

HERNAN DARIO ALZATE SEPULVEDA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCEDIMENTO DE  
CALIBRAÇÃO DE DENSÍMETROS DE REFERÊNCIA PARA  
GASES DE PETRÓLEO EM ESTADO HIPERCRÍTICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na Área de Concentração Metrologia e Instrumentação da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Gustavo Daniel Donatelli, Dr. Eng.

Florianópolis  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Alzate Sepulveda, Hernan Dario

Desenvolvimento de um procedimento de calibração de densímetros de referência para gases de petróleo em estado hipercrítico / Hernan Dario Alzate Sepulveda ; orientador, Gustavo Daniel Donatelli, 2017.

113 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Calibração de densímetros de referência. 3. Densímetro de elemento oscilante. 4. Gases de petróleo em estado hipercrítico. 5. Incerteza na medição de densidade. I. Donatelli, Gustavo Daniel. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

HERNAN DARIO ALZATE SEPULVEDA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCEDIMENTO DE  
CALIBRAÇÃO DE DENSÍMETROS DE REFERÊNCIA PARA  
GASES DE PETRÓLEO EM ESTADO HIPERCRÍTICO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Mecânica”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Florianópolis, 5 de outubro de 2017.

---

Prof. Jonny Carlos da Silva., Dr. Eng.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Gustavo Daniel Donatelli, Dr. Eng.  
Orientador e Presidente da Banca  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Armando Albertazzi Gonçalves. Jr., Dr. Eng.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Marco Antônio Martins Cavaco, Ph. D.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Eng. Matias Roberto Viotti, Dr.  
LABMETRO / UFSC

---

Prof. Saulo Güths, Dr. Eng.  
Universidade Federal de Santa Catarina



Dedico este trabalho  
à minha esposa Carmen Cecilia León Muñoz,  
pelo seu grande amor, compreensão e apoio incondicional e por me  
incentivar nos momentos mais difíceis.  
aos meus filhos,  
Karen Lorena e David Santiago,  
por ter-me acompanhado nessa jornada.



## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado vida e saúde para afrontar e terminar este desafio.

A meu Orientador, Prof. Gustavo Daniel Donatelli, não só pela valiosa orientação ao longo do curso e estruturação deste trabalho, mas também pela sua compreensão e ajuda nos momentos de dificuldades pessoais que tive que passar.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, professores e colaboradores do LABMETRO, em especial ao Prof. Armando Albertazzi e Rosana Vieira pela aceitação no curso e todo o suporte prestado ao longo desta jornada.

À equipe de colaboradores da fundação CERTI pela oportunidade, em especial ao Alexandre Marcondes e Filipe Fontana pela parceria no desenvolvimento do trabalho.

Ao Eng. Érico Porto da PETROBRAS pela realização dos experimentos no CENPES, Rio de Janeiro.

À Dra. Vera Ponçano, a quem considero uma grande amiga, pelo suporte e palavras de motivação em um momento crucial da minha vida e por acreditar na minha capacidade de fazer este curso de pós-graduação.

Aos amigos e colegas de estudo no programa de Pós-Graduação.

Aos membros, irmãos e amigos, da igreja ASD Universitária de Florianópolis, pelo carinho e acolhimento durante estes anos de estudo nesta cidade, longe da minha família.





*Estudia, y no serás cuando crecido,  
ni el juguete vulgar de las pasiones,  
ni el esclavo servil de los tiranos.*

(Elías Calixto Pompa)

*Estuda, e não serás quando crecido,  
nem brinquedo vulgar das paixões,  
nem escravo servil dos tiranos.*

(Tradução própria)



## RESUMO

A medição de densidade reveste grande importância na indústria do petróleo e gás, pois permite conhecer a relação entre a massa e o volume do produto, importante nas transações comerciais. A medição de densidade do Gás Liquefeito de Petróleo produzido nas unidades da Petrobras envolve o uso de densímetros digitais instalados na linha de produção. Esses densímetros devem ser calibrados seguindo normas e regulamentos da ANP (Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis) e outras entidades que regulam o comércio. A calibração dos densímetros de linha é realizada atualmente utilizando picnômetros pressurizados, que retiram uma amostra do gás em estado hiper crítico para ser pesada em um laboratório, às vezes distante da estação de medição. Esse método, embora atenda aos requisitos metrológicos, acarreta uma logística complicada e demora a emissão do certificado de calibração.

Visando acelerar o processo de calibração de densímetros da linha de produção, está sob estudo a adoção de densímetros padrão que possam realizar a calibração por comparação utilizando o mesmo gás, em estado hiper crítico, que circula na linha de produção. Dado seu potencial para atender os requisitos normativos e metrológicos vigentes, decidiu-se testar um densímetro digital de tubo oscilatório da marca Anton Paar, modelo L-Dens 427T Ex, apto para trabalhar em atmosfera explosiva. Antes da utilização do densímetro, precisa-se calibrá-lo, nas condições de temperatura, pressão e densidade nas quais será utilizado, para conhecer seu estado metrológico e garantir a rastreabilidade de suas medições. Para a data desta dissertação não encontrou-se, no Brasil, laboratórios que pudessem fornecer o serviço de calibração desse tipo de densímetros nas condições de pressão e temperatura necessárias para atender os requisitos estabelecidos pelas normas e regulamentos vigentes. Por tanto, visando uma solução para a calibração em laboratório do densímetro digital padrão, esta dissertação de mestrado teve como objetivo principal desenvolver um procedimento de calibração de densímetros de referência para gases de petróleo em estado hiper crítico, incluindo o correspondente cálculo da incerteza de medição; assim como estabelecer a infraestrutura e as condições técnicas e metrológicas que devem ser satisfeitas pelo equipamento e instrumentos necessários para a calibração.

O procedimento foi desenvolvido com base em informações obtidas de normas técnicas, recomendações do fabricante e informações do usuário do instrumento, e nas regras básicas da metrologia. Experimentos de calibração piloto utilizando água, nitrogênio e propano a distintas pressões e temperaturas, próximas às condições da linha de

produção de GLP foram realizados nas instalações do CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello) da Petrobras. Os resultados mostram que o densímetro testado tem potencial de atender os requisitos, apontando para requisitos críticos de estabilidade das variáveis ao longo do experimento e propondo melhorias para o alcance das metas de erro máximo admissível.

**Palavras-chave:** Medição de densidade, Densímetro de tubo oscilante, GLP hipercrítico.

## ABSTRACT

The measurement of density is of great importance in the oil and gas industry, since it allows to know the relationship between the mass and the volume of the product, which is important in commercial transactions. The determination of the density of the Liquefied Petroleum Gas produced at Petrobras facilities involves the use of digital density meters installed in the production line. These density meters must be calibrated following the standards and regulations of the ANP (National Agency for Petroleum and Biofuels) and other entities that regulate trade. The calibration of on-line density meters is currently performed using pressurized pycnometers, which extract a sample of the gas in the hypercritical state to be weighed in a laboratory, sometimes distant from the measuring station. Although this method reaches all metrological requirements, it involves a complicated logistic and delays issuing the calibration certificate.

In order to accelerate the calibration process of the density meters of the production line, the adoption of master density meters that can perform the calibration by comparison, using the same gas in the hypercritical state that circulates in the production line, has been studied. Due to its potential to meet current normative and metrological requirements, an Anton Paar digital density meter, oscillating tube type, model L-Dens 427T Ex, was tested. It is suitable for working in an explosive atmosphere. Before using the density meter, it is necessary to calibrate it, under the conditions of temperature, pressure and density in which it will be used. Additionally, the maximum error in those conditions should be known and the traceability of its measurements should be guaranteed. Up to the date of this dissertation, there are not laboratories in Brazil capable to provide the service of calibration of this type of density meters under the conditions of pressure and temperature to meet the requirements established by norms and regulations. Therefore, this master dissertation had as main objective to develop a procedure of calibration of reference density meters for petroleum gases in the hypercritical state, including the corresponding measurement uncertainty calculation; as well as establishing the infrastructure and the technical and metrological conditions that must be satisfied by the equipment and instruments required for calibration.

The procedure was developed based on the information obtained from technical standards, manufacturer's recommendations, the instrument user's information, and the basic rules of metrology. A pilot calibration test was carried out at CENPES (Leopoldo A. Miguez de

Mello Research and Development Center) facilities, using water, nitrogen and propane at different pressures and temperatures, close to the conditions of the LPG production line. The results show that the tested density meter has the potential to meet the requirements, pointing to critical stability requirements of the variables throughout the experiment and proposing improvements to reach the maximum permissible error targets.

**Keywords:** Density measurement, Oscillating tube density meter, Supercritical LPG.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Métodos de medição de densidade. Fonte: Adaptada de [1].....	30
Figura 2.2 – Densímetro nuclear. Fonte: [1] .....	31
Figura 2.3 – Método de elemento oscilante. Fonte: adaptada de [6].....	33
Figura 2.4 – Design típico de densímetro tipo coriolis. Fonte: [7].....	34
Figura 2.5 – Tubo-U oscilatório. Fonte: adaptada de [6]. .....	34
Figura 2.6 – Densímetro tipo cilindro oscilatório. Fonte: [7]. .....	34
Figura 2.7 – Densímetro tipo duplo-tubo oscilatório. Fonte: [7]. .....	35
Figura 2.8 – Densímetro tipo Diapasão (garfo oscilatório). Fonte: [7]......	35
Figura 2.9 – Modelo massa-mola do densímetro de elemento oscilatório. Fonte: [7].....	36
Figura 2.10 – Diagrama de fase de uma substância típica .....	40
Figura 2.11 – Picnômetro esférico ( <i>flow-through</i> ). Fonte: [18] .....	42
Figura 2.12 – a)- Picnômetro de uma esfera b)- Picnômetro de parede dupla. Fonte: [19].....	43
Figura 2.13 – Montagem do picnômetro para a calibração. Fonte: [19] .....	44
Figura 3.1 – Vistas do densímetro digital, marca Anton Paar, Modelo L-Dens 427T Ex, tipo tubo-U oscilatório. Fonte: [20].....	51
Figura 3.2 – Cálculo da densidade indicada no densímetro digital, L-Dens 427T Ex, tipo tubo-U oscilatório. Fonte: Autor.....	53
Figura 3.3 – Configuração para comunicação com o densímetro. Fonte: Autor .....	56
Figura 3.4 – Esquemático das conexões elétricas e de transmissão de dados. Fonte: Autor .....	56
Figura 3.5 – Esquemático do invólucro a prova de explosão e seus componentes. Fonte Autor .....	57
Figura 3.6 – Mala contendo o sistema de calibração de densímetros, pronto para sua utilização. Fonte: Fundação CERTI.....	57
Figura 3.7 – Diagrama de Ishikawa mostrando os principais componentes de incerteza. Fonte: Autor.....	69
Figura 4.1 – Gráfico do erro de indicação com água para os diferentes ensaios. Fonte: Autor .....	82
Figura 4.2 – Aparato experimental. Fonte: Adaptada de [35].....	84
Figura 4.3 – Vista dentro do forno. Fonte: Adaptada de [35] .....	84
Figura 4.4 – Esquemático da montagem para calibração. Fonte: [35] .....	85
Figura 4.5 – Diagrama do processo de calibração. Fonte: Adaptada de [35].....	86
Figura 4.6 – Gráfico mostrando a densidade corrigida e a temperatura, para água, a 25 °C e 15,7 bar. Fonte: Autor .....	88
Figura 4.7 – Gráfico mostrando a densidade corrigida e a temperatura, para nitrogênio, a 25 °C e 15,7 bar. Fonte: Autor .....	89
Figura 4.8 – Gráfico mostrando a densidade corrigida e a temperatura, para propano, a 25 °C e 15,7 bar. Fonte: Autor .....	90
Figura 4.9 – Gráfico do erro de indicação da água. Fonte: Autor .....	92
Figura 4.10 – Gráfico tridimensional do erro (p, t) da água. Fonte: Autor .....	92

Figura 4.11 – Gráfico do erro de indicação do nitrogênio. Fonte: Autor.....	93
Figura 4.12 – Gráfico tridimensional do erro (p, t) do nitrogênio. Fonte: Autor.....	94
Figura 4.13 – Gráfico do erro de indicação do propano. Fonte: Autor .....	95
Figura 4.14 – Gráfico tridimensional do erro (p, t) do propano. Fonte: Autor ..	96
Figura 4.15 – Relação dos erros de indicação mínimos, máximos e médios para cada material, considerando todas as condições de pressão e temperatura [kg/m <sup>3</sup> ]. Fonte: Autor.....	97



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Especificações técnicas do densímetro digital, marca Anton Paar, Modelo L-Dens 427T Ex. Fonte: Adaptada de [6].....	52
Tabela 3.2 – Lista dos equipamentos necessários para realizar a calibração do densímetro em condições de utilização. Fonte: Autor.....	62
Tabela 4.1 – Tabela de dados para verificação com água. Fonte: Autor.....	82
Tabela 5.1 – Requisitos relativos às quantidades de influência. Fonte: Adaptada de [28].....	99
Tabela A.1 – Tabela de dados coletados para água, a 25 °C e 15,7 bar. Fonte: Autor.....	107
Tabela A.2 – Tabela de dados coletados para nitrogênio, a 25 °C e 15,7 bar. Fonte: Autor.....	108
Tabela A.3 – Tabela de dados coletados para propano, a 25 °C e 15,7 bar. Fonte: Autor.....	109
Tabela B.1 – Cálculo do erro de indicação e da incerteza de medição para água. Fonte: Autor.....	111
Tabela B.2 – Cálculo do erro de indicação e da incerteza de medição para nitrogênio. Fonte: Autor.....	112
Tabela B.3 – Cálculo do erro de indicação e da incerteza de medição para propano. Fonte: Autor.....	113



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
API - MPMS	<i>American Petroleum Institute - Manual of Petroleum Measurement Standards</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
ATEX	Atmosfera Explosiva
BIPM	<i>Bureau International de Pesos e Medidas</i>
C	Conforme
NC	Não conforme
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello
CERTI	Fundação Centros de Referência em Tecnologias Inovadoras
CITAC	<i>Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry</i>
EOS	<i>Equation of state</i> (Equação de estado)
<i>ema</i>	Erro máximo admissível
EURACHEM	<i>Network of Organizations in Europe in Analytical Chemistry</i>
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GUM	Guia para a expressão de incerteza de medição
IEC	Comissão Internacional de Eletrotécnica
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Normalização)
MRC	Materiais de referência certificados
OGA	<i>Oil &amp; Gas Authority in the UK (United Kingdom)</i>
OIML	<i>International Organization of Legal Metrology</i>
P&G	Petróleo e Gás
RBC	Rede Brasileira de Calibração
SI	Sistema Internacional de Unidades
SMC	Sistema de medição sob calibração
SMP	Sistema de medição padrão
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia



## LISTA DE SÍMBOLOS

### Alfabeto latino:

f	[s <sup>-1</sup> ]	Frequência de oscilação
t	[°C]	Temperatura
p	[kPa] [bar]	Pressão
c		Constante de mola
m		Massa de oscilação
M		Massa do elemento oscilatório
V		Volume do fluido no tubo

### Alfabeto grego:

$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Densidade ou massa específica
$\alpha$	[°C <sup>-1</sup> ]	Coefficiente de expansão térmica
$\beta$	[Pa <sup>-1</sup> ]	Coefficiente de compressibilidade
$\tau$	[s] ou [ $\mu$ s]	Período de Oscilação
$\eta$	[mPa·s]	Viscosidade
$\omega_n$	[rad/s]	Frequência natural
$\nu$		Graus de liberdade



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>1.1</b>	<b>Apresentação do problema .....</b>	<b>25</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>26</b>
<b>1.3</b>	<b>Estrutura da Dissertação .....</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>A MEDIÇÃO DE DENSIDADE EM PROCESSOS CONTÍNUOS DO SETOR P&amp;G .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1</b>	<b>Densidade .....</b>	<b>29</b>
<b>2.2</b>	<b>Métodos de medição da densidade .....</b>	<b>29</b>
2.2.1	Densímetro acústico .....	30
2.2.2	Densímetro nuclear .....	30
2.2.3	Densímetro de pesagem contínua .....	31
2.2.4	Densímetro de força de empuxo .....	32
2.2.5	Densímetro de altura constante ou pressão hidrostática .....	32
2.2.6	Densímetro de elemento oscilante .....	32
<b>2.3</b>	<b>Modelagem matemática do densímetro de elemento oscilante .....</b>	<b>36</b>
<b>2.4</b>	<b>Parâmetros do fluido que afetam a medição de densidade .....</b>	<b>38</b>
2.4.1	Temperatura .....	38
2.4.2	Pressão .....	38
2.4.3	Fluxo .....	39
2.4.4	Viscosidade .....	39
2.4.5	Composição e não-homogeneidade do fluido .....	39
2.4.6	Estado hiper crítico do fluido .....	40
<b>2.5</b>	<b>Exatidão dos densímetros de processo e avaliação da conformidade .....</b>	<b>41</b>
2.5.1	Requisitos de exatidão .....	41
2.5.2	Avaliação da conformidade .....	41
<b>2.6</b>	<b>Calibração “<i>in situ</i>” de densímetros de linha .....</b>	<b>41</b>
2.6.1	Calibração “ <i>in-situ</i> ” pelo método do picnômetro .....	42
2.6.2	Calibração “ <i>in-situ</i> ” de densímetros de processo pelo método do densímetro padrão .....	46
<b>2.7</b>	<b>Resumo do capítulo e objetivos do trabalho .....</b>	<b>49</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
<b>3.1</b>	<b>Densímetro padrão utilizado nos experimentos .....</b>	<b>51</b>
3.1.1	Especificações técnicas do densímetro padrão .....	51
3.1.2	Cálculo da densidade indicada .....	52
3.1.3	Pré-ajuste ou calibração em fábrica .....	55

<b>3.2</b>	<b>Acondicionamento do densímetro padrão para a calibração em linha de densímetros de processo .....</b>	<b>55</b>
<b>3.3</b>	<b>Estabelecimento das metas de erro e incerteza para a calibração do densímetro padrão.....</b>	<b>58</b>
<b>3.4</b>	<b>Processo de calibração do densímetro padrão.....</b>	<b>61</b>
3.4.1	Verificação preliminar do status metrológico do instrumento .....	61
3.4.2	Calibração em condições de utilização .....	62
<b>3.5</b>	<b>Análise de resultados da calibração.....</b>	<b>65</b>
3.5.1	Cálculo do erro de indicação.....	65
3.5.2	Estimativa da incerteza de medição .....	67
<b>3.6</b>	<b>Resumo do capítulo .....</b>	<b>78</b>
<b>4</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>81</b>
<b>4.1</b>	<b>Verificação preliminar do status metrológico do instrumento.....</b>	<b>81</b>
<b>4.2</b>	<b>Calibração em laboratório sob condições de utilização.....</b>	<b>83</b>
4.2.1	Sistema de medição sob calibração (SMC).....	83
4.2.2	Sistema de medição padrão (SMP) .....	83
4.2.3	Aparato experimental .....	84
4.2.4	Realização da calibração .....	86
4.2.5	Coleta de dados primários e análise da condição de repetibilidade.....	87
<b>4.3</b>	<b>Análise dos resultados.....</b>	<b>91</b>
4.3.1	Resultados para água destilada.....	91
4.3.2	Resultados para nitrogênio .....	93
4.3.3	Resultados para propano .....	94
4.3.4	Discussão dos resultados obtidos na calibração piloto.....	96
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA MELHORA DA CALIBRAÇÃO .....</b>	<b>99</b>
<b>5.1</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>99</b>
<b>5.2</b>	<b>Sugestões para melhora da calibração .....</b>	<b>100</b>
5.2.1	Melhoras no processo de calibração.....	100
5.2.2	Calibração em condições de referência .....	101
5.2.3	Calibração em condições de utilização .....	101
5.2.4	Constantes de pressão do densímetro .....	102
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>103</b>
	<b>APÊNDICE A - Dados primários coletados .....</b>	<b>107</b>
	<b>APÊNDICE B – Cálculo da densidade corrigida, do erro de indicação e da incerteza de medição .....</b>	<b>111</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Apresentação do problema

A densidade ou massa específica de um fluido é uma grandeza essencial no controle da maioria dos processos industriais. A medição da densidade é realizada na indústria das bebidas, alimentos, cosméticos, farmacêutica, química, assim como também no setor do P&G (petróleo e gás). A necessidade da medição da densidade e de parâmetros relacionados a ela, dentro de todos os segmentos industriais, impulsionou o desenvolvimento de instrumentos de medição de densidade em linha, ou seja, medidores de densidade que pudessem estar instalados no próprio processo. Atualmente a indústria se beneficia da existência de medidores de densidade em linha, com ótima concepção tecnológica, os quais foram desenvolvidos e aperfeiçoados ao longo dos últimos anos, apresentando uma maior precisão, inteligência, durabilidade e variedade.

A Petrobras utiliza densímetros de processo inseridos diretamente nas linhas de recepção, transporte e entrega nos locais de tratamento (refinarias), que realizam a medição da densidade de gases inflamáveis, como GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), Propano, Propeno, Butano, Buteno, entre outros. Esses instrumentos operam com gases em estado supercrítico, ou seja, submetidos a altas pressões o que os torna líquidos, e em ambientes considerados com risco de explosão.

Os densímetros em linha, utilizados pela Petrobras na venda de gás liquefeito de petróleo, que atuam como medidores associados nas estações de medição, precisam ser calibrados periodicamente. A calibração desses densímetros pode ser realizada de forma discreta (off-line), através da extração de uma amostra representativa, pelo método do picnômetro, ou contínua (on-line), sob condições de processo, pelo método do densímetro padrão. Este método apresenta destacadas vantagens com referência ao método do picnômetro, reduzindo a complexidade e o tempo necessário para a prova, além de possibilitar a automação da coleta e tratamento de dados no local da calibração. Por estas razões, principalmente, a Petrobras decidiu a sua implementação adquirindo para isto um densímetro digital da marca *Anton Paar*, modelo L-Dens 427T Ex, tipo tubo-U oscilatório, apto para trabalhar em atmosfera explosiva, que será utilizado como Densímetro Padrão na calibração *in situ* dos densímetros de linha instalados nas estações de medição de GLP e propeno da Petrobras.

Antes da utilização do instrumento como densímetro padrão é preciso calibrá-lo, nas condições de temperatura, pressão e densidade nas quais será utilizado, para conhecer seu estado metrológico e garantir a rastreabilidade de suas medições. No entanto, o processo de calibração desse tipo de densímetros não está suficientemente explorado no Brasil, nem há laboratórios que forneçam serviços de calibração de densidade nas condições de pressão e temperatura necessárias para atender os requisitos estabelecidos pelas normas e regulamentos vigentes. Visando uma solução para a calibração do densímetro digital padrão, este trabalho apresenta um procedimento de calibração de densímetros de referência para gases de petróleo em estado hiper crítico, assim como a infraestrutura e as condições técnicas e metrológicas que devem ser satisfeitas pelo equipamento e instrumentos necessários para a calibração. O trabalho é elaborado com base em informações obtidas de normas técnicas, recomendações de fabricantes e informações do usuário do instrumento, assim como a observância das regras básicas da metrologia e o bom senso.

## 1.2 Objetivos

- **Objetivo principal**

Desenvolver e implementar um processo de calibração de densímetros padrão de tipo oscilatório, que atenda aos requisitos estabelecidos para a calibração *in-situ* de instrumentos de processo instalados nas linhas de GLP e propeno da Petrobras.

- **Objetivos específicos**

- Aumentar o conhecimento do desempenho metrológico do instrumento padrão selecionado na medição de densidade de gás de petróleo em estado hiper crítico.
- Avaliar a viabilidade de realizar a calibração do instrumento padrão nas instalações do centro de pesquisas e desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – CENPES da Petrobras - RJ.
- Desenvolver um procedimento de avaliação da incerteza dos resultados de calibração consistente com o GUM (Guia Para Expressão de Incertezas em Medições).

### 1.3 Estrutura da Dissertação

A presente dissertação está dividida em 5 capítulos:

O capítulo 1 é dedicado à introdução e apresentação dos objetivos da dissertação.

O capítulo 2 apresenta o conceito de densidade e os métodos utilizados para sua medição com ênfase nos aplicáveis para medição em processos contínuos do setor de petróleo e gás, assim como uma descrição detalhada da modelagem matemática do princípio de medição de elemento oscilante, no que diz respeito ao tubo-U oscilatório.

No capítulo 3 apresentam-se os materiais e métodos, o *como* e *com que* é desenvolvido o trabalho de pesquisa e descreve-se o densímetro digital L-Dens 427T Ex que será utilizado como densímetro padrão e os detalhes do seu acondicionamento dentro da maleta ou sistema de calibração portátil desenvolvido. Também se define a cadeia de rastreabilidade e o procedimento para a calibração em laboratório do densímetro padrão, assim como a infraestrutura, os equipamentos/instrumentos necessários e os requisitos de resolução, incerteza e estabilidade para a calibração, incluindo a metodologia para o cálculo do erro de indicação e a estimativa da incerteza de medição.

No capítulo 4 são descritos e analisados, em gráficos, tabelas e figuras, os resultados experimentais. No final do capítulo se faz uma breve discussão dos resultados obtidos na calibração piloto realizada no CENPES.

O capítulo 5 mostra como os objetivos propostos no início do trabalho foram atingidos e apresenta as conclusões gerais do trabalho, assim como algumas sugestões para a melhora do processo de calibração.



## 2 A MEDIÇÃO DE DENSIDADE EM PROCESSOS CONTÍNUOS DO SETOR P&G

### 2.1 Densidade

A densidade de uma substância homogênea (também denominada massa específica ou massa volumétrica) é definida como o quociente entre a massa e o volume dessa substância.

A densidade relativa (sinônimo do termo histórico gravidade específica) é uma grandeza adimensional definida pelo quociente entre a densidade da substância de interesse e a densidade de uma substância de referência. Em geral, a água é tomada como referência para os líquidos e o ar para os gases, ambas nas mesmas condições de referência de temperatura e pressão.

As definições e equivalências terminológicas apresentadas acima se aplicam apenas a gases, líquidos e materiais sólidos homogêneos e isotrópicos. Para objetos que apresentem descontinuidades na sua estrutura e/ou estejam compostos por materiais não homogêneos o valor de densidade pode ser diferente do valor da massa específica. O termo densidade utiliza-se para o objeto como um todo, reservando o termo massa específica para os materiais homogêneos que o compõem.

O símbolo normalmente utilizado para se referir à densidade é a letra grega  $\rho$ . No Sistema Internacional de Unidades (SI), a densidade se expressa em quilograma por metro cúbico [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]. Dependendo do caso, também pode-se informar a densidade em grama por centímetro cúbico [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

### 2.2 Métodos de medição da densidade

O capítulo 9.4 do Manual de Normas de Medição de Petróleo (*Manual of Petroleum Measurement Standards – MPMS*) [1] é devotado à medição contínua de densidade sob condições dinâmicas, ou seja, em processos de fluxo contínuo.

Na Figura 2.1 apresentam-se os métodos mais utilizados para medição de densidade, a qual pode ser realizada diretamente ou calculada a partir da composição do fluido ou de outras propriedades físicas deste. Pode ser medida na linha (no processo) ou off-line, através da extração de uma amostra representativa.

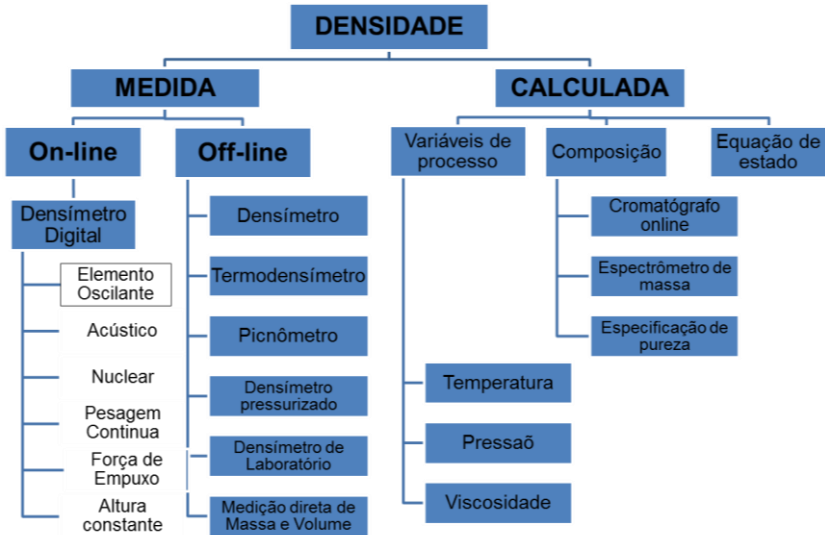


Figura 2.1– Métodos de medição de densidade. Fonte: Adaptada de [1]

A medição da densidade na linha pode ser realizada com um equipamento localizado na linha principal do fluxo do fluido ou em uma derivação representativa da corrente principal. Na sequência serão brevemente descritos os princípios de medição mais relevantes para a medição na linha no setor de P&G. Será dado particular destaque ao densímetro digital de elemento vibrante, por ser o de maior aplicação nos processos da Petrobras.

### 2.2.1 Densímetro acústico

A densidade de um fluido pode ser determinada a partir da velocidade da propagação de ondas sonoras através do fluido. Devido à influência maior de outras variáveis, como a temperatura, esta técnica é normalmente usada apenas para indicar mudanças na densidade (isto é, detecção de interface em lote).

### 2.2.2 Densímetro nuclear

Os isótopos radioativos emitem radiações sob a forma de partículas e ondas eletromagnéticas à medida que sofrem o processo de decaimento. A radiação gama tem o nível de energia mais adequado para a medição

da densidade de líquidos e é o tipo predominantemente utilizado para esta aplicação. Os raios gama são direcionados através do fluido e são parcialmente atenuados por ele. A fonte e o detector estão separados por uma distância fixa, geralmente de cada lado da tubulação ou recipiente, como mostrado na Figura 2.2. Por sua maior incerteza e tempo de resposta mais lenta, esta técnica é principalmente usada para aplicações difíceis, como medição de fluxo multifásica, onde outros sistemas não funcionam de forma satisfatória. Esse tipo de densímetro oferece a capacidade de direcionar o feixe de radiação através da tubulação e, portanto, fornece uma medida sem contato (não intrusiva). Usando diferentes fontes de energia gama é possível estimar a concentração relativa de óleo e água numa mistura, bem como medir a densidade média.



Figura 2.2– Densímetro nuclear. Fonte: [1]

### 2.2.3 Densímetro de pesagem contínua

A técnica de pesagem contínua é provavelmente o método mais básico e é realizada por amostragem contínua e pesagem em tanques ou por passagem do produto através de um arranjo horizontal de tubo-U. O tubo-U é normalmente pivotado perto dos pontos de entrada e a massa aparente do tubo no ar é equilibrada contra um contrapeso ou força aplicada externamente. À medida que a densidade do fluido no tubo muda, é necessário alterar a força para manter o equilíbrio. Esta força está diretamente relacionada à mudança de densidade e pode ser aplicada eletricamente ou pneumaticamente. Em consequência, o instrumento produz um sinal elétrico ou pneumático que representa a densidade.

Alternativamente, a mudança de densidade pode causar um deslocamento do tubo-U da sua posição de equilíbrio, o que pode ser usado para gerar um sinal elétrico de saída que representa a densidade.

Este tipo de densímetro é utilizado na indústria para a medição de densidade de líquidos, onde uma alta exatidão não é importante. É essencial montá-los cuidadosamente em posição horizontal e num local livre de vibração. Normalmente não são adequados para aplicações de alta pressão.

#### 2.2.4 Densímetro de força de empuxo

Os densímetros baseados na técnica de flutuabilidade ou força de empuxo usam normalmente um deslocador totalmente submerso e um sistema para medir as forças de empuxo ascendentes exercidas nele pelo fluido. Dado que o empuxo ascendente é causado pela diferença entre o peso do deslocador e o peso do fluido deslocado, ele está diretamente relacionado à densidade do fluido. Estes instrumentos são sensíveis às condições de instalação e a alguns tipos de vibração. Eles também tendem a ser sensíveis à vazão, especialmente com fluidos viscosos.

#### 2.2.5 Densímetro de altura constante ou pressão hidrostática

A pressão hidrostática causada por uma altura constante de um fluido está diretamente relacionada à densidade do fluido, e o sinal de saída de um sensor de pressão convenientemente localizado pode ser usado para indicar a densidade. Este sistema simples não é adequado para medição precisa da densidade (portanto, não é aceitável para transferência de custódia ou controle de estoque), mas às vezes é usado para controle de processo. Uma variante desta técnica para a medição da densidade de líquidos é o tubo de bolha, onde a pressão do gás necessária para causar um fluxo de gás na base de um tanque de nível constante é usada para medir a densidade do líquido. Alternativamente, onde o nível pode variar, pode ser utilizada a pressão diferencial entre dois tubos de bolhas localizados em diferentes alturas dentro do líquido.

#### 2.2.6 Densímetro de elemento oscilante

O densímetro de elemento oscilante é baseado no princípio de que a frequência de ressonância de um sistema oscilante é inversamente proporcional a sua massa. Nas aplicações de medição na linha, uma corrente contínua do fluido cuja densidade se deseja determinar passa por um tubo que é mantido oscilando a sua frequência natural. Em quanto o fluido passa pelo tubo, a frequência de ressonância muda em decorrência da mudança de massa contida, que é proporcional ao valor da densidade



(Figura 2.3). A mudança da frequência de ressonância apresenta uma relação não-linear com a densidade do fluido.

O densímetro de tubo oscilante é frequentemente utilizado para medir gás natural líquido e gás liquefeito de petróleo, mas também pode ser usado com produtos refinados e petróleo bruto [2][3][4][5].

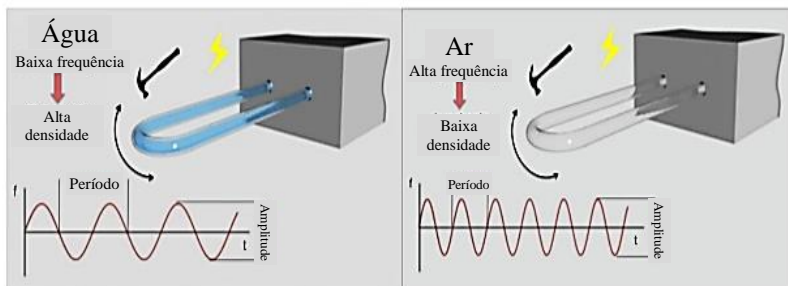


Figura 2.3– Método de elemento oscilante. Fonte: adaptada de [6]

Uma ampla variedade de densímetros tem sido desenvolvida baseada nesse princípio e em dependência da forma do elemento oscilante existem vários tipos, dentre os quais pode-se mencionar os seguintes [7][8]:

- Coriolis de elemento oscilatório (Figura 2.4),
- Tubo-U oscilatório (Figura 2.5),
- Cilindro ou tubo reto oscilatório (Figura 2.6),
- Duplo-tubo oscilatório (Figura 2.7),
- Diapasão (Garfo oscilatório) (Figura 2.8).

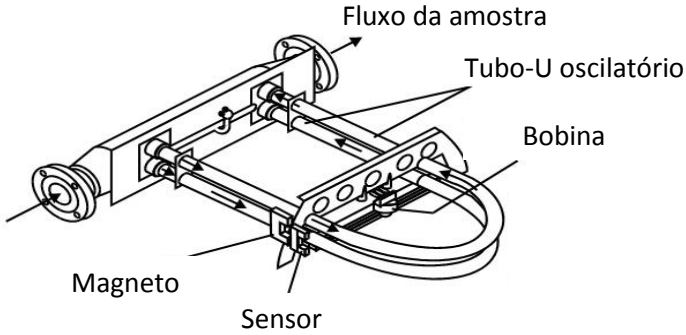


Figura 2.4– Design típico de densímetro tipo coriolis. Fonte: [7].

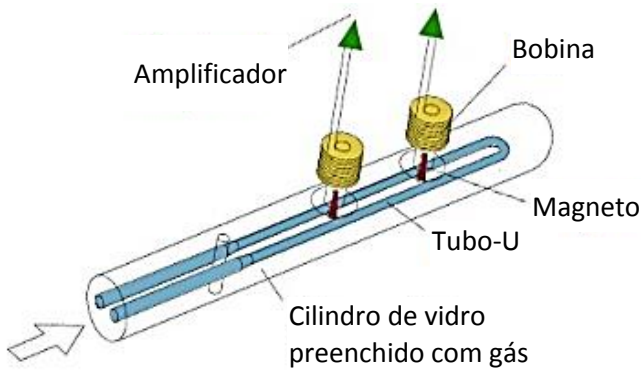


Figura 2.5– Tubo-U oscilatório. Fonte: adaptada de [6].

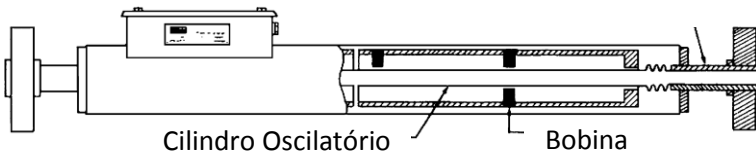


Figura 2.6– Densímetro tipo cilindro oscilatório. Fonte: [7].

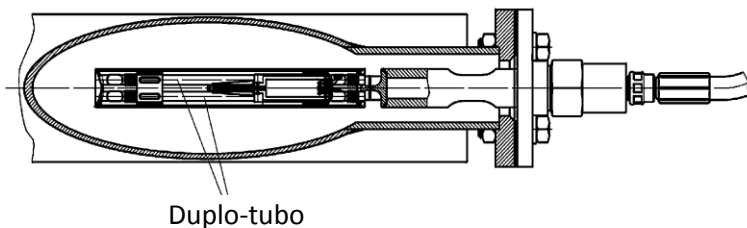


Figura 2.7– Densímetro tipo duplo-tubo oscilatório. Fonte: [7].

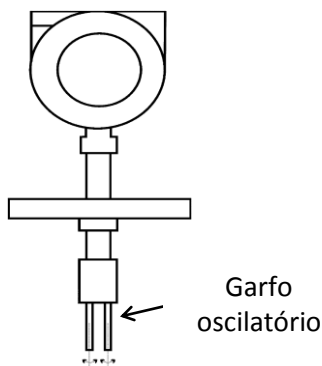


Figura 2.8 – Densímetro tipo Diapasão (garfo oscilatório). Fonte: [7].

A norma ISO 15212 classifica os densímetros que operam sob o princípio de elemento vibrante em:

- Instrumentos de laboratório (ISO 15212-1:1998 (E), *Oscillation-type density meters. Part 1: Laboratory instruments* [9]).
- Instrumentos de processo (ISO 15212-2:2002 (E), *Oscillation-type density meters. Part 2: Process instruments for homogeneous liquids* [10]).

Os densímetros tipo tubo-U oscilatório são amplamente utilizados para medições precisas de fluidos (gás e líquidos), encontrando aplicações na pesquisa e na indústria [11][9][13]. Algumas das principais vantagens deste tipo de instrumentos são: alta precisão, operação simples,

necessidade de pouco volume do fluido de amostra e possibilidade de medições em regime de fluxo [3].

### 2.3 Modelagem matemática do densímetro de elemento oscilante

A maior parte da teoria por trás dos densímetros tipo oscilatório pode ser derivada a partir do modelo massa-mola, como apresentado na Figura 2.9.

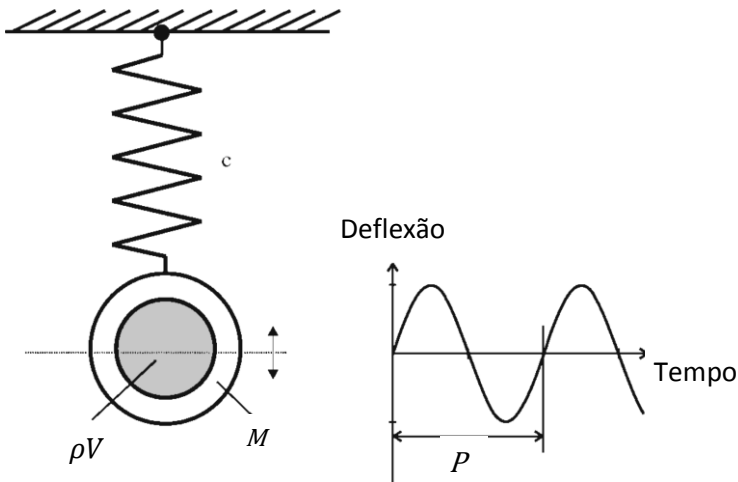


Figura 2.9– Modelo massa-mola do densímetro de elemento oscilatório.  
Fonte: [7].

Nesse modelo, a frequência natural do sistema oscilatório  $\omega_n$  é obtida por:

$$\omega_n = \sqrt{\frac{c}{m}} \quad (2.1)$$

Assim, a frequência de ressonância  $f$  pode ser expressa como:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m}} \quad (2.2)$$

Dado que o período é recíproco da frequência  $f$ , então se pode definir o período  $P$  de ressonância do modelo massa-mola, com massa  $m$  e constante de mola  $c$ , como:

$$P = 2\pi \sqrt{\frac{m}{c}} \quad (2.3)$$

A massa de oscilação do densímetro de elemento oscilatório está composta de: a massa do elemento oscilatório  $M$ , mais a massa do fluido, a qual é o volume do fluido  $V$  vezes sua densidade  $\rho$ .

$$m = M + \rho V \quad (2.4)$$

Substituindo  $m$  na equação (2.3) com o lado direito da equação (2.4) e reorganizando, chega-se a equação:

$$\rho = \frac{c}{4\pi^2 V} P^2 - \frac{M}{V} \quad (2.5)$$

A equação (2.5) relaciona o período de oscilação do elemento oscilatório com a densidade do fluido que está sendo medido. Os dois termos contendo  $c$ ,  $V$  e  $M$  podem ser renomeados por razões de clareza:

$$A = \frac{c}{4\pi^2 V} \quad (2.6)$$

$$B = \frac{M}{V} \quad (2.7)$$

Isto leva à equação “fundamental” para a medição de densidade nos densímetros de tipo elemento vibrante:

$$\rho = A \times P^2 - B \quad (2.8)$$

A equação (2.8) contém duas variáveis desconhecidas:  $A$  e  $B$ , as quais normalmente são chamadas de constantes do sensor. O valor dessas constantes é geralmente determinado no processo de calibração, que é realizado usando pelo menos dois fluidos padrões (materiais de referência) com densidades conhecidas, tipicamente ar e água, por serem fluidos de características termodinâmicas bem conhecidas e de ampla utilização na literatura técnica.

Em condições reais de operação os densímetros tipo oscilatório são normalmente influenciados por diversos fatores, entre eles, a força de amortecimento, a qual está sempre presente. Contudo esse efeito de amortecimento geralmente é compensado por um sistema de excitação, dispositivo eletrônico que mantém o densímetro oscilando a sua frequência natural [7].

## 2.4 Parâmetros do fluido que afetam a medição de densidade

As condições de referência recomendáveis para a medição de densidade são: temperatura do fluido de 20 °C e pressão do fluido de 101,3 kPa [10]. Afastamentos destes valores geram erros de medição que, em princípio, podem ser corrigidos.

### 2.4.1 Temperatura

Quando se aumenta a temperatura de uma substância, tem-se um aumento do volume desta sem mudança da massa, pois haverá a dilatação ocasionada pela separação dos átomos e moléculas. Assim, quando a matéria se expande, sua densidade diminui e quando a matéria se contrai, sua densidade aumenta [7].

Observa-se nas equações (2.6) e (2.7) que as Constantes do Sensor,  $A$  e  $B$ , são influenciadas pela temperatura de medição, considerando que elas contêm as variáveis: Volume  $V$  e Constante de Mola  $c$ , que são também influenciadas pelas mudanças de temperatura. Para compensar essa influência da temperatura é preciso inserir outros fatores de correção na equação (2.8), o que nos leva a:

$$\rho = A \times f_a(t) \times P^2 - B \times f_b(t) \quad (2.9)$$

Estes fatores  $f_a(t)$  e  $f_b(t)$  são função da temperatura  $t$  e também são determinados por calibração com materiais de referência de densidade conhecida, neste caso utilizando diferentes temperaturas dentro do intervalo de operação previsto do densímetro.

### 2.4.2 Pressão

Com o aumento da pressão aumenta a densidade da substância. Uma extensão muito semelhante da equação fundamental (2.8) pode ser feita para a compensação das variações de pressão. No entanto, em muitos

casos, o elemento oscilante é concebido para minimizar as influências de pressão de tal modo que a compensação de pressão não é necessária [7].

### 2.4.3 Fluxo

Quando a medição da densidade é realizada em fluidos em movimento, as variações de fluxo também podem ter uma pequena influência, normalmente negligenciável, sobre os densímetros oscilatórios, no intervalo de operação estabelecido pelo fabricante. Quando a velocidade aumenta, o fluxo do fluido resiste cada vez mais à deformação lateral causada pela oscilação do elemento vibrante. Isto pode resultar em pequenas mudanças da frequência de oscilação do sensor e conseqüentemente em erros de medição [7].

### 2.4.4 Viscosidade

A viscosidade pode ser considerada como a resistência do fluido ao escoamento. Ela é a resistência que todo fluido oferece ao movimento relativo de suas partes. Funciona como uma espécie de “atrito interno”, descrevendo a “fluidez” da substância.

Em densímetros de tipo oscilatório, o fluido de amostra tem um efeito de amortecimento de vibração. Este amortecimento é uma função da viscosidade, que também tem o efeito de mover os nós de oscilação. Estes dois efeitos combinados produzem um erro em  $\text{kg/m}^3$  da ordem de  $\approx 0,05\sqrt{\eta}$  (erro em  $\text{g/cm}^3$  da ordem de  $\approx 5 \cdot 10^{-5}\sqrt{\eta}$ ), sendo  $\eta$  a viscosidade em milipascal segundo [mPa·s].

O efeito causado pela viscosidade deve ser considerado nas medições de densidade de alta exatidão quando a viscosidade varia consideravelmente. Alguns instrumentos de alta precisão tem a possibilidade de corrigir a viscosidade do fluido de medição e, por conseguinte, a contribuição para a incerteza é considerada negligenciável [16][17].

### 2.4.5 Composição e não-homogeneidade do fluido

A composição do fluido de amostra também tem efeito na medição da densidade. Por exemplo, a água é cerca de duas vezes mais densa do que o propano. Uma mistura de butano e gasolina é mais densa do que uma amostra de iso-butano puro [7].

Se a densidade e o comportamento do fluxo dos constituintes de um fluido não homogêneo diferem consideravelmente, vai-se apresentar um movimento relativo de uns com respeito aos outros, quando sujeitos a

forças oscilantes. Isto leva a diferentes forças de inércia, dependendo do grau de não homogeneidade, causando diferentes frequências de oscilação do elemento vibrante e conseqüentemente erros indiretos de medição [7].

#### 2.4.6 Estado hipercrítico do fluido

A fase (líquida ou gasosa) do fluido de amostra também pode ter efeito na medição da densidade. Tais fases dependem apenas dos valores de pressão e temperatura à qual o fluido é submetido. Na Figura 2.10 é apresentado o diagrama de fase de uma substância típica. A região, a partir do chamado ponto crítico, é conhecida como região supercrítica. Considera-se que um gás estará em estado hipercrítico (supercrítico) quando sometido a altas pressões o que o torna líquido.

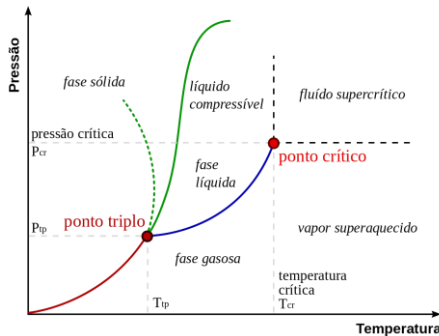


Figura 2.10 – Diagrama de fase de uma substância típica

No caso da medição de densidade de gases em estado hipercrítico, deve-se levar em consideração a variação da pressão, por quanto ela pode acarretar mudanças na densidade do fluido. Da figura anterior pode-se deduzir que, à medida que a pressão aumenta, a densidade da fase gasosa aumenta; da mesma forma, à medida que a temperatura aumenta, a densidade da fase líquida diminui.



## 2.5 Exatidão dos densímetros de processo e avaliação da conformidade

### 2.5.1 Requisitos de exatidão

O erro máximo admissível do densímetro de processo instalado, calibrado em condições de operação *"in situ"*, pode ser de até  $\pm 2 \text{ kg/m}^3$ , segundo Portaria Inmetro N° 064, de 11 de abril de 2003, Regulamento Técnico Metrológico [14] e a OIML R 117-1:2007 *Dynamic measuring systems for liquids other than water, Part 1: Metrological and technical requirements* [15].

O erro máximo admissível do densímetro de processo ajustado, calibrado em condições laboratoriais, deve ser  $\pm 1 \text{ kg/m}^3$  dentro do intervalo de medição especificado pelo fabricante ou menor, segundo o declarado pelo fabricante nas especificações técnicas do instrumento, de acordo à norma técnica ISO 15212-2:2002, *Oscillation-type density meters - Part 2: Process instruments for homogeneous liquids* [10].

### 2.5.2 Avaliação da conformidade

O erro de indicação (erro sistemático de medição), com a sua incerteza expandida (nível de confiança de 95% ( $k = 2$ )), determinado em qualquer ponto de calibração não pode exceder o erro máximo admissível declarado pelo fabricante ou especificado na norma técnica ou legal aplicável.

## 2.6 Calibração *"in situ"* de densímetros de linha

Pode-se definir calibração *in-situ* como a calibração de um instrumento instalado no seu local normal de trabalho (processo) em condições de operação. A influência da temperatura e da pressão sobre o fluido deve ser considerada, quando necessário [1].

Na indústria do P&G muitas das medidas de densidade são determinadas por densímetros de processo normalmente instalados em estações de medição. A calibração *in-situ* dos densímetros de processo, em condições de operação, é realizada pelo método de comparação, utilizando o próprio fluido do processo [10] cuja densidade pode ser medida de forma discreta (*off-line*) ou contínua (*on-line*). A medição de densidade de forma discreta geralmente ocorre utilizando um picnômetro pressurizado de fluxo passante (*flow-through*); a medição contínua pode

ser realizada utilizando um densímetro padrão, geralmente do tipo oscilatório. Na sequência serão abordados estes dos métodos:

### 2.6.1 Calibração “*in-situ*” pelo método do picnômetro

Os picnômetros são instrumentos para a medição da densidade de líquidos ou gases e são manufacturados como vasilhas de volume fixo que podem ser preenchidas com amostras do fluido sob análise. O termo picnômetro é usado tanto para picnômetros de vidro, quanto para picnômetros metálicos, estes últimos fabricados para dar suficiente robustez em medições de densidade de gases e líquidos a altas pressões. Em muitos casos estes picnômetros são necessários para a coleta de amostras da linha de alguns processos nas plantas de produção de petróleo e gás. Por exemplo, na calibração dos densímetros de linha das estações de medição de GLP são utilizados picnômetros metálicos pressurizados de fluxo passante (*flow-through*), como mostrado na Figura 2.11, os quais são considerados um dos dispositivos mais precisos para a calibração de densímetros de linha [18].

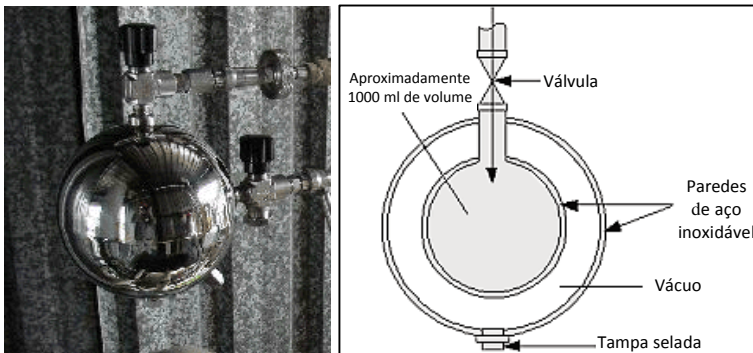


Figura 2.11– Picnômetro esférico (*flow-through*). Fonte: [18]

Os picnômetros metálicos pressurizados, segundo o API MPMS Capítulo 14.6.9 [19], são caracterizados pelos seguintes critérios:

- São vasilhas projetadas para permitir o fluxo do produto através delas e podem coletar uma amostra representativa do fluido do processo em condições de funcionamento,
- Eles permitem a manipulação segura dos fluidos a alta pressão durante a amostragem e o transporte,
- Seu volume e peso em vácuo são conhecidos com alta exatidão em todo o intervalo de temperatura e pressão de operação.

Os picnômetros de fluxo passante (*flow-through*) podem ser classificados em:

- Picnômetro de uma esfera (*single sphere pycnometer*) (Figura 2.12-a).
- Picnômetro esférico de parede dupla em vácuo (*double-wall vacuum sphere pycnometer*). (Figura 2.12-b)
- Picnômetro cilíndrico (*single cylinder pycnometer*).

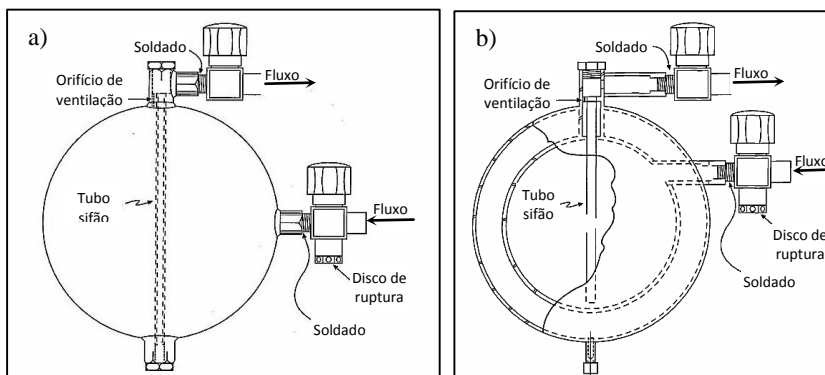


Figura 2.12– a)- Picnômetro de uma esfera b)- Picnômetro de parede dupla.

Fonte: [19]

O método do picnômetro é um dos métodos para calibrar densímetros de processo em linha nas condições de temperatura e pressão existentes no processo e é o método atualmente utilizado pela Petrobras. Para a correta aplicação deste método, nas estações de medição devem existir também, sistemas de amostragem, que são mecanismos e conexões que permitem coletar as amostras do fluido do processo em linha.

#### 2.6.1.1 Equipamento requerido para a calibração

Para se obter uma bem-sucedida calibração de densímetros pelo método do picnômetro, a exatidão e o uso de instrumentos certificados é importante. Cinco dispositivos básicos, necessários para efetuar uma calibração, podem ser listados [18][19][1]:

- Picnômetro, o qual deve ter maior exatidão/menor incerteza do que os densímetros a serem calibrados e antes de seu uso deve ser calibrado e certificado por um laboratório competente.
- Balança de alta exatidão,
- Pesos padrão calibrados,

- Instrumento calibrado para medir a temperatura do fluido.
- Instrumento calibrado para medir a pressão do fluido.

### 2.6.1.2 Montagem do picnômetro para a calibração

O picnômetro pode ser montado na estação de medição, em série ou em paralelo com o densímetro de processo a ser calibrado, como mostrado na Figura 2.13.

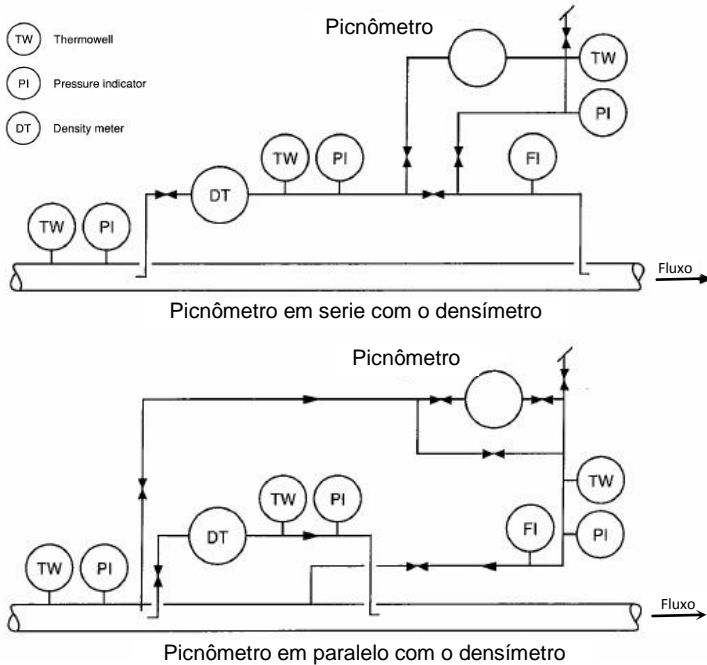


Figura 2.13– Montagem do picnômetro para a calibração. Fonte: [19]

### 2.6.1.3 Procedimento de calibração “*in-situ*” de densímetros de processo pelo método do picnômetro

Em termos gerais o método do picnômetro consiste em quatro passos principais:

- a) Coletar uma amostra homogênea, representativa do fluido nas condições de operação do densímetro, em um picnômetro de volume e peso evacuado conhecidos e certificados.

- b) Determinar, com exatidão, o peso do picnômetro preenchido com o fluido.
- c) Corrigir o volume do picnômetro pelo efeito da temperatura e pressão do fluido.
- d) Corrigir pelo efeito do empuxo do ar.

Antes que as medições forem feitas, todos os equipamentos requeridos para a calibração devem ter sido calibrados e/ou verificados. Por sua vez, o densímetro de linha será calibrado seguindo estes passos:

1. Lavar e secar tanto o interior, quanto o exterior do picnômetro.
2. Calibrar a balança utilizando os pesos padrão e verificar o correto funcionamento dos instrumentos medidores de temperatura e pressão.
3. Verificar o peso evacuado (em vácuo) do picnômetro ( $W_0$ ), verificando que a diferença com o valor certificado não seja maior do que 0,02 %. Como seja maior, ele não deveria ser utilizado.
4. Montar o picnômetro em serie ou em paralelo com o densímetro de processo a ser calibrado, permitindo que seja preenchido com o fluido.
5. Verificar a estabilidade da densidade na saída do densímetro de linha, assim como também a temperatura e a pressão entre o densímetro e o picnômetro. Após a estabilidade tenha sido atingida registrar os seguintes dados de campo:
  - Densidade indicada (na saída do densímetro de linha),
  - Temperatura no densímetro e no picnômetro,
  - Pressão no densímetro e no picnômetro.
6. Remover o picnômetro da estação de medição e determinar o peso preenchido com o fluido ( $W_f$ ).
7. Fazer, quando aplicável, as correções do volume do picnômetro pelo efeito da temperatura e pressão do fluido, pelo efeito do empuxo do ar, e calcular a densidade de acordo com o procedimento estabelecido para fazer os cálculos.
8. Repetir os passos anteriores para obter mais valores de densidade e calcular a repetibilidade. A medição é considerada satisfatória quando a diferença entre duas rodadas consecutivas seja menor do que 0,05 %.
9. Esvaziar o picnômetro liberando ou queimando o conteúdo em um local seguro. Lavar completa e cuidadosamente o picnômetro por dentro e por fora e verificar novamente o peso evacuado (em vácuo) do picnômetro ( $W_0$ ).

## 2.6.2 Calibração “*in-situ*” de densímetros de processo pelo método do densímetro padrão

Além do método de calibração “*in-situ*” pelo método do picnômetro, existem outros métodos, dentre os quais encontra-se o do densímetro padrão (*master density meter*), o qual pretende diminuir incertezas de calibração associadas aos métodos de manipulação e calibração relacionadas com o método do picnômetro, reduzindo a complexidade e o tempo necessário para a prova [18].

Até a data da escrita desta dissertação este método ainda era sujeito de estudos e comprovações e não está estabelecido oficialmente em normas técnicas aplicáveis. A seguir, apresenta-se uma proposta para a aplicação deste método, a qual é elaborada com base em informações obtidas da literatura técnica disponível, nas regras básicas da metrologia e no bom senso.

### 2.6.2.1 Equipamento requerido para a calibração

Os seguintes dispositivos básicos são listados. Os mesmos são necessários para obter uma bem-sucedida calibração de densímetros em linha pelo método do densímetro padrão:

- Densímetro padrão. O densímetro utilizado como padrão deve ter maior exatidão/menor incerteza do que os densímetros de linha a serem calibrados e antes de seu uso deve ter sido calibrado e certificado por um ente competente, utilizando métodos padronizados e dispositivos rastreáveis a padrões nacionais ou internacionais.
- Instrumento calibrado para medir a temperatura do fluido,
- Instrumento calibrado para medir a pressão do fluido,
- Instrumento calibrado para medir a vazão do fluido, quando aplicável.

### 2.6.2.2 Montagem do densímetro padrão para a calibração

Para a calibração “*in-situ*” de densímetros de processo instalados, as estações de medição deverão ter recursos adequados e seguros para a conexão/desconexão do densímetro padrão e dos instrumentos para a medição de temperatura, pressão e fluxo. Idealmente o densímetro padrão deve ser montado a jusante (*downstream*) do densímetro de processo e em condições semelhantes de temperatura, pressão e vazão, para obter resultados de desempenho ótimos. Outra montagem, como uma

configuração paralela, também pode atender aos requisitos de desempenho [1].

### 2.6.2.3 Procedimento de calibração “*in-situ*” de densímetros de processo pelo método do densímetro padrão

A calibração dos medidores de densidade de processo já instalados executa-se utilizando como fluido de calibração o mesmo fluido do processo e os pontos de calibração são dados pelos parâmetros de trabalho do processo (temperatura, pressão, fluxo e fluido do processo) na hora da calibração. Com este método, as indicações de ambos densímetros, o de processo e o padrão, são comparadas e o erro de indicação de densidade é determinado [1]. Quando aplicável, a influência da temperatura e/ou da pressão sobre a densidade do fluido deve ser considerada [10].

A calibração executa-se levando em consideração as constantes de calibração do densímetro, as quais deverão estar presentes no certificado de calibração junto aos resultados. Também devem-se reportar as condições sob as quais foi realizada a calibração, como temperatura, pressão, vazão e, quando aplicável, outras propriedades do fluido como composição, viscosidade e velocidade do som. As condições ambientais que possam influenciar o resultado da calibração também devem ser reportadas [10].

A calibração deve ser realizada sob condições estáveis de temperatura, pressão, fluxo, homogeneidade do fluido e temperatura ambiental, portanto para a coleta dos dados de medição deve-se esperar o tempo suficiente para estes parâmetros atingirem a estabilidade [10].

A calibração “*in situ*” de densímetros de processo pelo método do densímetro padrão será executada seguindo estes passos:

1. Preparação e inspeção dos equipamentos.
  - a) Preparar os equipamentos e acessórios a serem usados na calibração, verificando a validade dos certificados de calibração correspondentes.
  - b) Verificar o correto funcionamento do densímetro padrão e dos outros instrumentos e acessórios (mangotes, elementos de conexão/desconexão, carga da bateria, sistema de comunicação e software, entre outros)
  - c) Verificar o correto funcionamento dos instrumentos medidores de temperatura, pressão e, quando aplicável, fluxo e demais.

2. Montagem do densímetro padrão (SMP).
  - a) Montar o densímetro padrão na estação de medição para a calibração de acordo com as instruções do fabricante e às recomendações de segurança para áreas classificadas com risco de explosão.
  - b) Montar os instrumentos associados de medição dos parâmetros do processo (temperatura, pressão, fluxo, etc.), segundo seja o caso.
  - c) Ligar o densímetro padrão, o sistema de comunicação e os instrumentos associados.
  - d) Abrir as válvulas correspondentes para permitir o passo do fluido através do densímetro padrão.
3. Esperar até os parâmetros do processo, tais como temperatura, pressão, fluxo do fluido, bem como as condições ambientais atingirem a estabilidade.
4. Coletar os dados de densidade do fluido (período/frequência) indicados tanto no densímetro de processo, quanto no densímetro padrão e simultaneamente os parâmetros atuais do processo (temperatura, pressão, fluxo do fluido). Tomar pelo menos três medições consecutivas da densidade e dos parâmetros do processo a intervalos de tempo não menores do que um minuto entre elas.
  - a) Calcular o erro de indicação e a incerteza de medição. Para os cálculos é importante considerar, quando aplicável, a influência da temperatura, da pressão ou do fluxo sobre a densidade medida do fluido.
5. Apresentar os resultados de medição em um informe de calibração/verificação com, pelo menos, a seguinte informação:
  - a) Densidade do fluido, medida pelo densímetro de processo sob calibração (SMC).
  - b) Densidade de referência corrigida do fluido, medida pelo densímetro padrão (SMP).
  - c) Erro de Indicação em cada ponto de calibração e as condições de medição (temperatura, pressão, fluxo, etc.) de cada um deles.
  - d) Incerteza de medição expandida associada a cada ponto de calibração.



## 2.7 Resumo do capítulo e objetivos do trabalho

O capítulo apresentou a definição de densidade e os métodos utilizados para sua medição, com ênfase nos aplicáveis para medição em processos do setor de petróleo e gás. Na sequência, foram introduzidos os requisitos metroológicos que devem ser cumpridos por essa medição e o efeito das principais quantidades que influenciam no desempenho metroológico dos densímetros de processo.

A calibração dos densímetros de processo sem retirá-los do local de operação pode ser realizada pelo método do picnômetro ou pelo densímetro padrão. Este último método apresenta concretas vantagens operacionais com referência ao método do picnômetro, particularmente quando se utilizam densímetros digitais, que possibilitam a automação da coleta e tratamento de dados no local da calibração.

O densímetro de tubo oscilatório é um forte candidato a densímetro padrão, pela disponibilidade comercial de modelos de alta exatidão, potencialmente adequados para fornecer rastreabilidade aos densímetros de linha. No entanto, o processo de calibração desse tipo de densímetros não está suficientemente explorado no Brasil, nem há laboratórios que forneçam serviços de calibração de densidade com incerteza pequena o suficiente e nas condições de pressão e temperatura necessárias para atender os requisitos estabelecidos pelas normas e regulamentos vigentes.

Com base na situação acima descrita, pode-se definir o objetivo geral deste trabalho de dissertação como: “desenvolver e implementar um processo de calibração de densímetros padrão de tipo oscilatório, que atenda aos requisitos estabelecidos para a calibração *in-situ* de instrumentos de processo instalados nas linhas de GLP e Propeno da Petrobras”.

Os objetivos específicos são:

- Aumentar o conhecimento do desempenho metroológico do instrumento padrão selecionado na medição de densidade de gás de petróleo em estado hiper-crítico.
- Avaliar a viabilidade de realizar a calibração do instrumento padrão nas instalações do centro de pesquisas e desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – CENPES da Petrobras - RJ.
- Desenvolver um procedimento de avaliação da incerteza dos resultados de calibração consistente com o GUM (Guia para Expressão de Incerteza de Medição).



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Densímetro padrão utilizado nos experimentos

Para os trabalhos desta dissertação a Petrobras forneceu um densímetro digital de processo, marca Anton Paar, modelo L-Dens 427T Ex, do tipo elemento vibrante - tubo-U Oscilatório (Figura 3.1). Esse instrumento tem potencial de atender os requisitos metrológicos e operacionais da calibração *in situ* de densímetros de linha que operam com gás em estado hiper crítico.




Figura 3.1– Vistas do densímetro digital, marca Anton Paar, Modelo L-Dens 427T Ex, tipo tubo-U oscilatório. Fonte: [20]

O densímetro L-Dens 427T Ex, é um instrumento a prova de explosão e a prova de chamas que cumpre os requisitos de provas tipo CE de acordo com a ATEX (diretriz 94/9/EG), dentre outros. Suporta interfaces Modbus, HART e sinal analógico de 4-20 mA [21], permitindo a comunicação com um centro de medição e controle. Além da medição direta da densidade de linha e da temperatura, a saída pode ser configurada para outras grandezas calculadas, tais como densidade compensada, gravidade API e concentração, entre outras.

##### 3.1.1 Especificações técnicas do densímetro padrão

As especificações técnicas mais relevantes do L-Dens 427T Ex, estabelecidas pelo fabricante [20][21], estão listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1– Especificações técnicas do densímetro digital, marca Anton Paar, Modelo L-Dens 427T Ex. Fonte: Adaptada de [6]

<b>Densidade</b> Intervalo de medição: Erro máximo: Repetibilidade:	(0 a 3) g/cm <sup>3</sup> 1x10 <sup>-4</sup> g/cm <sup>3</sup> 2x10 <sup>-5</sup> g/cm <sup>3</sup>
<b>Temperatura</b> Intervalo de medição: Medição de temperatura: Erro máximo:	(-40 a +125) °C Pt1000 integrado Melhor que 0,1 °C
<b>Pressão</b> Intervalo de medição:	0 a 125 bar (0 a 1800 psi)
<b>Vazão</b> Intervalo de medição:	100 a 500 L/h
<b>Parâmetros elétricos</b> Interfaces: Alimentação: Consumo de Corrente:	4-20mA/HART/Modbus (RS485) (8 a 30) V <sub>DC</sub> Menor a 200 mA
<b>Certificado ATEX</b> Certificado CE de acordo com a diretriz 94/9/EG:	 II 2 G Ex d IIC T4/5

Outras características e benefícios do L-Dens 427T Ex, são [20]:

- Medição de alta exatidão e resposta rápida (princípio tubo-U oscilatório) sem partes móveis,
- Carcaça robusta de aço inoxidável, apto para operação sob condições extremas de processo, em interiores e exteriores,
- Medição integrada de temperatura com alta resolução,
- Baixa dependência à pressão, irrelevante para pequenas pressões, opção de compensação,
- Adequado para medição contínua (on-line) de densidade de acordo com normas internacionais, como MID, OIML R117, API etc.

### 3.1.2 Cálculo da densidade indicada

O densímetro L-Dens 427T Ex, já fornece a “densidade a temperatura de medição” para o intervalo de temperatura especificado no *datasheet* e para pressão de 1 bar (pressão atmosférica) [22], como apresentado na Figura 3.2. A mudança da densidade com a pressão não é

levada em consideração no densímetro, por tanto, se as medições forem realizadas em pressão diferente da pressão atmosférica, para a compensação da pressão, esta deve ser medida com um sensor de pressão externo e esse valor levado a um PLC, um computador de vazão ou a uma unidade de avaliação Anton Paar, onde a densidade à pressão de medição será calculada.

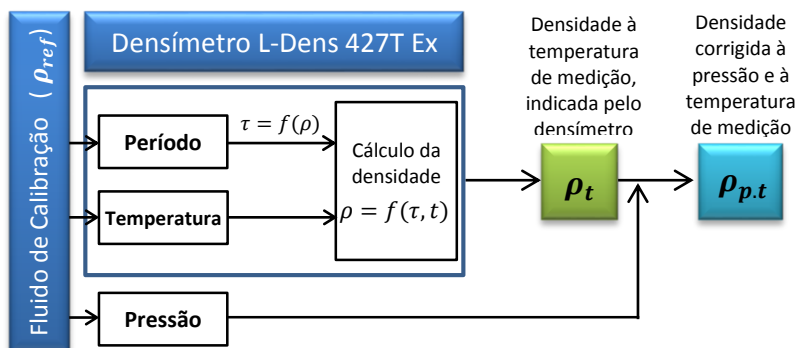


Figura 3.2– Cálculo da densidade indicada no densímetro digital, L-Dens 427T Ex, tipo tubo-U oscilatório. Fonte: Autor

O efeito da temperatura do fluido é determinado durante o ajuste na fábrica e compensado mediante as constantes do sensor, no intervalo de temperatura especificado pelo fabricante.

O densímetro calcula a densidade a partir do período de oscilação e da temperatura, da seguinte maneira [20]:

$$\rho_t = DA \cdot \tau^2 \cdot (1 + DA1 \cdot t + DA2 \cdot t^2) - DB \cdot (1 + DA3 \cdot t) \quad (3.1)$$

Sendo,

$\rho_t$  Densidade à temperatura de medição [g/cm<sup>3</sup>]

$\tau$  Período de oscilação [μs]

$t$  Temperatura [°C]

$DA, DB, DA1, DA2, DA3$  Constantes do sensor.

Os valores das constantes  $DA, DB, DA1, DA2, DA3$  são informados no protocolo de ajuste de fábrica e são válidos apenas para o sensor com o número de série correspondente e no intervalo de temperatura estabelecido.

A dependência do sensor à pressão pode ser determinada durante o ajuste de fábrica e pode também ser compensada usando uma das seguintes equações, segundo as constantes do sensor que estejam disponíveis.

Se é conhecido o valor de  $DA4$  [20]:

$$\rho_{p,t} = \rho_t + DA4 \cdot (p - pk) \quad (3.2)$$

Sendo,

$\rho_{p,t}$  Densidade à pressão (e temperatura) de medição, [g/cm<sup>3</sup>]

$\rho_t$  Densidade à temperatura de medição, [g/cm<sup>3</sup>]

$DA4$  Constante de pressão do sensor

$p$  Pressão (absoluta), [bar]

$pk$  Pressão de referência = 1bar

Se estão disponíveis os valores de  $P1, \dots, P4$ , pode-se usar, segundo informação do fabricante [22], a seguinte equação:

$$\rho_{p,t} = \rho_t + P1 \cdot (p - P4) + P2 \cdot (p - P4)^2 + \rho_t \cdot P3 \cdot (p - P4) \quad (3.3)$$

Sendo,

$\rho_{p,t}$  Densidade à pressão (e temperatura) de medição, [g/cm<sup>3</sup>]

$\rho_t$  Densidade à temperatura de medição, [g/cm<sup>3</sup>]

$p$  Pressão (absoluta), [bar]

$P1, P2, P3, P4$  Constantes de pressão do sensor.

Os valores destas constantes de pressão do sensor devem ser solicitados ao fabricante para serem informados no protocolo de ajuste de fábrica e são válidos apenas para o sensor com o número de série correspondente e no intervalo de pressão estabelecido.

Como exemplo de esses valores, as constantes de pressão para um dispositivo de leitura da *Anton Paar*, tipo “*Evaluation Unit MPDS 1100*”:

$P1$  = -3,0297E-06 ((g/cm<sup>3</sup>) / bar)

$P2$  = 0

$P3$  = -1,2574E-05 (bar<sup>-1</sup>)

$P4$  = 1 bar abs. (pressão de referência)

### 3.1.3 Pré-ajuste ou calibração em fábrica

O procedimento de pré-ajuste e calibração em fábrica normalmente realiza-se usando ar e água pura, por serem fluidos de características termodinâmicas estáveis, bem conhecidas e com ampla informação disponível na literatura técnica. O densímetro é calibrado com ar, num ponto de temperatura e com água em vários pontos de temperaturas [23]. Os resultados dessas medições são utilizados em conjunto com as densidades de referência correspondentes do ar e da água, e como resultado se obtém as constantes do sensor:  $DA, DB, DA1, DA2$  e  $DA3$  que serão utilizadas com o período de oscilação e a temperatura para o cálculo da densidade. As constantes  $T1, T2, T3$  ( $R0$ ),  $T4$  ( $A$ ),  $T5$  ( $B$ ), do sensor de temperatura PT1000 integrado no instrumento também são determinadas e para isso um termómetro de referência de alta exatidão é utilizado.

Quando solicitado, as constantes de pressão do sensor no intervalo de pressão estabelecido, também são fornecidas.

## 3.2 Acondicionamento do densímetro padrão para a calibração em linha de densímetros de processo

Para utilizar o L-Dens 427T Ex como densímetro padrão na calibração/verificação em linha de densímetros de processo instalados nas estações de medição de gás, este deve ser integrado com outros componentes e acondicionado de forma tal que seja apto para operar em ambiente classificado com risco de explosão (atmosferas explosivas [24][25]), facilmente transportável e, preferencialmente, independente de fontes externas de energia.

Para tal, tomaram-se as seguintes decisões de projeto:

- Enquanto estiver sendo utilizado como padrão em ambiente classificado, o sistema é energizado por uma bateria, que pode ser recarregada exclusivamente fora do ambiente classificado.
- Os dados da calibração são transmitidos via wireless para um computador tipo tablete industrial apto para operar em ambiente classificado.

Essa arquitetura do sistema é representada na Figura 3.3.

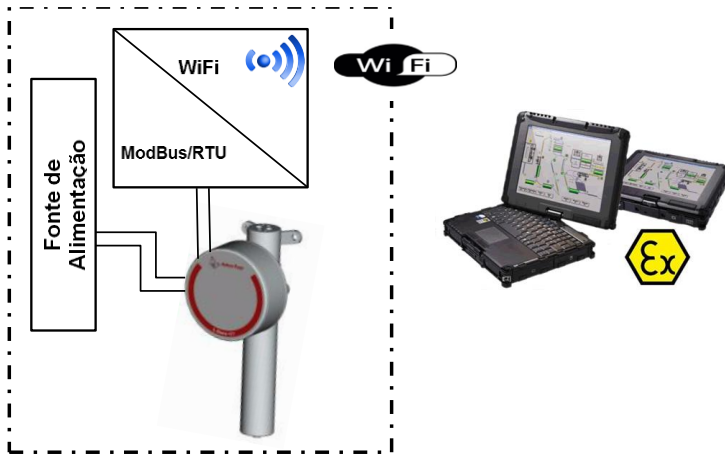


Figura 3.3– Configuração para comunicação com o densímetro. Fonte: Autor

A Figura 3.4 mostra o diagrama esquemático de conexões elétricas e de transmissão de dados do sistema. A bateria alimenta tanto o densímetro L-Dens 427T Ex, como o conversor serial RS-485/WiFi, que recebe os dados gerados pelo densímetro e os condiciona para sua transmissão via WiFi.

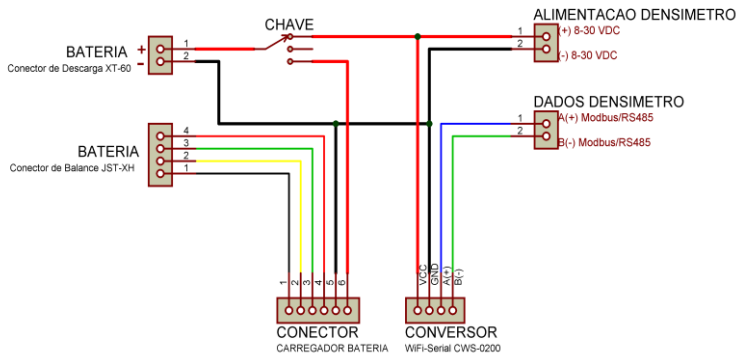


Figura 3.4– Esquemático das conexões elétricas e de transmissão de dados. Fonte: Autor

A bateria e o conversor serial não são aptos para operar em atmosfera explosiva, então foi necessário confiná-los em um invólucro de alumínio a prova de explosão, conforme ilustrado na Figura 3.5.



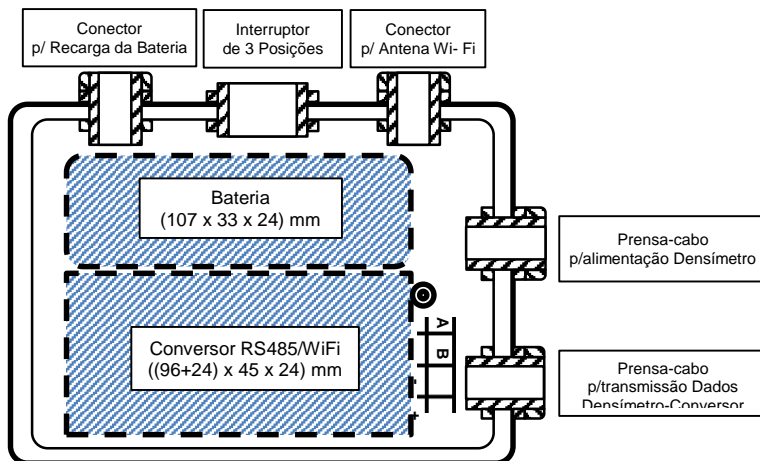


Figura 3.5– Esquemático do invólucro a prova de explosão e seus componentes.  
Fonte Autor

O sistema todo, incluídos os mangotes de conexão, o carregador de bateria e o tablete, foi acondicionado em uma mala industrial para sua proteção e transporte, conforme ilustrado na Figura 3.6.



Figura 3.6– Mala contendo o sistema de calibração de densímetros, pronto para sua utilização. Fonte: Fundação CERTI

A massa da mala completa, contendo o densímetro padrão, o tablete e todos os componentes e acessórios necessários para realizar a calibração *in situ* de densímetros de processo, resultou ser de 15,3 kg.

Essa massa é um pouco elevada para assegurar o fácil transporte. Está concentrada principalmente no densímetro e no invólucro a prova de explosão que contém a bateria e o conversor WiFi. A própria maleta industrial selecionada, embora não seja das mais robustas, também contribui de forma relevante.

O acondicionamento do instrumental na maleta, que é funcional ao trabalho em campo e à guarda do sistema nos períodos de inatividade, é contraproducente quando se considera o processo de calibração do densímetro padrão. A necessidade de realizar a calibração em vários patamares de temperatura, que devem permanecer estáveis durante o intervalo de coleta de dados, torna recomendável isolar o densímetro do restante do sistema, que aumenta a inércia térmica e introduz fontes de calor não controladas. Assim, o acondicionamento do densímetro na maleta incluiu recursos para a rápida desconexão deste sem afetar de forma relevante a proteção contra atmosfera explosiva.

### 3.3 Estabelecimento das metas de erro e incerteza para a calibração do densímetro padrão

Como já foi antecipado, a Portaria Inmetro N° 064, de 11 de abril de 2003, Regulamento Técnico Metrológico [14] e a OIML R 117-1:2007 *Dynamic measuring systems for liquids other than water, Part 1: Metrological and technical requirements* [15] estabelecem um valor máximo para o erro de indicação dos densímetros de processo:

$$E_{\max}(\text{dens. processo}) \leq 2 \text{ kg/m}^3 \quad (3.4)$$

Para estabelecer a incerteza máxima na calibração de instrumentos para a medição de densidade, segundo [26], deve-se ter em consideração que para obter uma menor incerteza o custo da medição é maior, razão pela qual é importante tentar equilibrar a relação incerteza de medição versus custo da medição, é por isso recomenda-se a seguinte relação geral:

$$U_{req}(\text{cal. dens. processo}) \leq \frac{1}{3} E_{\max}(\text{dens. processo}) \quad (3.5)$$

Assim, a incerteza alvo para a calibração de densímetros de processo deve ser:

$$U_{req}(\text{cal. dens. processo}) \leq 0,67 \text{ kg/m}^3 \quad (3.6)$$

As características metrológicas do densímetro padrão contribuem de forma relevante à construção dessa incerteza. Neste nível é necessário definir como serão tratados os erros sistemáticos (tendências) do padrão, levantados na sua própria calibração, durante seu uso como referência para a calibração dos densímetros de processo. As duas alternativas são:

- Os erros sistemáticos levantados na calibração do padrão são utilizados para corrigir os resultados da calibração dos densímetros de processo;
- Os erros sistemáticos levantados na calibração do padrão não são utilizados para fins de correção de resultados e se utilizam apenas para verificar a conformidade do padrão.

Do ponto de vista metrológico a primeira alternativa resultaria em incertezas menores na calibração do densímetro de processo, pois seria transferida para o balanço apenas a incerteza da correção. No entanto, para que essa abordagem seja válida, o densímetro padrão deverá ter suas propriedades metrológicas preservadas quando transportado do laboratório em que foi calibrado para a linha de produção, onde está instalado o densímetro de processo a calibrar.

Dada a grande diferença das condições ambientais entre o laboratório e a linha de produção e a falta de informações sobre a estabilidade da curva de erros sistemáticos do densímetro padrão, neste trabalho decidiu-se utilizar a segunda alternativa, mais conservativa, pois toda a amplitude dos erros sistemáticos do padrão é transferida como contribuição à incerteza da calibração dos densímetros de processo.

Desta forma, foi necessário definir um valor para o erro máximo de indicação do densímetro padrão, que junto com a incerteza da calibração será utilizado para avaliar a conformidade deste com os requisitos de rastreabilidade.

A *regra de ouro* da metrologia pode ser usada como base para definir esse erro máximo de indicação do densímetro padrão:

$$E_{\max}(\text{dens. padrão}) \leq \frac{1}{10} E_{\max}(\text{dens. processo}) \quad (3.7)$$

$$E_{\max}(\text{dens. padrão}) \leq 0,2 \text{ kg/m}^3 \quad (3.8)$$

Aplicando novamente a condição para a incerteza de medição, desta vez para a calibração do densímetro padrão:

$$U_{req}(cal. dens. padrão) \leq \frac{1}{3} E_{max}(dens. padrão) \quad (3.9)$$

$$U_{req}(cal. dens. padrão) \leq 0,067 \text{ kg/m}^3 \quad (3.10)$$

A *regra de ouro* da metrologia estabelece o desempenho metrológico desejável para o densímetro padrão (Equação 3.7) e também para o processo de calibração deste. No entanto, ela pode resultar em condições bastante restritivas, difíceis de atender em processos reais.

Por essa razão, replicou-se a análise da cadeia de rastreabilidade utilizando uma variante da regra de ouro comumente utilizada na metrologia industrial, que aceita a substituição da razão de 1/10 por uma razão menos conservativa de 1/5. Os resultados desta análise estão sumarizados nas equações a seguir:

$$E_{max}(dens. padrão) \leq \frac{1}{5} E_{max}(dens. processo) \quad (3.11)$$

$$E_{max}(dens. padrão) \leq 0,4 \text{ kg/m}^3 \quad (3.12)$$

$$U_{req}(cal. dens. padrão) \leq \frac{1}{3} E_{max}(dens. padrão) \quad (3.13)$$

$$U_{req}(cal. dens. padrão) \leq 0,134 \text{ kg/m}^3 \quad (3.14)$$

Esses valores serão utilizados como limites marginalmente aceitáveis para o desempenho metrológico do densímetro padrão (Equação 3.12) e de seu processo de calibração (Equação 3.14).

A condição que deve ser satisfeita para provar a conformidade do densímetro padrão é [16][17]:

$$|E_{ind}^{max}(cal. dens. padrão)| + U(cal. dens. padrão) \leq E_{max}(dens. padrão) \quad (3.15)$$

### 3.4 Processo de calibração do densímetro padrão

O densímetro padrão deve ser calibrado em condições, as mais próximas possíveis das condições em que acontecerá a calibração dos densímetros de processo. Essas condições incluem a densidade, a pressão e a temperatura, cujos valores devem ser próximos aos correspondentes do processo em que o densímetro a calibrar está instalado.

Essa calibração é demorada e envolve um custo elevado, pois demanda o uso de materiais de referência certificados ou gases puros com propriedades bem conhecidas. Assim, considera-se conveniente que a calibração propriamente dita seja precedida por uma verificação rápida do status metrológico do instrumento, que deverá acontecer em condições próximas às utilizadas pelo fabricante no processo de verificação metrológica e ajuste de constantes. O objeto dessa verificação rápida é identificar possíveis mudanças no estado metrológico do instrumento que devam ser neutralizadas antes de investir na sua calibração completa.

Em termos gerais o método utilizado na calibração do densímetro padrão L-Dens 427T Ex será o de calibração direta (comparação direta com MRC ou substâncias puras), onde, para cada ponto de densidade a calibrar, deve-se introduzir no tubo do densímetro uma amostra da substância pura ou material de referência certificado (MRC). O erro de indicação do instrumento de medição sob calibração (SMC) é calculado como a diferença entre o valor de densidade indicado pelo instrumento e o valor da densidade do fluido de calibração utilizado como padrão ou MRC sob as mesmas condições de medição de temperatura e pressão.

Na sequência serão apresentados os procedimentos e as necessidades de equipamentos e consumíveis para a verificação preliminar e a calibração em condições de utilização. Nos procedimentos será adotada a terminologia do VIM 2012, Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados [27].

#### 3.4.1 Verificação preliminar do status metrológico do instrumento

A verificação do instrumento será feita com água pura (e ar), a pressão atmosférica e às mesmas condições de temperatura do protocolo de ajuste de fábrica [23]. Para o cálculo da densidade indicada e a análise dos resultados, as constantes do sensor, reportadas no protocolo de ajuste de fábrica, devem ser consideradas.

### 3.4.2 Calibração em condições de utilização

A calibração executa-se levando em consideração as constantes de calibração do densímetro, as quais deverão ser reportadas no certificado de calibração junto aos resultados. Também devem-se indicar as condições sob as quais foi realizada a calibração, como temperatura, pressão, vazão e, quando aplicável, outras propriedades do fluido como composição, viscosidade e velocidade do som. As condições ambientais que possam influenciar o resultado da calibração também devem ser reportadas [10].

A calibração deve ser realizada em condições estáveis de temperatura, pressão, vazão, homogeneidade do fluido e temperatura ambiental, portanto para a coleta dos dados de medição deve-se esperar o tempo suficiente para estes parâmetros atingirem a estabilidade [10].

#### 3.4.2.1 Equipamentos requeridos na calibração

O processo de calibração se realiza sob condições de pressão e temperatura controladas, dentro de uma estufa ou câmara térmica. Assim, não é necessário o controle das condições ambientais da sala em que acontecem os trabalhos. Os limites de temperatura, pressão e umidade podem ser estabelecidos apenas para conforto das pessoas.

A Tabela 3.2 detalha os equipamentos necessários, sua função no processo e as especificações recomendadas.

Tabela 3.2– Lista dos equipamentos necessários para realizar a calibração do densímetro em condições de utilização. Fonte: Autor

<b>Equipamento</b>	<b>Função</b>	<b>Especificações</b>
Câmara térmica	Variar a temperatura e mantê-la constante ao longo da coleta de dados.	Temperatura mínima do fluido: 10 °C Temperatura máxima do fluido: 60 °C Estabilidade da temperatura do fluido: $\pm 0,02$ °C
Circuito pressurizado	Variar a pressão do fluido e mantê-la constante ao longo da coleta de dados.	Pressão mínima do fluido: 800 kPa (8 bar) Pressão máxima do fluido: 5000 kPa (50 bar) Estabilidade da pressão do fluido: $\pm 0,05$ bar ( $\pm 5$ kPa)

Sensor de temperatura	Medir a temperatura do fluido de calibração	Resolução $\leq 0,01$ °C Incerteza $U \leq 0,05$ °C [28] Obs: o sensor de temperatura deve estar em contato com o fluido o mais próximo possível do densímetro a calibrar.
Sensor de pressão	Medir a pressão do fluido de calibração	Resolução $\leq 1$ kPa (0,01 bar) Incerteza $U \leq 10$ kPa (0,10 bar) [28] Obs: o sensor de pressão deve estar em contato com o fluido o mais próximo possível do densímetro a calibrar.

### 3.4.2.2 Fluidos utilizados na calibração

Os melhores fluidos de calibração são Materiais de Referência Certificados (MRC). Se os MRC não estão disponíveis, é possível usar Materiais de Referência (MR) do mais elevado grau de pureza disponível, de preferência com uma fração molar maior do que 99,90 % segundo a declaração do fabricante. Os fluidos de calibração recomendados, segundo ASTM D 7961-15 [13], incluem, mas não estão limitados a: água, metano, etano, propano, butano, nitrogênio, metilbenzeno decano e diclorotolueno.

O material de referência utilizado deverá ter sua densidade e, se aplicável, viscosidade e velocidade do som, conhecida dentro do intervalo de medição especificado pelo fabricante, assim como também dentro dos intervalos de trabalho de temperatura e pressão [10].

### 3.4.2.3 Procedimento de calibração em condições de operação

A calibração do densímetro padrão será executada seguindo estes passos:

1. Preparação e verificação dos equipamentos.
  - a) Preparar os equipamentos, acessórios e fluidos de calibração padrões ou MRC a serem usados na calibração. Verificar a validade dos certificados de calibração correspondentes e que as condições estabelecidas na Tabela 3.2 sejam atendidas.

- b) Verificar o correto funcionamento da câmara térmica e do circuito pressurizado, do densímetro a calibrar e dos sistemas de medição de temperatura e pressão.
2. Montagem para a calibração.
- a) Preparar os fluidos de calibração, MRC ou MR. No manuseio dessas substâncias, cumprir com as recomendações de segurança e as instruções do fornecedor, a fim de garantir que os valores de referência certificados não venham a ser alterados.
  - b) Montar o densímetro a calibrar (SMC) de acordo com as instruções do fabricante e as recomendações de segurança.
  - c) Montar os instrumentos de medição de temperatura e pressão.
  - d) Ligar o densímetro a calibrar e os instrumentos associados aos seus respectivos sistemas de aquisição de dados.
  - e) Abrir as válvulas correspondentes para permitir a passagem do fluido através do densímetro a calibrar.
  - f) Verificar as tubulações, mangueiras e conexões para garantir a ausência de vazamentos.
3. Estabilização do ponto de calibração (temperatura e pressão) e aquisição de dados de densidade:
- a) Fazer uso dos instrumentos e controles apropriados para ajustar os valores de temperatura e pressão desejados.
  - b) Esperar até as indicações de densidade, temperatura e pressão, bem como as condições ambientais atingirem a estabilidade.
  - c) Coletar os dados de densidade do fluido indicados pelo densímetro padrão a calibrar (outros parâmetros também podem ser coletados, tais como período/frequência, temperatura, etc.) e simultaneamente os valores medidos pelos sensores de temperatura e pressão.
  - d) Tomar dez medições consecutivas da densidade e dos parâmetros do processo a intervalos de tempo não menores do que um minuto entre elas.
  - e) Registrar, se necessário, as condições ambientais: temperatura, pressão atmosférica, umidade relativa.
  - f) Repetir as atividades (a – e) para o seguinte ponto de calibração, e assim sucessivamente até exaurir todas as combinações de temperatura e pressão planejadas.
4. Troca do fluido.
- a) Limpar o sistema fazendo circular o reagente indicado para garantir que o próximo fluido de calibração padrão não será contaminado.



- b) Abrir as válvulas correspondentes para permitir o passo do novo fluido através da bancada e do densímetro a calibrar.
- c) Repetir os passos do numeral 3 em diante.
- 5. Calcular o erro de indicação e a incerteza de medição. Para os cálculos é importante considerar, quando aplicável, a influência da temperatura, da pressão ou do fluxo sobre a densidade medida do fluido.
- 6. Apresentar os resultados de medição em um informe ou certificado de calibração com, pelo menos, a seguinte informação:
  - a) Densidade do fluido, medida pelo densímetro sob calibração (SMC).
  - b) Densidade de referência do fluido de calibração padrão (SMP) às mesmas condições de medição (temperatura, pressão, vazão, etc.).
  - c) Erro de Indicação em cada ponto de calibração e as condições de medição (temperatura, pressão, vazão, etc.) de cada um deles.
  - d) Incerteza de medição expandida (nível de confiança de aproximadamente 95%) associada a cada ponto de calibração.
  - e) Constantes do sensor utilizadas e programadas no densímetro digital sob calibração.

### 3.5 Análise de resultados da calibração

#### 3.5.1 Cálculo do erro de indicação

O Erro de Indicação é calculado da forma a seguir:

$$E(I) = \rho_{p,t} - \rho_{ref} \quad (3.16)$$

Sendo:

$\rho_{p,t}$  Densidade indicada corrigida, a média das indicações do densímetro em calibração à temperatura de medição e corrigida à pressão de medição, em  $[g/cm^3]$ .

$\rho_{ref}$  Valor de densidade de referência (do fluido padrão ou MRC) à temperatura e pressão de medição, em  $[g/cm^3]$ .

### 3.5.1.1 Densidade indicada corrigida à temperatura e à pressão de medição

Para chegar à densidade indicada corrigida,  $\rho_{p,t}$ , devem-se fazer as correções aplicáveis:

- Correção da densidade à temperatura de medição

O densímetro L-Dens 427T Ex, já entrega a “densidade à temperatura de medição como foi indicado na equação (3.1), por tanto não precisa-se fazer correção pela temperatura.

- Correção da densidade indicada à pressão de medição

Quando a calibração é feita a pressões diferentes da pressão atmosférica (1 bar) a correção pela pressão deve ser feita aplicando a equação (3.2) ou a equação (3.3), segundo as constantes do sensor que sejam conhecidas.

Finalmente a densidade indicada corrigida ( $\rho_{p,t}$ ) é a densidade à temperatura e à pressão de medição, de onde é calculada a média:

$$\rho_{p,t} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_i \quad (3.17)$$

Sendo,

$\rho_i$  O  $i$ -ésimo valor de densidade calculado, à temperatura e à pressão de medição, em  $[\text{g}/\text{cm}^3]$ .

$n$  O número de repetições realizadas.

### 3.5.1.2 Densidade de referência

O valor da densidade de referência ( $\rho_{ref}$ ) é obtido:

- Quando usado substâncias puras, calcula-se a densidade utilizando equações de estado (EOS) [13] e/ou tomando os valores de densidade, a temperatura e pressão de medição, disponíveis em tabelas publicadas na literatura técnica, como a Base de Dados *NIST Chemistry WebBook "Thermophysical Properties of Fluid Systems"*, *NIST Standard Reference Database Number 69* [29].
- Quando usado um MRC, a densidade de referência é obtida do certificado. Se as condições de calibração forem diferentes das condições de referência dos MRC, então é preciso fazer a correção desse valor de densidade para o valor correspondente às condições de calibração, utilizando equações adequadas e/ou tabelas,

aplicando o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) e/ou o coeficiente de compressibilidade ( $\beta$ ) do fluido respectivo [16][17].

### 3.5.2 Estimativa da incerteza de medição

A incerteza de medição será estimada aplicando uma metodologia consistente com o GUM (Guia Para Expressão de Incertezas em Medições) 0. O objetivo é encontrar a incerteza expandida associada ao erro de indicação  $U(E)$ , mas para isso primeiramente precisa-se estimar a incerteza padrão combinada  $u_c$ , a partir das incertezas padrão  $u_i$  de cada contribuição. A variância é o valor do desvio padrão elevado ao quadrado. Aplicado aos conceitos de incerteza, a incerteza padrão elevada ao quadrado é uma variância [16][17].

Em termos gerais, para uma função  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , a incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  é a raiz positiva da raiz quadrada da variância combinada  $u_c^2(y)$ , que é obtida a partir de:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (3.18)$$

Essa equação fornece uma boa aproximação à incerteza combinada quando as quantidades de influência não são correlacionadas, que é o caso na calibração do densímetro.

Os cálculos e a expressão da incerteza de medição referente à calibração em laboratório dos densímetros digitais tipo oscilatório serão apresentados nas seções seguintes, seguindo as indicações definidas em normas nacionais, Inmetro [30], internacionais 0[32] e em outras referências técnicas relacionadas [33][34].

A metodologia proposta pode ser resumida nos seguintes passos principais:

- Definição do mensurando (Modelo de medição),
- Elaboração do diagrama causa-efeito (Ishikawa),
- Estimativa da incerteza padrão de cada fonte de incerteza,
- Estimativa da incerteza padrão combinada,
- Cálculo do número de graus de liberdade efetivos,
- Determinação do fator de abrangência,
- Estimativa da incerteza expandida.

### 3.5.2.1 Modelo de medição do erro de indicação

O cálculo da incerteza do erro de indicação do densímetro será feito aplicando a lei de propagação de incertezas ao modelo matemático definido na seguinte equação:

$$E(I) = \rho_{p,t} - E_{res(\rho)} - E_{rep(\rho)} - \rho_{ref} \quad (3.19)$$

### 3.5.2.2 Elaboração do diagrama causa-efeito (Ishikawa)

O diagrama de Ishikawa mostrado na Figura 3.7 apresenta as principais contribuições à incerteza, das quais as mais relevantes serão consideradas para os cálculos:

- Incerteza devida ao período indicado pelo densímetro,
- Incerteza devida à temperatura do fluido no densímetro, que inclui:
  - Incerteza do erro de indicação na calibração do termômetro,
  - Resolução do termômetro,
  - Repetibilidade na medição da temperatura,
- Incerteza devida à pressão do fluido no densímetro, que inclui:
  - Incerteza do erro de indicação na calibração do barômetro,
  - Resolução do barômetro,
  - Repetibilidade na medição da pressão,
- Incerteza devida à repetibilidade da indicação do densímetro,
- Incerteza devida à resolução do densímetro,
- Incerteza devida ao valor da densidade de referência, ou seja, ao erro do valor tabelado da densidade do fluido padrão de calibração, em condições de temperatura e pressão de medição.
  - Se a calibração fosse feita com MRC, então essa incerteza incluiria:
    - Incerteza do valor certificado de densidade do MRC, em condições de temperatura e pressão de referência.
    - Incerteza do fator de correção de temperatura, para compensação na mudança da densidade devida a diferença da temperatura de medição e a temperatura de referência.
    - Incerteza do fator de correção de pressão, para compensação na mudança da densidade devida a diferença da pressão de medição e a pressão de referência.
- As possíveis contribuições à incerteza, devidas às condições ambientais, não serão levadas em consideração, toda vez que as medições serão realizadas dentro de uma câmara térmica.

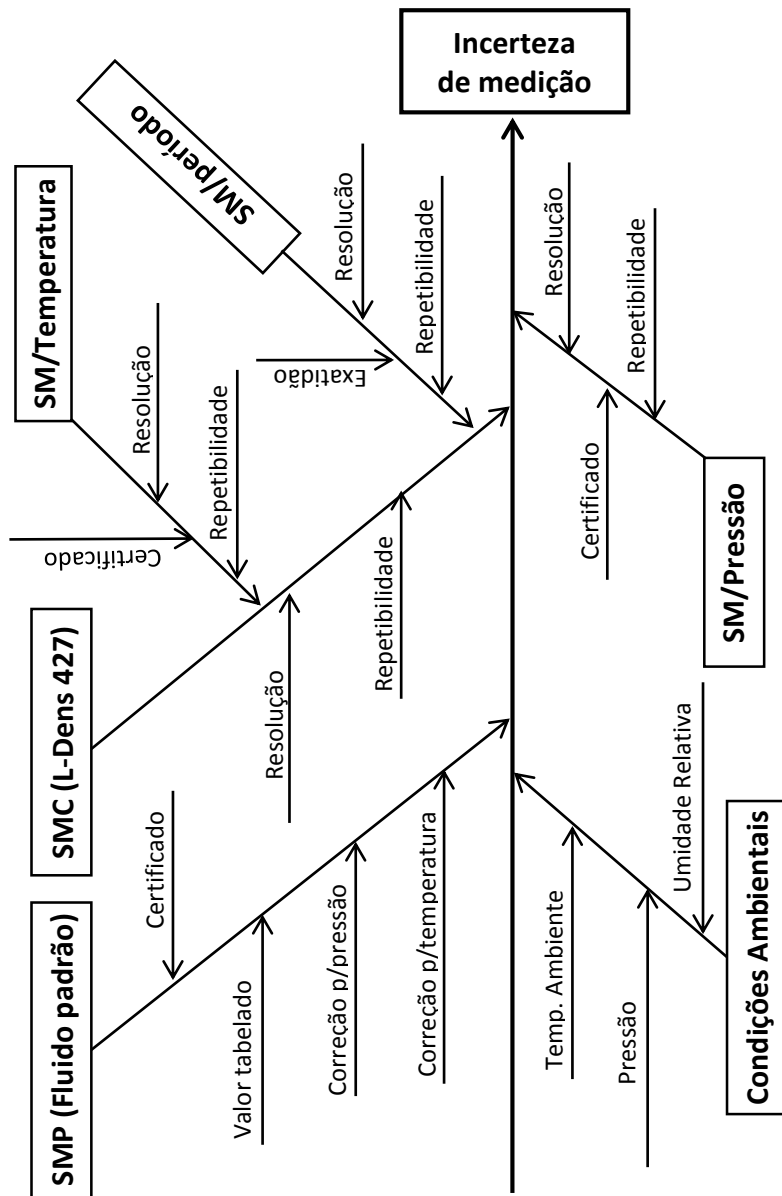


Figura 3.7– Diagrama de Ishikawa mostrando os principais componentes de incerteza. Fonte: Autor

### 3.5.2.3 Estimativa da incerteza padrão de cada fonte de incerteza

É preciso estimar os valores de incerteza de todas as grandezas de entrada do modelo de medição (equação (3.19)), assim como calcular os coeficientes de sensibilidade correspondentes, para finalmente combinar as suas contribuições no cálculo da incerteza padrão combinada associada ao erro de indicação do densímetro sob calibração  $u_c(E)$ .

- Calcular a incerteza  $u(\rho_{p,t})$ , devida ao valor da densidade indicada corrigida à temperatura e à pressão de medição.

$$\rho_{p,t} = \rho_t + P1 \cdot (p - P4) + P2 \cdot (p - P4)^2 + \rho_t \cdot P3 \cdot (p - P4) \quad (3.20)$$

Sendo,

$\rho_t, p$  A média das indicações (nesse caso de 10 repetições).

$P1, P2, P3, P4$  Constantes de pressão do densímetro.

- Média das indicações do densímetro.

A média das indicações do densímetro é calculada da seguinte forma:

$$\rho_t = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_i \quad (3.21)$$

Onde,

$\rho_i$  é a indicação  $i$ -ésima do densímetro, [g/cm<sup>3</sup>]

$n$  é o número de medições realizadas

- Incerteza devida à correção pela pressão de medição.

A variância devida ao erro da correção pela pressão pode ser calculada da seguinte forma:

$$u^2(\rho_{p,t}) = \left( \frac{\partial \rho_{p,t}}{\partial \rho_t} \right)^2 \cdot u^2(\rho_t) + \left( \frac{\partial \rho_{p,t}}{\partial p} \right)^2 \cdot u^2(p) \quad (3.22)$$

Sendo,

$\frac{\partial \rho_{p,t}}{\partial \rho_t}$  O coeficiente de sensibilidade devido à densidade indicada pelo densímetro, [adimensional]

$$\frac{\partial \rho_{p,t}}{\partial \rho_t} = 1 + P3 \cdot (p - P4) \quad (3.23)$$

$\frac{\partial \rho_{p,t}}{\partial p}$  O coeficiente de sensibilidade devido à medição de pressão, [(g/cm<sup>3</sup>)/bar]

$$\frac{\partial \rho_{p,t}}{\partial p} = P1 + 2 \cdot P2 \cdot (p - P4) + \rho_t \cdot P3 \quad (3.24)$$

$u(\rho_t)$  A incerteza padrão devida à densidade indicada pelo densímetro à temperatura de medição, [g/cm<sup>3</sup>]

$u(p)$  A incerteza padrão devida à medição da pressão, [bar]

- $u(p)$  A incerteza padrão devida à medição da pressão deve levar em consideração, pelo menos, as contribuições devidas à calibração e resolução do instrumento de medição de pressão, assim como a repetibilidade do valor de pressão do fluido no densímetro.

A variância da pressão é calculada da seguinte forma:

$$u^2(p) = u^2(E_{cal(p)}) + u^2(E_{res(p)}) + u^2(E_{rep(p)}) \quad (3.25)$$

Sendo,

$u(E_{cal(p)})$  A incerteza padrão devida ao erro de calibração do instrumento de medição de pressão, [bar]

$u(E_{res(p)})$  A incerteza padrão devida ao erro de resolução do instrumento de medição de pressão, [bar]

$u(E_{rep(p)})$  A incerteza padrão devida ao erro de repetibilidade do instrumento de medição de pressão, [bar]

- A incerteza padrão devida ao erro de calibração do instrumento de medição de pressão é calculada da seguinte forma:

$$u(E_{cal(p)}) = \frac{U(E_{cal(p)})}{k} \quad (3.26)$$

Sendo,

$U(E_{cal(p)})$  A incerteza expandida devida ao erro de calibração do instrumento de medição de pressão, declarada no certificado de calibração do instrumento, [bar]

$k$  O fator de abrangência declarado no certificado de calibração do instrumento, [adimensional]

- A incerteza padrão devida ao erro de resolução do instrumento de medição de pressão é calculada da seguinte forma:

$$u(E_{res(p)}) = \frac{res(p)}{2\sqrt{3}} \quad (3.27)$$

Sendo,

$res(p)$  A resolução do instrumento de medição de pressão, [bar]

- A incerteza padrão devida ao erro de repetibilidade do instrumento de medição de pressão é calculada da seguinte forma:

$$u(E_{rep(p)}) = \frac{s(p)}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum(p_i - \bar{p})^2}{n - 1}} \quad (3.28)$$

Sendo,

$s(p)$  O desvio padrão das repetições de pressão, [bar]

$n$  O número de repetições realizadas.

Considerando que precisa-se estimar o valor da incerteza  $u(\rho_t)$  devida à densidade indicada pelo densímetro à temperatura de medição e baseados que o densímetro calcula a densidade a partir do período de oscilação e da temperatura, pode-se proceder da seguinte forma:

$$\rho_t = DA \cdot \tau^2 \cdot (1 + DA1 \cdot t + DA2 \cdot t^2) - DB \cdot (1 + DA3 \cdot t) \quad (3.29)$$

Sendo,

$\tau, t$  A média das indicações (nesse caso de 10 repetições).

$DA, DB, DA1, DA2, DA3$  .... Constantes do sensor.



- Incerteza devida à correção à temperatura de medição.  
A variância devida ao erro da correção pela temperatura pode ser calculada da seguinte forma:

$$u^2(\rho_t) = \left(\frac{\partial \rho_t}{\partial \tau}\right)^2 \cdot u^2(\tau) + \left(\frac{\partial \rho_t}{\partial t}\right)^2 \cdot u^2(t) \quad (3.30)$$

Sendo,

$\frac{\partial \rho_t}{\partial \tau}$  O coeficiente de sensibilidade devido ao período indicado pelo densímetro, [(g/cm<sup>3</sup>)/μs]

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial \tau} = 2 \cdot \tau \cdot DA \cdot (1 + DA1 \cdot t + DA2 \cdot t^2) \quad (3.31)$$

$\frac{\partial \rho_t}{\partial t}$  O coeficiente de sensibilidade devido à medição da temperatura, [(g/cm<sup>3</sup>)/°C]

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = DA \cdot \tau^2 \cdot (DA1 + 2 \cdot DA2 \cdot t) - DB \cdot DA3 \quad (3.32)$$

$u(\tau)$  A incerteza padrão devida ao sistema de medição do período indicado pelo densímetro, [μs]

$u(t)$  A incerteza padrão devida à medição da temperatura, [°C]

- $u(\tau)$  A incerteza padrão devida ao período indicado pelo densímetro deve levar em consideração, pelo menos, as contribuições devidas à exatidão e resolução do sistema de medição do período, assim como a repetibilidade do mesmo na indicação do período.

A variância do período é calculada da seguinte forma:

$$u^2(\tau) = u^2(E_{\text{exat}(\tau)}) + u^2(E_{\text{res}(\tau)}) + u^2(E_{\text{rep}(\tau)}) \quad (3.33)$$

Sendo,

$u(E_{\text{exat}(\tau)})$  A incerteza padrão devida ao erro de indicação do sistema de medição do período, [μs]

- $u(E_{res(\tau)})$  A incerteza padrão devida ao erro de resolução do sistema de medição do período, [ $\mu$ s]
- $u(E_{rep(\tau)})$  A incerteza padrão devida ao erro de repetibilidade do sistema de medição do período, [ $\mu$ s]
- $u(t)$  A incerteza padrão devida à medição da temperatura deve levar em consideração, pelo menos, as contribuições devidas à Calibração e resolução do instrumento de medição de temperatura, assim como a repetibilidade do valor de temperatura do fluido no densímetro.

A variância da temperatura é calculada da seguinte forma:

$$u^2(t) = u^2(E_{cal(t)}) + u^2(E_{res(t)}) + u^2(E_{rep(t)}) \quad (3.34)$$

Sendo,

- $u(E_{cal(t)})$  A incerteza padrão devida ao erro de calibração do instrumento de medição de temperatura, [ $^{\circ}$ C]
- $u(E_{res(t)})$  A incerteza padrão devida ao erro de resolução do instrumento de medição de temperatura, [ $^{\circ}$ C]
- $u(E_{rep(t)})$  A incerteza padrão devida ao erro de repetibilidade do instrumento de medição de temperatura, [ $^{\circ}$ C]

- Incerteza devida ao erro de resolução do densímetro.

A incerteza devida ao erro de resolução do densímetro é calculada da seguinte forma:

$$u(E_{res(\rho)}) = \frac{res(\rho)}{2\sqrt{3}} \quad (3.35)$$

Sendo,

- $res(\rho)$  A resolução do densímetro, [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

- Incerteza devida ao erro de repetibilidade das indicações do densímetro.

A incerteza devida ao erro de repetibilidade das indicações é calculada como o desvio padrão da média das indicações:

$$u(E_{rep(\rho)}) = s(\rho) = \frac{s(\rho)}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum(\rho_i - \rho)^2}{n-1}} \quad (3.36)$$

Sendo,

$s(\rho)$  O desvio padrão das repetições de densidade, [g/cm<sup>3</sup>]

$n$  O número de repetições realizadas

- Incerteza devida ao valor de densidade de referência  $\rho_{ref}$ .
  - Quando MRC são utilizados, a contribuição da incerteza padrão da densidade certificada é estimada como a razão da incerteza expandida  $U(\rho_{cert})$  por o fator de abrangência associado ao nível de confiança ( $k$ ),

$$u(\rho_{cert}) = \frac{U(\rho_{cert})}{k} \quad (3.37)$$

- Quando “substâncias puras” são utilizadas, a incerteza devida ao valor da densidade de referência será estimada de acordo com a incerteza estimada do valor da densidade do fluido padrão de calibração às condições de temperatura e pressão de medição, sendo, uma porcentagem declarada do valor tabelado da densidade de referência. Como exemplo para a água o "*Thermophysical Properties of Fluid Systems*", *NIST Chemistry WebBook, Standard Reference Database Number 69* [29], declara: “Na fase líquida a incerteza em densidade da equação de estado é 0,0001% a 1 atm e 0,001% em outros estados líquidos a pressões até 10 MPa (100 bar) e temperaturas até 423 K (150 °C). Na fase de vapor, a incerteza é de 0,05 % ou menos. A temperaturas e/ou pressões mais elevadas as incertezas aumentam, mas são geralmente inferiores a 0,1% em densidade, exceto em condições extremas” (Tradução própria)

Assim sendo, a contribuição da incerteza padrão devida ao valor da densidade de referência será estimada de acordo com a seguinte expressão:

$$u(\rho_{ref}) = \frac{\rho_{ref(p,t)} * (Valor \% / 100)}{\sqrt{3}} \quad (3.38)$$

Sendo,

$\rho_{ref(p,t)}$  O valor tabelado da densidade do fluido padrão de calibração às condições de temperatura e pressão de medição, [g/cm<sup>3</sup>]

Valor % A porcentagem de incerteza do valor tabelado da densidade correspondente, segundo as condições de temperatura e pressão de medição.

### 3.5.2.4 Estimativa da incerteza padrão combinada

A variância da incerteza padrão combinada associada ao erro de indicação, baseada no modelo da equação (3.19), é calculada da seguinte forma:

$$u_c^2(E) = \left(\frac{\partial E}{\partial \rho_{p,t}}\right)^2 \cdot u^2(\rho_{p,t}) + \left(\frac{\partial E}{\partial E_{res(\rho)}}\right)^2 \cdot u^2(E_{res(\rho)}) + \left(\frac{\partial E}{\partial E_{rep(\rho)}}\right)^2 \cdot u^2(E_{rep(\rho)}) + \left(\frac{\partial E}{\partial \rho_{ref}}\right)^2 \cdot u^2(\rho_{ref}) \quad (3.39)$$

Sendo,

$\frac{\partial E}{\partial \rho_{p,t}}$  O coeficiente de sensibilidade devido à densidade indicada corrigida à temperatura e à pressão de medição, [adimensional]

$\frac{\partial E}{\partial E_{res(\rho)}}$  O coeficiente de sensibilidade devido à resolução do densímetro, [adimensional]

$\frac{\partial E}{\partial E_{rep(\rho)}}$  O coeficiente de sensibilidade devido à repetibilidade do densímetro, [adimensional]

$\frac{\partial E}{\partial \rho_{ref}}$  O coeficiente de sensibilidade devido à densidade de referência à temperatura e à pressão de medição, [adimensional]

$u(\rho_{p,t})$ .	A incerteza padrão devida à densidade indicada corrigida à temperatura e à pressão de medição, [g/cm <sup>3</sup> ]
$u(E_{res(\rho)})$	A incerteza padrão devida à resolução do densímetro, [g/cm <sup>3</sup> ]
$u(E_{rep(\rho)})$	A incerteza padrão devida à repetibilidade do densímetro, [g/cm <sup>3</sup> ]
$u(\rho_{ref})$	A incerteza padrão devida ao valor da densidade de referência à temperatura e à pressão de medição, [g/cm <sup>3</sup> ]

### 3.5.2.5 Cálculo do número de graus de liberdade efetivos

Denomina-se por número de graus de liberdade efetivos ( $v_{eff}$ ) o número de graus de liberdade associado à incerteza padrão combinada. Recomenda-se a utilização da equação de Welch-Satterthwaite para estimar o número de graus de liberdade efetivos:

$$\frac{u_c^4(E)}{v_{eff}} = \sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(E)}{v_i} \quad (3.40)$$

Sendo,

$u_c(E)$	A incerteza padrão combinada, [g/cm <sup>3</sup> ]
$u_i(E)$	As incertezas padrão de cada fonte de incerteza, [g/cm <sup>3</sup> ]
$v_{eff}$	O número de graus de liberdade efetivo associado à incerteza padrão combinada,
$v_i$	Os números de graus de liberdade de cada fonte,
$N$	Número de fontes de incerteza,

### 3.5.2.6 Determinação do fator de abrangência

O fator de abrangência ( $k$ ) é definido a partir da distribuição  $t$  de Student e o mesmo depende da probabilidade de abrangência ou nível de confiança e também do número de graus de liberdade efetivos ( $v_{eff}$ ) associado à incerteza padrão combinada.

### 3.5.2.7 Estimativa da incerteza expandida

A incerteza de medição associada ao erro de indicação será informada como uma incerteza expandida  $U(E)$  para o nível de confiança (probabilidade de abrangência) de 95 %. Para atingir este nível de confiança, a incerteza padrão combinada  $u_c(E)$ , que corresponde a apenas a um desvio padrão, deve ser multiplicada por o coeficiente de Student ou fator de abrangência ( $k$ ).

A incerteza expandida é estimada por:

$$U(E) = k \cdot u_c(E) \quad (3.41)$$

Sendo,

$u_c(E)$  A incerteza padrão combinada associada ao erro de indicação.

$k$  O fator de abrangência calculado para o nível de confiança (probabilidade de abrangência) de 95 %.

### 3.5.2.8 Planilha balanço de incertezas

Finalmente os dados são registrados numa planilha “Balanço de incertezas”. Os cálculos são feitos utilizando uma planilha eletrônica para o cálculo do erro de indicação e a estimativa da incerteza de medição previamente programada no Microsoft Excel.

## 3.6 Resumo do capítulo

Nesse capítulo foi apresentada uma descrição das especificações do densímetro digital de processo, marca *Anton Paar*, modelo L-Dens 427T Ex, que será utilizado como densímetro padrão na calibração *in situ* dos densímetros de linha instalados nas estações de medição de GLP e propeno da Petrobras e os detalhes do seu acondicionamento dentro da maleta ou sistema de calibração portátil desenvolvido. Também foi definida a cadeia de rastreabilidade e o procedimento para a calibração em laboratório do densímetro padrão, assim como a infraestrutura, os equipamentos/instrumentos necessários e os requisitos de exatidão, resolução e estabilidade para uma bem-sucedida calibração. No final foi apresentado o procedimento para o cálculo do erro de indicação e a estimativa da incerteza de medição.

Para a calibração do densímetro padrão em laboratório, ele deverá ser retirado da maleta e levado ao laboratório onde as medições serão

feitas. A Petrobras acondicionou no laboratório do CENPES, no Rio de Janeiro, uma bancada, com uma câmara de climatização e pressurização que atinge os requisitos de estabilidade e exatidão para simular as condições previstas de trabalho de temperatura e pressão dos densímetros de processo, para a calibração do densímetro digital L-Dens 427T Ex.

No próximo capítulo serão apresentados os resultados da calibração em laboratório do densímetro padrão, o que permitirá aprofundar no conhecimento do desempenho metrológico do instrumento na medição de densidade de gás de petróleo em estado hiper crítico e avaliar a viabilidade de realizar a sua calibração nas instalações do centro de pesquisas e desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – CENPES da Petrobras no Rio de Janeiro.





## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Tendo estabelecido, no capítulo anterior, o procedimento para a calibração em laboratório do densímetro padrão, assim como a metodologia para o cálculo do erro de indicação e a estimativa da incerteza de medição, na sequência será apresentado como esse procedimento foi implementado, o equipamento experimental utilizado para as medições em laboratório e a forma como os dados foram tratados e analisados.

### 4.1 Verificação preliminar do status metrológico do instrumento

A primeira tarefa foi verificar o status do instrumento em condições semelhantes às utilizadas pelo fabricante, visando detectar alterações e avaliar se as “constantes do sensor” programadas no instrumento ainda apresentam valores válidos. Segundo o protocolo de ajuste de fábrica [23], o densímetro digital, marca Anton Paar, modelo L-Dens 427T Ex, com número serial 942973, foi calibrado em fábrica usando como fluidos padrões de referência: água pura e ar seco. As medições com ar foram feitas num ponto de temperatura (27,42 °C), e com água em oito pontos entre 10 °C e 60 °C, todas a pressão atmosférica. O valor da densidade de referência do fluido padrão é tomado de publicações técnicas reconhecidas e confiáveis.

A verificação inicial do densímetro foi feita em condições laboratoriais no laboratório de metrologia operado pela CERTI, utilizando água tri-destilada como fluido padrão. As medições foram feitas a pressão atmosférica, em dois pontos de temperatura do fluido: 20 °C e 23 °C. Para o cálculo da densidade indicada pelo densímetro e análise dos resultados foram consideradas as seguintes constantes do sensor programadas no instrumento e relatadas no protocolo de ajuste de fábrica:

<i>DA</i>	=	1,360771E-05
<i>DB</i>	=	1,132280
<i>DA1</i>	=	-2,990257E-04
<i>DA2</i>	=	-6,688395E-08
<i>DA3</i>	=	-3,660000E-05

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados das medições para a verificação com água e na Figura 4.1 o gráfico do erro de indicação com água para os diferentes ensaios.

Tabela 4.1 – Tabela de dados para verificação com água. Fonte: Autor

Ensaio	Temperatura do fluido	Período de oscilação	Densidade indicada pelo densímetro	Densidade de Referência NIST	Erro
1	20,86 °C	396,82 μs	0,997958 g/cm <sup>3</sup>	0,99803 g/cm <sup>3</sup>	-0,000072 g/cm <sup>3</sup>
2	20,86 °C	396,82 μs	0,997960 g/cm <sup>3</sup>	0,99803 g/cm <sup>3</sup>	-0,000070 g/cm <sup>3</sup>
3	20,85 °C	396,82 μs	0,997956 g/cm <sup>3</sup>	0,99803 g/cm <sup>3</sup>	-0,000074 g/cm <sup>3</sup>
4	20,85 °C	396,82 μs	0,997958 g/cm <sup>3</sup>	0,99803 g/cm <sup>3</sup>	-0,000072 g/cm <sup>3</sup>
5	20,85 °C	396,82 μs	0,997957 g/cm <sup>3</sup>	0,99803 g/cm <sup>3</sup>	-0,000073 g/cm <sup>3</sup>
6	20,84 °C	396,82 μs	0,997959 g/cm <sup>3</sup>	0,99803 g/cm <sup>3</sup>	-0,000071 g/cm <sup>3</sup>
7	20,84 °C	396,82 μs	0,997960 g/cm <sup>3</sup>	0,99803 g/cm <sup>3</sup>	-0,000070 g/cm <sup>3</sup>
8	20,86 °C	396,83 μs	0,997971 g/cm <sup>3</sup>	0,99803 g/cm <sup>3</sup>	-0,000059 g/cm <sup>3</sup>
9	20,85 °C	396,82 μs	0,997947 g/cm <sup>3</sup>	0,99803 g/cm <sup>3</sup>	-0,000083 g/cm <sup>3</sup>
10	23,23 °C	396,92 μs	0,997536 g/cm <sup>3</sup>	0,99749 g/cm <sup>3</sup>	0,000046 g/cm <sup>3</sup>
11	23,25 °C	396,92 μs	0,997526 g/cm <sup>3</sup>	0,99748 g/cm <sup>3</sup>	0,000046 g/cm <sup>3</sup>
12	23,23 °C	396,92 μs	0,997545 g/cm <sup>3</sup>	0,99749 g/cm <sup>3</sup>	0,000055 g/cm <sup>3</sup>
13	23,13 °C	396,92 μs	0,997594 g/cm <sup>3</sup>	0,99751 g/cm <sup>3</sup>	0,000084 g/cm <sup>3</sup>
14	23,12 °C	396,92 μs	0,997607 g/cm <sup>3</sup>	0,99751 g/cm <sup>3</sup>	0,000097 g/cm <sup>3</sup>

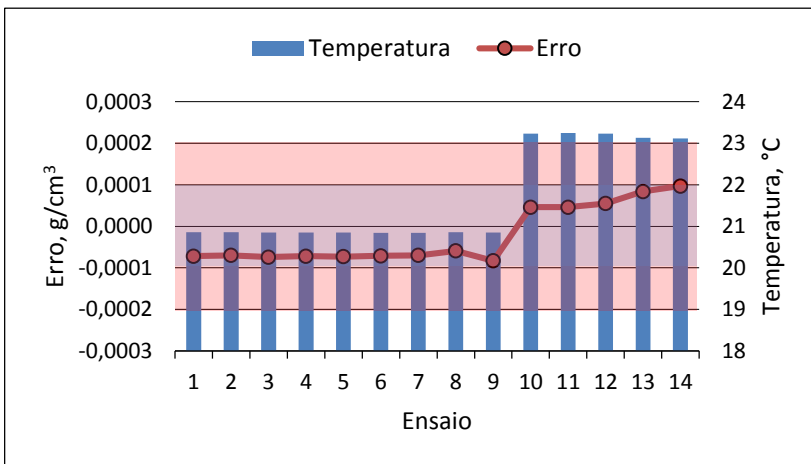


Figura 4.1 – Gráfico do erro de indicação com água para os diferentes ensaios.

Fonte: Autor

Como resultado da análise dos resultados e do gráfico acima, pode-se deduzir que o erro de indicação do densímetro está na faixa de  $\pm 0,0001$  g/cm<sup>3</sup>, cumprindo com as especificações do fabricante. Também foram comparados os valores da densidade indicada pelo densímetro e a

densidade calculada (equação 3.1) a partir do período de oscilação medido, da temperatura do fluido e das constantes do sensor, evidenciando que não há diferenças significativas entre esses valores.

No entanto, o gráfico mostra certa correlação entre o erro de indicação e o valor da temperatura: a maior temperatura, maior erro de indicação. Isso pode significar que a correção aplicada pelo próprio instrumento com base na temperatura medida pelo seu sensor embarcado e as constantes declaradas no certificado podem não estar neutralizando eficazmente a componente do erro devida à temperatura.

Considerando que os valores de erro de indicação levantados no experimento foram pequenos frente ao erro máximo estabelecido para esse instrumento na cadeia de rastreabilidade ( $0,0002 \text{ g/cm}^3$ ), decidiu-se pela aprovação preliminar do instrumento, continuando com sua calibração em condições de operação.

## **4.2 Calibração em laboratório sob condições de utilização.**

Em coordenação com a Petrobras foi realizada uma implementação piloto do processo de calibração do densímetro digital padrão no laboratório do CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello no Rio de Janeiro, no qual foram acondicionados os instrumentos/equipamentos e as instalações requeridas de acordo com as recomendações do capítulo 3 desta dissertação e como descreve-se na sequência.

### **4.2.1 Sistema de medição sob calibração (SMC)**

Densímetro digital, marca Anton Paar, modelo L-Dens 427T Ex, com número serial 942973.

### **4.2.2 Sistema de medição padrão (SMP)**

Como padrões de densidade foram utilizadas as seguintes substâncias puras, cujos valores de densidade de referência, nas correspondentes condições de pressão e temperatura de medição tomaram-se dos valores fornecidos pelo NIST na Base de Dados *NIST Chemistry WebBook "Thermophysical Properties of Fluid Systems"*, *NIST Standard Reference Database Number 69* [29]:

- Água deionizada, que também é destilada
- Nitrogênio
- Propano (99,9532 %)

### 4.2.3 Aparato experimental

O seguinte foi o aparato experimental utilizado para a calibração em laboratório (Figura 4.2 e Figura 4.3):

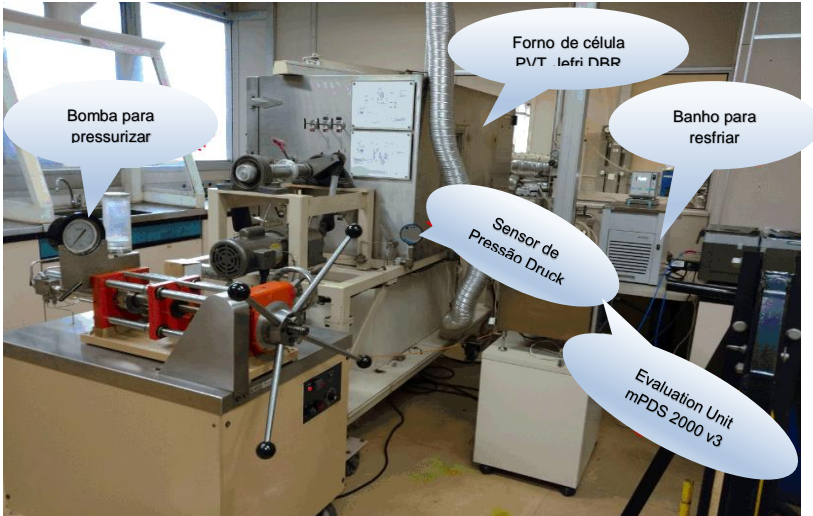


Figura 4.2– Aparato experimental. Fonte: Adaptada de [35]

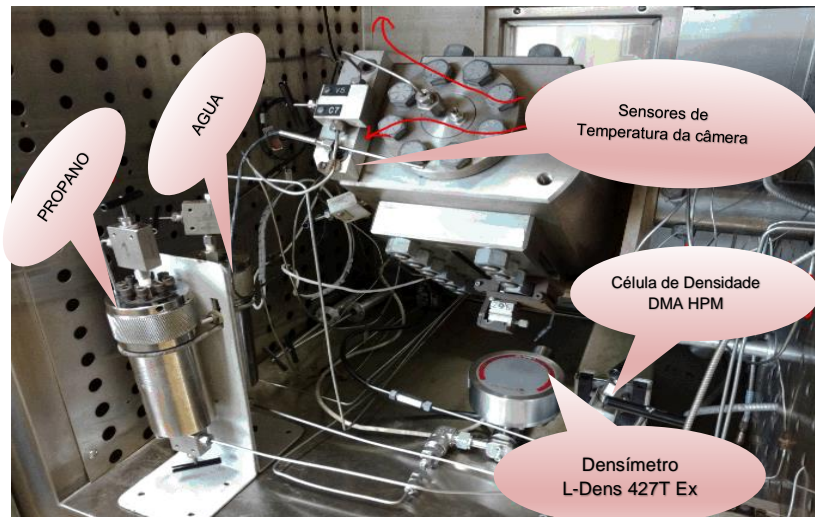


Figura 4.3– Vista dentro do forno. Fonte: Adaptada de [35]

#### 4.2.3.1 Equipamentos

- Sensor de pressão DPI 104, Druck.
- Forno de célula PVT, Jefri DBR.
- Banho Termostático F32-MA, Julabo (Utilizado em conjunto ao forno).
- Bomba de deslocamento de Alta Pressão PMP-0500-1-10-MB-31 DBR.
- Conversor RS485-RS232 ADAM 5240, Advantech.
- Conversor USB-RS232 UPort 1150, MOXA.
- Computador Desktop, STi.

#### 4.2.3.2 Montagem

O esquemático da montagem para a calibração é apresentado na Figura 4.4. O L-Dens 427T Ex foi alimentado individualmente com cada um dos fluidos de calibração padrões: nitrogênio, propano e água. O padrão de nitrogênio utilizado foi um cilindro de nitrogênio grande comercial (3.000 psi  $\approx$  206,84 bar) com uma válvula controladora de pressão ligando o cilindro à válvula de admissão de nitrogênio v3. Os padrões de água e propano foram colocados em cilindros metálicos independentes. Esses cilindros contam com um pistão interno que permite a pressurização pela bomba sem perigo de contaminação do fluido. Ambos os cilindros ficaram alojados dentro do forno.

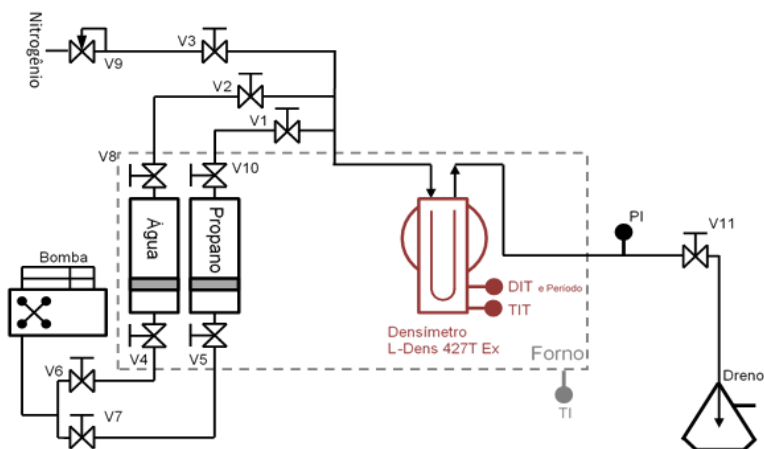


Figura 4.4– Esquemático da montagem para calibração. Fonte: [35]

#### 4.2.4 Realização da calibração

A Figura 4.5 mostra a ordem em que foram implementadas as mudanças das condições de calibração. O ciclo interno é o de variação da pressão, que pode ser executada rapidamente. O ciclo externo é o de variação da temperatura, cuja estabilização é bastante demorada pela inércia térmica do forno e de todos os componentes do circuito pressurizado que se encontram dentro deste. O ciclo intermediário está definido, consequentemente, pela mudança do fluido de calibração, pois a limpeza do circuito é mais rápida que a estabilização a um novo valor de temperatura.

Para cada ponto de calibração, definido por um valor de pressão, um fluido determinado e um valor de temperatura, foram realizadas dez medições, deixando passar um minuto entre elas. Os valores de temperatura e pressão foram definidos baseados nas condições de operação típicas dos sistemas de produção de GLP.

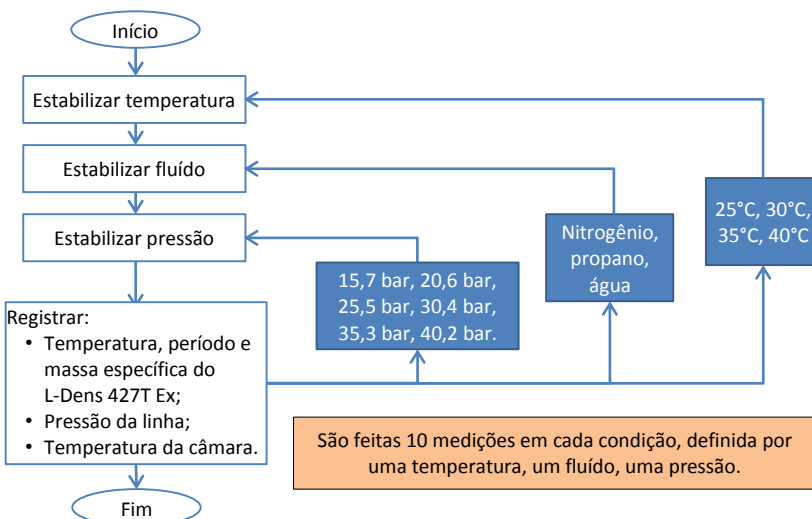


Figura 4.5– Diagrama do processo de calibração. Fonte: Adaptada de [35]

Para cada troca de fluido foi realizado um procedimento de limpeza. Ao iniciar com nitrogênio foi feita uma circulação de nitrogênio pela linha por um período de dez minutos.

Ao alterar de nitrogênio para propano, antes de abrir o topo da garrafa de propano (válvula v10), foi conectada uma bomba de vácuo ao dreno com a válvula v11 aberta, e após o sistema atingir pressão da ordem de 0,01 mbar (1 Pa), a válvula v11 foi fechada, a bomba desligada, a válvula v10 aberta, e o sistema repousou até atingir estabilidade térmica.

Ao alterar de propano para água, a válvula v10 foi fechada (v8 já estaria fechada), o sistema foi evacuado similar ao descrito anteriormente, e com a válvula v11 fechada, a válvula v8 foi aberta, deixando a água preencher o sistema.

Ao alterar de água para nitrogênio, a válvula v8 foi fechada e foi circulado nitrogênio (v3 e v11 abertas), coletando a água para descarte no dreno. Em seguida, desconectando a linha entre o sistema e a válvula v8, a linha foi mergulhada em um béquer contendo 40ml de acetona, e a bomba de vácuo foi ligada ao dreno com v11 aberta para que a acetona arrastasse qualquer água restante no sistema. Após isso, a linha foi reconectada a v8, e foi circulado nitrogênio por um período de 5 minutos. Após circulação, v11 foi fechada com v3 aberta.

#### 4.2.5 Coleta de dados primários e análise da condição de repetibilidade

Uma medição inclui:

- A temperatura informada pelo sensor 1 do forno (TF1),
- A temperatura informada pelo densímetro L-Dens 427T Ex,
- O período informado pelo densímetro L-Dens 427T Ex,
- A densidade informada pelo densímetro L-Dens 427T Ex,
- A pressão informada pelo sensor de pressão Druck DPI 104.

Para fins da implementação piloto do procedimento de calibração e com base na evidência coletada na verificação preliminar, foi decidido utilizar a densidade corrigida pela temperatura fornecida pelo próprio instrumento. Essa correção se baseia nos valores de temperatura medidos com o sensor instalado no densímetro a calibrar (Anton Paar L-Dens 427T Ex). Esse sensor é de melhor qualidade metrológica que o existente na câmara e mede a temperatura no local certo, perto do tubo oscilante. Os valores de pressão foram medidos com o sensor de pressão instalado na linha de alimentação dos fluídos. Assim, os erros de indicação levantados na calibração mostrarão a influência de eventuais desvios do sensor de temperatura embarcado no densímetro.

Os dados coletados foram levados para a planilha de cálculo desenvolvida em MS-Excel. A cada 10 repetições, de cada grandeza, são

calculados o valor médio e o desvio padrão, para serem utilizados no cálculo do erro de indicação e da estimativa da incerteza de medição. As tabelas A.1, A.2 e A.3 do APÊNDICE A mostram, respectivamente, os resultados obtidos para Água, Nitrogênio e Propano. Para fins de ilustração de como os dados foram tratados, as tabelas foram reduzidas para incluir apenas um ponto de calibração, o correspondente à temperatura nominal de 25 °C e pressão nominal de 15,7 bar.

Na Figura 4.6 é apresentado o gráfico da densidade corrigida e a temperatura, para água, a 25 °C e 15,7 bar, o qual mostra que:

- Os valores de densidade corrigida  $\rho_{p,t}$  variaram de forma não aleatória ao longo das 10 repetições, evidenciando instabilidade das condições de ensaio ao longo dos 10 minutos em que foram capturados os 10 valores de densidade. A variação total está na ordem de  $1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ .
- O sensor de temperatura instalado no densímetro mostrou um ligeiro aumento na temperatura do fluido, que passou de 25,01 °C para 25,04 °C. Esse aumento de temperatura pode ser o causante da ligeira diminuição no valor de densidade.
- O erro de indicação, calculado para cada valor medido, mostra-se bastante regular e dentro dos limites considerados aceitáveis para a aplicação.

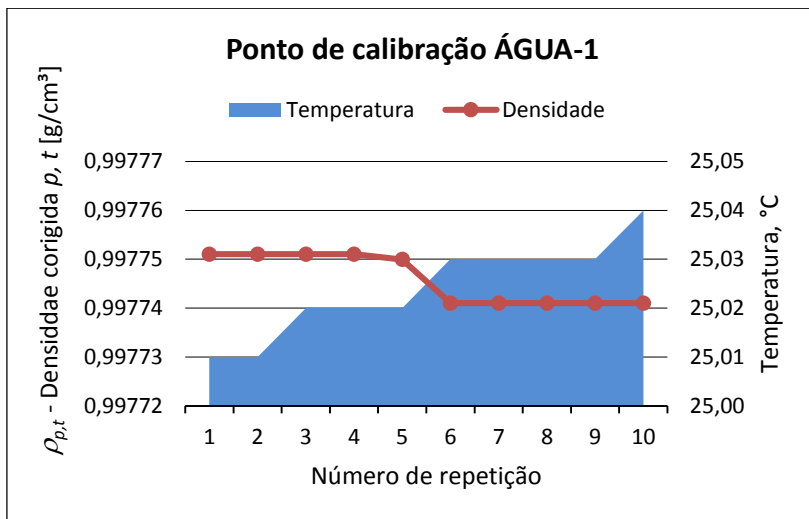


Figura 4.6– Gráfico mostrando a densidade corrigida e a temperatura, para água, a 25 °C e 15,7 bar. Fonte: Autor



Na calibração com nitrogênio (Figura 4.7), os valores da densidade corrigida  $\rho_{p,t}$  também apresentam uma tendência descendente, sendo a variação total substancialmente maior que no caso da calibração com água ( $1,6 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ ). A temperatura passou de  $25,11 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $25,13 \text{ }^\circ\text{C}$  no intervalo de coleta dos dados. O erro de indicação ficou, em todas as medições, além do erro máximo admissível.

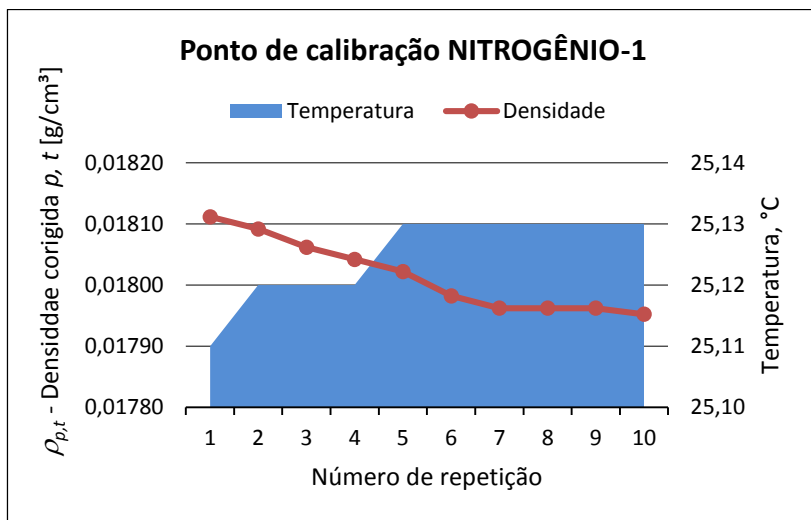


Figura 4.7– Gráfico mostrando a densidade corrigida e a temperatura, para nitrogênio, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $15,7 \text{ bar}$ . Fonte: Autor

Na calibração com propano (Figura 4.8), os dados de densidade corrigida  $\rho_{p,t}$  apresentam uma variação total da ordem de  $2 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ , compatível com a da água. A temperatura mostrou uma tendência descendente ao longo do intervalo de coleta de dados, mas essa tendência não se refletiu na variação da densidade, como aconteceu nos casos anteriores. O erro de indicação ficou, em todas as medições, além do erro máximo admissível.

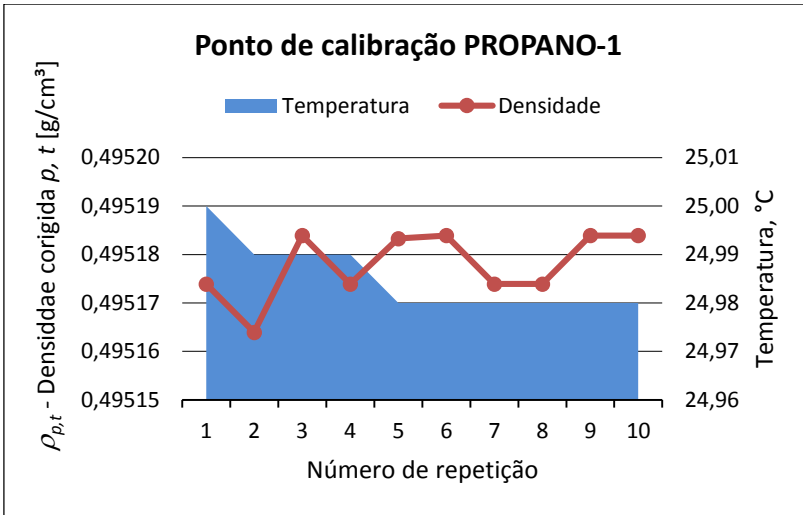


Figura 4.8– Gráfico mostrando a densidade corrigida e a temperatura, para propano, a 25 °C e 15,7 bar. Fonte: Autor

A variação não aleatória detectada nas leituras da calibração com água e nitrogênio prejudica a condição de repetitividade e torna questionável o uso de estatísticas como a média e o desvio-padrão amostral envolvendo as 10 medições obtidas para cada condição de calibração. A média amostral calculada em presença de derivas sistemáticas do processo não representa a melhor estimativa da média um processo definido, pois terá sido realizada através do sinal e não através do ruído, como é recomendado pelas boas práticas estatísticas. De forma similar, o valor desvio-padrão amostral será contaminado pela mudança sistemática da média do processo, aumentando artificialmente seu valor. Isso irá resultar em um aumento do valor da incerteza de medição.

Apesar das objeções acima, os 10 dados coletados para cada condição de calibração foram reduzidos a uma média e um desvio-padrão amostral para a análise dos resultados desta primeira implementação do processo de calibração, deixando o necessário processo de melhoria da condição de repetibilidade e estabilidade para ser implementado em calibrações futuras. Os resultados a serem apresentados na seção a seguir devem ser considerados como conservativos, dado o aumento da incerteza de medição decorrente do deficiente atendimento da condição de repetibilidade.

### 4.3 Análise dos resultados

Na sequência serão analisados e discutidos os resultados obtidos nessa primeira calibração. No APÊNDICE B, nas tabelas B.1, B.2 e B.3, são apresentados os cálculos da densidade média corrigida e do erro de indicação, assim como a estimativa da incerteza de medição, para cada condição de calibração, separados por fluido: água, nitrogênio e propano.

#### 4.3.1 Resultados para água destilada

Os resultados detalhados do erro de indicação e da incerteza de medição associada ao erro de indicação para a água são apresentados na Tabela B.1, os quais permitem comprovar que na maioria das condições, o erro de indicação se manteve dentro da faixa estabelecida para o erro máximo admissível ( $0,2 \text{ kg/m}^3$ ) correspondente a uma relação incerteza/tolerância de 1/10. Todos os valores de incerteza de medição estimados são menores que a incerteza alvo especificada ( $0,067 \text{ kg/m}^3$ ).

Na sequência, o gráfico do erro de indicação com a sua incerteza associada apresentado na Figura 4.9 mostra que os erros de indicação são sempre positivos e crescem linearmente com a pressão. Os valores de erro de indicação na pressão 35 bar tendem a ficar dentro da faixa de erro máximo admissível, mas são identificados como não conformes quando se considera a incerteza de calibração. Os valores a 40 bar estão todos fora da faixa definida pelo erro máximo admissível.

Assim, a calibração com água mostra que o erro de indicação depende da pressão e aponta para uma deficiente correção do efeito dessa variável. Esses resultados são confirmados pela superfície de resposta mostrada no gráfico tridimensional do erro em dependência simultânea da temperatura e da pressão da Figura 4.10, que também permite comprovar que a correção do efeito da temperatura funciona adequadamente para a calibração com água destilada.

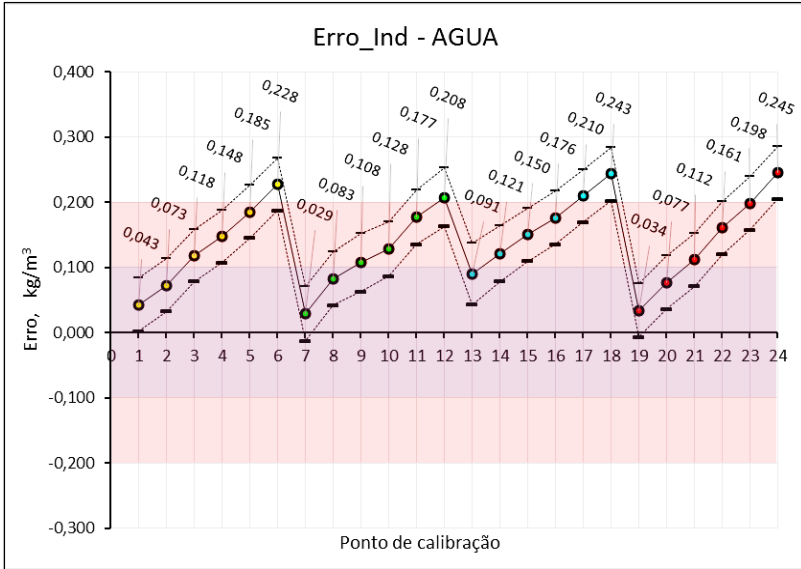


Figura 4.9– Gráfico do erro de indicação da água. Fonte: Autor

AGUA	Pressão, bar abs.						
	15,7	20,6	25,5	30,4	35,3	40,2	
Temp, °C	25,08	0,04	0,07	0,12	0,15	0,19	0,23
30,08	0,03	0,08	0,11	0,13	0,18	0,21	
35,02	0,09	0,12	0,15	0,18	0,21	0,24	
39,74	0,03	0,08	0,11	0,16	0,20	0,25	

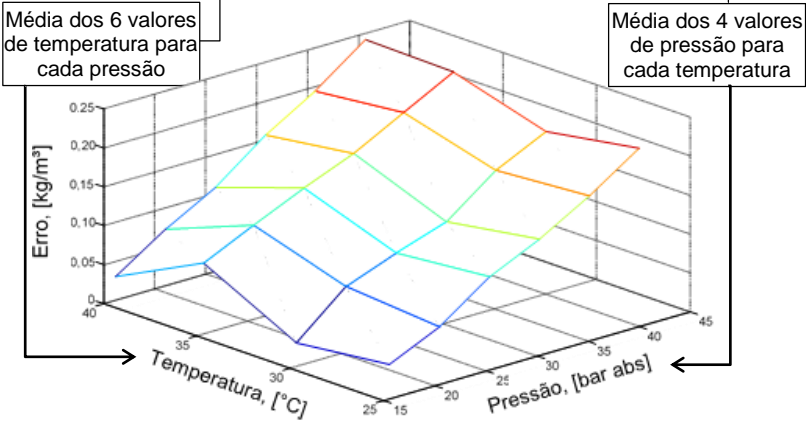


Figura 4.10– Gráfico tridimensional do erro (p, t) da água. Fonte: Autor

### 4.3.2 Resultados para nitrogênio

Os resultados dos cálculos do erro de indicação e da incerteza de medição para o nitrogênio apresentados na Tabela B.2 mostram que, embora as incertezas estimadas sejam menores que a incerteza alvo, nenhum valor de erro de indicação atende a condição de conformidade.

Esse comportamento fica evidente no gráfico do erro de indicação com a sua incerteza associada mostrado na Figura 4.11, no qual se percebe que todos os valores de erro de indicação são positivos e crescem com o valor da pressão, o qual reforça a dúvida sobre a confiabilidade da correção do efeito da pressão. O comportamento do erro é menos linear que no caso da água, apontando também para um processo menos estável.

O gráfico tridimensional do erro em dependência simultânea da temperatura e da pressão apresentado na Figura 4.12 mostra que o comportamento do erro na calibração com nitrogênio é similar ao evidenciado na calibração com água destilada, confirma a validade da correção do efeito da temperatura e coloca fortes dúvidas sobre a correção do efeito da pressão.

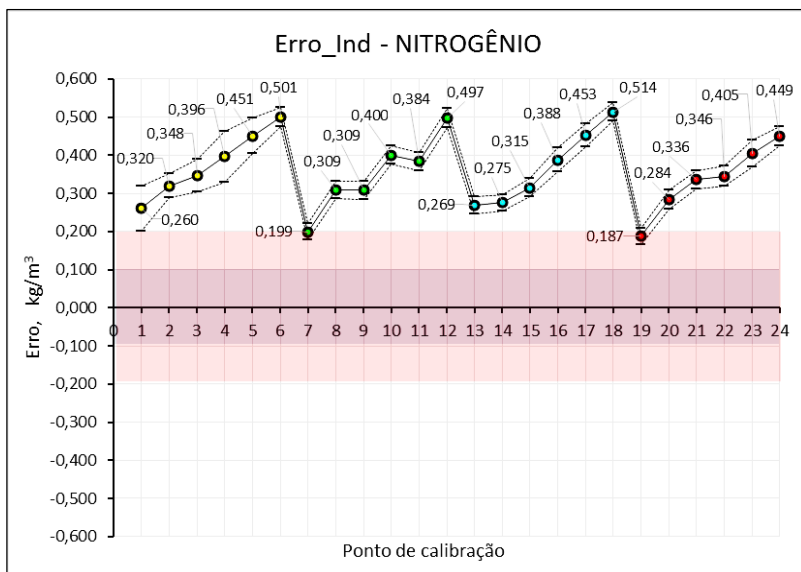


Figura 4.11– Gráfico do erro de indicação do nitrogênio. Fonte: Autor

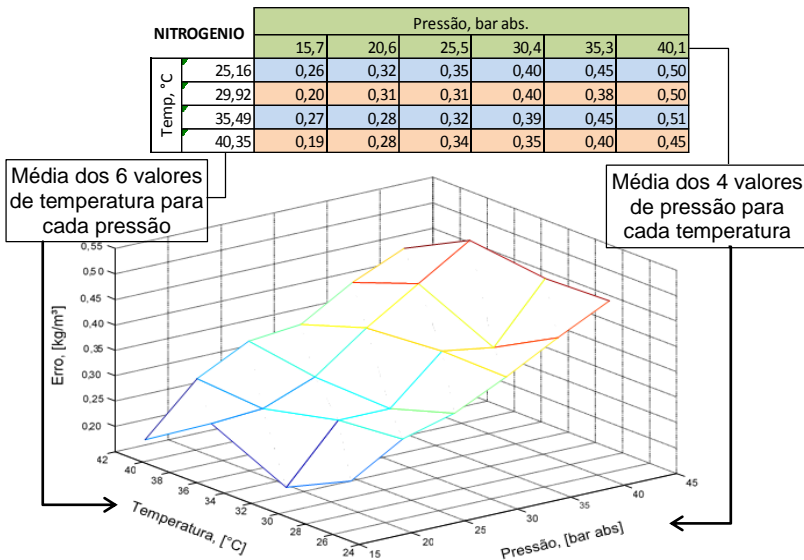


Figura 4.12– Gráfico tridimensional do erro (p, t) do nitrogênio. Fonte: Autor

### 4.3.3 Resultados para propano

O GLP é uma mistura de gases que tem elevada concentração de propano e butano. Assim, a calibração com propano é a que fornece informações do comportamento metrológico do densímetro em uma condição bastante próxima àquela em que o instrumento será utilizado para calibrar densímetros de processo na linha de produção.

Na Tabela B.3 são apresentados os cálculos do erro de indicação e da incerteza de medição associada ao erro de indicação para o propano. Esses resultados mostram que todos os valores de incerteza de medição e todos os de erro de indicação estão fora das condições especificadas. As incertezas estimadas duplicam, na maioria dos casos, o valor especificado para a incerteza alvo ( $0,067 \text{ kg/m}^3$ ). Foram encontrados valores de erro de indicação de até 6 vezes o limite estabelecido.

O comportamento do erro de indicação, apresentado na Figura 4.13, é significativamente diferente do levantado para água e nitrogênio. Percebe-se um desvio médio relevante afetando todos os valores de erro, mas uma variação entre condições de calibração proporcionalmente menor.

Não há evidência clara do efeito da pressão, embora os valores de erro associados com pressões baixas tendam a ser ligeiramente maiores.

A análise da Figura 4.14 traz ainda evidência de que a correção do efeito da temperatura não foi tão bem-sucedida como no caso da água e do nitrogênio, mostrando um erro crescente na medida que a temperatura aumenta.

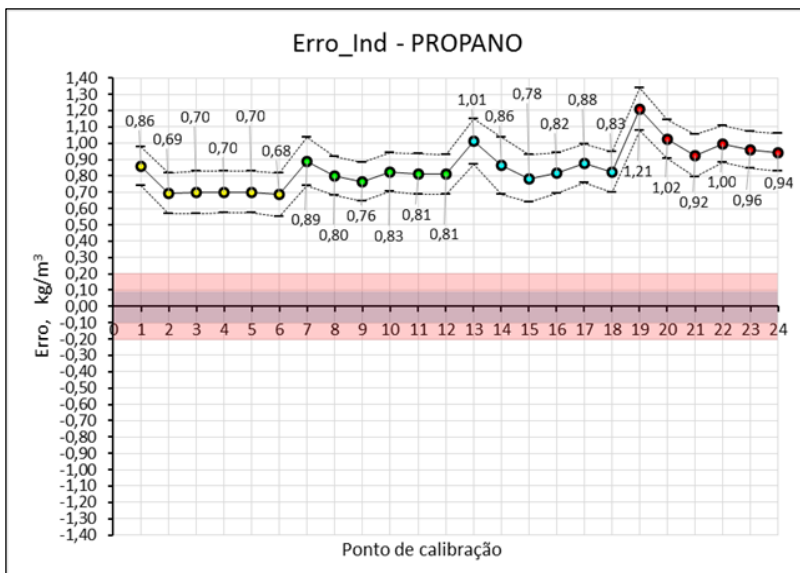


Figura 4.13– Gráfico do erro de indicação do propano. Fonte: Autor

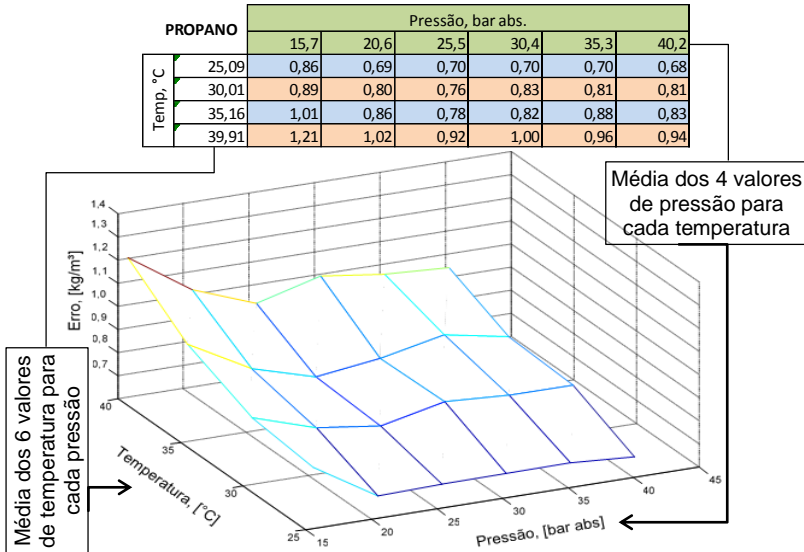


Figura 4.14– Gráfico tridimensional do erro (p, t) do propano. Fonte: Autor

#### 4.3.4 Discussão dos resultados obtidos na calibração piloto

A implementação piloto do processo de calibração proposto, realizada em instalações do CENPES, precisou se adequar às condições existentes e não respeitou integralmente as condições especificadas no capítulo 3:

- Utilizaram-se substâncias puras em lugar de MRC, obtendo os valores de densidade de referência e suas incertezas do *NIST Chemistry WebBook "Thermophysical Properties of Fluid Systems"*, *NIST Standard Reference Database Number 69* [29].
- A estabilização de temperatura do forno foi deficitária, havendo-se comprovado a existência de deriva térmica ao longo do intervalo de coleta de dados 10 minutos, que impactaram no desvio-padrão dos valores de densidade.

Esses afastamentos da condição planejada tiveram como consequência principal o aumento dos valores das incertezas de calibração. No entanto, os valores das incertezas para calibração com água e com nitrogênio resultaram todos menores que a incerteza alvo de



0,067 kg/m<sup>3</sup>. Na calibração com propano, todos os valores excederam esse limite, mas apenas quatro valores ultrapassaram o limite marginalmente aceitável de 0,134 kg/m<sup>3</sup>. Esse aumento médio dos valores de incerteza se deve a que a incerteza associada com o valor da densidade de referência do propano (0,02 % do valor de referência, segundo o NIST [29]; no caso:  $0,0002 \times 468,36 \text{ kg/m}^3 = 0,094 \text{ kg/m}^3$ ) já é maior do que a incerteza alvo. Também foi observado que os maiores valores de incerteza estão associados a valores altos do desvio-padrão das medições, ocasionados por instabilidades na temperatura durante a coleta de dados.

Assim, a utilização de materiais de referência com menor incerteza (ex. MRC) e a melhoria da estabilidade da temperatura durante a coleta de dados são os dois principais objetivos a serem alcançados para que o processo de calibração atenda a incerteza alvo ideal (0,067 kg/m<sup>3</sup>) ou, no mínimo, a incerteza alvo marginalmente aceitável (0,134 kg/m<sup>3</sup>).

Na análise dos erros de indicação apresentados pelo densímetro Anton Paar L-Dens 427T Ex, os três materiais resultaram em comportamentos bastante diferentes. Um resumo desse comportamento pode ser observado na Figura 4.15.

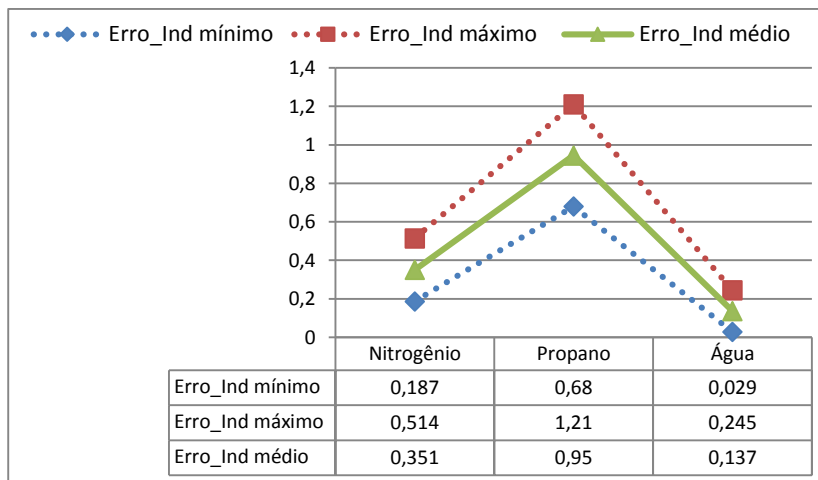


Figura 4.15– Relação dos erros de indicação mínimos, máximos e médios para cada material, considerando todas as condições de pressão e temperatura [kg/m<sup>3</sup>]. Fonte: Autor

Embora as médias do gráfico tenham sido feitas através de valores obtidos em condições diferentes de pressão e temperatura, a análise da Figura 4.15 em conjunto com os das Figura 4.9, Figura 4.11, e Figura 4.13 pode ajudar na compreensão do comportamento metrológico do densímetro utilizado nos testes, assim como formular hipóteses sobre a origem dos erros.

Os resultados obtidos com água e nitrogênio apontam para um problema na correção dos efeitos da pressão, seja na equação propriamente dita ou nas constantes, que não são específicas para o densímetro utilizado nos experimentos. O desenvolvimento de uma correção mais eficaz deveria atenuar simultaneamente o erro médio e sua variação ao longo do intervalo de pressões, contribuindo para o atendimento da meta de erro máximo nos dois extremos da faixa de densidades. Tal desenvolvimento está fora do escopo deste trabalho de dissertação.

No entanto, os erros de indicação na calibração com propano estão muito além dos valores apresentados para água e nitrogênio e consideravelmente fora dos limites de erro estabelecidos. Pode-se inferir um erro sistemático que ainda tem que ser descoberto, através de outras medições e a utilização de MRC em densidade ou substâncias puras de valores conhecidos nesses intervalos de densidade, temperatura e pressão.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA MELHORA DA CALIBRAÇÃO

### 5.1 Conclusões

As conclusões expostas na sequência mostram que os objetivos propostos no início do trabalho foram atingidos:

- Foi desenvolvido um procedimento de calibração em laboratório de densímetros de referência para gases de petróleo em estado hipercrítico, incluindo o cálculo do erro de indicação e a estimativa da incerteza de medição. A aplicação consistente do procedimento proposto permite garantir a rastreabilidade das medições e oferecer confiabilidade nos resultados.
- A pesquisa permitiu identificar e estabelecer os equipamentos e instrumentos necessários para a calibração, assim como os requerimentos de exatidão e estabilidade da temperatura e da pressão que o equipamento deve manter (Tabela 5.1). Com o exercício de calibração executado, comprovou-se a viabilidade de realizar a calibração do densímetro padrão nas instalações do centro de pesquisas e desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – CENPES da Petrobras, no Rio de Janeiro, dispondo do equipamento necessário para reproduzir e manter as condições de temperatura e pressão o mais próximo possível das condições reais de aplicação na medição de densidade de gases de petróleo em estado hipercrítico.

Tabela 5.1– Requisitos relativos às quantidades de influência.

Fonte: Adaptada de [28]

	<b>Resolução do instrumento</b>	<b>Incerteza expandida</b>	<b>Estabilidade</b>
<b>Temperatura</b>	$\leq 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\leq 0,05 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\leq \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C}$
<b>Pressão</b>	$\leq 0,01 \text{ bar}$	$\leq 0,10 \text{ bar}$	$\leq \pm 0,05 \text{ bar}$

- A execução desta calibração e a análise dos resultados serviu, sem dúvida alguma, para aumentar o conhecimento do desempenho metrológico do instrumento padrão selecionado na medição de densidade de gás de petróleo em estado hipercrítico. Deve-se cuidar de utilizar fluido padrão de calibração, cuja densidade tenha sido determinada no intervalo requerido de temperatura e pressão

e com uma incerteza que atinja os requisitos de exatidão do densímetro sob calibração.

- Além do anterior, no trabalho também foi apresentada uma proposta de procedimento de calibração *in situ* de densímetros em linha pelo método do densímetro padrão e o sistema de calibração portátil, consolidando-se como uma solução completa para a calibração *in situ* de densímetros instalados nas estações de medição de GLP e propeno da Petrobras. A maleta ou sistema de calibração portátil, apta para operar em condições de atmosfera explosiva, apresenta, entre outras, as seguintes vantagens:
  - Uma alternativa válida em substituição ao método do picnômetro utilizado atualmente,
  - Diminuição do tempo de execução do procedimento de calibração de densímetros em linha,
  - Diminuição de emissão atmosférica e
  - Aumento da segurança do operador que realiza a calibração.

## 5.2 Sugestões para melhora da calibração

A seguir são apresentadas algumas sugestões para melhora da calibração:

### 5.2.1 Melhoras no processo de calibração

Utilizar como fluidos de calibração MRC (materiais de referência certificados) em densidade ou “substâncias puras”, cujas densidades sejam conhecidas dentro do intervalo de medição de densidade especificado pelo fabricante, bem como dentro das faixas de trabalho de temperatura e pressão e fluxo. Os valores de densidade dos fluidos de calibração devem ser determinados com rastreabilidade a padrões nacionais ou internacionais com uma incerteza de medição em nível de confiança de 95% ( $k = 2$ ) que não seja superior a 30% do erro máximo admissível do densímetro sob calibração.

Utilizar instrumentos de medição de pressão e temperatura calibrados, garantindo a sua rastreabilidade, com a resolução e a incerteza requerida, segundo a Tabela 5.1.

Trabalhar na melhora da estabilidade, a fim de garantir que os parâmetros de temperatura e pressão do fluido de calibração no densímetro se mantenham no intervalo requerido, segundo a Tabela 5.1.

### 5.2.2 Calibração em condições de referência

Visa reduzir as dúvidas remanescentes sobre o desempenho do equipamento e a instrumentação associada, assim como do estado metrológico do densímetro L-Dens 427T Ex com relação às especificações do erro máximo declarado pelo fabricante,  $1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$  ( $0,1 \text{ kg/m}^3$ ).

- A calibração do instrumento deve ser realizada nas condições definidas no protocolo de ajuste de fábrica [23]:
  - Fluidos: água e ar (ou nitrogênio) de pureza certificada (usar preferencialmente MRC)
  - Pressão: 1 bar (Pressão atmosférica)
  - Temperaturas:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  /  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  /  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  /  $40 \text{ }^\circ\text{C}$
- Todos os aprimoramentos e ajustes no equipamento e no procedimento devem ser implementados antes de realizar o experimento, para que este seja o mais conclusivo possível:
  - Medição de temperatura e pressão rastreável e atendendo os requisitos de resolução e incerteza amostrados na Tabela 5.1.
  - Estabilidade dentro dos limites especificados na Tabela 5.1.

### 5.2.3 Calibração em condições de utilização

Visa verificar a conformidade do densímetro Anton Paar, modelo L-Dens 427T Ex para ser usado como padrão de referência na calibração de densímetros das linhas de produção de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo). O erro máximo admissível dos densímetros de linha, segundo o recomendado pela OIML [15] e o estabelecido pelo Inmetro [14] é  $2,0 \text{ kg/m}^3$ , por tanto e de acordo com a regra de ouro da metrologia o erro máximo admissível para o densímetro padrão seria 1/10, ou seja  $0,2 \text{ kg/m}^3$ . (Poderia ser usada outra relação: 1/5 ou até mesmo 1/3).

- A calibração do instrumento deve ser realizada nas mesmas condições da primeira calibração (mesmos fluidos, pressões e temperaturas), para que os resultados possam ser comparados:
  - Fluidos: água, nitrogênio e propano, de pureza certificada (usar preferencialmente MRC)
  - Pressão:  $15,7 \text{ bar}$  /  $20,6 \text{ bar}$  /  $25,5 \text{ bar}$  /  $30,4 \text{ bar}$  /  $35,3 \text{ bar}$  /  $40,2 \text{ bar}$ .
  - Temperaturas:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  /  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  /  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  /  $40 \text{ }^\circ\text{C}$
- Recomenda-se fazer este teste, logo após a calibração em condições de referência sugerida anteriormente.

#### 5.2.4 Constantes de pressão do densímetro

Como o densímetro L-Dens 427T Ex calcula a “densidade a temperatura de medição” e não leva em consideração a mudança da densidade com a pressão, para ter certeza do valor das constantes de pressão utilizadas para corrigir a densidade indicada pelo densímetro, recomenda-se solicitar ao fabricante fornecer as constantes de pressão ( $P1, P2, P3, P4$ ) específicas para o densímetro sob calibração que permitam realizar a compensação de pressão ou então trabalhar no desenvolvimento de uma metodologia para o cálculo dessas constantes de pressão a partir de medições experimentais em valores de pressão diferentes e calcular uma curva que descreva a mudança na densidade com a pressão.

## REFERÊNCIAS

- [1] API MPMS Chapter 9.4 *Continuous Density Measurement under Dynamic (flowing) Conditions (not an API Standard; it is under consideration within an API technical committee).*
- [2] ESTRADA Eric, at all, *Installation And Operation Of Densitometers*, Mont Belvieu, TX USA. Disponível em: <<http://metersolution.com/wp-content/uploads/2013/02/Density-Measurement-2.pdf>>, acesso em: Agosto-2016.
- [3] LOREFICE, Salvatore, SARDI, M., *Calibration of a Reference Vibrating Tube Densimeter*, XX IMEKO World Congress – Metrology for Green Growth, Busan – Republic of Korea, September 9-14, 2012.
- [4] LOREFICE, Salvatore, ROMEO, Raffaella, *Substitution Method for Liquid Density Measurement by Vibrating Tube Densimeter*, INRIM – Istituto Nazionale di Ricerca Matrologica, Torino. Italy, NCSL International Workshop & Symposium, 2015.
- [5] FURTADO A., BATISTA E., I. Spohr, E. Filipe, *Measurement of density using oscillation-type density meters. Calibration, traceability and Uncertainties, Actes des Conférences du Congrès International de Métrologie 2009*, Paris, France.
- [6] ANTON PAAR, *web site* disponível em: <<http://blog.anton-paar.com/oscillating-u-tube-revolutionized-laboratories/>>, acesso em: junho/2016
- [7] LIPTÁK Béla G., *Liquid/Slurry/Gas Density – Vibrating Densitometers, Instrument Engineers Handbook - Process Measurement and Analysis*, Fourth Edition, Volume 1, 2003.
- [8] DYER, Stephen A., *Density Measurement, Wiley Survey of Instrumentation and Measurement*, USA, April 2004. Pag. 548 – 551.
- [9] ISO 15212-1:1998 (E), *Oscillation-type density meters. Part 1: Laboratory instruments.*
- [10] ISO 15212-2:2002 (E), *Oscillation-type density meters. Part 2: Process instruments for homogeneous liquids.*
- [11] ASTM D4052, *Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter.*

- [12] ISO 12185 – *Petroleum Products – Determination of Density – Digital Density Meter Method.*
- [13] ASTM D7961-15, *Standard Practice for Calibrating U-tube Density Cells over Large Ranges of Temperature and Pressure*, USA, December 1, 2015.
- [14] INMETRO; Portaria Inmetro N° 064, regulamento técnico metrológico a que se refere a portaria Inmetro N° 064, Xerém, Rio de Janeiro, Brasil, 11 de abril de 2003.
- [15] OIML R 117-1:2007 (E), *Dynamic measuring systems for liquids other than water, Part 1: Metrological and technical requirements*, Paris – France, Edition 2007. Disponível em: <[www.oiml.org](http://www.oiml.org)>, acesso em: setembro/2016.
- [16] CENAM - EMA, *Guía Técnica de trazabilidad e incertidumbre para la calibración de densímetros de tipo oscilatorio*, México, revisión 1 de mayo de 2016. Disponível em: <<http://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas>>, acesso em: julho/2016.
- [17] SIM, *Guía SIM para la calibración de densímetros de tipo oscilatorio*, SIM MWG7/cg-02/v.00, CENAM, Querétaro-México, 1ª Edición, Mayo 2016.
- [18] WHITMAN, Stephen K., *Pycnometer Installation, Operation and Calibration*, International School of Hydrocarbon Measurement (ISHM), Oklahoma USA, May 2013. Disponível em: <[https://www.petro-online.com/articles/measurement-and-testing/14/mr\\_stephen\\_k\\_whitman/pycnometer\\_installation\\_operation\\_and\\_calibration/1379/](https://www.petro-online.com/articles/measurement-and-testing/14/mr_stephen_k_whitman/pycnometer_installation_operation_and_calibration/1379/)>, acesso em: setembro-2016.
- [19] API MPMS Chapter 14.6, *Natural Gas Fluids Measurement - Continuous Density Measurement*, second edition, April 1991 (2012).
- [20] ANTON PAAR, *Instruction Manual: L-Dens 427 Density Sensors, Document number: C77IB011EN-D*, Graz, Austria, 2011. Disponível em: <[www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com)>, acesso em: novembro/2015.



- [21] ANTON PAAR, *Instruction Manual: L-Dens 4x7T (D) (Ex) Modbus, Hart, Analog Output, Document number C77IB001EN-B.fm*, Graz, Austria, 2013. Disponível em: <[www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com)>, acesso em: novembro/2015.
- [22] GONÇALVES J. W., email <jose.goncalves@anton-paar.com>, Anton Paar, “A mudança da densidade com a pressão”, São Paulo, Brasil, 02-09-2016.
- [23] ANTON PAAR, *Factory Adjustment Protocol, L-Dens 427T Ex, serial number 942973*, Graz, Austria, 06-08-2014.
- [24] WEG, cartilha de atmosferas explosivas, 2014.
- [25] RIBEIRO, Marco Antônio. *Medição de Petróleo e Gás Natural*. 2a. Edição. Salvador, 2003.
- [26] BECERRA, Luis O., PEÑA, Luis M., DAUED Arturo A., *Incertidumbre Requerida en la Evaluación de la Conformidad de Instrumentos para la Medición de Densidad: Hidrómetros y Densímetros de Tipo Oscilatorio*, CENAM - Simposio de Metrología, México, 8-12 de octubre, 2012.
- [27] INMETRO, *Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados - VIM 2012*. 1a. edição Luso-Brasileira. Rio de Janeiro - 2012.
- [28] OIL & GAS AUTHORITY, *Guidance Notes for Petroleum Measurement*, Issue 9.2, United Kingdom, october 2015.
- [29] NIST, LEMMON E.W., McLINDEN M.O., FRIEND D.G., *"Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>, acesso em: junho/2016.
- [30] INMETRO/ABNT, *Avaliação de dados de medição: Guia para Expressão de Incerteza de Medição - GUM 2008*. 1a. Edição Brasileira da 1a. Edição do BIPM de 2008: “Evaluation of measurement data - *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*”. Rio de Janeiro - 2012.

- [31] EA – EUROPEAN CO-OPERATION FOR ACCREDITATION, *Publication Reference EA-4/02 Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration*, december 1999.
- [32] EURACHEM/CITAC *Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Third Edition, 2012.
- [33] ALBERTAZZI, Armando G. Jr., DE SOUSA, André R., *Fundamentos de Metrologia Científica e Industrial*, Barueri, SP – Brasil, Editora Manole, 2008.
- [34] NFOGM – Norwegian Society for Oil and Gas Measurement. *Handbook of uncertainty calculations*, Revision 2, March 2003.
- [35] PORTO, Érico V., at all, *Calibração do densímetro LDens-427 Anton Paar com padrões de propano, nitrogênio e água em diferentes condições de pressão e temperatura*, CENPES - Relatório, Brasil - RJ, julho 2016.

## APÊNDICE A - Dados primários coletados

Tabela A.1 – Tabela de dados coletados para água, a 25 °C e 15,7 bar.

Fonte: Autor

ÁGUA - H <sub>2</sub> O		T <sub>Nom</sub>		25 [°C]		ema		
		1		15,7 [bar abs]	0,20 [kg/m <sup>3</sup> ]			
PONTO DE CALIBRAÇÃO:		1						
DATA CALIBRAÇÃO:		2016-06-07				E(l) = ρ <sub>p,t</sub> - ρ <sub>ref_p,t</sub>		
Repetição	P <sub>ind</sub> [psia]	T_L-Dens [°C]	período [μs]	P <sub>t_ind</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ <sub>p,t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	P <sub>ref_NIST</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	Erro_Ind [kg/m <sup>3</sup> ]	Confor. [kg/m <sup>3</sup> ]
1	227,7	25,01	397,062	0,99798	0,99775	0,99771	0,04	NC
2	227,7	25,01	397,062	0,99798	0,99775	0,99771	0,04	NC
3	227,7	25,02	397,061	0,99798	0,99775	0,99770	0,05	NC
4	227,7	25,02	397,062	0,99798	0,99775	0,99770	0,05	NC
5	228,7	25,02	397,062	0,99798	0,99775	0,99771	0,04	NC
6	227,7	25,03	397,062	0,99797	0,99774	0,99770	0,04	NC
7	227,7	25,03	397,062	0,99797	0,99774	0,99770	0,04	NC
8	227,7	25,03	397,062	0,99797	0,99774	0,99770	0,04	NC
9	227,7	25,03	397,062	0,99797	0,99774	0,99770	0,04	NC
10	227,7	25,04	397,061	0,99797	0,99774	0,99770	0,04	NC
<b>Média</b>	<b>227,80</b>	<b>25,024</b>	<b>397,062</b>	<b>0,997975</b>	<b>0,997746</b>	<b>0,997703</b>	<b>0,043</b>	<b>NC</b>
<b>Desv_Pad</b>	0,316	0,0097	0,00042	0,0000053	0,0000052	0,0000048	0,0043	

Tabela A.2 – Tabela de dados coletados para nitrogênio, a 25 °C e 15,7 bar.

Fonte: Autor

NITROGÊNIO - N <sub>2</sub>		T <sub>Nom</sub>		25 [°C]		ema		
PONTO DE CALIBRAÇÃO:		1		15,7 [bar abs]		0,20 [kg/m <sup>3</sup> ]		
DATA CALIBRAÇÃO:		2016-06-07		227,7 [psia]		E(l) = ρ <sub>p,t</sub> - ρ <sub>ref,p,t</sub>		
Repetição	P <sub>ind</sub> [psia]	T_L-Dens [°C]	período [μs]	ρ <sub>t,ind</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ <sub>p,t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ <sub>ref,NIST</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	Erro_Ind [kg/m <sup>3</sup> ]	Confor. [kg/m <sup>3</sup> ]
1	228,7	25,11	291,735	0,01816	0,01811	0,01786	0,25	NC
2	228,7	25,12	291,733	0,01814	0,01809	0,01786	0,23	NC
3	227,7	25,12	291,729	0,01811	0,01806	0,01778	0,28	NC
4	227,7	25,12	291,727	0,01809	0,01804	0,01778	0,26	NC
5	227,7	25,13	291,725	0,01807	0,01802	0,01778	0,24	NC
6	226,7	25,13	291,719	0,01803	0,01798	0,01770	0,28	NC
7	226,7	25,13	291,717	0,01801	0,01796	0,01770	0,26	NC
8	226,7	25,13	291,717	0,01801	0,01796	0,01770	0,26	NC
9	226,7	25,13	291,717	0,01801	0,01796	0,01770	0,26	NC
10	226,7	25,13	291,716	0,01800	0,01795	0,01770	0,25	NC
Média	227,40	25,125	291,724	0,018063	0,018015	0,017755	0,260	NC
Desv_Pad	0,823	0,0071	0,00723	0,0000595	0,0000593	0,0000648	0,0151	

Tabela A.3 – Tabela de dados coletados para propano, a 25 °C e 15,7 bar.

Fonte: Autor

PROPANO - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		T <sub>Nom</sub>		25	ema		
PONTO DE CALIBRAÇÃO:		1	15,7		[bar abs]	0,20	[kg/m <sup>3</sup> ]
DATA CALIBRAÇÃO:		2016-06-07	227,7		[psia]	E(l) = ρ <sub>p,t</sub> - ρ <sub>ref,p,t</sub>	
Repetição	P <sub>ind</sub>	T <sub>L-Dens</sub>	periodo	ρ <sub>p,t</sub>	ρ <sub>ref_NST</sub>	Erro_Ind	Confor.
	[psia]	[°C]	[μs]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]
1	227,7	25,00	347,040	0,49531	0,49431	0,86	NC
2	227,7	24,99	347,039	0,49530	0,49432	0,84	NC
3	227,7	24,99	347,041	0,49532	0,49432	0,86	NC
4	227,7	24,99	347,040	0,49531	0,49432	0,85	NC
5	228,7	24,98	347,040	0,49532	0,49432	0,86	NC
6	227,7	24,98	347,040	0,49532	0,49432	0,86	NC
7	227,7	24,98	347,040	0,49531	0,49432	0,85	NC
8	227,7	24,98	347,039	0,49531	0,49432	0,85	NC
9	227,7	24,98	347,039	0,49532	0,49432	0,86	NC
10	227,7	24,98	347,040	0,49532	0,49432	0,86	NC
<b>Média</b>	<b>227,80</b>	<b>24,985</b>	<b>347,04</b>	<b>0,495314</b>	<b>0,495178</b>	<b>0,859</b>	<b>NC</b>
Desv_Pad	0,316	0,02180	0,00063	0,0000070	0,0000069	0,0000032	0,0070



## APÊNDICE B – Cálculo da densidade corrigida, do erro de indicação e da incerteza de medição

Tabela B.1 – Cálculo do erro de indicação e da incerteza de medição para água. Fonte: Autor

FLUIDO_CALIBRAÇÃO:		CÁLCULO DO ERRO DE INDICAÇÃO										ERRO		INCERTEZA		U <sub>Req</sub>		ema
Ponto_Cal	T <sub>med_ind</sub> [°C]	P <sub>med_ind</sub> [psia]	P <sub>med_ind</sub> [bar]	ρ <sub>t_med</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	τ <sub>ind_med</sub> [μs]	P <sub>p_t_med</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	P <sub>ref_NIST_p.t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	E(I) [kg/m <sup>3</sup> ]	U(E) [kg/m <sup>3</sup> ]	k <sub>95%</sub>	U <sub>Req</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	ema [kg/m <sup>3</sup> ]						
1	25,02	227,8	15,706	0,99798	397,062	0,99775	0,99770	0,043	0,040	2,00	C	C						
2	25,05	298,6	20,587	0,99830	397,093	0,99799	0,99792	0,073	0,040	2,00	C	C						
3	25,06	369,6	25,483	0,99863	397,124	0,99825	0,99813	0,118	0,040	2,00	C	C						
4	25,08	440,7	30,385	0,99896	397,156	0,99850	0,99835	0,148	0,040	2,00	C	C						
5	25,12	511,8	35,287	0,99928	397,189	0,99874	0,99856	0,185	0,040	2,00	C	NC						
6	25,13	582,9	40,189	0,99961	397,220	0,99900	0,99877	0,228	0,040	2,00	C	NC						
7	29,84	227,7	15,699	0,99661	397,207	0,99638	0,99635	0,029	0,042	2,00	C	C						
8	29,80	298,7	20,594	0,99697	397,239	0,99666	0,99658	0,083	0,041	2,00	C	C						
9	29,91	369,7	25,490	0,99725	397,272	0,99687	0,99676	0,108	0,045	2,00	C	C						
10	30,17	440,7	30,385	0,99749	397,308	0,99703	0,99690	0,128	0,042	2,00	C	C						
11	30,25	511,7	35,280	0,99780	397,342	0,99727	0,99709	0,177	0,041	2,00	C	NC						
12	30,49	582,7	40,175	0,99806	397,379	0,99745	0,99724	0,208	0,045	2,00	C	NC						
13	35,19	227,7	15,699	0,99493	397,355	0,99470	0,99461	0,091	0,047	2,00	C	C						
14	35,03	298,7	20,594	0,99531	397,381	0,99501	0,99489	0,121	0,043	2,00	C	C						
15	34,94	369,7	25,490	0,99566	397,410	0,99528	0,99513	0,150	0,041	2,00	C	C						
16	34,94	440,7	30,385	0,99598	397,439	0,99552	0,99535	0,176	0,041	2,00	C	NC						
17	34,98	511,7	35,280	0,99629	397,470	0,99575	0,99555	0,210	0,040	2,00	C	NC						
18	35,04	582,7	40,175	0,99660	397,502	0,99599	0,99574	0,243	0,041	2,00	C	NC						
19	39,66	227,7	15,699	0,99325	397,454	0,99302	0,99299	0,054	0,041	2,00	C	C						
20	39,70	298,7	20,594	0,99357	397,486	0,99326	0,99319	0,077	0,041	2,00	C	C						
21	39,74	369,7	25,490	0,99388	397,518	0,99350	0,99339	0,112	0,041	2,00	C	C						
22	39,76	440,7	30,385	0,99421	397,549	0,99375	0,99359	0,161	0,040	2,00	C	NC						
23	39,78	511,7	35,280	0,99453	397,581	0,99400	0,99380	0,198	0,040	2,00	C	NC						
24	39,78	582,7	40,175	0,99486	397,612	0,99426	0,99401	0,245	0,040	2,00	C	NC						

$$|E \pm U(E)| \leq ema$$

$$U_{req} \leq \frac{1}{3} ema$$

$$E(I) = \rho_{p,t} - \rho_{ref}$$

Tabela B.2 – Cálculo do erro de indicação e da incerteza de medição para nitrogênio. Fonte: Autor

FLUIDO_CALIBRAÇÃO		NITROGÊNIO - N <sub>2</sub>										CÁLCULO DO ERRO DE INDICAÇÃO			Erro		Incerteza		$ E \pm U(E)  \leq \text{ema}$	
Ponto_Cal	T <sub>med_ind</sub> [°C]	P <sub>med_ind</sub> [psia]	P <sub>med_ind</sub> [bar]	$\rho_{t\_media}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\tau_{ind\_media}$ [μs]	$\rho_{p,t\_media}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{ref\_NIST\_p,t}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	E(I) [kg/m <sup>3</sup> ]	U(E) [kg/m <sup>3</sup> ]	k <sub>95%</sub>	U <sub>Req</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	ema								
1	25,13	227,4	15,678	0,01806	291,724	0,01802	0,01776	0,260	0,058	2,06	C	0,20								
2	25,19	299,2	20,629	0,02375	292,447	0,02369	0,02337	0,320	0,031	2,01	C	NC								
3	25,23	369,9	25,503	0,02933	293,154	0,02925	0,02890	0,348	0,043	2,01	C	NC								
4	25,13	440,6	30,378	0,03495	293,859	0,03484	0,03445	0,396	0,066	2,05	C	NC								
5	25,12	511,4	35,260	0,04056	294,565	0,04044	0,03999	0,451	0,047	2,03	C	NC								
6	25,14	581,7	40,107	0,04613	295,265	0,04599	0,04549	0,501	0,025	2,00	C	NC								
7	30,01	227,7	15,699	0,01773	291,873	0,01768	0,01748	0,199	0,022	2,00	C	NC								
8	30,14	298,7	20,594	0,02331	292,585	0,02324	0,02293	0,309	0,023	2,00	C	NC								
9	29,71	369,7	25,490	0,02882	293,267	0,02874	0,02843	0,309	0,024	2,00	C	NC								
10	29,72	440,8	30,392	0,03441	293,972	0,03430	0,03390	0,400	0,024	2,00	C	NC								
11	29,91	511,7	35,280	0,03984	294,664	0,03972	0,03933	0,384	0,024	2,00	C	NC								
12	30,01	581,7	40,107	0,04533	295,359	0,04519	0,04469	0,497	0,025	2,00	C	NC								
13	35,45	227,7	15,699	0,01748	292,056	0,01743	0,01716	0,269	0,023	2,00	C	NC								
14	35,51	298,7	20,594	0,02285	292,741	0,02279	0,02251	0,275	0,022	2,00	C	NC								
15	35,53	369,7	25,490	0,02826	293,427	0,02818	0,02787	0,315	0,024	2,00	C	NC								
16	35,51	440,7	30,385	0,03371	294,114	0,03361	0,03322	0,388	0,032	2,01	C	NC								
17	35,48	511,7	35,280	0,03914	294,799	0,03902	0,03857	0,453	0,030	2,01	C	NC								
18	35,44	582,7	40,175	0,04457	295,481	0,04443	0,04392	0,514	0,024	2,00	C	NC								
19	40,17	227,7	15,699	0,01713	292,199	0,01708	0,01690	0,187	0,022	2,00	C	NC								
20	40,25	298,7	20,594	0,02251	292,885	0,02244	0,02216	0,284	0,025	2,00	C	NC								
21	40,30	369,7	25,490	0,02784	293,563	0,02776	0,02742	0,336	0,025	2,00	C	NC								
22	40,34	440,7	30,385	0,03312	294,235	0,03302	0,03268	0,346	0,026	2,00	C	NC								
23	40,43	511,7	35,280	0,03844	294,910	0,03832	0,03792	0,405	0,035	2,02	C	NC								
24	40,59	582,7	40,175	0,04373	295,582	0,04359	0,04314	0,449	0,025	2,00	C	NC								

$$E(I) = \rho_{p,t} - \rho_{ref}$$

$$U_{req} \leq \frac{1}{3} \text{ema}$$

$$|E \pm U(E)| \leq \text{ema}$$



Tabela B.3 – Cálculo do erro de indicação e da incerteza de medição para propano. Fonte: Autor

FLUIDO_CALIBRAÇÃO:		CÁLCULO DO ERRO DE INDICAÇÃO										Erro		Incerteza		U <sub>Req</sub>		E ± U(E)  ≤ <i>ema</i>	
Ponto_Cal	T <sub>méd_ind</sub> [°C]	PROPRANO - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		ρ <sub>t_média</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	τ <sub>ind_média</sub> [μs]	ρ <sub>p,t_média</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ <sub>ref_NIST_p,t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	E(I) [kg/m <sup>3</sup> ]	U(E) [kg/m <sup>3</sup> ]	k <sub>95%</sub>	U <sub>Req</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	ema							
		P <sub>méd_ind</sub> [psia]	P <sub>méd_ind</sub> [bar]																
1	24,99	227,7	15,699	0,49531	347,03980	0,49518	0,49432	0,86	0,12	2,00	NC	NC							
2	25,01	298,7	20,594	0,49662	347,18140	0,49644	0,49575	0,69	0,13	2,00	NC	NC							
3	25,06	369,8	25,497	0,49801	347,33210	0,49779	0,49709	0,70	0,13	2,00	NC	NC							
4	25,14	440,7	30,385	0,49931	347,47430	0,49904	0,49834	0,70	0,13	2,00	NC	NC							
5	25,16	511,5	35,266	0,50067	347,61910	0,50035	0,49965	0,70	0,13	2,00	NC	NC							
6	25,18	582,8	40,182	0,50199	347,76110	0,50162	0,50094	0,68	0,13	2,00	NC	NC							
7	30,03	227,7	15,699	0,48708	346,40470	0,48694	0,48606	0,89	0,15	2,01	NC	NC							
8	29,88	298,7	20,594	0,48891	346,59340	0,48873	0,48793	0,80	0,12	2,00	NC	NC							
9	29,94	369,7	25,490	0,49039	346,75430	0,49016	0,48940	0,76	0,12	2,00	NC	NC							
10	30,03	440,7	30,385	0,49187	346,91700	0,49160	0,49077	0,83	0,12	2,00	NC	NC							
11	30,08	511,7	35,280	0,49330	347,07130	0,49298	0,49217	0,81	0,12	2,00	NC	NC							
12	30,12	582,7	40,175	0,49471	347,22540	0,49435	0,49354	0,81	0,12	2,00	NC	NC							
13	35,44	227,7	15,699	0,47785	345,67800	0,47772	0,47671	1,01	0,14	2,01	NC	NC							
14	35,21	298,7	20,594	0,47999	345,89650	0,47981	0,47895	0,86	0,17	2,03	NC	NC							
15	35,04	369,7	25,490	0,48199	346,10380	0,48177	0,48099	0,78	0,15	2,01	NC	NC							
16	35,03	440,7	30,385	0,48379	346,29480	0,48352	0,48270	0,82	0,13	2,00	NC	NC							
17	35,09	511,7	35,280	0,48542	346,47350	0,48510	0,48423	0,88	0,12	2,00	NC	NC							
18	35,16	582,7	40,175	0,48688	346,63280	0,48652	0,48570	0,83	0,12	2,00	NC	NC							
19	40,01	227,7	15,699	0,46970	345,02230	0,46956	0,46836	1,21	0,13	2,01	NC	NC							
20	39,82	298,7	20,594	0,47195	345,25630	0,47177	0,47075	1,02	0,12	2,00	NC	NC							
21	39,81	369,7	25,490	0,47388	345,46380	0,47365	0,47273	0,92	0,13	2,01	NC	NC							
22	39,86	440,7	30,385	0,47580	345,67270	0,47553	0,47454	1,00	0,11	2,00	NC	NC							
23	39,95	511,7	35,280	0,47747	345,85690	0,47716	0,47620	0,96	0,12	2,00	NC	NC							
24	40,02	582,7	40,175	0,47913	346,03890	0,47877	0,47783	0,94	0,12	2,00	NC	NC							

$$U_{req} \leq \frac{1}{3} ema$$

$$E(I) = \rho_{p,t} - \rho_{ref}$$