,00200	1399,95	25	0,579	0,1159
0,2000	0,000094	24,86	37	0,0019	0,00190	1400,35	37	0,579	0,0952
0,2000	0,000094	24,87	23	0,0014	0,00140	1400,32	23	0,547	0,1141
0,2000	0,000094	24,88	53	0,0025	0,00250	1399,93	53	0,509	0,0699

TEMPERATURA				VELOCIDADE DO SOM			
\bar{T}	n	u	u/\sqrt{n}	\bar{c}	n	u	u/\sqrt{n}
25,07	230		0,00030	1388,94	230		0,038
24,52	67		0,00034	1392,11	67		0,052
24,47	67		0,00026	1392,95	67		0,057
24,36	68		0,00031	1393,82	68		0,053
24,3	68		0,00032	1394,65	68		0,054
24,53	136		0,00010	1394,87	136		0,038
24,82	66		0,00011	1395,07	66		0,059
24,83	66		0,00011	1396,35	66		0,061
24,84	67		0,00017	1397,41	67		0,079
24,84	69		0,00013	1398,98	69		0,081
24,86	160		0,00016	1400,20	160		0,050

F	INCERTEZA DE MEDIÇÃO DO TEOR DE ÁGUA CALCULADO PELO AJUSTE, COM A VELOCIDADE DO SON MEDIDA NA MISTURA ÓLEO E ÁGUA									
VALOR MEDIDO	u_F	$u_{f_{te}}$	$\partial f / \partial T$	u_T	$(\partial f / \partial T) \cdot u_T$	$\partial f / \partial c$	u_c	$(\partial f / \partial c) \cdot u_c$	u	U
0,050	0,000022	0,0013	0,1105	0,0003	0,00003	0,0143	0,0398	0,00057	0,0014	0,0032
0,060	0,000031	0,0013	0,0320	0,0004	0,00001	0,0145	0,0549	0,00079	0,0015	0,0035
0,070	0,000038	0,0013	0,0299	0,0003	0,00001	0,0142	0,0610	0,00087	0,0016	0,0036
0,080	0,000043	0,0013	0,0203	0,0003	0,00001	0,0135	0,0564	0,00076	0,0015	0,0034
0,090	0,000048	0,0013	0,0197	0,0003	0,00001	0,0131	0,0573	0,00075	0,0015	0,0034
0,100	0,000052	0,0013	0,0482	0,0001	0,00001	0,0146	0,0403	0,00059	0,0014	0,0032
0,120	0,000055	0,0013	0,0736	0,0001	0,00001	0,0152	0,0629	0,00095	0,0016	0,0037
0,140	0,000058	0,0013	0,0728	0,0001	0,00001	0,0151	0,0646	0,00098	0,0016	0,0037
0,160	0,000060	0,0013	0,0718	0,0002	0,00001	0,0151	0,0843	0,00128	0,0018	0,0041
0,180	0,000062	0,0013	0,0701	0,0001	0,00001	0,0151	0,0854	0,00129	0,0018	0,0042
0,200	0,000064	0,0013	0,0670	0,0002	0,00001	0,0151	0,0531	0,00080	0,0015	0,0035

F	INCERTEZA DE MEDIÇÃO DO TEOR DE ÁGUA CALCULADO PELO AJUSTE, COM A VELOCIDADE DO SOM MEDIDA NA MISTURA ÓLEO E ÁGUA									
VALOR MEDIDO	u_F	$u_{f_{te}}$	$\partial f / \partial T$	u_T	$(\partial f / \partial T) \cdot u_T$	$\partial f / \partial c$	u_c	$(\partial f / \partial c) \cdot u_c$	u	U
0,818	0,000007	0,0081	-0,0204	0,0007	-0,00001	0,0071	0,137	0,00097	0,0081	0,018
0,826	0,000007	0,0081	-0,0116	0,0011	-0,00001	0,0063	0,092	0,00059	0,0081	0,018
0,833	0,000007	0,0081	-0,0201	0,0004	-0,00001	0,0071	0,121	0,00086	0,0081	0,018
0,840	0,000007	0,0081	-0,0226	0,0004	-0,00001	0,0071	0,098	0,00070	0,0081	0,018
0,846	0,000007	0,0081	-0,0272	0,0003	-0,00001	0,0070	0,102	0,00072	0,0081	0,018
0,851	0,000008	0,0081	-0,0273	0,0006	-0,00002	0,0070	0,168	0,00117	0,0081	0,018
0,875	0,000008	0,0081	-0,0339	0,0006	-0,00002	0,0070	0,215	0,00151	0,0082	0,018
0,900	0,000008	0,0081	-0,0359	0,0007	-0,00003	0,0070	0,289	0,00203	0,0083	0,018
0,925	0,000008	0,0081	-0,0329	0,0005	-0,00002	0,0071	0,393	0,00278	0,0085	0,019
0,952	0,000009	0,0081	-0,0401	0,0001	-0,00001	0,0071	0,477	0,00337	0,0087	0,019
0,971	0,000009	0,0081	-0,0668	0,0013	-0,00008	0,0069	0,254	0,00176	0,0083	0,018
0,980	0,000009	0,0081	-0,0928	0,0010	-0,00009	0,0068	0,356	0,00242	0,0084	0,019
0,990	0,000009	0,0081	-0,1093	0,0008	-0,00008	0,0066	0,198	0,00131	0,0082	0,018
0,995	0,000009	0,0081	-0,1324	0,0009	-0,00012	0,0064	0,335	0,00213	0,0083	0,018

TEOR DE ÁGUA		TEMPERATURA				VELOCIDADE DO SOM			
f	u	\bar{T}	n	u	u/\sqrt{n}	\bar{c}	n	u	u/\sqrt{n}
0,9950	0,000009	25,34	82	0,0080	0,001	1490,44	82	2,985	0,330
0,9901	0,000009	25,26	61	0,0059	0,001	1488,54	61	1,513	0,194
0,9804	0,000009	25,22	57	0,0074	0,001	1487,11	57	2,628	0,348
0,9709	0,000009	25,16	111	0,0130	0,001	1483,34	111	2,644	0,251
0,9524	0,000009	25,08	72	0,0012	0,001	1482,57	72	3,977	0,469
0,9249	0,000008	25,07	57	0,0038	0,000	1475,29	57	2,904	0,385
0,8996	0,000008	25,11	97	0,0069	0,001	1472,97	97	2,805	0,285
0,8750	0,000008	25,12	61	0,0048	0,001	1470,19	61	1,643	0,210
0,8505	0,000008	25,13	61	0,0049	0,001	1466,11	61	1,283	0,164
0,8178	0,000007	25,13	62	0,0051	0,001	1460,64	62	1,358	0,173
0,8178	0,000007	25,32	52	0,0016	0,000	1462,19	52	0,641	0,089
0,8178	0,000007	24,51	64	0,0079	0,001	1460,97	64	1,012	0,127
0,8256	0,000007	24,69	69	0,0087	0,001	1462,22	69	0,753	0,091
0,8330	0,000007	25,01	61	0,0033	0,000	1463,95	61	0,928	0,119
0,8398	0,000007	25,05	63	0,0030	0,000	1465,42	63	0,765	0,096
0,8461	0,000007	25,09	63	0,0021	0,000	1466,91	63	0,678	0,085
0,8461	0,000007	25,11	52	0,0016	0,000	1467,20	52	0,849	0,118