UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

SISTEMA HÍBRIDO ULTRASSÔNICO-CAPACITIVO PARA ANÁLISE DA QUALIDADE DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

Mateus Mendes Campos

Itajubá, Junho de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

SISTEMA HÍBRIDO ULTRASSÔNICO-CAPACITIVO PARA ANÁLISE DA QUALIDADE DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

Mateus Mendes Campos

Tese aprovada por banca examinadora em 15 de Junho de 2022, conferindo ao autor o título de **Doutor em Ciências em Engenharia Elétrica.**

Área de Concentração: Automação e Sistemas Elétricos Industriais

Orientador: Prof. Dr. Luiz Eduardo Borges da Silva Coorientador: Prof. Dr. Giscard Francimeire Cintra Veloso

Banca Examinadora:

Dr. Germano Lambert-Torres Dr. João Onofre Pereira Pinto Dr. Carlos Eduardo Teixeira Prof. Dr. Giscard Francimeire Cintra Veloso Prof. Dr. Luiz Eduardo Borges da Silva

> Itajubá 2022

Agradecimentos

A Deus por todas as Suas Obras, por esta etapa concluída e por me sustentar em momentos difíceis.

Aos meus pais e meus irmãos, pela compreensão, pelo incentivo e pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

Ao professor Luiz Eduardo por sua orientação e ajuda durante o desenvolvimento do trabalho. Também, ao professor Giscard pela orientação do trabalho.

Ao Erik e ao Levy pelas oportunidades oferecidas e pelas contribuições neste trabalho.

Ao professor Germano e ao professor Ismael pelas contribuições neste trabalho.

Ao meu amigo Carlos pela ajuda e contribuição neste trabalho.

Aos colegas Daniel, Ronny, Wilson e Gabriel pela suas contribuições diretas neste trabalho.

Aos colegas do Instituto Gnarus e PS Soluções, pelo suporte a este trabalho.

À CAPES e ao Instituto Gnarus, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

À ANEEL, através de seu Programa de Pesquisa e Desenvolvimento, pelo suporte a este trabalho.

De forma especial, a Amanda que me fortaleceu durante este momento com sua ajuda, carinho e compreensão.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para realização deste trabalho.

"TUDO tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu." (Eclesiastes 3:1)

Resumo

Os óleos combustíveis (OCs) são explorados para produção de energia elétrica em usinas termoelétricas (UTEs), devido, principalmente, ao seu poder de combustão. Fatores econômicos também influenciam no uso dos OCs para geração energética, entre eles, o baixo custo por conteúdo energético, a disponibilidade devido a matéria-prima, facilidade de transporte e armazenamento, baixo custo operacional e de investimento, entre outros. O poder de produzir energia dos óleos combustíveis é definido pelo seu poder calorífico e está diretamente ligado à sua qualidade, como a massa específica, e a presença de contaminantes, como a água. Um óleo combustível com propriedades diferentes das esperadas/especificadas podem não só diminuir o poder calorífico, mas, também, pode causar danos aos equipamentos das UTEs, como corrosões e desgastes mecânicos. Logo, a análise da qualidade de óleos combustíveis é de grande importância para as UTEs. Este trabalho propõe uma metodologia para estimar três parâmetros da qualidade de óleos combustíveis: a massa específica, o teor de água em óleo e o poder calorífico. A metodologia proposta desenvolveu um sistema que dispõe de técnicas como a ultrassônica, capacitiva e de medição de temperatura para estimar os parâmetros de qualidade. O sistema ultrassônico baseia-se no tempo de propagação das ondas ultrassônicas para estimar duas grandezas, a velocidade do som e a vazão do fluido. O sistema capacitivo correlaciona a variação da capacitância com o teor de água em óleo, partindo da associação existente entre sensor, óleo combustível e água. Os dados de medição de temperatura são utilizados em conjunto com os dados de velocidade do som para compensar o efeito da temperatura na estimativa de massa específica. Em posse das informações de temperatura e velocidade do som, e utilizando um algoritmo de classificação, desenvolveu-se um método para reconhecer a similaridade existente entre o OC em análise e as informações de OCs de uma base de dados. Com o resultado da classificação, obtém-se os scores e as informações necessárias para estimar a massa específica. Por fim, calcula-se o poder calorífico associando os dados de massa específica e teor de água. Este trabalho apresenta os resultados obtidos em laboratório e em campo. Os resultados obtidos dos testes foram comparados com dados de laboratórios e fichas técnicas dos OCs, alcançando desvios relativos inferiores à 1,0%e 0,5% para a massa específica e poder calorífico, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: sistema híbrido ultrassônico-capacitivo, sistema ultrassônico, sistema capacitivo, óleo combustível, medição de água em óleo, massa específica, poder calorífico

Abstract

Heavy fuel oils (HFO) are widely exploited to produce electric energy in Thermoelectric Power Plants (TPP), mainly due to the amount of heat released during its combustion. Economic factors also influence the use of HFO for energy generation, including the low cost of energy content, availability due to raw materials, ease of transport and storage, low operating investment costs, among others. The power to produce energy from HFO is defined by its calorific value (or heating value) and is linked to the quality of the fuel oil and the presence of contaminants, such as water. A fuel oil with properties different from those expected/specified can not only decrease the calorific value, but also can cause damage to the TPP equipment. Therefore, the analysis of the quality of fuel oils is of great importance for TPPs. This work proposes a methodology to estimate three parameters of the quality of fuel oils: the density, the water content in the oil and the calorific value. The proposed methodology has developed a system that has techniques such as ultrasonic, capacitive and temperature measurement to estimate quality parameters. The ultrasonic system is based on the propagation time of the ultrasonic waves to estimate two quantities, the speed of sound and the flow of the fluid. The capacitive system correlates the capacitance variation with the water content in oil, starting from the existing association between sensor, fuel oil and water. Temperature measurement data is used in conjunction with sound velocity data to compensate for the effect of temperature on the density estimation. Based on the temperature and velocity of sound information, and using a classification algorithm, a method was developed to recognize the existing similarity between the OC under analysis and the OC information from a database. With the result of the classification, the scores and the information from the database are obtained to estimate the density. Finally, the calorific value is calculated by associating the density and water content data. The results obtained from the tests were compared with data from laboratories and technical sheets of the OCs, reaching relative deviations lower than 1.0% and 0.5% for the density and calorific value, respectively.

Key-words: ultrasonic-capacitive hybrid system, ultrasonic system, capacitive system, heavy fuel oil, water-in-oil measurement, density measurement, calorific value (heat value)

Lista de ilustrações

| Figura 1 – | Matriz energética brasileira | 16 |
|--------------|--|----|
| Figura 2 – | Sistema Híbrido | 20 |
| Figura 3 – | Protótipo do Sistema Híbrido | 22 |
| Figura 4 – | Análise de uma amostra do óleo combustível OCB1 | 26 |
| Figura 5 $-$ | Fluxograma da metodologia de estimação de parâmetros | 35 |
| Figura 6 – | Sensor capacitivo desenvolvido | 38 |
| Figura 7 $-$ | Conexão elétrica do sensor capacitivo | 39 |
| Figura 8 – | Posicionamento do sensor capacitivo em relação ao conduto forçado $\ .$ | 40 |
| Figura 9 $-$ | Circuito de medição de capacitância proposto por Arantes et al | 41 |
| Figura 10 – | Sinal de saída do circuito | 42 |
| Figura 11 – | Sistema ultrassônico | 46 |
| Figura 12 – | Transdutores ultrassônicos | 46 |
| Figura 13 – | Plano de medição | 47 |
| Figura 14 – | Zero-Crossing detection | 48 |
| Figura 15 – | Zero-Crossing detection para várias passagens de zeros | 48 |
| Figura 16 – | Filtro de Kalman aplicado a temperatura | 53 |
| Figura 17 – | Algoritmo para determinação de massa específica | 54 |
| Figura 18 – | Regressões lineares dos <i>clusters</i> e conjuntos de dados representantes | 56 |
| Figura 19 – | Translação de conjunto de dados | 58 |
| Figura 20 – | Conjuntos de dados transladados | 59 |
| Figura 21 – | Cluster separados | 60 |
| Figura 22 – | Classificação de amostra de OC 1 | 60 |
| Figura 23 – | Classificação de amostra de OC 2 | 61 |
| Figura 24 – | Equipamento instalado na baia de abastecimento na UTE | 66 |
| Figura 25 – | Equipamento instalado na baia de abastecimento na UTE | 66 |
| Figura 26 – | Resultados das medições de temperaturas dos abastecimentos após o | |
| | Filtro de Kalman | 68 |
| Figura 27 – | Resultados das estimativas de Capacitância dos abastecimentos | 70 |
| Figura 28 – | Resultados das estimativas de Capacitância dos abastecimentos | 71 |
| Figura 29 – | Blox plots de uma parte da medição de tempo de trânsito trajetória s 1 | |
| | e 4 | 73 |
| Figura 30 – | Blox plots de uma parte da medição de tempo de trânsito trajetória s 2 | |
| | e 5 | 74 |
| Figura 31 – | Bloxplots de uma parte da medição de tempo de trânsito trajetórias 3 | |
| | e 6 | 74 |
| Figura 32 – | Diferença de tempo de trânsito das trajetórias do abstecimento 4 | 75 |

| Figura | 33 - | Diferença de tempo de trânsito das trajetórias do abstecimento 2 \dots 75 |
|--------|------|---|
| Figura | 34 - | Estimativas de vazão dos sete abastecimentos |
| Figura | 35 - | Estimativas de vazão dos abastecimentos 1 à 4 |
| Figura | 36 - | Estimativas de vazão dos abastecimentos 5 à 7 |
| Figura | 37 - | Estimativas de velocidade do som dos abastecimentos |
| Figura | 38 - | Estimativas de velocidade do som dos abastecimentos 1 à 4 80 |
| Figura | 39 - | Estimativas de velocidade do som dos abastecimentos 5 à 7 80 |
| Figura | 40 - | Gráfico temperatura x velocidade do som dos abastecimentos 82 |
| Figura | 41 - | Classificação do conjunto de dados dos abastecimentos de 1 à 4 83 |
| Figura | 42 - | Classificação do conjunto de dados dos abastecimentos de 5 à 7 \ldots 83 |
| Figura | 43 - | Estimativas de massa específica dos abastecimentos |
| Figura | 44 - | Estimativas de massa específica dos abastecimentos 1 à 4 |
| Figura | 45 - | Estimativas de massa específica dos abastecimentos 5 à 7 |
| Figura | 46 - | Estimativas de PCIs dos abastecimentos |
| Figura | 47 – | Estimativas de PCIs dos abastecimentos 1 à 4 |
| Figura | 48 - | Estimativas de PCIs dos abastecimentos 5 à 7 |
| Figura | 49 - | Modelo capacitor de placas paralelas |
| Figura | 50 - | Modelo elétrico de capacitor com indutância e resistências parasitas 111 |
| Figura | 51 - | Sensor capacitivo desenvolvido |
| Figura | 52 - | Conexão elétrica do sensor capacitivo |
| Figura | 53 - | Circuito de medição de capacitância proposto por Arantes et al 116 |
| Figura | 54 - | Sinal de saída do circuito |
| Figura | 55 - | Aquecimento do óleo combustível |
| Figura | 56 - | Utilização de balança de precisão para preparo das amostras 119 |
| Figura | 57 - | Utilização de misturador para homogeneização das amostras 120 |
| Figura | 58 - | Titulação de uma amostra de óleo através do método Karl Fischer 120 |
| Figura | 59 - | Medição da capacitância do sensor, inserido em uma amostra de óleo |
| | | contaminado com água |
| Figura | 60 - | Reflexão e transmissão de ondas entre dois meios |
| Figura | 61 - | Métodos de Reflexões Múltiplas - Papadakis |
| Figura | 62 - | Método de reflexão utilizando um meio de referência |
| Figura | 63 - | Método reflexão angular (ARM) – Greenwood et al |
| Figura | 64 - | Métodos de transmissão |
| Figura | 65 - | Princípio do Método de Tempo de Trânsito |
| Figura | 66 - | Sistema ultrassônico |
| Figura | 67 - | Plano de medição |
| Figura | 68 - | Zero-Crossing detection |
| Figura | 69 - | Zero-Crossing detection para várias passagens de zeros |
| Figura | 70 - | Laboratório de modelo reduzido |

| Figura | 71 - | Conexão do sistema eletrônico ao modelo reduzido $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ 145$ |
|--------|------|---|
| Figura | 72 - | Resultados obtidos com os testes no modelo reduzido |
| Figura | 73 - | Curva característica da bomba para uma viscosidade de 1 cP \ldots . 148 |
| Figura | 74 - | Fluxograma do algoritmo para o criar novos clusters $\hfill\$ |
| Figura | 75 - | Conjunto de abastecimentos e regressões lineares $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 159$ |
| Figura | 76 - | Cluster separados |
| Figura | 77 - | Similaridade por cosseno |
| Figura | 78 - | Gráfico com novo abastecimento |
| Figura | 79 - | Classificação do Novo abaste cimento $\hdots \ldots \hdots \ldots \hdots \ldots \hdots \ldots \hdots \hdots\hdots \$ |
| Figura | 80 - | Matriz de similaridade entre os abastecimentos $\dots \dots \dots$ |
| Figura | 81 - | Regressão Linear do novo cluster |
| Figura | 82 - | Regiões de classificação com o novo cluster |
| Figura | 83 - | Filtro de Kalman |
| Figura | 84 - | Exemplo do algoritmo k-NN |

Lista de tabelas

| Tabela 1 – Especificação de Óleos Combustíveis. 28 | 5 |
|--|---|
| Tabela 2 – Calibração pelo método Karl Fischer | 3 |
| Tabela 3 – Comprimentos das trajetórias acústicas 4' | 7 |
| Tabela 4 – Coeficientes de Ponderação da integração |) |
| Tabela 5 – Tabela de abastecimentos $\ldots \ldots $ 6' | 7 |
| Tabela 6 – Temperaturas dos abastecimentos após o Filtro de Kalman 69 | 9 |
| Tabela 7 – Resumo das medições de capacitâncias dos abastecimentos 71 | 1 |
| Tabela 8 – Resumo das estimativas de teor de água dos abastecimentos $\ldots \ldots .$ 72 | 2 |
| Tabela 9 – Resumo das estimativas de vazão dos abastecimentos $\ldots \ldots \ldots \ldots $ 78 | 3 |
| Tabela 10 – Resumo das estimativas de velocidade do som dos abastecimentos 81 | l |
| Tabela 11 – Resumo da relação entre as médias de temperatura e velocidade do som $$ 82 | 2 |
| Tabela 12 – Tabela de classificação | 1 |
| Tabela 13 – Resumo das estimativas de massa específica dos abaste cimentos $\ .\ .\ .\ 80$ | 3 |
| Tabela 14 – Resumo das estimativas de PCI dos abastecimentos 8' | 7 |
| Tabela 15 – Resumo das estimativas $\ldots \ldots $ 88 | 3 |
| Tabela 16 – Dados de massas específicas comparados dos óleos OCB1 89 |) |
| Tabela 17 $-$ Dados de massas específicas comparados com os obtidos do artigo $\ .$ $\ .$ 89 |) |
| Tabela 18 – Dados de PCIs comparados com os obtidos do artigo 89 |) |
| Tabela 19 – Resultados das medições em laboratório \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 12 | 1 |
| Tabela 20 – Comprimentos das trajetórias acústicas |) |
| Tabela 21 – Coeficientes de Ponderação da integração | 3 |
| Tabela 22 – Tempos de trânsitos – 0 à 500 RPM $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 140$ | 3 |
| Tabela 23 – Tempos de trânsitos – 550 à 700 RPM $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 140$ | 3 |
| Tabela 24 – Velocidades do som por RPM 140 | 3 |
| Tabela 25 – Valores de massas específicas | 7 |
| Tabela 26 – Relação RPM bomba e medição de vazão do sistem a $\ \ldots\ \ldots\ \ldots\ 14'$ | 7 |
| Tabela 27 – Comparação dos valores de vazão obtidos das regressõe s $\ \ldots\ \ldots\ \ldots\ 149$ |) |
| Tabela 28 – Tabela de comparação entre os valores dos dois modelos de correção | |
| de velocidade do som $\ldots \ldots 15$ | 1 |
| Tabela 29 – Vetores resultantes da classificação dos set e abastecimentos 162 | 2 |
| Tabela 30 – Resultados das estimativas do Novo abastecimento $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 165$ | 5 |
| Tabela 31 – Abastecimentos pertencentes ao <i>cluster</i> 2 $\ldots \ldots $ | 9 |
| Tabela 32 – Abastecimentos pertencentes ao cluster 3 $\ldots \ldots 169$ | 9 |
| Tabela 33 – Abastecimentos pertencentes ao Novo cluster 169 | 9 |

Lista de abreviaturas e siglas

- UNIFEI Universidade Federal de Itajubá
- IESTI Instituto de Engenharia de Sistemas e Tecnologias da Informação
- SIGA Sistema de Informação de Geração da ANEEL
- ANEEL Agência Nacional de Energia Elétrica
- ANP Agência Nacional do Petróleo
- UTE Usina Termoelétrica
- UTEs Usinas Termoelétricas
- OC Óleo Combustível
- OCs Óleos Combustíveis
- PCS Poder Calorífico Superior
- PCI Poder Calorífico Inferior
- ASTM "American Society for Testing and Materials"
- FPGA Field Programmable Gate Array
- OCB1 Oléo Combustível do tipo B1
- LFO "Light Fuel Oil", óleos combustíveis leves
- HFO "Hard Fuel Oil", óleos combustíveis pesados
- ATE Alto teor de enxofre
- BTE Baixo teor de enxofre
- APF Alto ponto de fluidez
- BPF Baixo ponto de fluidez

Sumário

| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
|---------|--|----|
| 1.1 | Motivação e Objetivos | 18 |
| 1.2 | Hipótese e Metodologia | 19 |
| 1.2.1 | Protótipo desenvolvido | 21 |
| 1.3 | Organização do Trabalho | 22 |
| 2 | ÓLEOS COMBUSTÍVEIS | 24 |
| 2.1 | Classificação dos óleos combustíveis | 24 |
| 2.2 | Qualidade dos óleos combustíveis | 25 |
| 2.2.1 | Viscosidade | 25 |
| 2.2.2 | Massa específica $15/4^{\circ}$ C | 26 |
| 2.2.3 | Poder Calorífico à 15/4°C | 27 |
| 2.2.4 | Ponto de Fulgor | 27 |
| 2.2.5 | Ponto de Fluidez | 28 |
| 2.2.6 | Índice de Aromaticidade de Carbono Calculada | 28 |
| 2.2.7 | Principais contaminantes | 28 |
| 2.2.7.1 | Água | 28 |
| 2.2.7.2 | Enxofre | 29 |
| 2.2.7.3 | Resíduos de Carbono | 30 |
| 2.2.7.4 | Cinzas | 30 |
| 2.2.7.5 | Vanádio | 30 |
| 2.2.7.6 | Sódio | 31 |
| 2.2.7.7 | Alumínio e Silício | 31 |
| 2.2.7.8 | Asfaltenos | 32 |
| 2.3 | Cálculo do Poder Calorífico | 32 |
| 3 | SISTEMA HÍBRIDO ULTRASSÔNICO-CAPACITIVO | 35 |
| 3.1 | Metodologia abordada na tese | 35 |
| 3.2 | Sistema Capacitivo | 37 |
| 3.2.1 | Introdução ao sistema capacitivo | 37 |
| 3.2.2 | Sensor Capacitivo | 38 |
| 3.2.3 | Topologia do circuito de medição de capacitância | 40 |
| 3.2.4 | Relação entre capacitância e teor de água | 42 |
| 3.3 | Sistema ultrassônico | 43 |
| 3.3.1 | Introdução ao sistema ultrassônico | 44 |
| 3.3.2 | Hardware do sistema ultrassônico | 45 |

| | REFERÊNCIAS | 93 |
|---------------------|---|------------|
| 5 5.1 | CONCLUSÃO | 90 91 |
| 7.0.2 | | 09 |
| 4.0.1 4.8.2 | Comparação com os dados do artigo publicado | 00 80 |
| +.U | Comparação com as informaçãos de laudos laboratoriais de OCP1 | 01 00 |
| +.1 Λ Ω | | 03 07 |
| 4.0.2 | Calculo de massa específica | ŏ4 8г |
| 4.6.1 | Classificação das amostras em função da temperatura e velocidade do som . | 82 04 |
| 4.0 | | 81 |
| 4.5.3 | | /9 01 |
| 4.5.2 | | /b 70 |
| 4.5.1 | Tempos de transitos | (2 76 |
| 4.5 | | 72 |
| 4.4.2 | | /1 72 |
| 4.4.1 | | 69 71 |
| 4.4 | | 09 |
| 4.5 | Sistema Canacitiva | 00 60 |
| 4.2 | Informações de abastecimentos e dados adquiridos | ٥ <i>١</i> |
| 4.1 | Instalação do equipamento na Baia de abastecimento | 65 c= |
| 4 | RESULTADOS DA TESE | 65 65 |
| 5.5 | | UT |
| 3.6 | Cálculo do poder calorífico | 6 4 |
| 3.5.4 | Determinação dos dados para o cálculo de massa específica | 61 |
| 3.5.5 | Definir <i>clusters</i> e classificar conjuntos de dados | 50 |
| 3.5.2 | Deslocamento de dados em função de $T_{restructure}$ | 55 57 |
| 350 | | 54 55 |
| 9.9.T | Algoritmo de classificação e determinação de parametros para calCUIO de | 5/ |
| J.J 2 E 1 | Algoritmo de classificação o determinação do pavêmetros para efecte de | ĴΖ |
| 3.4 2.5 | Algoritmo de cólculo de massa específica | 52 |
| 3.3.5 2 4 | Sistema de medição de temperature | 50 |
| 3.3.4 | Medição de vazão pelo metodo ultrassonico | 49 50 |
| 3.3.3 | Método de medição por Zero-Crossing Detection | 47 |
| ~ ~ ~ | | . – |

APÊNDICES

| | APÊNDICE A – SISTEMA CAPACITIVO |
|-------------|--|
| A.1 | Introdução |
| A.1.1 | Medição por amostragem e separação por centrífuga |
| A.1.2 | Medição pelo método Karl Fisher |
| A.1.3 | Medição por pressão diferencial |
| A.1.4 | Medição por medidores Coriolis |
| A.1.5 | Medição por radiação infravermelha |
| A.1.6 | Medição por absorção de raios-gama |
| A.1.7 | Técnica de medição por microondas |
| A.1.8 | Técnica de Medição por ultrassom |
| A.1.9 | Medição por capacitância |
| A.2 | Contexto teórico |
| A.2.1 | Capacitor |
| A.2.2 | Permissividade relativa |
| A.2.3 | Emulsões |
| A.2.4 | Permissividade relativa de misturas heterogêneas |
| A.3 | Método de medição adotado na Tese |
| A.3.1 | Sensor Capacitivo |
| A.3.2 | Topologia do circuito de medição de capacitância |
| A.3.3 | Determinação dos parâmetros do sensor capacitivo |
| A .4 | Calibração do sensor capacitivo |
| A.4.1 | Preparação das amostras |
| A.4.2 | Calibração por meio das amostras |
| A.5 | Comentários e Discussões |
| | REFERÊNCIA DO APÊNDICE A |
| | APÊNDICE B – SISTEMA ULTRASSÔNICO |
| B.1 | Medição de massa específica por ultrassom |
| B.1.1 | Massa específica de um meio utilizando a velocidade do som |
| B.1.2 | Massa específica de um meio utilizando a impedância acústica |
| B.1.2.1 | Características de reflexão e transmissão em incidência normal |
| B.1.2.2 | Métodos de Reflexões Múltiplas (MRM) |
| B.1.2.3 | Método de reflexão utilizando um meio de referência |
| B.1.2.4 | Método reflexão angular (ARM) |
| B.1.2.5 | Métodos de transmissão (TM) |
| B.2 | Medição de vazão por método ultrassônico a tempo de trânsito 136 |
| B.2.1 | Cálculo de vazão para múltiplas trajetórias acústicas |

| B.2.2 | Cálculos dos coeficientes de ponderação | . 138 |
|------------|--|---------------------|
| B.3 | Medições ultrassônicas adotadas na tese | . 139 |
| B.3.1 | Sistema ultrassônico | . 139 |
| B.3.2 | Método de medição por Zero-Crossing Detection | . 140 |
| B.3.3 | Determinação da massa específica pelo método da medição da velocidade | |
| | som | . 142 |
| B.3.4 | Medição de vazão proposta na tese | . 143 |
| B.4 | Ensaios de medição de massa específica e de vazão no laboratório | |
| | de modelo reduzido | . 143 |
| B.4.1 | Setup de teste - Laboratório de modelo reduzido | . 144 |
| B.4.2 | Testes do sistema | . 144 |
| B.4.3 | Determinação da massa específica da água por meio dos tempos de trânsito |) 145 |
| B.4.4 | Determinação da variação da vazão da água por meio dos tempos de trânsit | <mark>:0</mark> 147 |
| B.5 | Comparação entre os modelos de correção de velocidade do som | |
| | do óleo | . 149 |
| B.6 | Comentários e discussões | . 152 |
| | REFERÊNCIA DO APÊNDICE B | . 154 |
| | APÊNDICE C – ALGORITMO PARA CRIAR NOVOS CLUSTERS | 158 |
| C.1 | Algoritmo proposto | . 158 |
| C.1.1 | Curva padrão característica de um <i>cluster</i> | . 158 |
| C.1.2 | Classificação das amostras | . 160 |
| C.1.3 | Critérios de pertencimento a um cluster | . 161 |
| C.1.4 | Similaridade entre abastecimentos | . 161 |
| C.1.5 | Regressão Linear dos abastecimentos | . 163 |
| C.1.6 | Conjunto representante do <i>cluster</i> | . 164 |
| C.2 | Análise de um novo abastecimento e formação de novo CLUSTER | . 164 |
| C.2.1 | Classificação e análise de similaridades | . 166 |
| C.2.2 | Teste de formação de novos <i>clusters</i> | . 167 |
| C.2.3 | Análise da massa específica | . 169 |
| | REFERÊNCIA DO APÊNDICE C | . 170 |
| | APÊNDICE D – ALGORITMOS E FÓRMULAS | . 171 |
| D.1 | Filtro de Kalman | . 171 |
| D.2 | k-NN (k-Nearest Neighbor) | . 172 |
| D.2.1 | Métricas de distâncias | . 174 |
| D.2.2 | Definição do valor de k | . 174 |
| D.3 | Correlação entre temperatura e massa específica - ASTM D1250 | . 175 |

| REFERÊNCIA DO APÊNDICE D | . 176 |
|-------------------------------------|---|
| APÊNDICE E – CONCEITOS ESTATÍSTICOS | . 178 |
| Média | 178 |
| Desvio padrão | 178 |
| Erro padrão | 178 |
| Incertezas | 178 |
| Incertezas do Tipo A | 179 |
| Incertezas do Tipo B | 179 |
| Propagação de incertezas | 180 |
| Fator de cobertura k | 180 |
| Eliminação de <i>Outliers</i> | 181 |
| REFERÊNCIA DO APÊNDICE E | . 182 |
| ANEXOS | 183 |
| ANEXO A – DADOS DOS ÓLEOS OCB1 | . 184 |
| | REFERÊNCIA DO APÊNDICE D APÊNDICE E - CONCEITOS ESTATÍSTICOS Média Desvio padrão Erro padrão Incertezas Incertezas do Tipo A Incertezas do Tipo B Propagação de incertezas Fator de cobertura k Eliminação de Outliers REFERÊNCIA DO APÊNDICE E ANEXOS ANEXO A - DADOS DOS ÓLEOS OCB1 |

1 Introdução

As usinas termoelétricas (UTEs) estão presentes na matriz energética brasileira e distribuídas por todo território nacional. Segundo o SIGA (Sistema de Informação de Geração da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica)) [1], a potência elétrica outorgada de usinas termoelétricas à combustível fóssil é de aproximadamente 45 [GW], que representa cerca de 25% do total, sendo a segunda fonte de potência outorgada da matriz energética brasileira, perdendo somente para a geração Hídrica) [2] (fonte consultada dia 19 de maio de 2022). A Figura 1 apresenta a matriz energética Brasileira por Fase de Construção.



Figura 1 – Matriz energética brasileira - Fonte consultada em SIGA-ANEEL [2]

Dentre os combustíveis fósseis, os óleos combustíveis e óleos diesel apresentam uma boa parcela de participação de geração nas UTEs, cerca de 25%, contribuindo com aproximadamente 8 [GW] de potência outorgada [1]. Por causa da sua contribuição e por se tratar de derivativos do petróleo, os óleos combustíveis necessitam apresentar características que aumentem sua produção energética e causem menos impactos ambientais. Levando em conta essa necessidade, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), órgão responsável por regulamentar os produtos derivados do petróleo no Brasil, apresentou uma Resolução em 2016 (atualização de Resoluções antigas) que determinou as características dos parâmetros de qualidade de OCs e seus indicativos de normalidade, para serem usados na produção energética [3]. De forma geral, a Resolução ANP N^o 3 de 27/01/2016 (DOU 28/01/2016) apresenta as especificações técnicas dos óleos combustíveis e as obrigações a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional [4,5]. Logo, o produto em não conformidade não será aceito pelo consumidor final ou valores de indenização serão cobrados dos fornecedores do óleo combustível, caso não atendam aos requisitos estipulados nessa Resolução. Os níveis de contaminantes são os principais fatores apontados na resolução ANP N^o 3 monitorados.

Em relação à Resolução, a água mostra-se como um dos mais preeminentes contaminantes e sua presença em grande quantidade ocasiona diminuição da qualidade do OC, afetando diretamente o poder de combustão dos OCs, além de gerar resíduos químicos prejudiciais aos equipamentos das UTEs [4]. A ANP N^o 3 permite a presença de umidade¹ mais sedimentos de até 2% em óleos combustíveis e se exceder este valor, a empresa de distribuição pode sofrer com multas por parte do órgão regulamentador, caso o consumidor do produto apresente provas do excesso de contaminantes. Além disso, a contaminação por água pode ocorrer em várias etapas do processo, desde sua concepção (extração) até a transferência para o consumidor (UTEs). Muitas ocorrências de adulterações foram observadas durante anos [6,7]. Logo, a exigência de monitoramento de água em óleo combustível é maior e realizada em várias etapas do processo. Outros contaminantes que estão presentes nos OCs são: enxofre, vanádio, sódio, cinzas, alumínios e silício, mesmo que em menores quantidades que a água, estes causam uma série de problemas econômicos e ambientais [3].

Dos fatores apresentados como qualidade, a massa específica é uma propriedade intrínseca do OC que o caracteriza. É um fator de qualidade que, por muitas vezes, varia de um abastecimento a outro, devido principalmente as suas propriedades físico-químicas, tipo de processo de industrialização em refinarias, poços petrolíferos diferentes, dias de extração diferentes, entre outros fatores [8–11]. A massa específica do óleo combustível é uma propriedade importante, que influencia diretamente no poder de combustão do OC ou diretamente no processo de produção de energia. Devido a estar correlacionada a características importantes, a massa específica também entra como um padrão de classificação dos óleos combustíveis [6, 12]. Em processos industriais dependentes de óleos combustíveis para geração de energia, a massa específica do OC é monitorada por intermédio de medições em laboratório ou por meio de equipamentos de medições dedicadas, instaladas aos condutos forçados ou aos reservatórios de OCs.

A qualidade do OC também é avaliada com base na quantidade de energia ou calor que eles liberam por unidade de massa ou por mol^2 durante a combustão do combustível.

¹ **umidade** é um termo designado para presença de água em óleo combustível.

² mol é a unidade de base do Sistema Internacional de Unidades (SI) para a grandeza quantidade de substância. A quantidade de matéria diz respeito a quantidade de entidades elementares (átomos, moléculas, íons, elétrons ou partículas, dependendo do contexto) presentes em uma amostra ou sistema.

Essa quantidade é conhecida como calor de combustão ou poder calorífico. O calor de combustão de uma substância é o calor desenvolvido quando essa substância é convertida em seus produtos de oxidação por meio do oxigênio molecular [6]. Costumam-se apresentar dois valores de poder calorífico: Poder Calor Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI). O PCS é a quantidade de energia liberada quando uma unidade de massa de combustível é queimada em um invólucro de volume constante, com os produtos sendo gasosos, exceto a água que é condensada no estado líquido. Por sua vez, o PCI é a quantidade de energia liberada quando uma unidade em pressão constante, sendo todos os produtos, inclusive a água, gasosos. Dos dois indicadores de poder calorífico, o PCI é utilizado nas UTEs como um padrão de qualidade. Com o conhecimento desse indicador é possível obter uma estimativa da capacidade de geração de energia do óleo combustível.

A importância da qualidade de OC é um fator preponderante para as UTEs para que o processo de geração de energia seja o mais eficiente possível. Porém, a cada abastecimento, os caminhões transportam OCs com características físico-químicas diferentes ao anterior, possuindo diferenças, principalmente, em sua massa específica, na viscosidade e nos teores de contaminantes. Logo, a necessidade de monitorar a qualidade dos óleos combustíveis se torna uma exigência primordial para as UTEs.

1.1 Motivação e Objetivos

A grande maioria das UTEs brasileiras possuem seus processos de medições das qualidades dos óleos combustíveis baseados em análises laboratoriais, utilizando métodos previstos em normas; tais como a ASTM D95 [13] para teor de água, ASTM D1298 [14] para massa específica, a ASTM D4868 [15] para Poder Calorífico Inferior, entre outras. As análises laboratoriais se baseiam em pequenas amostras (de mililitros à litros) de óleos combustíveis que são capturadas no momento do abastecimento. Um laudo técnico é gerado, contendo as informações das análises. Os laudos laboratoriais costumam demorar um certo tempo e a sua conclusão leva a entender que milhares de litros de óleos combustíveis estão em conformidade (ou não), fundamentando em alguns litros de amostragem. Além disso, nem todas as UTEs possuem laboratórios próprios em suas plantas, sendo necessário, por muitas vezes, terceirizar o serviço de análise da qualidade dos OCs.

Em outra abordagem, os equipamentos de medição *on-line*, aqueles que são instalados nas linhas hidráulicas ou nos reservatórios de OCs, se tornam mais interessantes, pois analisam uma quantidade maior de OC por tempo de amostragem do equipamento eletrônico, retornando resultados mais fidedignos da característica da qualidade do OC monitorada. Esses tipos de equipamentos eletrônicos são instrumentações dedicadas a monitorar uma grandeza específica da qualidade do OC e entregam as medidas estimadas diretamente na central de monitoramento da UTE, por meio de um protocolo de comunicação industrial. A ANP permite o uso destes equipamentos, desde que estejam sob critérios de calibração atualizados [16]. Contudo, muitas vezes esses equipamentos são preteridos nesse tipo de aplicação.

Embasada na necessidade de inferir a qualidade do OC em UTEs, a proposta desta tese é apresentar uma metodologia de medição de alguns parâmetros que caracterizam os óleos combustíveis por meio de um sistema formado por técnica ultrassônica, capacitiva e de compensação de temperatura; para estimar o teor de água, a massa específica e o PCI de um OC que está sendo transferido para a UTE. A metodologia é aplicada em um sistema de medição *on-line* híbrido que analisa o óleo combustível de forma constante durante todo processo de abastecimento. Logo, como objetivos centrais da tese têm-se:

- Abordar uma proposta de medição do teor de água em óleo combustível baseado em um sistema capacitivo de estimação;
- Abordar o desenvolvimento de uma técnica de medição ultrassônica, para aferir a velocidade do som e medir a vazão do fluido no conduto forçado de abastecimento;
- Propor um algoritmo que correlaciona a temperatura e velocidade do som para estimar a massa específica dos OCs, devido à influência da temperatura na variação da massa específica;
- Propor o cálculo do poder calorífico inferior e superior a partir de um método empírico e utilizar as informações de massa específica e teor de água para estimar o poder de combustão de OCs.

1.2 Hipótese e Metodologia

A hipótese deste trabalho se apoia, inicialmente, no fato que há a possibilidade de aplicar técnicas diferentes (ultrassônica, capacitiva e medição de temperatura) de forma a correlacionar suas informações, para aferir a qualidade do óleo combustível e estimar parâmetros como o teor de água, a massa específica e o Poder Calorífico Inferior.

O desenvolvimento propõe um protótipo do sistema híbrido que consiste em um carretel instrumentado, contendo três partes principais. A primeira, trata-se da parte ultrassônica constituída de doze transdutores ultrassônicos formando seis trajetórias acústicas distribuídas em dois planos de medição cruzados. A segunda é o sistema capacitivo que se trata de um sistema contendo um sensor capacitivo e uma eletrônica dedicada para medição de capacitância. A terceira parte consiste em um sistema de medição de temperatura. O sistema possui uma eletrônica dedicada a realizar o controle dos transdutores ultrassônicos, sensor capacitivo e sensor de temperatura, realizar o processamento dos dados sensoriais e comunicar com um *software* dedicado a realizar os cálculos envolvidos no sistema proposto. A Figura 2 apresenta o sistema híbrido.



Figura 2 – Sistema Híbrido

Analisando os métodos adotados no trabalho, têm-se as seguintes aplicações:

- O sistema capacitivo é utilizado para aferir o teor de água em óleo combustível por meio da diferença da permissividade relativa existente entre os fluidos. O conjunto sensor mais fluido (sendo este uma emulsão³ água em óleo) forma um capacitor. Como a permissividade relativa da água é muito maior que a do óleo, uma fração de água em óleo afeta diretamente o valor da capacitância. Com o aumento da fração de óleo, aumenta-se o valor da capacitância do sistema, podendo assim relacionar um valor de capacitância ao teor de água. Uma eletrônica específica é utilizada para aferir este valor;
- O sistema ultrassônico utiliza as ondas ultrassônicas que se propagam no fluido para estimar os tempos de trânsitos. O tempo de trânsito é o tempo que o sinal ultrassônico leva para ir de um transdutor emissor para um transdutor receptor. A partir das estimativas dos tempos de propagação das ondas ultrassônicas no fluido, é possível estimar grandezas físicas relacionadas ao fluido passando no carretel. Os tempos de trânsitos são utilizados para realizar as estimativas da velocidade do som das ondas ultrassônicas e a vazão do fluido que escoa no conduto. As estimativas de

 $^{^3}$ **Emulsão** é uma dispersão coloidal de um líquido em outro, onde estes apresentam certo grau de imiscibilidade entre si. É constituída de uma fase dispersa gotículas extremamente pequenas de um dos líquidos que se espalha no outro, a fase contínua

velocidades do som no meio de propagação são aplicadas para determinar a massa específica do óleo combustível. Tratando-se de um sistema para ser instalado em uma linha com um fluxo de óleo combustível, o sistema ultrassônico é responsável por estimar a vazão em que o fluido escoa pelo conduto forçado;

- O sistema de medição de temperatura consiste em um circuito eletrônico dedicado que faz o condicionamento de sinal de um sensor de temperatura do tipo PT1000. Como as características físico-químicas do óleo combustível em análise variam com a temperatura e pressão⁴, é necessário obter uma calibração dos fatores correlacionados para realizar os cálculos relativos à massa específica;
- Um algoritmo de estimativa de massa específica é proposto para compensar a influência da variação de temperatura no cálculo da grandeza. O algoritmo correlaciona informações da velocidade do som e medição de temperatura para classificar e reconhecer a similaridade entre os óleos combustíveis pertencentes a uma base de dados com os OCs monitorados nos abastecimentos. A partir desta similaridade, os parâmetros necessários para realização dos cálculos de massa específica são obtidos, baseados nas informações disponíveis dos OCs anteriormente analisados;
- O algoritmo de estimativa de qualidade de OC calcula o poder calorífico inferior a partir das informações de massa específica e teor de água, por meio de uma função empírica.

Em sequência ao desenvolvimento, o presente trabalho se apoiou em experimentos laboratoriais para realizar testes das partes do sistema proposto. No sistema capacitivo, realizou-se experimentos laboratoriais de contaminações de água em amostras de óleo, visando encontrar a relação da variação de capacitância do sensor capacitivo com o teor de água presente nas amostras. Para o sistema ultrassônico, experimentos em um laboratório de modelo reduzido são realizados para reproduzir o fluxo de um fluido e testar as medições ultrassônicas realizadas no sistema. Como complemento final da abordagem metodológica, o equipamento foi instalado em uma UTE parceira para realizar as análises das qualidades dos OCs propostos na tese.

1.2.1 Protótipo desenvolvido

O protótipo do sistema proposto na tese é apresentado na figura 3. É possível observar na figura que o protótipo se assemelha ao apresentado no modelos 3D exibido na figura 2. O carretel adotado para o protótipo é de aço inox tendo uma dimensão de

⁴ **Pressão** – a tese não aborda uma compensação de pressão no processo de cálculo da massa específica, pois considera que o circuito hidráulico é um sistema fechado onde a pressão se mantém quase que constante, não influenciando na propriedade físico-química do OC. A influência de pressão será tratada em trabalhos futuros.

1 metro de comprimento e 5 polegadas de diâmetro interno. Possui flanges para inserir em uma linha de distribuição de óleo combustível de uma usina termoelétrica. Os doze transdutores ultrassônicos formam as seis trajetórias acústicas divididas em dois planos de medição. Estes são fixados em uma peça de aço inox soldada ao carretel. O sensor capacitivo também é construído em aço inox e instalado lateralmente no carretel. Um poço para fixação do sensor de temperatura foi instalado na parte superior do carretel. Todos os cabos de sinais dos transdutores ultrassônicos e sensores se comunicam com as placas eletrônicas localizadas no interior do painel de controle fixado sobre o corpo do carretel. Há uma eletrônica dedicada para cada sistema de medição explicado anteriormente e uma placa mãe, contendo um FPGA (*Field Programmable Gate Array*), que é responsável por controlar e processar os sinais recebidos das eletrônicas dedicadas de cada sistema formador do protótipo. O sistema apresenta uma comunicação via *Ethernet* onde são realizadas ações de transmissão e recepção de dados entre o protótipo desenvolvido e o *software* de processamento de dados.



Figura 3 – Protótipo do Sistema Híbrido

O software de processamento de dados se dedica à realização das estimativas das grandezas descritas anteriormente. Possui a capacidade de controlar o protótipo desenvolvido, comunicar e receber as informações de dados. Estes dados são armazenados em um banco de dados, assim como os cálculos de estimativas de massa específica, poder calorifico, teor de água e vazão. A taxa de aquisição de dados é estabelecida pelo próprio software, podendo ser regulado de acordo com a necessidade de informações.

1.3 Organização do Trabalho

O Capítulo 2 apresenta os conceitos relacionados aos óleos combustíveis. São apresentados os principais parâmetros que caracterizam a qualidade do óleo combustível e os principais contaminantes. O Capítulo 3 descreve o desenvolvimento do sistema híbrido, apresentando os sistemas de medições, o cálculo de teor de água, o algoritmo de cálculo de massa específica e o cálculo de PCI.

O Capítulo 4 é responsável por descrever os resultados alcançados nas medições numa UTE parceira, onde foram analisados um total de sete abastecimentos de óleo combustível do tipo OCB1.

O Capítulo 5 contém a conclusão do trabalho.

O Apêndice A apresenta o desenvolvimento do sistema capacitivo, contendo uma revisão bibliográfica sobre o tema de técnicas de medição de teor de água em óleo combustível, o contexto teórico e o desenvolvimento do sistema capacitivo. Apresenta o ensaio em laboratório com mais detalhes.

O Apêndice B apresenta as informações adicionais do sistema ultrassônico, além de uma revisão bibliográfica de medição de massa específica utilizando o método ultrassônico.

O Apêndice C apresenta a continuação do algoritmo proposto na tese demonstrando como um novo conjunto de análise (cluster) é formado.

O Apêndice D apresenta descrições de algoritmos e fórmulas aplicados na tese.

O Apêndice E apresenta os conceitos estatísticos aplicados na tese.

O Anexo A contém os dados técnicos de alguns óleos combustíveis do tipo OCB1, enquanto o Anexo B apresenta as referências para os artigos publicados durante o desenvolvimento do trabalho e o artigo referente ao tema do trabalho, cuja a referência é Campos et al. [17].

2 Óleos combustíveis

Os óleos combustíveis são produtos procedentes do processamento do petróleo bruto e cuja base é o resíduo de destilação a vácuo [18]. Os principais elementos presentes no petróleo bruto e seus derivados são: carbono (83 a 87%), hidrogênio (11 a 14%), enxofre (0.05 a 8%), nitrogênio (0.1 a 1.7%), oxigênio (<0,5%) e metais (<0.3%) como ferro, níquel, sódio e vanádio [19]. Após o processamento do petróleo bruto, os óleos combustíveis resultantes são produtos formados por cadeias longas de hidrocarbonetos, dos tipos alcanos, cicloalcanos e aromáticos, de grandes constituições de quantidades de carbonos que variam de C_{13} à C_{25} [20].

2.1 Classificação dos óleos combustíveis

Os óleos combustíveis podem ser classificados em relação a viscosidade, conteúdo de enxofre e ponto de fluidez [4,20]. Com relação a viscosidade, são classificados em óleos combustíveis leves (LFO, do ingês *Light Fuel Oil*) e óleos combustíveis pesados (HFO, do inglês *Heavy Fuel Oil*). O teor de enxofre é uma característica importante nos óleos combustíveis (devido aos problemas que podem causar nas reações químicas formando ácido sulfúrico e derivados) e, por isso, estes são definidos em alto teor de enxofre (ATE), menor que 2,0%, e baixo teor de enxofre (BTE), menor que 1,0%. Por fim, os óleos combustíveis podem ser agrupados por seu ponto de fluidez em dois grupos: baixo ponto de fluidez (BPF) e alto ponto de fluidez (APF), atendendo aos valores especificados por região e por sazonalidade de acordo com os descritos pela ANP [3].

A Resolução ANP N° 3 estabelece as seguintes nomenclaturas para os óleos combustíveis, conforme os limites de viscosidade e teor de enxofre [3]. São elas:

- I OCA1: óleos de maior teor de enxofre e menor limite de viscosidade;
- II OCA2: óleos de maior teor de enxofre e maior limite de viscosidade;
- III OCB1: óleos de menor teor de enxofre e menor limite de viscosidade;
- IV OCB2: óleos de menor teor de enxofre e maior limite de viscosidade;
- V $\rm OC3^1:$ óleos com viscosidade ou teor de enxofre superior aos limites especificados.

¹ É permitida a comercialização de óleos combustíveis com teores de enxofre acima do limite especificado, respeitando-se um teor máximo de 3,0% em massa, mediante acordo entre comprador e vendedor e que produza emissões de poluentes que atendam aos limites estabelecidos pelo órgão ambiental da jurisdição.

A Resolução ANP N°3 DE 27/01/2016 estabelece as especificações dos óleos combustíveis e as obrigações quanto ao controle da qualidade. A Tabela 1 apresenta algumas características dos óleos combustíveis [3].Demais características podem ser obtidas em [3,4].

| Coractorísticas | Unidada | TIPO | | | |
|-------------------------------------|---------------|--------------------------|---------|------|------|
| Caracteristicas | Uniuaue | OCB1 | OCA1 | OCB2 | OCA2 |
| Viscosidade Cinemática a 60°C, máx. | $\rm mm^2/s$ | 620 | | 960 | |
| Teor de Enxofre, máx. | % massa | 1.0 | 1.0 2.0 | | 2.0 |
| Água e Sedimentos, máx. | % volume | 2,0 | | | |
| Teor de Cinzas, máx. | % massa | Anotar | | | |
| Resíduo de Carbono | % massa | Anotar | | | |
| Ponto de Fulgor, mín. | °C | 66 | | | |
| Massa específica a 20°C | ${ m Kg/m^3}$ | Anotar | | | |
| Ponto de Fluidez Superior, máx. | °C | Varia com o local Anotar | | otar | |
| Teor de Vanádio, máx. | mg/Kg | 150 | | | |

Tabela 1 – Especificação de Óleos Combustíveis. Fonte: Extraído de [3]

2.2 Qualidade dos óleos combustíveis

A qualidade do óleo combustível no Brasil é estabelecida na Resolução ANP N°3 DE 27/01/2016. A Figura 4 apresenta um relatório de análise de um óleo combustível tipo OCB1. Nas seções seguintes serão apresentadas as descrições dos elementos mais importantes na qualidade do óleo combustível e os métodos normativos de medições laboratoriais.

2.2.1 Viscosidade

A Viscosidade é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento. Como apresentado acima, os óleos combustíveis são classificados pela sua viscosidade e quanto maior esta grandeza, maiores serão as dificuldades no manuseio e armazenamento [18]. É uma grandeza muito correlacionada a temperatura, variando seu valor à medida que a temperatura do óleo combustível varia. Logo, cada OC possui uma curva característica da variação de viscosidade com a temperatura [21]. A viscosidade cinemática é definida por

$$\nu = \frac{\eta}{\rho},\tag{2.1}$$

onde, η é o coeficiente de viscosidade dinâmica $[m^2/s]$ e ρ é a massa específica $[kg/m^3]$. A viscosidade cinemática é a grandeza especificada por norma e apresentada como a qualidade do OC.

| | | Resultados | Especif | icações | |
|------------|-------------------------------|------------|---------|---------|-------------------|
| Método | Descrição do Teste | (1) | Mínimo | Máximo | Unidade |
| ASTM D1298 | Massa Específica (15/4°C) | 930,9 | - | - | kg/m ³ |
| ASTM D1298 | Massa Específica (20/4°C) | 927,7 | - | 1.010,0 | kg/m ³ |
| ASTM D445 | Viscosidade Cinemática (50°C) | 32,7 | - | - | mm²/s |
| ASTM D97 | Ponto de Fluidez | -9 | - | - | °C |
| ASTM D4294 | Enxofre Total | 0,4379 | - | - | % massa |
| ASTM D95 | Água por Destilação | 0,05 | - | - | % volume |
| ASTM D473 | Sedimentos por Extração | 0,05 | - | - | % massa |
| ASTM D524 | Resíduo de carbono | 2,3 | - | - | % massa |
| ASTM D93 | Ponto de Fulgor | 103 | - | - | °C |
| ASTM D482 | Teor de Cinzas | 0,045 | - | - | % massa |
| ASTM D6560 | Asfaltenos | 2,17 | - | - | % massa |
| Calculado | CCAI | 824,0 | - | - | NA |
| ASTM D4868 | Poder Calorífico Inferior | 41,59 | - | - | kJ/kg |
| ICP AES | Teor de Sódio | 4,9 | - | - | mg/kg |
| ICP AES | Teor de Vanádio | 1,9 | - | - | mg/kg |
| ICP AES | Teor de Cálcio | 5,3 | - | - | mg/kg |
| ICP AES | Teor de Zinco | 5,4 | - | - | mg/kg |
| ICP AES | Teor de Fósforo | 0,1 | - | - | mg/kg |
| ASTM D5184 | Teor de Alumínio + Silício | 7,2 | - | - | mg/kg |

RELATÓRIO DE ANÁLISES

OBSERVAÇÕES: 1. NA: Não aplicável

2. Os resultados são somentes representativos na amostra submetida para o teste;

Figura 4 – Análise de uma amostra do óleo combustível OCB1

Pelo método laboratorial, as normas mais comuns de serem utilizadas são: ASTM D445 [22] e sua correspondente brasileira NBR 10441 [23]. Estes métodos de ensaios especificam um procedimento para a determinação da viscosidade cinemática, ν , de derivados de petróleo, transparentes ou opacos, ao calcular o tempo que um volume de líquido gasta para fluir por gravidade por meio de um viscosímetro capilar de vidro calibrado. A viscosidade dinâmica, η , pode ser obtida multiplicando a viscosidade cinemática, ν , pela massa específica, ρ , do fluido em análise. Outra forma de medição é por meio da norma ASTM D2171 [24], utilizando a viscosidade *Saybolt Furol* a 60°C, seguida da conversão para a viscosidade cinemática conforme a norma ASTM D2161 [25].

2.2.2 Massa específica 15/4°C

A massa específica² do óleo combustível é uma propriedade importante, que influencia diretamente no poder de combustão do OC ou diretamente no processo de produção de energia, como na remoção de contaminantes nas centrifugas [19]. A diferença de massa específica entre os contaminantes e o próprio óleo combustível é a força motriz do processo de limpeza da centrífuga. Por exemplo, se a massa específica do óleo combustível atingisse 1017 $[kg/m^3]$ à 15°C, ela seria igual à massa específica da água doce na temperatura de separação normal de 98°C. A força motriz para o processo de separação se tornaria zero e toda a água permaneceria dispersa no óleo combustível. Dependendo do tipo de sistema de limpeza centrífuga disponível (convencional ou alta massa específica) e do modo

² $15/4^{\circ}C$ é uma descrição que caracteriza a relação de massa específica do óleo combustível a temperatura de $15^{\circ}C$ com a massa específica da água em $4^{\circ}C$ e é utilizada como um padrão técnico laboratorial. Pode aparecer com a nomenclatura $20/4^{\circ}C$, onde a massa específica do OC está a $20^{\circ}C$.

de operação (purificador ou clarificador), a massa específica máxima do combustível é limitada a 991 e 1010 $[kg/m^3]$ à 15°C, respectivamente.

A norma ASTM D1298 [14] é um método de ensaio padrão para massa específica, densidade ou gravidade de API de petróleo bruto e produtos de petrolíferos líquidos pelo método de hidrômetro. A ASTM D4052 é um método de ensaio por meio de um medidor digital de densidade [26].

2.2.3 Poder Calorífico à 15/4°C

O poder calorífico é uma medida da energia que pode ser derivada da combustão do óleo combustível. O valor principal de um combustível é a quantidade de energia que ele pode fornecer. O poder calorífico pode ser determinado em uma base bruta ou total, denotado como Poder Calorífico Superior (PCS) ou em uma base líquida, comumente conhecida como Poder Calorífico Inferior (PCI). A diferença entre os dois é que o PCS inclui o calor latente de evaporação do vapor de água formado durante a combustão, enquanto o PCI não inclui. O valor de aquecimento é normalmente determinado em laboratório através do uso de um "calorímetro".

A ASTM D4868 [15] é um método de ensaio padrão para estimativa de poder calorífico inferior e superior de óleos combustíveis e diesel. É um método empírico que se baseia em outros parâmetros, como densidade, água, enxofre e cinzas. A ASTM D240 [27] é um método de teste padrão que utiliza uma bomba de calorimetria para aferir o calor de combustão.

2.2.4 Ponto de Fulgor

A temperatura máxima em que o produto pode ser armazenado e manuseado, sem risco sério de incêndio [18]. É um dado de segurança para manuseio e uma ferramenta de detecção de contaminação de produtos leves, como solventes em óleo diesel. Como o óleo combustível é aquecido para facilitar o deslocamento até os equipamentos de queima, a presença desses produtos mais leves provoca a emanação de vapores inflamáveis no ambiente, os quais podem irritar os olhos e as vias aéreas. Durante a queima, a presença desses vapores causa flutuações na chama [19].

Em laboratório, a norma comum é ASTM D93 [28]. Esta Norma prescreve o método de determinação do ponto de fulgor de produtos de petróleo pelo aparelho de vaso fechado *Pensky-Martens*, manual ou automatizado, na faixa de $40^{\circ}C$ a $360^{\circ}C$. Esta Norma também contempla a determinação do ponto de fulgor de biodiesel na faixa de temperatura de $60^{\circ}C$ a $190^{\circ}C$, utilizando aparelho automatizado.

2.2.5 Ponto de Fluidez

É a temperatura mais baixa em que o combustível pode ser armazenado e ainda ser capaz de fluir sob a ação de forças muito pequenas [19]. Estabelece condições de manuseio e estocagem. É uma indicação da temperatura na qual o óleo combustível pode ser escoado através dos dutos e equipamentos industriais, sem causar dificuldades de bombeamento ou entupimentos de filtros e linhas. Em ensaios laboratoriais, a norma técnica mais utilizada é ASTM D97 [29] e uma alternativa é a ASTM D5949 [30].

2.2.6 Índice de Aromaticidade de Carbono Calculada

O índice CCAI (do inglês, *Calculated Carbon Aromaticity Index - CCAI*) é calculado pela expressão

$$CCAI = \rho - 140,7 \log\left(\log\left(\nu + 0,85\right)\right) - 80,6 - 483,5 \log\left(\frac{T + 273}{323}\right)$$
(2.2)

em que, ρ é a massa específica a 15°C, dada em $[kg/m^3]$, e ν é a viscosidade cinemática, dada em $[mm^2/s (cSt)]$, a uma temperatura T, dada em °C. Seu valor está normalmente entre 800 e 880, sendo que os valores mais próximos de 800 representam um óleo com melhor qualidade de ignição. Combustíveis com um CCAI maiores que 880 são frequentemente problemáticos ou ainda não utilizáveis em um motor a diesel [4]. É calculada baseada nas informações das variáveis apresentadas acima.

2.2.7 Principais contaminantes

Continuando a descrição das principais propriedades da qualidade dos óleos combustíveis, os próximos componentes estão relacionados aos principais contaminantes.

2.2.7.1 Água

A água é provavelmente o principal contaminante dos óleos combustíveis, pelo fato da contaminação poder acontecer em todas as partes do processo de produção, desde o momento da extração do petróleo bruto até o momento de envio às UTEs [4]. Tal como acontece com os outros componentes não hidrocarbonados do petróleo, a água é encontrada no OC como resultado dos processos de refino a que é sujeito. Em um processo de combustão completa com presença de água, parte da energia é subtraída, pois a água requer calor para vaporizar e sair como um dos gases que compõem os gases de combustão. A maioria dos contratos inclui uma provisão para uma redução no preço se o teor de água for superior ao máximo especificado. No apêndice A são apresentados métodos de medição de água em óleos combustíveis.

2.2.7.2 Enxofre

O enxofre está sempre presente em produtos derivados do petróleo. O teor de enxofre no óleo combustível é uma função do enxofre quimicamente ligado no petróleo bruto a partir do qual é produzido [18–20]. Os compostos de enxofre estão presentes em diferentes formas, como sulfeto de hidrogênio, sulfetos, dióxido de enxofre, mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos [18]. O teor de enxofre em diferentes amostras varia com a localidade da fonte do petróleo e a tecnologia de processamento da refinaria [20].

A objeção mais amplamente conhecida ao enxofre é a de um poluente do ar, que contribui significativamente para a chuva ácida. O enxofre é conhecido como poluente de "passagem" porque quase todo o enxofre contido no combustível é oxidado a dióxido de enxofre (SO_2) e emitido para a atmosfera [20]. O SO_3 se combina com a umidade do gás de combustão para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4) , que ataca agressivamente o aço carbono. Além da poluição do ar, o enxofre representa uma série de preocupações adicionais para a operação e manutenção dos equipamentos das UTEs [18]. Especificamente, os óxidos de enxofre produzidos pela combustão do enxofre no óleo produzem corrosão em alta e baixa temperatura em componentes de caldeiras e dutos.

Há diversas metodologias analíticas utilizadas na medição do teor de enxofre [19, 31], tais como como microcoulometria oxidativa, fluorescência ultravioleta, infravermelho não dispersivo, espectroscopia de fluorescência de raios-X, métodos de titulação, métodos gravimétricos, colorimetria rateométrica, métodos potenciométricos e cromatografia gasosa, estão sendo usados para determinação de enxofre. A especiação de enxofre (determinação de espécies moleculares) fornece dados adicionais para mitigar os problemas de teor de enxofre da indústria de refino de petróleo, proporcionando maior percepção do que apenas medir o teor de enxofre total.

As normas mais utilizadas para teor de enxofre em óleos combustíveis são:

- ASTM D1552 [32] Método de teste padrão para enxofre em produtos de petróleo por combustão de alta temperatura e detecção de infravermelho (IR) ou detecção de condutividade térmica (TCD);
- ASTM D2622 [33] Método de ensaio padrão para Enxofre em produtos petrolíferos por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda;
- ASTM D4294 [34] Método de ensaio padrão para Enxofre em petróleo e produtos petrolíferos por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia;
- ASTM D5453 [35] Método de ensaio padrão para Determinação de enxofre total em hidrocarbonetos leves, combustível de motor de ignição por faísca, combustível

para motores diesel e óleo de motor por fluorescência ultravioleta.

2.2.7.3 Resíduos de Carbono

O óleo combustível tende a formar depósitos de carbono na superfície de diferentes partes envolvidas no sistema de produção de energia, principalmente, na câmara de combustão em condições de alta temperatura [18]. Quanto mais depósito de resíduos de carbono, mais difícil queimar o combustível de forma eficiente.

A norma utilizada é a ASTM D524 [36], Método de ensaio padrão para Resíduos de carbono *Ramsbottom* de derivados de petróleo. Outra norma é a ASTM D189-06 [37] que é um método de teste padrão para resíduos de carbono de *Conradson* de produtos petrolíferos.

2.2.7.4 Cinzas

O teor de cinzas é o resíduo não combustível resultante da oxidação dos compostos organometálicos contidos no petróleo bruto [19]. Esses compostos são concentrados durante o processo de refino e não podem ser facilmente removidos por métodos físicos, como centrifugação ou filtragem. Pode haver até 25 metais diferentes em óleos crus. Entre os mais prevalentes estão ferro, níquel, cálcio, alumínio e sódio. No caso de resíduo produzido pelo processo de craqueamento catalítico, outra fonte de metal contido no óleo é transportada do catalisador à base de metal usado no vaso do reator desse processo [18]. As cinzas apresentam dois tipos principais de problemas: incrustação (e em alguns casos escória) e corrosão por alta temperatura. A incrustação e a escória prejudicam a transferência de calor e reduzem a eficiência de produção de energia. A corrosão em alta temperatura pode causar danos significativos. Os principais culpados dessa corrosão são o vanádio e o sódio. A norma adotada em laboratórios é a ASTM D482 – 19 [38].

2.2.7.5 Vanádio

O vanádio é um dos componentes metálicos mais problemáticos que podem estar contidos no óleo combustível. Isso se deve à severa corrosão que pode causar e ao seu papel como catalisador na conversão de dióxido de enxofre (SO_2) em trióxido de enxofre (ou óxido sulfúrico) (SO_3) [18]. Quando o vanádio é oxidado na chama do queimador, ele forma pentóxido de vanádio (V_2O_5) . Se o sódio também estiver no óleo, ele formará óxido de sódio (Na_2O) . Esses dois compostos se combinam para formar uma gama de compostos que têm pontos de fusão tão baixos quanto 540°C [19]. O enxofre, que também está contido em óleos combustíveis, produzirá óxido sulfúrico (SO_3) , que pode se combinar com Na_2O para formar sulfato de sódio (Na_2SO_4) . Os Na_2SO_4 e V_2O_5 também formam misturas de baixo ponto de fusão que causam um mecanismo de corrosão, conhecido como corrosão de alta temperatura. Os métodos utilizados são ASTM D5863 [39] e ASTM D5708 [40]. Estes métodos são descritos na seção 2.2.7.6.

2.2.7.6 Sódio

O sódio é um contaminante que pode estar presente no petróleo bruto como um dos compostos metálicos complexos. O sódio também pode se derivar do sal (cloreto de sódio) contido na umidade que se origina do petróleo bruto ou acidentalmente adicionado ao petróleo no transporte marítimo [18]. Os métodos utilizados são ASTM D5863 [39] e ASTM D5708 [40].

ASTM D5863 – "Métodos de ensaio padrão para Determinação de níquel, vanádio, ferro e sódio em óleos crus e combustíveis residuais por espectrometria de absorção atômica de chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*)". Este método de ensaio cobre a determinação de níquel, vanádio, ferro e sódio em óleos crus e combustíveis residuais por espectrometria de absorção atômica de chama (AAS). Dois métodos de ensaio diferentes são apresentados: O primeiro, a AAS de chama é usada para analisar uma amostra decomposta com ácido para a determinação do total Ni, V e Fe; e o segundo, a AAS de chama é usada para analisar uma amostra diluída com um solvente orgânico para a determinação de Ni, V e Na. Esse método de ensaio usa metais solúveis em óleo para calibração na determinação de metais dissolvidos e não pretende determinar ou detectar quantitativamente partículas insolúveis. Assim, este método de ensaio pode subestimar o teor de metal, especialmente sódio, presente como sais de sódio inorgânicos.

ASTM D5708 - Métodos de teste padrão para determinação de níquel, vanádio e ferro em óleos brutos e combustíveis residuais por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP) (*Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry*).

Ambas as duas técnicas normativas baseiam-se em métodos envolvendo medições a nível atômico.

2.2.7.7 Alumínio e Silício

São partículas duras e abrasivas, originadas na refinaria. Causam desgastes em várias partes do equipamento [19]. São perigosas quando estão no tamanho entre 10 e 20 $[\mu m]$, pois tendem a ser atraídas pelas gotículas de água, tornando-se extremamente difíceis de serem removidas do óleo combustível. Por não estarem uniformemente distribuídas no óleo, são também difíceis de serem captadas em análises e testes [6].

O método de medição é a ASTM D5184 [41] - Métodos de ensaio padrão para determinação de alumínio e silício em óleos combustíveis por decomposição, fusão, espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente e espectrometria de absorção atômica.

2.2.7.8 Asfaltenos

Os asfaltenos são os hidrocarbonetos de cadeia longa, mais pesados e com pesos moleculares na faixa de 1.000 a 20.000 que pertencem à classe aromática dos hidrocarbonetos [18]. Eles são as últimas das moléculas de hidrocarbonetos no OC a entrar em combustão e produzir um comprimento de chama mais longo. Os metais e outros contaminantes que estavam presentes no óleo cru ficarão concentrados nos asfaltenos. Eles são tipicamente suspensos na forma coloidal no óleo, ou seja, são partículas sólidas suspensas na fase de óleo líquido [19]. Devido a isto, os asfaltenos podem formar camadas em tanques de armazenamento e depósitos em filtros e trocadores de calor, causando bloqueio e perda de desempenho. O método utilizado para medir os asfaltenos é apresentado na norma ASTM D6560 [42] .

2.3 Cálculo do Poder Calorífico

A estimativa de poder calorífico de óleos combustíveis pode ser obtida por métodos baseados em bombas calorimétricas, como as das normas ASTM D240 [27], ou por métodos empíricos, baseadas em fórmulas matemáticas, tais como as estabelecidas na ASTM D4868 [15]. Na literatura, também é possível encontrar métodos baseados na composição elementar dos combustíveis [43]. Os calores de combustão de qualquer composto orgânico estão associados às energias de ligação entre os átomos que formam a estrutura química do composto e, portanto, ao caráter das ligações [44]. No entanto, a possibilidade de que o calor de combustão possa ser calculado para combustíveis derivados do petróleo com precisão razoável a partir da composição elementar levou muitos pesquisadores a estabelecer correlações empíricas a partir de suas características comumente medidas [45, 46]. Essas correlações são frequentemente expressas na forma de combinações lineares das porcentagens em peso dos elementos dos átomos de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio (O), e às vezes expandidas para Enxofre (S) e Nitrogênio (N). A razão é que os principais elementos na composição química dos combustíveis fósseis são, na verdade, limitados a C, H, O, N e S em sua parte orgânica [46].

Os métodos empíricos correlacionam algumas das propriedades da qualidade dos óleos combustíveis para estimar o calor de combustão [47,48]. Duas propriedades bastantes exploradas são a massa específica e a viscosidade [47,49]. Tais equações são determinadas a partir de testes em amostras do combustível de diferentes locais [50]. As equações desenvolvidas para as amostras representam a correlação obtida por meio de análises de regressão. Baseado nestes conceitos, as UTEs brasileiras utilizam a seguinte equação para estimar o PCI,

$$PCI = 46,05 + 3,91.d - 9,21.d^2,$$
(2.3)

onde, d é a densidade ³ relativa do óleo combustível para uma temperatura 20°C e a água a 4°C.

Alguns componentes contidos nos óleos combustíveis influenciam diretamente na estimativa do poder calorífico[50]. Os contaminantes presentes nos óleos possuem grande influência sobre a eficiência na combustão dos óleos combustíveis. A água é o contaminante que produz a maior influência nos níveis do PCS e PCI, quanto maior a presença de água menor serão os valores dos dois fatores. Também, fraudes com águas costumam ser constantes. O enxofre também é outro contaminante que apresenta grande influência no calor específico. O terceiro fator é a presença de cinzas. Aplicando as correções dos contaminantes na estimativa do poder calorífico, obtém-se

$$PCI = (46,05+3,91.d-9,21.d^{2}).(1 - (f_{\acute{a}gua} + f_{cinzas} + f_{enxofre})) +9,42.f_{enxofre} - 2,45.f_{\acute{a}gua}$$
(2.4)

onde, $f_{água}$ é o conteúdo de água presente no combustível em V/V(Unidade de volume por volume); f_{cinzas} é o conteúdo de cinzas V/V, $f_{enxofre}$ é o conteúdo de enxofre V/V; e d é a densidade relativa do óleo combustível para uma temperatura 20°C e a água a 4°C.

A norma ASTM D4868 [15] apresenta um método de teste que cobre a estimativa do poder calorífico inferior e superior em unidades SI (Sistema Internacional), megajoule por quilograma, de combustíveis de hidrocarbonetos e misturas a partir da massa específica do combustível e dos teores de enxofre, água e cinzas. É um método adotado quando os laboratórios químicos não apresentam métodos de medição direta, como a ASTM D1405 [51], D4529 [52], D3338 [53] e D240 [27]. Este método de teste é puramente empírico. Foi derivado usando combustíveis de hidrocarbonetos líquidos produzidos por processos normais de refino de petróleo bruto convencional que estão em conformidade com os requisitos das especificações para combustíveis de petróleo. Este método de teste é válido para aqueles combustíveis na faixa de massa específica de 750 $[kg/m^3]$ a 1000 $[kg/m^3]$ e aqueles que não contêm um conteúdo aromático incomumente alto. Combustíveis de alto conteúdo aromático normalmente não atenderão a alguns critérios de especificação de combustível.

O procedimento adotado na ASTM D4868 inicia-se com as determinações da massa específica, teor de enxofre, teor de água e o conteúdo de cinzas, por meio de normas apresentadas nas seções anteriores. Depois de determinados os valores de cada substância individualmente pelas normas correspondentes, aplica-se as seguintes fórmulas

³ **densidade** $(d = \rho_o/\rho_w)$ é um termo adimensional e é definida como a relação entre a massa específica do óleo à 20°C com a massa específica da água à 4°C

$$PCS = (51,916 - 8,792.10^{-6}.\rho^2) \cdot (1 - (f_{água} + f_{cinzas} + f_{enxofre})) +9,420.f_{enxofre}$$
(2.5)

$$PCI = (46, 423 - 8, 792.10^{-6}.\rho^2 + 3, 170.10^{-3}.\rho) \cdot (1 - (f_{\acute{a}gua} + f_{cinzas} + f_{enxofre})) +9, 420.f_{enxofre} - 2, 449.f_{\acute{a}gua}$$
(2.6)

onde, $f_{água}$ é o conteúdo de água presente no combustível V/V, f_{cinzas} é o conteúdo de cinzas V/V, $f_{enxofre}$ é o conteúdo de enxofre V/V e ρ é a massa específica do óleo combustível a 15°C em $[kg/m^3]$.

3 Sistema Híbrido Ultrassônico-Capacitivo

Neste capítulo é apresentada a proposta da tese de uma metodologia de medição de três características do óleo combustível que denotam sua qualidade. Tais medições são o teor de água, estimativa de massa específica e o poder calorífico inferior (PCI) do óleo combustível. A determinação da quantidade de água em óleo combustível é medida pelo sistema capacitivo, o cálculo da estimativa de massa específica une informações dos três sistemas (ultrassônicos, capacitivos e de temperatura) e as estimativas do poder calorífico são baseadas nas estimativas de massa específica e teor de água em OC. É apresentado um algoritmo que se baseia nas informações de temperatura e velocidade do som para classificar e testar a similaridade do óleo combustível em análise, comparando com uma base de dados. A partir dos parâmetros da base de dados é realizada a estimação da massa específica e PCI. As técnicas serão descritas nas seções seguintes.

3.1 Metodologia abordada na tese

A metodologia abordada na tese desenvolve a integração de diferentes sistemas de medição para estimar dados da qualidade de óleo combustível. A Figura 5 ilustra a metodologia de estimação de parâmetros da qualidade de óleo combustível. Os dados dos três sistemas são adquiridos em uma base de Tempo (T_b) . A cada atualização de tempo (T_b) , várias medições de capacitâncias (N_C) , tempos de trânsitos (N_t) e temperaturas (N_{Temp}) são feitas e os cálculos relacionados a qualidade de OC são realizados.



Figura 5 – Fluxograma da metodologia de estimação de parâmetros

O sistema capacitivo realiza a estimativa da capacitância do óleo combustível em análise. O fluxo de processamento de dados para estimar o teor de água se inicia com um número de N_C medições de capacitâncias do óleo combustível. Os dados são processados estatisticamente eliminando as medições que são consideradas *outliers* e a
média (\bar{C}_p) e o desvio padrão (s_{C_p}) da amostragem de N_C medições são calculados, além disso a incerteza da medição (U_{C_p}) é estimada por meio da estatística dos dados [54]. Obtendo os dados tratados estatisticamente $(\bar{C}_p, s_{C_p} \in U_{C_p})$, o próximo passo é calcular o valor do teor de água. Este é calculado por meio de uma relação linear determinada em experimentos laboratoriais, estimando o valor de teor de água (Φ_w) em óleo combustível e realizando a propagação de incerteza do valor calculado (U_{Φ_w}) . Obtém-se um valor de $\Phi_w = \bar{\Phi}_w \pm U_{\Phi_w}$ como resultado, para o instante de medição atual. Os detalhes do sistema serão apresentados na seção 3.2.

O sistema ultrassônico utiliza das estimativas de tempos de trânsitos do conjunto de seis trajetórias acústicas para estimar os valores de vazão (Q_v) e velocidade do som (c_o) . Os dados de N_t medições de tempos de trânsitos up e down das seis trajetórias são adquiridas pelo sistema eletrônico. Estes são processados de forma estatística, eliminando outliers, obtendo os valores de média $(\bar{t}_{up,i}, \bar{t}_{down,i})$, desvio padrão $(s_{t_{up,i}}, s_{t_{down,i}})$ e as incertezas relacionadas a medição $(U_{t_{up,i}}, U_{t_{down,i}})$ para cada trajetória (i). Com as informações de tempos de trânsitos, duas estimativas são realizadas: a vazão do fluido e a velocidade do som no meio de propagação. A estimativa de vazão se inicia com o cálculo da diferença dos tempos de trânsitos ($\Delta T_i = \bar{t}_{up,i} - \bar{t}_{down,i}$) e consequentemente obtém-se as estimativas das velocidades axiais médias para cada trajetória i ($\bar{v}_{ax,i}$). Com as velocidades axiais médias, o algoritmo realiza uma integração numérica para se estimar a vazão (Q_v) . As incertezas são propagadas obtendo uma estimativa de vazão estipulada por $Q_v = Q_v \pm U_Q$. Outro cálculo realizado pelo sistema ultrassônico é a estimativa da velocidade de propagação do ultrassom no fluido, por meio dos tempos de trânsitos. Tendo os os tempos de trânsitos $up \in down$, obtém-se a estimativa do valor da velocidade do som, dado por $c_o = \bar{c}_o \pm U_{c_o}$. Os detalhes dos cálculos são apresentados na seção 3.3.

A medição de temperatura é realizada pelo sistema desenvolvido utilizando um sensor PT1000. Um total de N_{Temp} aquisições são feitas e um processamento estatístico é realizado, obtendo a média e desvio padrão da temperatura. Em seguida, é aplicado um filtro de Kalman [55, 56] nos dados obtidos para aprimorar a estimativa da temperatura, suavizando possíveis oscilações ocasionada pela medição. A seção 3.4 apresenta o desenvolvimento.

A etapa da metodologia estipulada como "Estimar os parâmetros em função de $T(^{\circ}C)$ e c_o " é responsável por aplicar o algoritmo de estimação de parâmetros para a realização dos cálculos de massa específica e PCI. Os dados de entrada, temperaturas $T(^{\circ}C)$ e velocidade do som (c_o) , são utilizados para estimar os parâmetros primários de cálculos para massa específica, testando a similaridade das características das informações com a base de dados dos óleos combustíveis anteriores. O algoritmo será apresentado na seção 3.5.

Com os melhores parâmetros estipulados pelo algoritmo de similaridade, a massa

específica é calculada. Com os parâmetros estipulados compensados pela temperatura e com a velocidade do som (c_o) medida, obtém-se a massa específica do fluido em análise e a propagação de incerteza, $\rho_o = \bar{\rho}_o \pm U_{\rho_o}$. Os cálculos serão apresentados na seção 3.5.5.

Após obter o valor da massa específica do óleo combustível, o algoritmo calcula o valor do poder calorífico. Os dados de entrada dessa etapa são a massa específica estimada e o teor de água estimada. O valor do PCI é estimado por meio de uma equação empírica. Os desenvolvimentos são apresentados na seção 3.6.

As estatísticas referentes a média, desvio padrão e incertezas podem ser consultadas nas referências [54, 57–60]. O Apêndice E apresenta o resumo da teoria estatística utilizada na tese.

As seções seguintes abordarão com mais detalhes cada sistema de medição e os cálculos de estimativas.

3.2 Sistema Capacitivo

Esta seção apresenta o desenvolvimento do sistema de estimação de teor de água em óleo combustível adotado na tese. Este método é baseado em um sensor capacitivo desenvolvido e numa topologia de medição apresentada por Arantes et al. [61, 62]. As seções seguintes apresentarão os desenvolvimentos relacionados ao sistema capacitivo e a fórmula que correlaciona o valor de capacitância medida com o teor de água em OC.

O Apêndice A apresenta os complementos das informações relacionados ao sistema capacitivo, contendo uma revisão bibliográfica sobre as tecnologias de medição de água em óleo combustível, contexto teórico da medição capacitiva, complemento do desenvolvimento do sensor capacitivo e eletrônica abordado na tese e o processo de calibração da eletrônica em laboratório.

3.2.1 Introdução ao sistema capacitivo

A medição do teor de água em óleo combustível é um fator importante a ter conhecimento, principalmente em UTEs, devido à água ser considerada um dos principais contaminantes de OC, por ser um processo de contaminação que pode ocorrer em toda a cadeia, desde a produção até o consumo do OC [4]. Em complemento, a presença de água em óleo combustível tende a ser corrosiva aos equipamentos do sistema, devido a ter reações químicas gerando a presença de ácido sulfúrico [4]. Ainda, do ponto de vista econômico, a água não tem valor econômico para a geração de energia, pelo contrário, faz o OC perder o poder de combustão.

O monitoramento de água em OC pode ser realizado utilizando várias técnicas, que vão de técnicas laboratoriais [13] até as mais sofisticadas aplicadas em equipamentos de medição on-line [4,63]. O Apêndice A apresenta uma revisão bibliográfica de técnicas disponíveis para a medição de teor de água em óleos combustíveis. A tese propõe a medição do conteúdo de água em OC por meio do método capacitivo.

O método capacitivo consiste em um conjunto eletrônico atrelado a um sensor para medir capacitância. Este sensor em contato com fluido (no caso o OC) interage a formar um capacitor, onde o dielétrico é o fluido em medição. Tendo como pressuposto que o OC em medição seja puro, sem presença de algum contaminante como a água, a medição da capacitância seria um valor C_P que representa a propriedade elétrica do óleo [64, 65]. Contudo, com a presença de uma fração de água neste OC em medição, a capacitância tende a aumentar, alterando o valor C_P do capacitor. Esta variação se deve ao fato de que a permissividade do óleo ($\varepsilon_r \approx 2-3$) é muito menor que a da água ($\varepsilon_r \approx 50-80$). A porcentagem de água no óleo pode ser calculada com base em uma relação previsível nas propriedades elétricas das emulsões [66].

A tese se baseou no desenvolvimento proposto por Arantes et al. [61, 62] para desenvolver a medição de teor de água em óleo combustível. A proposta devidamente divulgada em dois artigos [61,62] apresenta um sistema capacitivo utilizando um transdutor de discos paralelos que é inserido no fluxo do fluido. O transdutor capacitivo é controlado por uma eletrônica baseada em uma topologia de fonte de corrente de *Howland*, com aprimoramentos que permitem sua operação oscilante de forma contínua e fácil ajuste de corrente e frequência de saída. A eletrônica dedicada na medição é controlada por um FPGA que lê os valores de capacitância e um *software* dedicado que calcula o teor de água em óleo combustível.

3.2.2 Sensor Capacitivo

O sensor consiste em uma série de discos inox formando uma associação de capacitores em paralelo. A Figura 6 apresenta o sensor capacitivo desenvolvido.



Figura 6 – Sensor capacitivo desenvolvido

Os discos são conectados por meio de eletrodos rígidos de forma a fazer uma associação paralela de capacitores, aumentando o valor da capacitância total do sensor. O fluido que se quer inspecionar preenche os espaços existentes entre cada par de discos, formando pequenos capacitores associados. Maiores valores de capacitância permitem ter maior precisão nas medições, pois sua proporção aos elementos parasitas (como os oriundos de cabos, traços de placas e peças eletrônicas) é maior, reduzindo assim a magnitude dos erros por eles causados [61]. A Figura 7 apresenta as conexões elétricas do sensor capacitivo.



Figura 7 – Conexões elétricas do sensor capacitivo

Para avaliar a permissividade relativa de uma determinada substância, é necessário inserir o sensor nela e medir sua capacitância. Em seguida, aplica-se o valor obtido à equação

$$C = C_i + C_f \varepsilon_r av{3.1}$$

onde, C_i é uma capacitância que é intrínseca ao sensor em Farad [F], decorrente de elementos construtivos, como fios, conexões e ao material dos discos. Representa uma parte da capacitância total que é independente da permissividade relativa do fluido. C_f é um valor que determina o quanto o fluido circundante influencia a capacitância do sensor em Farad [F]. O produto $C_f \varepsilon_r$ representa a porção da capacitância total que é proporcional à permissividade relativa, permitindo medir sua magnitude.

Na abordagem da tese, realizaram-se medições iniciais com o capacitor proposto para determinar suas características elétricas, utilizando dois fluidos com permissividade relativa conhecida, os detalhes do processo de calibração foram abordados na referência bibliográfica [62] e o Apêndice A. O sensor capacitivo desenvolvido é um sensor de imersão que é instalado na seção transversal do conduto forçado do carretel. A zona de sensibilidade está localizada nas regiões do conjunto de discos paralelos, que formam um conjunto de capacitores em paralelo. Logo sua medição se limita ao tamanho do conjunto de sensores capacitivos. O comprimento da região de sensibilidade do sensor (conjunto de capacitores) é de 8 cm. O sensor é posicionado em relação ao conduto forçado seguindo o exemplo apresentado na Figura 8.



Figura 8 – Posicionamento do sensor capacitivo em relação ao conduto forçado

3.2.3 Topologia do circuito de medição de capacitância

O circuito utilizado para medir a capacitância do sistema sensor e fluido, baseia-se na topologia proposta por Arantes et al. [61]. O circuito proposto utiliza uma topologia de fonte de corrente de *Howland*, com aprimoramentos que permitem sua operação oscilante de forma contínua e fácil ajuste de corrente e frequência de saída [61]. A Figura 9 apresenta o circuito proposto por Arantes et al. [61].

Segundo [61], o amplificador operacional U1A é o núcleo de uma fonte de corrente controlada por tensão (VCCS), contando com a combinação precisa dos resistores R1, R2, R3 e R4 para seu comportamento adequado. Ele alimenta a corrente no sensor, que é uma carga capacitiva e é carregada positiva ou negativamente de acordo com a direção da corrente fornecida. O amplificador operacional U1B atua como um *buffer*, isolando o



Figura 9 – Circuito de medição de capacitância proposto por Arantes et al. [61]

resistor R e a carga (conectada a J1) do caminho de *feedback*. O ajuste de sua corrente e frequência de saída é realizado pelo elemento resistivo R. O amplificador operacional U2A atua como um comparador entre a entrada do VCCS e a tensão observada no sensor. É responsável por mudar a polaridade da tensão de entrada, invertendo, portanto, a direção do fluxo da corrente de saída toda vez que a carga ficar completamente carregada. O amplificador operacional U2B atua como um *buffer*, isolando o resistor R5 e o par de diodos limitadores de tensão (D1 e D2) da entrada do VCCS. Este fornece a tensão de entrada da fonte de corrente com impedância de saída mínima para não interferir no casamento dos resistores mencionados.

Os sinais obtidos em TP1 e TP2 são sinais correspondentes às saídas do medidor. A corrente observada em TP1 apresentará um comportamento de um sinal quadrado, devido ao sinal comparador do sistema dado pelo circuito limitador de diodo e um *buffer*. Tendo um sinal quadrado na corrente como entrada no sensor capacitivo, a tensão apresentará um comportamento de sinal triangular, que corresponde à integral do sinal quadrado fornecido pela fonte de corrente. A Figura 10 apresenta a resposta dos sinais de saída.

Com as saídas do circuito da Figura 10, obtém-se a seguinte relação para estimar a capacitância

$$C = \frac{\Delta t}{\Delta V}.I,\tag{3.2}$$

onde, I é a corrente fornecida ao capacitor dado em *ampère* [A], Δt é o intervalo de tempo observado em segundos [s] e ΔV é a variação de tensão determinada em *Volts* [V]. Com a aplicação do sistema de medição de capacitância obtém-se a relação dada por



Figura 10 – Sinal de saída do circuito

$$C = \frac{\Delta t}{R},\tag{3.3}$$

onde, R é a resistência apresentada na figura 9.

Por fim, o circuito eletrônico possui um sistema de aquisição digital e analógico para a aquisição dos sinais descritos acima. A eletrônica é controlada por um FPGA que é responsável por realizar a captura dos sinais de aquisição.

3.2.4 Relação entre capacitância e teor de água

Para correlacionar a medição de capacitância realizada pelo sistema capacitivo com o teor de água no óleo combustível, foi necessário realizar um experimento em laboratório para levantar uma função de correlação entre as duas grandezas. Esse experimento foi feito em um laboratório especializado. O óleo combustível utilizado para os testes foi o OCB1, o utilizado na UTE de teste do equipamento. Segundo o que é conhecido pela Resolução ANP Nº 3 (DOU 28.1.2016) [3], o limite de água e sedimentos para comercialização de OCB1 é de 2% V/V¹.

Devido ao fator de 2% V/V estipulado pela ANP, para obter a relação de capacitância e teor de água, foram determinadas quatro amostras de OC com as seguintes frações de água: 2,20%, 1,01%, 0,40% e 0,19%. Para determinar estes níveis de água nas amostras de óleo, foi utilizado o método *Karl Fischer* para aferição da quantidade de água e realizar a calibração do sistema.

 $[\]overline{{}^{1}$ V/V - é indicação para descrever a razão entre volume de água e volume de óleo dado em %.

O sensor capacitivo foi inserido nas amostras de água e as medições de capacitância foram feitas. Foram registradas uma sequência de 100 medições de capacitância pelo sistema capacitivo para cada amostra.

| | Tomore | Como aitân air | N./ |
|------------------|-------------|----------------|-----------|
| Qtd. de Agua | Temperatura | Capacitancia | Numero de |
| Karl Fischer (%) | (°C) | (pF) | Medições |
| 0,19 | 46,5 | 261,8 | 100 |
| 0,40 | 49,1 | 286,1 | 100 |
| 1,01 | 49,3 | 353,2 | 100 |
| 2,20 | 47,4 | 482,9 | 100 |

Tabela 2 – Calibração pelo método Karl Fischer

Por meio de uma interpolação utilizando os valores da tabela 2, obteve-se a seguinte regressão linear

$$\Phi_w = 0,0087.C_p - 2,0712 \tag{3.4}$$

onde, C_p é a capacitância medida pelo sistema capacitivo dado em pico Farad [pF] e Φ_w é o teor de água em óleo combustível dado em porcentagem [%].

O Apêndice A apresenta com mais detalhes o experimento realizado em laboratório, assim como a referência bibliográfica [62].

3.3 Sistema ultrassônico

Esta seção apresenta o sistema ultrassônico desenvolvido, responsável por realizar duas importantes estimativas, vazão do fluido e velocidade do som. O sistema ultrassônico consiste em um conjunto de transdutores ultrassônicos, formando trajetórias acústicas, emitindo e recebendo sinais ultrassônicos, e a partir da medição do tempo de propagação de ondas ultrassônicas, é possível estimar as duas grandezas de medição citadas anteriormente. A partir das estimativas de velocidade do som é possível obter o valor de massa específica, uma qualidade do óleo combustível que a tese aborda. As seções seguintes abordarão os princípios ultrassônicos proposto na tese para a medição da velocidade do som e vazão.

O Apêndice B apresenta os complementos das informações da medição ultrassônica aplicados a estimar a massa específica de um fluido, contendo revisões bibliográficas sobre os métodos de medição, contextos teóricos e o desenvolvimento do sistema ultrassônico com os testes em laboratório de modelo reduzido. Também, é difundida a teoria da medição de vazão pelo método ultrassônico.

3.3.1 Introdução ao sistema ultrassônico

Os sistemas ultrassônicos são aplicados em diferentes campos tecnológicos, abordando medições simples de distâncias de obstáculos até tecnologias avançadas como os ultrassons na medicina [5, 67]. O conceito de medição se baseia nas emissões e recepções das ondas ultrassônicas pelos transdutores ultrassônicos e, por meio de técnicas avançadas de processamento de sinais, é possível estimar diversas grandezas físicas [5, 67-69].

As técnicas ultrassônicas podem ser aplicadas de duas formas: utilizando um sistema pulso-eco ou um sistema emissor-receptor [68,70]. Para um sistema pulso-eco, o princípio básico envolve o envio de um sinal ultrassônico, pulsado ou contínuo, de frequência ultrassônica apropriada e a recepção do sinal ultrassônico de eco (ou retorno) é realizada pelo mesmo transdutor que transmitiu. Enquanto, o princípio de um sistema emissorreceptor, um transdutor ultrassônico emite o sinal ultrassônico e um segundo transdutor (ou um segundo piezoelétrico) é responsável por receber o sinal emitido. Ambas as tecnologias são amplamente empregadas nas industrias ultrassônicas [67,68].

A técnica ultrassônica proposta na tese é um sistema que trabalha no princípio emissor-receptor. O princípio do método é que dois transdutores ultrassônicos são colocados em lados opostos no carretel de medição, formando uma trajetória acústica que possui uma inclinação de ângulo φ em relação ao fluxo do fluido. Os dois transdutores ultrassônicos emitem e recebem informações do seu par e, a partir do processamento dos sinais ultrassônicos, são estimados os tempos de propagações (ou tempos de trânsitos) das ondas ultrassônicas no meio. O tempo de trânsito é o termo dado ao tempo que a onda ultrassônica leva ao sair do transdutor emissor até chegar ao transdutor receptor. Uma eletrônica dedicada é a responsável por estimar os tempos de trânsitos dos dois transdutores pertencentes a trajetória acústica. Em presença de um fluxo do fluido em análise, o tempo de trânsito a jusante do fluxo é denominado t_{down} e o tempo de trânsitos $(t_{down} e t_{up})$ estimados é possível aferir algumas grandezas físicas e as de interesse da tese são a vazão e a velocidade do som no fluido. A partir da velocidade do som é possível estimar a massa específica do fluido.

A medição de vazão pelo método ultrassônico utiliza das medições de tempos de trânsitos a favor e contra o fluxo para estimar o escoamento [70]. A vazão de um fluido pode ser obtida tendo a relação da área A da seção transversal do conduto forçado e da velocidade axial média (\bar{v}_{ax}) , logo a relação é dada por $Q = A.\bar{v}_{ax}$, [71]. Pela técnica ultrassônica por tempo de trânsito se obtém que a velocidade axial média do escoamento do fluido é obtida por meio de uma relação que leva em consideração os tempos de trânsitos $(t_{up} e t_{down})$, sendo que a intensidade de \bar{v}_{ax} é proporcional à diferença entre os tempos de propagação contra e a favor do escoamento $(\Delta T = t_{up} - t_{down})$ [70,72], ou seja, quanto maior a diferença entre os tempos de trânsitos, maior será a vazão do fluido.

As técnicas de medição de massa específica por ultrassom mais difundidas são as técnicas baseadas na velocidade do som no meio [73,74], técnicas baseadas nas impedâncias acústicas [75–77] e técnicas utilizando a propagação por guia de ondas [78,79]. Outras propostas também aparecem na literatura como a interferometria acústica que possui abordagens distintas das três técnicas apresentadas anteriormente [80,81]. O apêndice B apresenta mais detalhes das referências bibliográficas de medição de massa específica por ultrassom. A técnica adotada na tese para estimativa de massa específica se baseia na técnica por velocidade do som.

Os métodos ultrassônicos que utilizam a velocidade do som no meio para estimar a massa específica, baseiam-se na equação de *Newton-Laplace* [82,83], dada por,

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho.c^2},\tag{3.5}$$

onde, a massa específica (ρ), dado em $[kg/m^3]$, de um fluido pode ser determinada conhecendo a compressibilidade isentrópica (adiabática) (κ_s), dada em [m.s/kg]; e a velocidade do som (c), dada em [m/s]. Outro termo bastante difundido na literatura é o módulo de compressibilidade (β) (encontrado como *Bulk Modulus*, termo em inglês, e o termo adotado é módulo volumétrico) que é o inverso da compressibilidade [75,84]. Assim a equação é dada por

$$\beta = \rho.c^2. \tag{3.6}$$

A tese propõe desenvolver uma metodologia que utiliza desses princípios para estimar a massa específica do óleo combustível utilizados nas UTEs. O sistema ultrassônico mede a velocidade do som a partir de seis trajetórias acústicas e aplica algoritmos de processamentos para obter uma estimativa da massa específica do óleo combustível. Os detalhes serão aprofundados na seção 3.5.

3.3.2 Hardware do sistema ultrassônico

O sistema ultrassônico da tese apresenta uma configuração contendo seis trajetórias acústicas distribuídas em dois planos de medição, como apresentada na Figura 11. Todas as seis trajetórias acústicas são constituídas de transdutores ultrassônicos do tipo intrusivo, em contato com o fluido de medição. Os transdutores ultrassônicos foram desenvolvidos para o protótipo e possuem cerâmicas piezoelétricas que operam de forma ressonante com a frequência de 1 [MHz]. A Figura 12 apresenta os transdutores desenvolvidos, onde (a) representa os transdutores posicionados no centro e (b) os transdutores posicionados equidistantes ao centro.



Figura 11 – Sistema ultrassônico



Figura 12 – Transdutores ultrassônicos

As seis trajetórias são distribuídas em dois planos de medição. Um plano de medição é caracterizado por conter um conjunto de três trajetórias dispostas em posições distintas, uma ao centro do carretel e duas trajetórias posicionadas de forma equidistantes à trajetória acústica central. O plano de medição forma uma elipse, quando o corte da vista de observação é realizado no plano dos transdutores ultrassônicos. A Figura 13 apresenta a característica dos planos de medição.

As trajetórias 1, 2 e 3 pertencem ao plano de medição A, enquanto as trajetórias 4, 5 e 6 pertencem ao plano B de medição. A tabela 3 apresenta os comprimentos das trajetórias acústicas.

A eletrônica responsável por controlar as trajetórias ultrassônicas é capaz de aferir a medição de tempos de trânsitos das seis trajetórias nos dois sentidos de propagação, tanto a montante quanto a jusante do fluxo do fluido. A eletrônica do sistema de medição



Figura 13 – Plano de medição

| Trajetória | Tamanho [mm] |
|------------|-----------------|
| 1 | 162,26 |
| 2 | 203,00 |
| 3 | $163,\!05$ |
| 4 | 163,54 |
| 5 | 202,83 |
| 6 | 162,93 |

Tabela 3 – Comprimentos das trajetórias acústicas

ultrassônica apresenta um *hardware* específico dedicado ao cálculo dos tempos de trânsitos. A técnica adotada neste *hardware* para o cálculo de tempo de trânsito é o *zero-crossing* detection [70]. As medições são processadas pelo FPGA e um *software* calcula a massa específica do fluido em medição.

3.3.3 Método de medição por Zero-Crossing Detection

A técnica utilizada para medição dos tempos de trânsitos por meio de ondas ultrassônicas se baseia na técnica de Zero-Crossing Detection (Detecção por passagem de zero) [70,85–87]. A Figura 14 apresenta a medição de zero-crossing. O processamento consiste em um sistema de medição de tempo iniciado quando a onda ultrassônica é transmitida pelo transdutor emissor. A onda ultrassônica se propaga no fluido e chega no transdutor de recepção, onde é convertido para um sinal elétrico representante, a eletrônica de zero-crossing detection é acionada quando um limiar (*Threshold*) é superado pelo nível do sinal elétrico, conforme apresentada na Figura 14 como índice (1). Após a detecção do limiar, a eletrônica detecta o cruzamento de zero do sinal ultrassônico, capturando o tempo de passagem de zero (t_{ToF_1}) e parando o processo de tempo.



Figura 14 – Zero-Crossing detection

Outros métodos de *zero-crossing detection* fazem várias medições de zero num mesmo sinal ultrassônico, como apresentado na Figura 15. Após o limiar, o processo de medição espera algumas passagens de zero para estabilização do sinal ultrassônico e começa a medir várias passagens de zero.



Figura 15 – Zero-Crossing detection para várias passagens de zeros

A eletrônica retorna estes valores de tempos de trânsitos medidos e uma média é estabelecida conforme a expressão,

$$\bar{t}_{ToF} = \frac{1}{M} \left(t_{ToF_1} + \sum_{j=2}^{M} \left(t_{ToF_j} - (j-1) . \bar{t}_{c/2} \right) \right),$$
(3.7)

onde, \bar{t}_{ToF} é a média do tempo de trânsito em segundos [s]; t_{ToF} são os tempos de trânsito medidos pela eletrônica em segundos [s]; e $\bar{t}_{c/2}$ é a média do tempo de meio ciclo de oscilação do sinal ultrassônico em segundos [s].

A eletrônica do sistema se baseia no segundo modelo de medição de *zero-crossing detection*, possibilitando uma sequência de medição de seis capturas de tempos de trânsitos em um sinal ultrassônico.

3.3.4 Medição de vazão pelo método ultrassônico

O cálculo da vazão de fluido a partir da técnica ultrassônica de multi-trajetórias acústica dispostas em diferentes alturas na seção transversal do conduto é realizada utilizando as relações dos tempos de trânsitos t_{up} e t_{down} , os fatores relacionados à integração numérica e as dimensões físicas do conduto forçado [72,88]. A equação é a seguinte,

$$Q_v = k_v \cdot \frac{D}{2} \cdot \sum_{i=1}^N w_i \cdot \overline{v}_{ax,i}(z_i) \cdot L_i \cdot \sin(\varphi_i)$$
(3.8)

Sendo:

- z_i é a posição da trajetória em relação a seção transversal do conduto;
- L_i é o tamanho da trajetória acústica *i* em metro [m];
- φ_i ângulo da trajetória entre trajetórias acústicas em radianos;
- D é a dimensão do conduto paralelo para a intercessão de dois planos acústicos em metro [m];
- w_i são coeficientes de ponderação dependendo do número de trajetórias e da técnica de integração usada;
- $\overline{v}_{ax,i}(z_i)$ é a velocidade média axial ao longo da trajetória i em [m/s];
- N é o número total de caminhos acústicos em um plano de medida;
- k_v representa um coeficiente de calibração do equipamento [72].

Os fatores w_i são os coeficientes de ponderação definidos pela técnica de integração numérica utilizada no sistema [72, 88]. Os métodos de integração mais utilizados são Gauss-Jacobi e o OWICS (*Optimal Weighted Integration for Circular Sections*) para seção transversais circulares [72, 88]. A velocidade axial média é calculada para cada trajetória acústica e é a variável que leva em consideração as relações existentes entre os tempos de trânsitos medidos pelo equipamento. Como relatado anteriormente, a velocidade axial média é diretamente proporcional a diferença entre os tempos de trânsitos up e down. Esta relação é expressa pela equação

$$\overline{v}_{ax,i} = \frac{L_i}{2.\cos\varphi_i} \cdot \frac{(t_{up,i} - t_{down,i})}{t_{up,i} \cdot t_{down,i}},\tag{3.9}$$

onde, $t_{up,i}$ é o tempo de trânsito a montante (*upstream*) para trajetória *i*, dado em segundos [s]; $t_{down,i}$ é o tempo de trânsito à jusante (*downstream*), dado em segundos [s]; e $\Delta T = t_{up,i} - t_{down,i}$ é a diferença de tempo de trânsito, dado em segundos [s]. O sistema desenvolvido se baseou em uma configuração de medição utilizando seis trajetórias acústicas introduzidas em um carretel circular. As trajetórias acústicas são distribuídas em dois planos de medição cruzados (A e B), contendo três trajetórias cada plano. Logo, a vazão para um plano de medição é determinada a partir da equação 3.8 e resulta na equação

$$Q_{A|B} = k \cdot \frac{D}{2} \cdot \sum_{i=1}^{3} w_i \cdot \overline{v}_{ax,i}(z_i) \cdot L_i \cdot sin(\varphi_i) \,. \tag{3.10}$$

Aplicando a equação 3.10 para os dois planos, têm-se a resultante Q_v dado por

$$Q_v = \frac{Q_A + Q_B}{2}.$$
 (3.11)

Cada plano possui uma trajetória posicionada no centro do carretel e as duas outras trajetórias estão equidistantes do centro, se posicionando a uma distância de $\pm 0,707107.\frac{D}{2}$. A tabela 4 apresenta os coeficientes de ponderação para um conduto circular tanto para o método Gauss-Jacobi quanto para OWICS.

| | Gauss | -Jacobi | OWICS | | |
|---|---------------------|---------------|---------------------|---------------|--|
| N | Posição | Coefficientes | Posição | Coefficientes | |
| | $z_i/(\frac{D}{2})$ | w_i | $z_i/(\frac{D}{2})$ | w_i | |
| ર | 0 | 0,785398 | 0 | 0,792715 | |
| 5 | $\pm 0,707107$ | 0,555360 | $\pm 0,707107$ | $0,\!546150$ | |

Tabela 4 – Coeficientes de Ponderação da integração

3.3.5 Determinação da velocidade som

A velocidade do som (c) pode ser determinada em função dos tempos de trânsito $up \in down \in dado por$

$$c = \frac{L}{2} \cdot \frac{t_{up} + t_{down}}{t_{up} \cdot t_{down}},\tag{3.12}$$

onde, t_{down} é o tempo de propagação da onda a favor do fluxo (tempo de *downstream* ou tempo a jusante), dado em segundos [s]; t_{up} é tempo de propagação da onda contra o fluxo (tempo de *upstream* ou tempo a montante), dado em segundos [s]; e L comprimento da trajetória, dado em metro [m].

Aplicando a equação 3.12 para todas as trajetórias acústicas do sistema ultrassônico desenvolvido e realizando uma média dos valores estimados, chega-se a seguinte relação

$$c_S = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{6} \frac{L_i}{2} \cdot \frac{t_{up,i} + t_{down,i}}{t_{up,i} \cdot t_{down,i}},$$
(3.13)

onde, *i* é relacionado a trajetória correspondente; $t_{down,i}$ é o tempo de propagação da onda a favor do fluxo (tempo de *downstream* ou tempo a jusante), dado em segundos [s]; e $t_{up,i}$ é tempo de propagação da onda contra o fluxo (tempo de *upstream* ou tempo a montante), dado em segundos [s]; e L_i comprimento da trajetória, dado em metro [m].

A velocidade do som estimada pelo equipamento ultrassônico leva em consideração o fluido que escoa no interior do carretel. Este fluido pode apresentar características de uma emulsão água em óleo, logo a velocidade do som medida (c_S) é uma relação da velocidade do som de dois fluidos distintos. Devido a este fato, para se obter apenas a velocidade do som do óleo é necessário realizar uma compensação do valor da grandeza estimada pelo equipamento, levando em conta o conteúdo de água estimada pelo sistema capacitivo (Φ_w) . Os parâmetros relacionados na equação 3.6 podem ser compensados por meio de uma relação proporcional, conforme apresentada na referência [89], sendo muito aplicada para a compensação de massa específica. A equação 3.14 apresenta uma relação proporcional entre as velocidades do som de água e óleo em uma emulsão.

$$c_S = (1 - \Phi_w).c_o + \Phi_w.c_w.$$
(3.14)

Um modelo mais complexo abordando a correção para as relações existentes entre a velocidade do som da água, a velocidade do som do óleo e quantidade de água de uma emulsão é encontrado na referência [90] e é dada pela equação

$$c_{S} = \frac{1}{\frac{\Phi_{w}}{c_{w}} + \frac{1 - \Phi_{w}}{c_{o}}},$$
(3.15)

onde, c_S é a velocidade do som relacionada ao processo de medição do sistema ultrassônico em [m/s]; c_o é a velocidade do som relacionada ao óleo combustível em [m/s]; c_w é a velocidade da água em [m/s] e Φ_w é o conteúdo de água em óleo em [V/V]. Logo, a velocidade do som medida pelo equipamento é uma relação existente entre a quantidade de óleo combustível e o conteúdo de água em óleo e o fator Φ_w define esta proporção. Manipulando a equação 3.15, chega-se ao valor da velocidade do som somente do óleo combustível dado pela equação

$$c_o = (1 - \Phi_w) \cdot \frac{c_S \cdot c_w}{c_w - c_S \cdot \Phi_w}.$$
(3.16)

No apêndice B na seção B.5 é apresentado uma análise comparando os dois modelos para a faixa de teor de água de até 5% V/V 2 . Como conclusão, é observado que os dois

 $^{2^{-}}$ V/V é a abreviação de volume de água por volume de óleo combustível.

modelos são válidos para a proposta de correção da influência da velocidade do som da água na velocidade do som obtida pelo sistema.

3.4 Sistema de medição de temperatura

A medição de temperatura do sistema desenvolvido é realizada por intermédio de um *hardware* dedicado e um sensor de temperatura PT1000. A medição é realizada ao mesmo tempo que as medições ultrassônicas e capacitivas, permanecendo o mesmo *timestamp* para fins de aplicação conjunta com os outros dados.

Para melhorar a estimativa da medição de temperatura, foi aplicado nos dados de aquisição o filtro de Kalman [55,56]. O filtro de Kalman é um estimador ótimo que infere parâmetros incertos e medições imprecisas, por meio de um sistema recursivo de um conjunto de equações matemáticas. O Filtro de Kalman usa esse conceito de perturbação para "atualizar estados" sem resolver recursivamente um problema de mínimos quadrados cada vez maior [55,56]. Inicialmente, o filtro foi desenvolvido em modelos dinâmicos lineares sendo estendido os conceitos para modelos não-lineares. Os algoritmos aprimorados para sistemas não-lineares são: *Extended Kalman Filters* [91,92] e Unscented Kalman Filters [93,94]. O apêndice D na seção D.1 apresenta a formulação do filtro de Kalman.

A Figura 16 apresenta a aplicação do Filtro de *Kalman* em um conjunto de dados de temperatura medida pelo equipamento. Os pontos em azuis são as médias das temperaturas medidas pelo sistema de medição onde se pode perceber que houve uma grande variação no processo medido. A informação em laranja representa o resultado pós filtragem, diminuindo a dispersão do valor medido.

3.5 Algoritmo de cálculo de massa específica

Um tipo de OC apresenta uma faixa de valores de massa específica, por exemplo, óleos considerados leves (LFO - Light Fuel Oil) possuem massas específicas inferiores a 840 $[kg/m^3]$ e pesados (HFO - Heavy Fuel Oil) possuem massas específicas superiores a 920 $[kg/m^3]$ [12]. Os óleos OCB1 utilizados em grande escala em UTEs brasileiras são classificados como um OC pesado, logo o seu valor de massa específica é superior a 920 $[kg/m^3]$. Por normas técnicas, o limite superior da massa específica de um OC usado em UTEs possui valor máximo de 1010,0 $[kg/m^3]$ [12,14]. Com esta explanação, um OC analisado pelo equipamento proposto na tese pode ter a massa específica variando entre 920 e 1010 $[kg/m^3]$. Essa variação de massa específica para um mesmo tipo de óleo é devida as suas propriedades moleculares, poços petrolíferos diferentes, dias de extração diferentes, tipo de processo de industrialização em refinarias, entre outros [8–11]. Muitas bibliografias [95–100] abordam uma função empírica para correlacionar a massa específica



Figura 16 – Filtro de Kalman aplicado a temperatura

com outras grandezas, tais como temperatura, pressão, velocidade do som, viscosidade etc.

A relação entre temperatura e velocidade do som é o fator utilizado na tese para determinar a massa específica. A temperatura é umas das grandezas que faz a massa específica do óleo combustível variar, diminuindo com o aumento da temperatura. A velocidade do som no meio é a grandeza estimada pelo equipamento que está diretamente correlacionada a massa específica, sendo um dos fatores determinantes para a estimação da grandeza, como apresentado na seção 3.3.5. Segundo algumas literaturas científicas [7,89,95,100–103], a relação temperatura e velocidade do som em OC pode ser aproximada por regressões polinomiais e que uma regressão linear pode ser utilizada para representar esta relação com um excelente coeficiente de determinação.

O algoritmo proposto é responsável por determinar as informações para estimar o valor de massa específica baseada em características de óleos combustíveis anteriores. A premissa abordada para o desenvolvimento do algoritmo é que há um conjunto de óleos combustíveis medidos anteriormente que possuem propriedades físico-químicas similares ao monitorado e, que por possuir esta similaridade, os parâmetros físico-químicos dos óleos combustíveis já monitorados e calculados podem ser utilizados para estimar os parâmetros do óleo combustível atual. Logo, à medida que o equipamento monitora os óleos combustíveis, o algoritmo vai aumentando sua base de dados para estimar o próximo OC do abastecimento.

O conjunto de dados de temperatura e velocidade do som adquiridos pelo equipamento no momento de medição é utilizado para atribuir a maior similaridade com os óleos combustíveis da base de dados do equipamento, por meio de um algoritmo de classificação. As seções seguintes apresentam o algoritmo proposto para estimar a massa específica.

3.5.1 Algoritmo de classificação e determinação de parâmetros para cálculo de massa específica

A Figura 17 apresenta o algoritmo de classificação aplicado para determinar os parâmetros para a estimativa da massa específica do OC em análise. O algoritmo proposto se baseia em informações de OCs medidos anteriormente para estimar o valor de massa específica, utilizando as informações das medições de temperatura e as velocidades do som estimadas.



Figura 17 – Algoritmo para determinação de massa específica

A base de dados dos OCs apresenta as informações registradas dos óleos anteriores, contendo as estimativas das grandezas propostas na tese, o grupo ao qual pertence (chamados como *clusters*, termo em inglês que caracteriza o agrupamento definido por algoritmos de classificação), as curvas de regressão linear para temperatura e velocidade do som e os conjuntos de pontos de temperatura e velocidade do som que caracterizam os agrupamentos. Esta base de dados foi determinada utilizando informações conhecidas de massa específica e velocidade do som de OCs do tipo OCB1. Aplicou-se o algoritmo de classificação inicialmente para determinar a base de dados.

O algoritmo inicia com os dados de entradas de temperatura condicionada pelo filtro de Kalman e a velocidade do som estimada no momento de medição $(T(^{\circ}C)_i, c_{o_i})$. O algoritmo é aplicado a cada momento de aquisição, e os dados $(T(^{\circ}C)_i, c_{o_i})$ são acumulados com os anteriores para que o conjunto seja classificado pelo algoritmo. A temperatura atual é utilizada para determinar o ponto de deslocamento dos conjuntos representantes dos agrupamentos.

O bloco Deslocamento de dados em função da Temperatura $T(^{\circ}C)_{KALMAN}$ é responsável por fazer translações dos conjuntos representantes dos *clusters* para o ponto de temperatura $T(^{\circ}C)_{KALMAN}$. Para realizar essa translação, é utilizado a curva de regressão linear e os dados que representam cada *clusters*.

O bloco "Definir *CLUSTERS*" representa a aplicação do algoritmo de classificação baseada na técnica *k*-Nearest Neighbors (k-NN, k vizinhos mais próximos) [104, 105]. O *k*-NN é aplicado para classificar as regiões entre os conjuntos de informações dos OCs vindos do banco de dados, formando as zonas de classificação (*clusters*). Uma vez que as regiões são definidas, o conjunto de $(T(^{\circ}C)_i, c_{oi})$ do OC em análise é testado nas zonas classificadas e os *scores* de pertencimento são gerados.

Os scores gerados pelo classificador são valores pertencentes ao intervalo entre 0 e 1. Os conjuntos de *i* dados de $(T(^{\circ}C)_i, c_{oi})$ classificados pelo algoritmo podem estar contidos em mais de um *cluster* ao mesmo tempo, gerando valores de *scores* entre 0 e 1 para cada *cluster* e que sendo somados o valor é 1.

Determinado os valores de *scores*, o algoritmo seleciona as outras variáveis na base de dados do OCs anteriores para estimar a massa específica. Logo, os dados de saída se resumem aos valores de scores, massa específica representantes dos *clusters* à temperatura $T(^{\circ}C)_{KALMAN}$ e velocidade do som de cada *cluster* a $T(^{\circ}C)_{KALMAN}$.

O algoritmo é aplicado no decorrer de todo o processo de abastecimento de óleo combustível.

As seções seguintes serão abordadas com mais detalhes as etapas principais do algoritmo proposto.

Observação: O apêndice C apresenta a extensão do algoritmo para a formação de novos clusters de classificação.

3.5.2 Base de dados

A base de dados é formada por um conjunto de $N_{CLUSTERS}$ de agrupamentos definidos por meio de análises dos OCs dos abastecimentos anteriores. Um *cluster* é formado por:

• Um conjunto de *i* dados de temperatura e velocidade do som $(T(^{\circ}C)_i, c_{o_i})$ que representa a região de formação das zonas de *cluster*. Este conjunto representativo

apresenta a menor dispersão de dados entre todos os OCs pertencentes ao agrupamento;

- As características das medições anteriores de todos os OCs pertencentes ao agrupamento (velocidade do som, temperatura, massas específicas e as outras informações estimadas para a caracterização do OCs);
- A regressão linear característica que formou o *cluster* e os dados originais que foram utilizados para se realizar a regressão linear;
- Os scores de classificação de cada OC pertencente aos agrupamentos;
- A informação de massa específica média do OC com menor dispersão de dados e formador da regressão linear e a temperatura da massa específica estimada.

A partir da análise de quinze abastecimentos foram estabelecidos três *clusters* de classificação de dados. Foram utilizados informações de características de velocidades do som e de massas específicas de alguns OCs para iniciar o processo de calibração do algoritmo e determinação das informações da base de dados. Estes três agrupamentos formados a partir da análise dos OCs foram utilizados para classificar os abastecimentos e estimar as informações dos óleos apresentados na seção 4.2. A Figura 18 representa as regressões lineares dos *clusters* e os conjuntos de dados de temperatura e velocidade do som representantes dos agrupamentos.



Figura 18 – Regressões lineares dos *clusters* e conjuntos de dados representantes

As características dos três *clusters* de classificação utilizados para estimar os abastecimentos são:

- CLUSTER 1:
 - regressão linear: $c_{o_{CLUSTER1}} = 1429, 613 4, 044.T(^{\circ}C), R^2 = 0,974.$
 - Valor de massa específica que caracteriza o CLUSTER 1 é 928, $49[kg/m^3]$ em 20°C.
- CLUSTER 2:
 - regressão linear: $c_{o_{CLUSTER2}} = 1449, 483 4, 251.T(^{\circ}C), R^2 = 0, 910.$
 - Valor de massa específica que caracteriza o CLUSTER 2 é 938, 80 $[kg/m^3]$ em 20°C.
- CLUSTER 3:
 - regressão linear: $c_{o_{CLUSTER3}} = 1448,633 3,976.T(^{\circ}C), R^2 = 0,965.$
 - Valor de massa específica que caracteriza o CLUSTER 3 é 941,97 $[kg/m^3]$ em 20°C.

3.5.3 Deslocamento de dados em função de T_{KALMAN}

Uma amostra de OC de cada grupo é definida como a representante das características daquele conjunto de informações. Esta amostra é utilizada para gerar os *clusters* de classificação. O conjunto de amostras são usadas juntamente com as regressões lineares pertencentes ao grupo representante para realizar as translações de dados por meio da temperatura.

Com uma nova análise de OC, a temperatura medida em cada intervalo de amostragem, passa por um processo de filtragem aplicando o filtro de Kalman. Após o filtro de Kalman, um conjunto de informação de temperatura e velocidade do som é formado e o valor da temperatura é passada para o algoritmo de translação. A Figura 19 apresenta o processo de deslocamento. Os pontos azuis representam o conjunto do agrupamento da base de dados e os pontos vermelhos representam o conjunto deslocado para o ponto de referência \vec{P}_K , para a temperatura de entrada T_{KALMAN} do sistema e a velocidade do som em função da temperatura T_{KALMAN} , $c(T_{KALMAN})$.

Primeiramente o ponto denominado de centroide, $\vec{P} = (T_{centroide}, c_{centroide})$, é determinado pelo algoritmo, onde $T_{centroide}$ é a média da temperatura e $c_{centroide}$ é a média da velocidade do som do conjunto representante do agrupamento. Após a determinação do ponto \vec{P} , o próximo passo é determinar o ponto $\vec{P}_K = (T_{KALMAN}, c(T_{KALMAN}))$, onde T_{KALMAN} é a temperatura de referência para translação e $c(T_{KALMAN})$ é a velocidade do som calculada em função da temperatura T_{KALMAN} utilizando a regressão linear representante do agrupamento. Depois de definir os dois pontos, o vetor de deslocamento $(\Delta T, \Delta c)$ é calculado, resultando em um valor constante de deslocamento para todos



Figura 19 – Translação de conjunto de dados

os pontos *i* pertencentes ao conjunto representante do agrupamento. O conjunto $(T, c)_i$ de *i* pontos representantes do agrupamento é transladado para o ponto \vec{P}_K , formando conjuntos $(T_i + \Delta T, c_i + \Delta c)$. As equações representantes para *i* pontos são,

$$(T,c)_i \to (T_i + \Delta T, c_i + \Delta c),$$
 (3.17)

$$\Delta T = T_{centroide} - T_{KALMAN}, \qquad (3.18)$$

$$\Delta c = c_{centroide} - c \left(T_{KALMAN} \right). \tag{3.19}$$

Aplicando o algoritmo de deslocamento, os conjuntos representantes de cada agrupamento são transladados para o ponto de referência formado pela temperatura T_{KALMAN} e a velocidade do som em função de T_{KALMAN} .

A Figura 20 ilustra um exemplo dos conjuntos dos agrupamentos alinhados com referência T_{KALMAN} . Como pode ser visto, os três agrupamentos estão alinhados para a temperatura T_{KALMAN} , e resultando nas velocidades do som $c_{o_1}(T_{KALMAN})$, $c_{o_2}(T_{KALMAN})$ e $c_{o_3}(T_{KALMAN})$, para os *clusters* 1, 2 e 3. O filtro de *Kalman* é importante para que a temperatura seja suavizada, evitando que possíveis ruídos da medição de temperatura altere bruscamente o valor de referência. O algoritmo determina uma zona de flutuação para T_{KALMAN} de um desvio padrão do conjunto de temperatura, resultando em $(T_{KALMAN} \pm s_T)$, para que o algoritmo de deslocamento seja aplicado somente se T_{KALMAN} exceda os limites estabelecidos, caso não exceda, as zonas de *clusters* determinadas anteriormente permanecem as mesmas para os dados atuais.



Figura 20 – Conjuntos de dados transladados

3.5.4 Definir *clusters* e classificar conjuntos de dados

Uma vez que os agrupamentos estão referenciados a mesma temperatura, o próximo passo do algoritmo é realizar a separação das zonas dos *clusters*. O algoritmo utilizado para classificar as regiões de *clusters* é o k-NN [104–107]. O apêndice D na seção D.2 apresenta uma síntese da teoria do algoritmo k-NN. A Figura 21 apresenta um exemplo de zonas de separação dos *clusters*. Como é possível observar, os agrupamentos dos óleos são bem definidos em três faixas distintas determinadas pelo algoritmo de classificação.

Divididas as zonas dos *clusters*, a próxima etapa do algoritmo é classificar o conjunto de amostras do óleo combustível em avaliação. O conjunto de dados $(T(^{\circ}C)_i, c_{o_i})$ é avaliado pelo algoritmo para cada *cluster* formado, gerando um vetor contendo os *scores* dos graus de similaridade do conjunto de dados nos *clusters*. Os valores de *scores* são dados no intervalo entre 0 e 1. Um conjunto de dados de OCs pode pertencer ao mesmo tempo a *clusters* diferentes, logo os valores de *scores* representantes de cada *clusters* apresentará um valor entre 0 e 1, onde a soma de todos os *scores* é igual 1, cuja equação é

$$\sum_{CLUSTER=1}^{N_{CLUSTERS}} SCORES_{CLUSTER} = 1.$$
(3.20)

As Figuras 22 e 23 apresentam dois exemplos de avaliações. Na Figura 22 é analisado o conjunto de dados do primeiro OC (representado pelo caractere \star nas figuras). O conjunto se encontra com todos os seus pontos representantes pertencendo à terceira zona



Figura 21 – Cluster separados pelo algoritmo k-NN

de classificação (numa ordenação de baixo para cima), logo, os valores de *scores* seriam $SCORE_1 = 0, SCORE_2 = 0 \in SCORE_3 = 1.$



Figura 22 – Classificação de amostra de OC 1

O segundo exemplo apresenta o conjunto de dados do segundo OC. O conjunto de dados formadores do OC estão divididos em duas regiões de classificação, a primeira e a segunda (numa ordenação de baixo para cima), gerando *scores* de valores 0,15; 0,85 e 0 para os *clusters* 1, 2 e 3, respectivamente. A interpretação alcançada para este tipo de classificação realizada pelo algoritmo é que o óleo em análise possui características de dois agrupamentos de óleos, sendo que 15% das características do OC são similares ao agrupamento 1 e 85% são similares ao agrupamento 2. Logo, o OC em análise possuirá



características ponderadas de ambos os conjuntos de informações.

Figura 23 – Classificação de amostra de OC 2

3.5.5 Determinação dos dados para o cálculo de massa específica

Após determinar a classificação dos dados e gerar os níveis dos *scores*, o próximo passo do algoritmo é selecionar as informações da base de dados para fornecer as informações de saída para a etapa de cálculo de massa específica e poder calorífico. As informações consistem nas massas específicas dos óleos combustíveis dos agrupamentos ($\rho_{oCLUSTERS}$) e as velocidades do som dos agrupamentos ($c_{o_{CLUSTERS}}$). Todas estas informações estão condicionadas a temperatura T_{KALMAN} . Essas informações juntamente com os *scores* de cada *clusters* formam os conjuntos de dados utilizados para calcular a massa específica e poder calorífico.

A equação 3.21 apresenta a relação intrínseca entre a massa específica e a velocidade do som dependente da temperatura do fluido,

$$\rho\left(T\right) = \frac{\beta(T)}{c(T)^2},\tag{3.21}$$

onde, $\rho(T)$ é a massa específica em $[kg/m^3]$, $\beta(T)$ é o módulo de volumétrico em [kg/m.s]e c(T) é a velocidade do som no meio em [m/s], todos fatores dependentes da temperatura. Como pode ser observado em algumas literaturas científicas [89, 100, 102, 108, 109], a massa específica e a velocidade do som diminuem com o aumento da temperatura, isso implica que o módulo volumétrico também diminui com o aumento da temperatura para que esta proporcionalidade existente se mantenha em relação a equação 3.21. O módulo volumétrico é o fator na equação que precisa ser conhecido para estimar o valor da massa específica. Com a base de dados do algoritmo proposto, é possível estabelecer uma relação entre o OC atual com os anteriores. Com isso, a massa específica do OC em análise é uma combinação das informações características dos OCs pertencentes aos *clusters* da base de dados e esta relação é dada pela equação,

$$\rho_{o_i} = \sum_{CLUSTER=1}^{N_{CLUSTERS}} \gamma_{CLUSTER} \rho_{o_{CLUSTER}} SCO_{CLUSTERS}, \qquad (3.22)$$

onde, $\rho_{oCLUSTER}$ é a massa específica característica do *cluster*; $SCO_{CLUSTERS}$ é o valor de *score* gerado pelo algoritmo de classificação para cada *cluster*; e $\gamma_{CLUSTER}$ é um fator multiplicativo que garante a proporcionalidade da massa específica e é dependente da velocidade do som do OC analisado e as velocidades do som dos *clusters*.

Para obter o fator $\gamma_{CLUSTER}$, é necessário partir do princípio que se tem dois óleos combustíveis distintos, ambos na mesma temperatura, onde o primeiro possui as características conhecidas de massa específica e velocidade do som e o segundo é um outro OC em análise que se tem conhecimento apenas da velocidade do som. Se o OC em análise é análogo ao OC conhecido, é possível obter uma estimativa da massa específica do OC em teste utilizando as informações do OC conhecido. Manipulando a equação 3.22 e aplicando ao OC conhecido, obtém-se a seguinte equação,

$$\beta_{conhecido} = \rho_{o_{conhecido}} \cdot c_{o_{conhecido}}^2, \tag{3.23}$$

sendo, $\rho_{o_{conhecido}}$ é a massa específica, $c_{o_{conhecido}}$ é a velocidade do som e $\beta_{conhecido}$ é o módulo volumétrico do OC conhecido e que é determinado pela relação existente entre a velocidade do som e a massa específica. Para o OC em análise se tem a equação,

$$\rho_{o_{medido}} = \frac{\beta_{desconhecido}}{c_{o_{medido}}^2},\tag{3.24}$$

onde, ρ_{o_i} é a massa específica do OC em análise; $c_{o_{medido}}$ é a velocidade do som adquirida e conhecida do OC em análise; e $\beta_{desconhecido}$ é o módulo volumétrico do OC em análise e um fator necessário para se estimar a massa específica. Supondo uma similaridade entre os dois OCs (conhecido e medido), implica que o $\beta_{desconhecido}$ é um valor aproximado ao $\beta_{conhecido}$. Assim, substituindo o módulo volumétrico da equação 3.24, pelo módulo volumétrico da equação 3.23, obtém-se a seguinte equação,

$$\rho_{o_{medido}} \cong \left(\frac{c_{o_{conhecido}}}{c_{o_{medido}}}\right)^2 \cdot \rho_{o_{conhecido}},\tag{3.25}$$

onde, a massa específica do OC em análise $(\rho_{o_{medido}})$ é aproximadamente igual à relação obtida pela manipulação das equações. O fator quadrático $\left(\frac{c_{o_{conhecido}}}{c_{o_{medido}}}\right)^2$ relaciona a informação da velocidade do som do OC conhecido com a velocidade do som do OC em

análise, sendo uma expressão adimensional e ditando a proporcionalidade entre a massa específica do OC em análise e a massa específica do OC conhecido.

Ao analisar a equação 3.25 em relação a velocidade do som do OC conhecido e da velocidade do som medida do OC em análise, obtém-se as seguintes conclusões:

• se $c_{o_{conhecido}} = c_{o_{medido}}$ ocasiona segundo a equação 3.25,

$$\rho_{o_{conhecido}} = \rho_{o_{medido}} ;$$

• se $c_{o_{conhecido}} > c_{o_{medido}}$ ocasiona segundo equação 3.25,

$$\rho_{o_{conhecido}} < \rho_{o_{medido}} ;$$

• se $c_{o_{conhecido}} < c_{o_{medido}}$ ocasiona segundo a equação 3.25,

$$ho_{o_{conhecido}} >
ho_{o_{medido}}$$
 .

As análises de $c_{o_{conhecido}} > c_{o_{medido}}$ e $c_{o_{conhecido}} < c_{o_{medido}}$ geraram uma incongruência nos resultados obtidos com os observados na literatura, uma vez que os valores de massa específica deveriam ser $\rho_{o_{conhecido}} > \rho_{o_{medido}}$ e $\rho_{o_{conhecido}} < \rho_{o_{medido}}$, respectivamente. Se dois OCs fossem comparados a mesma temperatura e a velocidade do som do primeiro OC fosse maior que a velocidade do som do segundo OC ($c_1 > c_2$), a compreensão do fato é que a massa específica do primeiro óleo seria maior que a massa específica do segundo óleo ($\rho_1 > \rho_2$) e a relação contrária também é válida, ($c_1 < c_2$) tende a ($\rho_1 < \rho_2$), segundo informações analisadas de [89, 100, 102, 108, 109].

Baseando-se nos conceitos apresentados anteriormente, a tese manipula o fator $\gamma_{CLUSTER}$ da equação 3.22, utilizando a relação das velocidades do som apresentados na equação 3.25 e as informações de comparação de velocidade do som e massa específica, para propor a relação de proporcionalidade da equação. A relação proposta é dada por,

$$\gamma_{CLUSTER} = \left(\frac{c_{o_i}}{c_{o_{CLUSTER}}}\right)^2,\tag{3.26}$$

onde, c_{o_i} é a velocidade do som medida atual em [m/s] e $c_{o_{CLUSTER}}$ é a velocidade do som estimada pela regressão linear pertencente ao cluster em [m/s] e contida na base de dados. Dessa forma, o fator $\gamma_{CLUSTER}$ da equação 3.22 permanece uma relação quadrática entre as velocidades do som envolvidas (como apresentada na equação 3.25), além de manter a relação entre a massa específica e velocidade do som, quando comparado aos OCs pertencentes aos clusters. Ou seja, se as velocidades do som dos dois OCs tendem a $c_{o_i} > c_{o_{CLUSTER}}$, as massas específicas dos OCs tendem $\rho_{o_i} > \rho_{o_{CLUSTERS}}$, e a abordagem contrária também é válida. Por fim, a equação de estimativa de massa específica levando em conta todos os parâmetros é dada pela equação,

$$\rho_{o_i} = \sum_{CLUSTER=1}^{N_{CLUSTERS}} \left(\frac{c_{o_i}}{c_{oCLUSTER}} \right)^2 .\rho_{oCLUSTER} .SCO_{CLUSTER}, \tag{3.27}$$

onde, $SCO_{CLUSTER}$ é o valor do *score* do CLUSTER, $\rho_{oCLUSTER}$ é a massa específica características do CLUSTER em $[kg/m^3]$, $c_{o_{CLUSTER}}$ é a velocidade do som estimada pela regressão linear pertencente ao *cluster* em [m/s] e c_{o_i} é a velocidade do som medida atual em [m/s].

Observação: O apêndice C apresenta a extensão do algoritmo para a formação de novos *clusters* de classificação.

3.6 Cálculo do poder calorífico

A tese propõe o cálculo do poder calorífico levando em conta a massa específica (ou densidade) do óleo combustível e o teor de água. O teor de água é medido por meio do sensor capacitivo, enquanto a massa específica é estimada por meio da técnica apresentada na seção 3.5. A tese propõe os seguintes conjuntos de equações baseadas na referência bibliográfica [15],

$$PCS = \left(51,916 - 8,792.10^{-6}\rho_o^2\right) \cdot \left(1 - \Phi_w\right), \qquad (3.28)$$

$$PCI = \left(46, 423 - 8, 792.10^{-6}\rho_o^2 + 3, 170.10^{-3}\rho_o\right) \cdot (1 - \Phi_w) - 2, 449.\Phi_w,$$
(3.29)

onde, PCS é o poder calorífico superior em [MJ/kg], PCI é o poder calorífico inferior em [MJ/kg], Φ_w é o conteúdo de água presente no combustível dado em [V/V] e ρ_o é a massa específica do óleo combustível dado em $[kg/m^3]$.

4 Resultados da Tese

Este capítulo apresenta os resultados obtidos pela metodologia desenvolvida na tese. O sistema desenvolvido foi instalado em uma baia de abastecimento de uma UTE parceira do desenvolvimento, onde foi submetida a uma série de abastecimentos de óleos combustíveis. Foram realizadas medições pelos sistemas: ultrassônico, capacitivo e de medição de temperatura; processados os dados e realizados os cálculos das grandezas descritas na tese. Pelo sistema ultrassônico foram obtidas as estimativas de vazão e velocidade do som. Pelo sistema capacitivo, as estimativas de teor de água em OC. Por meio da fusão dos dados dos três sistemas, foi possível estimar os valores da massa específica e poder calorífico dos óleos combustíveis nos abastecimentos. As análises realizadas pela metodologia desenvolvida serão apresentadas nas seções seguintes.

4.1 Instalação do equipamento na Baia de abastecimento

Para realizar os testes utilizando abastecimentos de óleos combustíveis, o sistema proposto foi instalado em uma UTE parceira do desenvolvimento. O óleo combustível utilizado por essa UTE é o OCB1 cuja características estão descritas no capítulo 2. É um OC que possui baixo teor de enxofre e viscosidade de até 620 $[mm^2/s]$, sendo um dos OCs mais utilizados em plantas de usinas termoelétrica no Brasil.

O sistema de abastecimento em uma UTE é constituído de um sistema de bombeamento, carretéis ou mangueiras de conexão para conectar o caminhão à entrada da bomba e o reservatório de estocagem de OC. Em um abastecimento comum, o caminhão tanque estaciona na baia de abastecimento e é conectado a saída do tanque ao circuito de bombeamento usando mangueiras próprias para isso, o sistema de abastecimento inicia o processo de transferência para o reservatório de estocagem de OC.

Para instalar o sistema proposto, foi necessário adaptar a entrada do sistema de abastecimento para receber o equipamento desenvolvido. As figuras 24 e 25 apresentam o sistema instalado na baia de abastecimento da UTE. O circuito dos condutos forçados que transportam o OC do caminhão ao sistema de bombeamento foi modificado, sendo necessário rebaixar o circuito para que o sistema se posicionasse a um nível inferior à entrada do sistema de abastecimento. Esta adaptação garante que o carretel, pertencente ao equipamento desenvolvido, permaneça totalmente preenchido enquanto o abastecimento é realizado. O carretel totalmente preenchido é necessário, por causa das medições realizadas pelo sistema ultrassônico, uma vez que as trajetórias acústicas estão distribuídas em posições estratégicas em relação a seção transversal do carretel. Tendo o preenchimento do conduto no momento do abastecimento, determina uma correta medição de vazão do



fluido no decorrer da operação e a estimativa dos parâmetros analisados pelo equipamento.

Figura 24 – Equipamento instalado na baia de abastecimento na UTE



Figura 25 – Equipamento instalado na baia de abastecimento na UTE

O sistema é conectado a um computador da UTE por meio de uma conexão *Ether*net, para poder interligar o equipamento ao software de aquisição de dados e processamentos de informações. Estabelecida a conexão, os dados são adquiridos, processados, apresentados na tela do software e armazenados em um banco de dados. A cada abastecimento, o sistema deve ser ligado e iniciado a comunicação antes do início do processo.

4.2 Informações de abastecimentos e dados adquiridos

Os resultados abordados na tese apresentam informações de sete operações distintas de abastecimento de OCs de caminhões em dias e meses diferentes no ano de 2021. Por se tratar de uma UTE que seu funcionamento é sazonal, onde seu período de funcionamento depende da demanda de energia necessitada pelos órgãos responsáveis, os abastecimentos de OCs foram realizados em períodos distintos. As informações gerais de abastecimentos são apresentadas na Tabela 5.

| Abastecimento | Data | Tempo do processo | Duração com vazão |
|---------------|------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 25/02/2021 | 13:47 - 14:40 | 45min 00seg |
| 2 | 09/06/2021 | 10:54 - 11:52 | 45min 20seg |
| 3 | 30/06/2021 | 10:52 - 11:40 | 44min 00seg |
| 4 | 30/06/2021 | 11:40 - 12:52 | 45min 20seg |
| 5 | 29/07/2021 | 10:36 - 10:36 | 42min 40seg |
| 6 | 30/07/2021 | 09:53 - 10:41 | 45min 20seg |
| 7 | 03/11/2021 | 09:15 - 10:03 | 45min 20seg |

Tabela 5 – Tabela de abastecimentos

O sistema desenvolvido foi configurado para gerar informações em uma taxa de atualização de 20 segundos. Nesse período de atualização, foram realizadas as aquisições de sinais dos três sistemas e realizados os processamentos de dados das informações.

O sistema capacitivo realiza um total de 100 medições de capacitância e calcula uma média dessas amostras. O processo é repetido 50 vezes no período de um ciclo de 20 seg. Logo, têm-se informações de 50 médias baseadas em 100 medições de capacitância por ciclo de atualização. São calculados as médias, os desvios padrão e as incertezas da capacitância. Por fim, utilizando a equação 3.4, da seção 3.2.4, foram calculados os valores do teor de água em OC, se propagou as incertezas de medição para os valores estimados.

No caso do sistema ultrassônico, foram adquiridas 600 amostras de tempo de trânsito *up* e *down* para cada trajetória acústica por ciclo de atualização de 20 seg. A partir dessas medições, foram realizados os cálculos correspondentes a vazão e a velocidade do som, obtendo as médias, desvios padrão e incertezas para as informações.

As estimativas de massa específica e poder calorífico são derivadas das medições dos três sistemas, utilizando o algoritmo apresentado no capítulo 3 nas seções 3.5 e 3.6. As incertezas são propagadas paras as informações.

As incertezas calculadas e propagadas para os parâmetros estimados foram definidas seguindo orientações apresentadas em documentos especializados no assunto [54, 57– 60]. Baseando nas referências, o critério adotado para o cálculo das incertezas para as medições obtidas pelo equipamento leva em consideração as avaliações estatísticas dos dados medidos, uma vez que uma quantidade significativa amostral é capturada a cada ciclo de medição. Este critério é plausível, pois representa a incerteza realizada no atual ciclo de medição, seguindo padrões estatísticos do comportamento dos dados obtidos. O fator de abrangência (ou fator de cobertura) utilizado para as incertezas é de k = 2, garantindo 95% de nível de confiança. O Apêndice E apresenta um resumo da teoria estatística.

4.3 Medições de Temperatura no abastecimento de OCs

A Figura 26 apresenta os resultados do sistema de medição de temperatura no momento dos sete processos de abastecimentos de OCs. As informações exibidas nos gráficos são aquelas obtidas após a filtragem dos dados da grandeza pelo filtro de *Kalman*. Como pode ser observado, as temperaturas medidas variaram de um abastecimento a outro, tendo diferenças de medições entre $17^{\circ}C$ e $32^{\circ}C$.



Figura 26 – Resultados das medições de temperaturas dos abastecimentos após o Filtro de Kalman

A Tabela 6 apresenta o resumo das medições de temperatura pós processamento por filtro de *Kalman* das sete operações de carregamento. A tabela se divide em oito colunas representando a síntese dos valores das estimativas de temperatura realizadas para cada abastecimento. As colunas são:

- Abast. é a representação do abastecimento de óleo combustível;
- $T_{K_{mean}}$ é o valor da média das estimativas das temperaturas pós filtro de Kalman, dado em [°C];
- $\bar{S}_{Tk_{mean}}$ é o desvio padrão das estimativas de temperatura, dado em [°C];
- 100. $\frac{\bar{S}_{Tk_{mean}}}{\bar{T}_{K_{mean}}}$ relação do desvio padrão e média das estimativa;

- $\overline{T}_{K_{max}}$ é o valor máximo das estimativas de temperatura apresentados nos gráficos, dado em [°C];
- $\overline{T}_{K_{min}}$ é o valor mínimo das estimativas de temperatura apresentados nos gráficos, dado em [°C];
- $U_{T_{Kmean}}$ representa o valor médio das estimativas de incertezas apresentadas nos gráficos e é apresentado em [%] em relação à média estimada;
- $U_{T_{K_{max}}}$ é a incerteza máxima estimada no processo de medição em [%];

| • $U_{T_{K_{min}}}$ é a incerteza mínima estimada no proce | sso de medição em $[\%]$ |
|--|--------------------------|
|--|--------------------------|

| Abast | $\bar{T}_{K_{mean}}$ | $\bar{S}_{Tk_{mean}}$ | $100.\frac{S_{Tk_{mean}}}{\bar{T}_{K_{mean}}}$ | $\bar{T}_{K_{max}}$ | $\bar{T}_{K_{min}}$ | $U_{T_{Kmean}}$ | $U_{T_{Kmax}}$ | $U_{T_{Kmin}}$ |
|--------|----------------------|-----------------------|--|---------------------|---------------------|-----------------|----------------|----------------|
| 110000 | $[^{\circ}C]$ | $[^{\circ}C]$ | [%] | $[^{\circ}C]$ | $[^{\circ}C]$ | [%] | [%] | [%] |
| 1 | 22,73 | 0,28 | 1,22 | 23,29 | 21,25 | 0,033 | 0,354 | 0,033 |
| 2 | 17,77 | 0,13 | 0,72 | 18,06 | 17,49 | 0,043 | 0,445 | 0,042 |
| 3 | 19,51 | 0,45 | 2,30 | 20,32 | 17,53 | 0,512 | 0,571 | 0,492 |
| 4 | 21,46 | 0,57 | 2,67 | 22,20 | 19,06 | 0,463 | 0,525 | 0,450 |
| 5 | 30,63 | 1,76 | 5,74 | 31,89 | 22,36 | 0,320 | 0,447 | 0,314 |
| 6 | 25,18 | 1,42 | 5,64 | 26,28 | 18,07 | 0,030 | 0,440 | 0,029 |
| 7 | 20,91 | 0,54 | 2,57 | 21,61 | 19,05 | 0,036 | 0,397 | 0,035 |

Tabela 6 – Temperaturas dos abastecimentos após o Filtro de Kalman

As medições de temperaturas do abastecimento 5 e 6 são os valores que apresentaram maiores dispersões de dados, tendo desvios padrão de 1,76 e 1,42 [°C] para os abastecimentos 5 e 6, respectivamente. Este fato pode ser justificado pelo comportamento das temperaturas apresentadas no gráfico da Figura 27, cores roxa e preta, onde as temperaturas dos abastecimentos apresentaram tendências crescentes, após o filtro de *Kalman*. Pela tabela é possível observar que as temperaturas médias dos OCs no processo de transferência apresentaram valores distintos, surgindo a necessidade de uma compensação de temperatura para estimar a massa específica.

4.4 Sistema Capacitivo

Esta seção apresenta os resultados das medições obtidos do sistema capacitivo. As grandezas medidas pelo sistema capacitivo são os valores estimados de Capacitância e Teor de água.

4.4.1 Capacitância

A Figura 27 representa os resultados obtidos dos sete abastecimentos. Os valores das sete medições apresentaram resultados distintos como podem ser observados.



Figura 27 – Resultados das estimativas de Capacitância dos abastecimentos

A Tabela 7 apresenta o resumo das medições mantendo o padrão de tabela semelhante a da seção anterior, contendo oito colunas. As colunas são:

- Abast. é a representação do abastecimento de óleo combustível;
- $\bar{C}_{p_{mean}}$ é o valor da média das estimativas de capacitância medidas em [pF];
- $\bar{S}_{Cp_{mean}}$ é o desvio padrão das estimativas das de capacitância em relação à média, dado em [pF];
- 100. $\frac{S_{Cp_{mean}}}{C_{p_{mean}}}$ relação do desvio padrão e média das estimativa em [%];
- $\bar{C}_{p_{max}}$ é o valor máximo das estimativas das médias das capacitâncias em [pF];
- $\bar{C}_{p_{min}}$ é o valor mínimo das estimativas das médias das capacitâncias em [pF];
- $U_{Cp_{mean}}$ representa o valor médio das estimativas de incertezas apresentadas nos gráficos e é dado em [%];
- $U_{Cp_{max}}$ é a incerteza máxima estimada no processo de medição em [%];
- $U_{Cp_{min}}$ é a incerteza mínima estimada no processo de medição em [%].

Os valores apresentados na Tabela 7 são as informações gerais encontradas nos sete abastecimentos. As médias das médias das capacitâncias apresentaram valores distintos. As dispersões dos dados em relação à média tiveram valores relativamente baixos. Também, os valores de incertezas das medições obtiveram valores inferiores a 0,250% em seus valores médios.

| Abast | $\bar{C}_{p_{mean}}$ | $\bar{S}_{Cp_{mean}}$ | $100.\frac{\bar{S}_{Cp_{mean}}}{\bar{C}_{nmean}}$ | $\bar{C}_{p_{max}}$ | $\bar{C}_{p_{min}}$ | $U_{Cp_{mean}}$ | $U_{C_{p_{max}}}$ | $U_{C_{p_{min}}}$ |
|---------|----------------------|-----------------------|---|---------------------|---------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 110050. | [pF] | [pF] | [%] | [pF] | [pF] | [%] | [%] | [%] |
| 1 | 286,2 | 0,3 | 0,10 | 286,6 | 284,3 | 0,078 | 0,102 | 0,057 |
| 2 | 290,5 | 0,3 | 0,10 | 291,0 | 289,3 | 0,087 | 0,108 | 0,064 |
| 3 | 295,9 | 0,3 | 0,11 | 296,7 | 295,0 | 0,080 | 0,305 | 0,056 |
| 4 | 297,2 | 0,3 | 0,10 | 297,7 | 296,5 | 0,076 | 0,097 | 0,048 |
| 5 | 294,4 | 0,5 | 0,19 | 295,1 | 292,5 | 0,088 | 0,540 | 0,054 |
| 6 | 293,2 | 0,5 | 0,17 | 293,9 | 291,4 | 0,082 | 0,134 | 0,039 |
| 7 | 283,8 | 0,7 | 0,26 | 284,3 | 276,3 | 0,102 | 0,303 | 0,068 |

Tabela 7 – Resumo das medições de capacitâncias dos abastecimentos

4.4.2 Teor de água

Com as medições de capacitância relatadas na seção 4.4.1 e aplicando a equação 3.4, da seção 3.2.4, obteve o teor de água em óleo combustível. A Figura 28 apresenta o comportamento do teor de água no decorrer das medições e a Tabela 8 representa a síntese das informações do processo de medição de teor de água.



Figura 28 – Resultados das estimativas de Capacitância dos abastecimentos

A Tabela 8 se divide em oito colunas representando a síntese dos resultados. As colunas são:

- Abast. é a representação do abastecimento de óleo combustível;
- Φ_{wmean} é o valor da média das estimativas das médias do teor de água, dado em [%];
- $S_{\Phi_{wmean}}$ é o desvio padrão das estimativas de teor de água em [%];
- 100. $\frac{\bar{S}_{\Phi_{wmean}}}{\Phi_{wmean}}$ é relação entre a média e o desvio padrão dos valores estimados dado em [%];
- $\overline{\Phi}_{wmax}$ é o valor máximo das estimativas de teor de água em [%];
- $\overline{\Phi}_{wmin}$ é o valor mínimo das estimativas de teor de água em [%];
- $U_{\Phi_{wmean}}$ representa o valor médio das estimativas de incertezas apresentadas nos gráficos em [%];
- $U_{\Phi_{wmax}}$ é a incerteza máxima estimada no processo de medição em [%];
- $U_{\Phi_{wmin}}$ é a incerteza mínima estimada no processo de medição em [%].

| Abast. | $\bar{\Phi}_{wmean}$ [%] | $S_{\Phi wmean}$ [%] | $100.\frac{S_{\Phi_{wmean}}}{\Phi_{wmean}}$ [%] | $\bar{\Phi}_{wmax}$ [%] | $\bar{\Phi}_{wmin}$ [%] | $\begin{bmatrix} U_{\Phi_{wmean}} \\ [\%] \end{bmatrix}$ | $\begin{array}{c} U_{\Phi_{wmax}} \\ [\%] \end{array}$ | $\begin{array}{c} U_{\Phi_{wmin}} \\ [\%] \end{array}$ |
|--------|--------------------------|----------------------|---|-------------------------|-------------------------|--|--|--|
| 1 | 0,419 | 0,003 | 0,597 | $0,\!423$ | 0,402 | 0,466 | 0,611 | 0,338 |
| 2 | $0,\!456$ | 0,002 | 0,528 | $0,\!460$ | 0,446 | $0,\!483$ | 0,599 | $0,\!355$ |
| 3 | 0,503 | 0,003 | 0,551 | 0,510 | 0,495 | 0,407 | 1,540 | 0,288 |
| 4 | 0,514 | 0,003 | 0,506 | 0,519 | 0,509 | 0,385 | 0,491 | 0,242 |
| 5 | $0,\!490$ | 0,005 | 0,967 | $0,\!496$ | 0,474 | $0,\!459$ | 2,815 | 0,281 |
| 6 | 0,480 | 0,004 | 0,888 | $0,\!485$ | 0,464 | 0,437 | 0,717 | 0,209 |
| 7 | 0,398 | 0,006 | 1,620 | 0,402 | 0,333 | 0,630 | 1,917 | 0,420 |

Tabela 8 – Resumo das estimativas de teor de água dos abastecimentos

As estimativas do teor de água tiveram uma baixa incerteza média, inferior a 0.5% para os seis primeiros abastecimentos e 0.63% para o sétimo, sendo o maior valor entre as médias de incertezas. Levando em conta este parâmetro, as medições apresentaram uma boa estimativa. Em relação as médias estimadas apresentaram valores entre 0.35% e 0.55% que são valores inferiores à 2%, valor de máxima estabelecido pela ANP [3].

4.5 Sistema ultrassônico

Esta seção apresenta os resultados obtidos pelo sistema ultrassônico para os sete abastecimentos relatados na seção 4.2. Serão apresentados os resultados dos tempos de trânsito, vazão e velocidade do som.

4.5.1 Tempos de trânsitos

Os tempos de trânsitos das trajetórias acústicas são os fatores utilizados para medir os parâmetros interligados ao sistema ultrassônico. Boas estimativas da vazão e velocidade do som estão relacionadas a qualidade nas medições dos tempos de trânsitos das trajetórias. Como apresentado na seção 3.3, a vazão possui uma relação de proporcionalidade à diferença dos tempos de trânsitos up e $down \Delta T_i = t_{up,i} - t_{down,i}$ e a velocidade do som é dependente dos valores de tempo de trânsito para ser estimados. As Figuras 29 à 31 apresentam os gráficos *boxplots* dos tempos de trânsitos de um trecho do processo de abastecimento e a média dos conjuntos de medição por aquisição. A Figura 29 apresenta os tempos de trânsitos das trajetórias 1 e 4, estas que formam o primeiro par cruzado no topo da seção transversal do carretel; a Figura 30 apresenta os tempos de trânsitos das trajetórias 2 e 5, trajetórias ao centro; e a Figura 31 apresenta os dados das trajetórias 3 e 6, trajetórias inferiores na seção transversal do conduto. Os gráficos apresentam apenas um trecho do processo, contendo um conjunto de 10 medições, para apresentar o comportamento da distribuição das medições de tempos de trânsitos por amostragem com mais detalhes.

Os *boxplots* variaram de tamanho durante as amostragens e tem algumas caixas com maiores dispersões de dados que outras. Os valores da média estão destacados pelo símbolo " \star ". Como pode ser observado nos gráficos, muitas das medições apresentam a média próxima à mediana (traço central em laranja ou azul nos gráficos *boxplots*), caracterizando uma distribuição simétrica dos conjuntos de dados. Numa análise estatística, o valor da média é uma estimativa fidedigna dos valores do conjunto de dados com distribuições mais simétricas, enquanto a mediana é uma estimativa mais confiável para as distribuições de dados assimétricas. Logo, o algoritmo de processamento leva em conta este fator comparando a mediana com a média e determina o melhor parâmetro para os cálculos de vazão e velocidade do som.

Os comportamentos dos conjuntos de dados t_{down} e t_{up} de uma trajetória apresentam semelhanças, onde a diferença dos valores da média (ou entre medianas) dos conjuntos de tempos de trânsitos up e down ($\Delta T_i = t_{up,i} - t_{down,i}$) permanecem próximos de um período de amostragem para outro.



Figura 29 – Bloxplots de uma parte da medição de tempo de trânsito trajetórias 1 e 4



Figura 30 – Bloxplots de uma parte da medição de tempo de trânsito trajetórias 2 e 5



Figura 31 – Bloxplots de uma parte da medição de tempo de trânsito trajetórias 3 e 6

As Figuras 32 e 33 apresentam as diferenças dos tempos dos trânsitos por trajetória, para o abastecimento 4 e 2. A primeira figura apresenta uma medição que possui uma maior estabilidade na medição de tempo de trânsito, contendo pequenas oscilações bruscas no início da medição para as trajetórias centrais, em laranja e roxo, e na primeira trajetória, em azul. As trajetórias equidistantes (trajetórias que estão nas mesmas alturas em relação a seção transversal do carretel instrumentado, sendo os pares de trajetórias: (1 e 4); (2 e 5); (3 e 6)) apresentaram valores próximos de diferenças de tempos de trânsitos no decorrer do processo de medição. Com este tipo de medição, obteve-se uma estimativa de vazão mais suave e com menos transitórios, como será observado na seção 4.5.2.



Figura 32 – Diferença de tempo de trânsito das trajetórias do abstecimento 4

A segunda figura ilustra uma medição contendo valores de incertezas maiores que a anterior. Como pode ser visto, houve uma maior instabilidade na medição dos tempos de trânsito, todas as trajetórias apresentaram oscilações e maiores incertezas de medição. Após um período, observou-se que as medições se tornaram mais estáveis. Com este tipo de característica comportamental na medição, houve uma maior oscilação na estimativa da vazão e uma maior incerteza nas informações. As características oscilatórias observadas na figura 33 pode ser decorrente do comportamento turbulento no escoamento do fluido no momento de medição, ocasionando alterações na propagação do sinal ultrassônico e que são refletidas nos tempos de trânsitos.



Figura 33 – Diferença de tempo de trânsito das trajetórias do abstecimento 2

4.5.2 Vazão

A vazão é uma das grandezas estimadas que estão relacionadas ao sistema ultrassônico. São dependentes dos tempos de trânsitos medidos pelo sistema ultrassônico em cada uma das seis trajetórias acústicas. As Figuras 34 à 36 apresentam os resultados obtidos das 7 medições de vazão realizadas nas operações de abastecimentos e sintetizados na Tabela 9. Pode-se notar nas figuras que as medições das vazões descritas apresentaram medições próximas e com quase o mesmo tempo de abastecimento. Na Figura 34 é possível observar de forma geral que algumas medições apresentaram um nível de incerteza alto em relação aos outros, isto pode ser causado por algumas variações no escoamento do OCs no período de medição, implicando em medições de tempos de trânsitos com maiores incertezas.



Figura 34 – Estimativas de vazão dos sete abastecimentos

As Figuras 35 e 36 apresentam uma ampliação na região da Figura 34 onde o abastecimento está com a vazão, a fim de visualizar com mais clareza as incertezas calculadas e apresentar as regiões de vazão de cada abastecimento. A Figura 35 apresenta os abastecimentos de 1 à 4, enquanto a Figura 36 apresenta as outras três medições. A primeira figura, é possível observar que algumas medições possuem grandes níveis de incertezas. O abastecimento destacado em azul (abastecimento 2) apresentou grandes níveis de incertezas nos 15 primeiros minutos de abastecimentos, enquanto as demais amostras do abastecimento apresentaram menores incertezas. O abastecimento em laranja apresentou incertezas com níveis elevados, porém, diferentemente do abastecimento em azul, com pontos de incertezas em diferentes momentos do abastecimento. As outras duas medições, em amarelo e verde, tiveram baixos níveis de incerteza comparando com os anteriores descritos.

Os abastecimentos destacados na Figura 36 apresentaram baixas incertezas, tendo



Figura 35 – Estimativas de vazão dos abastecimentos 1 à 4

apenas uma das medições no abastecimento destacado em roxo com uma incerteza relativamente alta, caracterizando uma medição muito instável. O abastecimento em roxo apresentou uma variação durante toda a medição. A mesma variação foi observada no abastecimento em cinza, com a diferença que nos últimos quinze minutos o escoamento se estabilizou. A medição destacada em preto, observou-se que houve uma maior variação de vazão nos 15 primeiros minutos e para o resto de tempo, a vazão se estabilizou, ocasionando oscilações menores.



Figura 36 – Estimativas de vazão dos abastecimentos 5 à 7

A Tabela 9 apresenta o resumo das medições de vazão das sete operações de abastecimento. A tabela se divide em oito colunas representando a síntese dos valores da medição realizada de vazão para cada abastecimento. As colunas são:

- Abast. é a representação do abastecimento de óleo combustível;
- $\bar{Q}_{v_{mean}}$ é o valor da média das estimativas das vazões médias apresentadas nos gráficos e é dado em $[m^3/h]$. este valor representaria a vazão média durante o período do abastecimento, sendo um valor final representativo do abastecimento;
- $\bar{S}_{Qv_{mean}}$ é o desvio padrão das estimativas das vazões médias apresentadas nos gráficos e é dado em $[m^3/h]$; Representaria o quanto os valores se dispersaram em relação ao valor médio $\bar{Q}_{v_{mean}}$;
- $\bar{Q}_{v_{max}}$ é o valor máximo das estimativas de vazão apresentados nos gráficos, dado em $[m^3/h]$;
- $\bar{Q}_{v_{min}}$ é o valor mínimo das estimativas de vazão apresentados nos gráficos, dado em $[m^3/h];$
- U_{Qvmean} representa o valor médio das estimativas de incertezas apresentadas nos gráficos e é apresentado em [%] em relação à média estimada. Este valor de incerteza média representa a média de todas as incertezas calculadas no processo de medição de vazão;
- $U_{Qv_{max}}$ é a incerteza máxima estimada no processo de medição dado em [%];
- $U_{Qv_{min}}$ é a incerteza mínima estimada no processo de medição dado em [%].

| Abast. | $\bar{Q}_{v_{mean}}$ | $\bar{S}_{Qv_{mean}}$ | $100.\frac{\bar{S}_{Qv_{mean}}}{\bar{Q}_{V_{mean}}}$ | $\bar{Q}_{v_{max}}$ | $\bar{Q}_{v_{min}}$ | $U_{Qv_{mean}}$ | $U_{Qv_{max}}$ | $U_{Qv_{min}}$ |
|---------|----------------------|-----------------------|--|---------------------|---------------------|-----------------|----------------|----------------|
| 1100000 | $[m^3/h]$ | $[m^3/h]$ | [%] | $[m^3/h]$ | $[m^3/h]$ | [%] | [%] | [%] |
| 1 | 60,6 | 0,8 | 1,37 | 62,5 | 58,0 | 0,563 | 0,877 | 0,480 |
| 2 | 61,3 | 0,8 | 1,37 | 63,4 | 54,2 | 2,468 | 5,517 | 0,226 |
| 3 | 60,8 | 0,6 | 0,98 | 65,0 | $59,\! 6$ | 1,248 | 5,189 | 0,227 |
| 4 | 60,7 | 0,3 | 0,52 | 61,5 | 60,0 | $0,\!456$ | 0,234 | 0,227 |
| 5 | 60,0 | 0,9 | 1,52 | 61,8 | 57,9 | 1,031 | 19,320 | 0,461 |
| 6 | 58,7 | 0,4 | 0,64 | 59,5 | 57,0 | 0,464 | 0,655 | 0,438 |
| 7 | 58,8 | 0,9 | 1,59 | 61,1 | 56,2 | 0,537 | 0,850 | 0,439 |

Tabela 9 – Resumo das estimativas de vazão dos abastecimentos

Os valores representando a média das vazões médias $(\bar{Q}_{v_{mean}})$ apresentaram resultados parecidos em várias medições. Os abastecimentos 1, 2, 5 e 7 apresentaram desvios padrão superiores a 1% em relação à média estimada, enquanto as outras inferiores a 1%. Observando as colunas $\bar{Q}_{v_{min}}$ e $\bar{Q}_{v_{max}}$, o valor mínimo foi de 54,2 $[m^3/h]$ e o máximo de 65,0 $[m^3/h]$. A coluna $U_{Qv_{mean}}$ foi obtida em relação à média de todas as incertezas do período em que havia o fluxo do fluido no conduto, tendo algumas estimativas com incertezas relativamente grandes no processo de medição, fazendo com que a média das incertezas ficassem altas, como os do abastecimento 2, 3 e 5; com valores 2,468%, 1,248% e 1,031%, respectivamente. Logo, uma forma de obter uma média das incertezas mais adequada para as estimativas da medição, removeram-se os valores considerados *outliers*, obtendo os resultados 0,544%, 0,456%, 0,456%, 0,455%, 0,709%, 0,458% e 0,516%, para os abastecimentos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7; respectivamente. Logo os valores das incertezas médias para os abastecimentos 2, 3 e 5 caíram para um valor inferior a 1%.

4.5.3 Velocidade do som

A velocidade do som no fluido é estimada pelo sistema ultrassônico por meio dos tempos de trânsitos. Os cálculos realizados são baseados nos desenvolvidos na seção 3.3.5 e representam a velocidade do som no óleo combustível do abastecimento. A velocidade do som é um dos fatores utilizado para calcular a massa específica do OC. Os resultados das estimativas de cada abastecimento estão apresentados nas Figuras 37-39 e sintetizadas na Tabela 10. A Figura 37 representa todas as medições das velocidades do som no fluido para cada abastecimento. É possível observar que há diferenças na velocidade do som para cada abastecimento realizado.



Figura 37 – Estimativas de velocidade do som dos abastecimentos

A Tabela 10 apresenta o resumo das medições de velocidade do som das sete operações dos abastecimentos. A tabela se divide em oito colunas representando a síntese dos resultados. As colunas são:

- Abast. é a representação do abastecimento de óleo combustível;
- $\bar{c}_{o_{mean}}$ é o valor da média das estimativas das velocidades do som apresentadas nos gráficos e é dado em [m/s]. Este valor representaria a velocidade do som média durante o período do abastecimento;



Figura 38 – Estimativas de velocidade do som dos abastecimentos 1 à 4



Figura 39 – Estimativas de velocidade do som dos abastecimentos 5 à 7

- $\bar{S}_{co_{mean}}$ é o desvio padrão das estimativas das velocidades do som apresentadas nos gráficos e é dado em [m/s]. Representaria o quanto os valores se dispersaram em relação ao valor médio $\bar{c}_{o_{mean}}$;
- 100. $S_{co_{mean}}/\bar{c}_{o_{mean}}$ é a relação entre o desvio padrão e a média dos valores dados em [%];
- $\bar{c}_{o_{max}}$ é o valor máximo das estimativas de velocidade do som apresentados nas medições realizadas nos abastecimentos, dado em [m/s];
- $\bar{c}_{o_{min}}$ é o valor mínimo das estimativas de velocidade do som apresentados nas medições realizadas nos abastecimentos, dado em [m/s];

- U_{comean} representa o valor médio das estimativas de incertezas apresentadas nos gráficos e é apresentado em [%] em relação à média estimada. Este valor de incerteza média representa a média de todas as incertezas calculadas no processo de medição de velocidade do som;
- $U_{co_{max}}$ é a incerteza máxima estimada no processo de medição dado em [%];
- U_{comin} é a incerteza mínima estimada no processo de medição dado em [%].

| Abast | $\bar{c}_{o_{mean}}$ | $\bar{S}_{co_{mean}}$ | $100.\frac{S_{comean}}{\bar{c}_{omean}}$ | $\bar{c}_{o_{max}}$ | $\bar{c}_{o_{min}}$ | U_{comean} | U_{comax} | U_{comin} |
|--------|----------------------|-----------------------|--|---------------------|---------------------|--------------|-------------|-------------|
| ADast. | [m/s] | [m/s] | [%] | [m/s] | [m/s] | [%] | [%] | [%] |
| 1 | 1353,3 | 0,6 | 0,044 | 1357,8 | 1349,4 | 0,259 | 0,275 | 0,249 |
| 2 | 1351,8 | 0,4 | 0,028 | 1352,7 | 1348,7 | 0,258 | 0,268 | 0,248 |
| 3 | 1367,6 | 1,2 | 0,086 | 1377,4 | 1362,4 | 0,243 | 0,244 | 0,243 |
| 4 | 1363,5 | 1,3 | 0,092 | 1370,0 | 1359,4 | 0,243 | 0,244 | 0,243 |
| 5 | 1329,2 | 0,9 | 0,070 | 1363,4 | 1327,8 | 0,244 | 0,244 | 0,243 |
| 6 | 1346,2 | 0,8 | 0,063 | 1370,6 | 1343,2 | 0,245 | 0,249 | 0,244 |
| 7 | 1357,6 | 0,9 | 0,069 | 1360,3 | 1355,1 | 0,249 | 0,256 | 0,244 |

Tabela 10 – Resumo das estimativas de velocidade do som dos abastecimentos

As velocidades do som médias apresentaram diferenças em cada abastecimento. Estas variações estão diretamente ligadas as características físico-químicas do OC abastecidos e pela temperatura do OC no momento do processo de transferência. Para os valores de \bar{c}_{omean} e S_{comean} da tabela foram necessários remover os *outliers* para realizar os cálculos. Os desvios padrão apresentaram resultados relativamente baixos em relação à média. Os valores representando as incertezas tiveram resultados inferiores a 0,5%, demonstrando uma boa estimativa da velocidade do som.

4.6 Massa específica

A temperatura é um fator que afeta diretamente a massa específica de um óleo combustível, logo é necessário compensar as variações de temperaturas para as estimativas da grandeza. Houve variações nas temperaturas de um abastecimento para o outro, como podem ser observadas na Tabela 6. As variações de temperaturas observadas por abastecimento flutuam de $17^{\circ}C$ até $33^{\circ}C$ e são correlacionadas às variações de velocidades do som com uma variabilidade entre 1328 e 1380 [m/s]. Para estimar os valores de massas específicas do abastecimento, aplicou-se o algoritmo descrito na seção 3.5.

A Figura 40 relaciona a temperatura e velocidade do som de cada abastecimento. As linhas apresentadas nos gráficos representam as regressões lineares formadas pelos conjuntos de dados dos três *clusters* de classificação de OCs que formam a base de dados para se calcular as estimativas de massa específica.



Figura 40 – Gráfico temperatura x velocidade do som dos abastecimentos

A tabela 11 apresenta a relação dos valores de média entre temperatura e velocidade do som adquiridas dos abastecimentos. Como observado, houve variações de um abastecimento ao outro nestas relações, que necessitam ser calibradas no momento de se estimar a massa específica do OC.

| Abast, | $\begin{bmatrix} \bar{T}_{K_{mean}} \\ [^{\circ}C] \end{bmatrix}$ | $ar{c}_{o_{mean}} \ [m/s]$ |
|--------|---|----------------------------|
| 1 | 22,73 | 1353,3 |
| 2 | 17,77 | 1351,8 |
| 3 | 19,51 | $1367,\! 6$ |
| 4 | 21,46 | 1363,5 |
| 5 | 30,63 | 1329,2 |
| 6 | $25,\!18$ | 1346,2 |
| 7 | 20,91 | $1357,\!6$ |

Tabela 11 – Resumo da relação entre as médias de temperatura e velocidade do som

4.6.1 Classificação das amostras em função da temperatura e velocidade do som

As Figuras 41 e 42 apresentam os resultados da classificação de todo o conjunto de dados dos sete abastecimentos aplicando o algoritmo descrito na seção 3.5 do capítulo 3. As figuras ilustram os resultados para o conjunto de todo os dados estimados de temperatura e velocidade do som no decorrer do abastecimento, onde os dados dos abastecimentos são representados por \star na cor azul. É possível observar as três regiões determinadas pelos *clusters* do algoritmo, definidos pelos conjuntos pertencentes as três curvas lineares de regressão determinada anteriormente e apresentadas na seção 3.5.2. Cada abasteci-

mento descrito pertence quase que exclusivamente a um *clusters*, tendo poucos pontos pertencentes a um segundo grupo.



Figura 41 – Classificação do conjunto de dados dos abastecimentos de 1 à 4



Figura 42 – Classificação do conjunto de dados dos abastecimentos de 5 à 7

É possível observar que os abastecimentos 2 e 5 apresentaram seus conjuntos de informações pertencentes aos clusters das extremidades e estão afastados em relação à

nuvem de pontos que caracterizam a zona de *clusters*. Estes tipos de conjuntos de dados podem ser formadores de novas zonas de *clusters*, tornando-se futuramente novos classificadores de óleo combustíveis.

A Tabela 12 apresenta os dados de *scores* finais dos conjuntos de informações dos dados dos abastecimentos.

| | Scores de | | | | | |
|--------|-----------|----------|------|--|--|--|
| Abast. | CL | CLUSTERS | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | | | |
| 1 | 0 | 0,91 | 0,09 | | | |
| 2 | 1 | 0 | 0 | | | |
| 3 | 0,01 | 0,94 | 0,05 | | | |
| 4 | 0 | 0,03 | 0,97 | | | |
| 5 | 0 | 0 | 1 | | | |
| 6 | 0 | 0,08 | 0,92 | | | |
| 7 | 0 | 1 | 0 | | | |

Tabela 12 – Tabela de classificação

4.6.2 Cálculo de massa específica

Aplicando a proposta de cálculo de massa específica detalhada na seção 3.5, os resultados são apresentados nas Figuras 43 à 45 e na Tabela 13. Adotou-se divulgar os valores dos gráficos e tabelas de informações de massa específica de OCs dos abastecimentos a temperatura de $15^{\circ}C$, devido aos laudos laboratoriais seguirem padrões normativos que divulgam resultados nesta temperatura [14]. A Figura 43 apresenta as estimativas dos sete abastecimentos, a Figura 44 apresenta as quatro primeiras, enquanto a Figura 45 apresenta as outras três.



Figura 43 – Estimativas de massa específica dos abastecimentos



Figura 44 – Estimativas de massa específica dos abastecimentos 1 à 4



Figura 45 – Estimativas de massa específica dos abastecimentos 5 à 7

As massas específicas dos sete abastecimentos apresentaram diferentes valores de média a 15°C. Os abastecimentos 1, 3 e 6 apresentaram valores próximos. O abastecimento 2 obteve o menor valor, enquanto o abastecimento 5 explicitou o maior valor. Calculando a relação $100.S_{\rho_{o_{mean}}}/\bar{\rho}_{o_{mean}}$ para cada abastecimento, obtém-se valores menores que 0,5%, com exceção do abastecimento 5, com 0,59%. Os valores das incertezas tiveram valores inferiores a 1,0%.

4.7 Poder Calorífico Inferior (PCI)

As Figuras 46 à 48 e a Tabela 14 sintetizam os resultados obtidos para as estimativas do Poder Calorífico Inferior. Observa-se nos gráficos os comportamentos dos PCIs

| Abast. | $\bar{ ho}_{o_{mean}}$ | $S_{\rho_{omean}}$ | $100. \frac{S_{\rho_{omean}}}{\bar{\rho}_{omean}}$ | $\bar{ ho}_{o_{max}}$ | $\bar{ ho}_{o_{min}}$ | $U_{\rho_{omean}}$ | $U_{\rho_{o_{max}}}$ | $U_{\rho_{o_{min}}}$ |
|--------|------------------------|--------------------|--|----------------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| | $[kg/m^3]$ | $[kg/m^3]$ | [%] | $\left[\text{kg/m}^{3} \right]$ | $[kg/m^3]$ | [%] | [%] | [%] |
| 1 | 942 | 2 | 0,174 | 948 | 936 | 0,756 | 0,782 | 0,748 |
| 2 | 924 | 1 | 0,106 | 926 | 920 | 0,772 | 0,785 | 0,758 |
| 3 | 943 | 3 | 0,280 | 946 | 920 | 0,739 | 0,825 | 0,732 |
| 4 | 945 | 2 | 0,214 | 949 | 936 | 0,737 | 0,753 | 0,732 |
| 5 | 950 | 6 | $0,\!586$ | 954 | 910 | 0,733 | 0,789 | 0,728 |
| 6 | 945 | 5 | 0,482 | 949 | 915 | 0,738 | 0,779 | 0,731 |
| 7 | 939 | 2 | 0,207 | 945 | 935 | 0,749 | 0,763 | 0,728 |

Tabela 13 – Resumo das estimativas de massa específica dos abastecimentos

dos OCs durante o processo de medição.



Figura 46 – Estimativas de PCIs dos abastecimentos



Figura 47 – Estimativas de PCIs dos abastecimentos 1 à 4



Figura 48 – Estimativas de PCIs dos abastecimentos 5 à 7

Os valores de médias das estimativas de PCI apresentaram uma variação para cada abastecimento dentro de um intervalo de 41,2 e 41,7 [MJ/kg]. Apresentaram baixos valores de incertezas, inferiores a 0,250 [%].

| Abast. | $P\bar{C}I_{mean}$ | $S_{PCI_{mean}}$ | $100. \frac{S_{PCI_{mean}}}{P\bar{C}I_{mean}}$ | $P\bar{C}I_{max}$ | $P\bar{C}I_{min}$ | U _{PCImean} | $U_{PCI_{max}}$ | $U_{PCI_{min}}$ |
|--------|--------------------|------------------|--|-------------------|-------------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| | [MJ/kg] | [MJ/kg] | [%] | [MJ/kg] | [MJ/kg] | [%] | [%] | [%] |
| 1 | 41,43 | 0,02 | 0,053 | 41,51 | $41,\!35$ | 0,230 | 0,236 | 0,226 |
| 2 | 41,65 | 0,01 | 0,029 | 41,69 | 41,62 | 0,223 | 0,227 | 0,219 |
| 3 | 41,37 | 0,04 | 0,085 | 41,67 | 41,33 | 0,225 | 0,236 | 0,223 |
| 4 | 41,34 | 0,03 | 0,066 | 41,46 | 41,29 | 0,226 | 0,226 | 0,224 |
| 5 | 41,28 | 0,08 | 0,183 | 41,81 | 41,23 | 0,227 | 0,229 | 0,219 |
| 6 | 41,35 | 0,06 | 0,149 | 41,75 | 41,30 | 0,226 | 0,227 | 0,220 |
| 7 | 41,47 | 0,03 | 0,062 | 41,52 | 41,40 | 0,226 | 0,228 | 0,219 |

Tabela 14 – Resumo das estimativas de PCI dos abastecimentos

4.8 Análise de dados

A Tabela 15 apresenta o resumo das grandezas estimadas nas seções anteriores para os abastecimentos. As informações das estimativas estão apresentadas pelas médias das médias e pela incerteza média, indicadas por $\bar{X}_{mean} \pm \bar{U}_{mean}$. Conforme observado, os abastecimentos foram realizados em temperaturas diferentes (representados pela linha \bar{T}_k). Relacionadas às estimativas de temperatura, as velocidades do som estimadas (linha representada por \bar{c}_o) apresentaram diferenças nas estimativas médias entre os abastecimentos. As vazões estimadas (\bar{Q}_v) para os quatro primeiros abastecimentos apresentaram valores próximos, enquanto para os outros abastecimentos tiveram uma redução na média da vazão. O valor do teor de água ($\bar{\Phi}_w$) variaram para cada abastecimento, sendo que o menor valor obtido foi o abastecimento 7, enquanto o quarto abastecimento apresentou a maior média. Em relação às estimativas de massa específica à 15 [°C], foram observadas variações das estimativas médias dos sete abastecimentos, demonstrando que de um abastecimento para o outro pode haver diferenças nessa característica de qualidade dos óleos combustíveis. O abastecimento 2 apresentou o menor valor de massa específica, enquanto o abastecimento 5 apresentou o maior. Os PCIs obtidos apresentaram variações, devido às massas específicas e às quantidades de água nos OCs. Algo muito importante observado foi que o abastecimento 2 obteve o menor valor de massa específica e o maior valor de PCI, enquanto o abastecimento 5 obteve o maior valor de massa específica com o menor valor de PCI. Esta relação apresenta uma característica importante dos OCs do tipo OCB1, onde os que apresentarem os menores valores de massa específica terão os maiores poder calorífico, desde que não tenham grande quantidades de água contaminando o OC.

| Grandezas | Abast. 1 | Abast. 2 | Abast. 3 | Abast. 4 | Abast. 5 | Abast. 6 | Abast. 7 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| \bar{T}_k [°C] | $22,73 \pm 0,01$ | $17,77 \pm 0,01$ | $19,51 \pm 0,09$ | $21,46 \pm 0,01$ | $30,\!63 \pm 0,\!09$ | $25,17 \pm 0,01$ | $20,91 \pm 0,01$ |
| $\bar{Q}_v \left[{{{\mathbf{m}}^3}/{{\mathbf{h}}}} \right]$ | $60,6\pm0,3$ | 61 ± 1 | $60,8 \pm 0,8$ | $60,7\pm0,3$ | $60,0\pm0,6$ | $58,7 \pm 0,3$ | $58,8 \pm 0,3$ |
| $\bar{c}_o [\mathbf{m/s}]$ | 1353 ± 3 | 1352 ± 4 | 1368 ± 3 | 1363 ± 3 | 1329 ± 3 | 1346 ± 3 | 1358 ± 3 |
| $\bar{C}_p [\mathbf{pF}]$ | $286,2 \pm 0,2$ | $290,5 \pm 0,2$ | $295, 9 \pm 0.2$ | $297,2 \pm 0,2$ | $294,4\pm0,3$ | $293,2 \pm 0,2$ | $283,8 \pm 0,3$ |
| $\bar{\Phi}_w$ [%] | $0,419 \pm 0,002$ | $0,456 \pm 0,002$ | $0,503 \pm 0,002$ | $0,514 \pm 0,002$ | $0{,}490 \pm 0{,}002$ | $0,480 \pm 0,002$ | $0,398 \pm 0,002$ |
| $ar{ ho_o} [\mathrm{Kg/m^3}] \ [15^{\circ}\mathrm{C}]$ | 942 ± 7 | 924 ± 7 | 943 ± 7 | 945 ± 7 | 950 ± 7 | 945 ± 7 | 939 ± 7 |
| PCI [MJ/kg] [15°C] | $41,43 \pm 0,09$ | $41,65 \pm 0,09$ | $41,37 \pm 0,09$ | $41,34 \pm 0,09$ | $41,28 \pm 0,09$ | $41,35 \pm 0,09$ | $41,47 \pm 0,09$ |

Tabela 15 – Resumo das estimativas

4.8.1 Comparação com as informações de laudos laboratoriais de OCB1

Para comparar os valores estimados de massa específica e PCI foram adquiridos informações de alguns óleos combustíveis OCB1, utilizados pela UTE parceira. No Anexo A são apresentados três laudos laboratoriais referentes aos óleos combustíveis OCB1. Dois destes documentos são relativos aos laudos advindos da distribuidora do óleo combustível, enquanto o terceiro é proveniente de um laboratório de análise química. A partir dessas informações, compararam-se os valores de massa específica e PCI dos documentos com os obtidos pela Tese, referentes as mesmas datas contidas nos laudos e apresentadas no abastecimentos na seção 4.2.

O valor estimado de massa específica do abastecimento 1 foi comparado com o valor de 933,1 $[kg/m^3]$, referente a mesma data do abastecimento, assim como o abastecimento 7 foi comparado com o valor de 937,4 $[kg/m^3]$, referente ao laudo laboratorial com a mesma data do abastecimento. A Tabela 16 apresenta os valores obtidos de desvios relativos comparando as estimativas médias obtidas, apresentadas na Tabela 13, e os valores de referências.

Como observado, o abastecimento 1 obteve um desvio relativo de 0,923%, enquanto o abastecimento 7 apresentou um valor de desvio de 0,192%.

| Alast | Data | Massa específica | Massa específica de | Desvio relativo |
|--------|------------|------------------|-----------------------|-----------------|
| Abast. | Data | $[kg/m^3]$ | referência $[kg/m^3]$ | [%] |
| 1 | 25/02/2021 | 941,7 | 933,1 | 0,923 |
| 7 | 03/11/2021 | 939,2 | 937,4 | 0,192 |

Tabela 16 – Dados de massas específicas comparados dos óleos OCB1

O valor de PCI apresentado no Anexo A, com valor de 41,59 [MJ/kg], corresponde a análise de OCB1 de data compatível com o abastecimento 1, realizado em 25/02/2021. Logo, comparando com o valor estimado pela metodologia de 41,43 [MJ/kg], obtém-se um desvio relativo de 0,39%. Além de indicar uma proximidade do valor estimado com o valor comparado, outra observação a ser relatada é que o valor estimado indica uma queda no poder de combustão do OCB1 analisado.

4.8.2 Comparação com os dados do artigo publicado

Os valores de massas específicas e PCIs dos abastecimentos apresentados no artigo publicado referente a tese [17] (ou no Anexo B) foram comparados com os valores estimados dos mesmos abastecimentos, aplicando o algoritmo de correção por temperatura proposto na seção 3.5. As massas específicas foram comparadas na mesma faixa de temperatura da descrita no artigo. A Tabela 17 apresenta as comparações das informações das massas específicas e a Tabela 18 apresenta as comparações dos PCIs.

| Abast. artigo | Abast. tese | Data | Temperatura [°C] | Massa Específica estimada na tese [kg/m ³] | Massa Específica do artigo [kg/m ³] | Desvio relativo [%] |
|------------------|----------------|------------|---------------------|--|---|------------------------|
| 1 | 2 | 09/06/2021 | 17,75 | 921,8 | 949,2 | 2,89 |
| 2 | 3 | 30/06/2021 | 19,58 | 940,0 | 928,2 | 1,27 |
| 3 | 4 | 30/06/2021 | 21,55 | 941,1 | 933,8 | 0,78 |

Tabela 17 – Dados de massas específicas comparados com os obtidos do artigo

| Abast. | Abast. | Data | Temperatura | PCI estimada | PCI do artigo | Desvio relativo |
|--------|--------|------------|-------------|-----------------|---------------|-----------------|
| artigo | tese | Data | [°C] | na tese [MJ/kg] | [MJ/kg] | [%] |
| 1 | 2 | 09/06/2021 | 17,75 | 41,65 | 41,31 | 0,82 |
| 2 | 3 | 30/06/2021 | 19,58 | 41,37 | 41,57 | 0,48 |
| 3 | 4 | 30/06/2021 | 21,55 | 41,34 | 41,49 | 0,36 |

Tabela 18 – Dados de PCI comparados com os obtidos do artigo

Os desvios relativos obtidos das comparações das massas específicas tiveram valores inferiores a 3%, enquanto os valores de PCI tiveram desvios inferiores a 1%.

5 Conclusão

O principal objetivo deste trabalho é a contribuição no que concerne aos monitoramentos do teor de água, da massa específica e do poder calorífico do óleo combustível, por meio de uma metodologia de um sistema híbrido formado por técnicas: ultrassônica, capacitiva e de medição de temperatura. A abordagem adotada une as informações dos três sistemas para aferir as qualidades do OC, sendo que o sistema capacitivo visa medir o teor de água no óleo combustível, enquanto a técnica ultrassônica mede diretamente a velocidade do som e a vazão do óleo combustível. Um algoritmo dedicado ao cálculo de massa específica utiliza das informações de temperaturas e velocidades do som para testar a similaridade do OCs em análise com OCs de uma base de dados, para obter os parâmetros de cálculo e, por fim, tendo as estimativas de massa específica e teor de água, obtém-se o poder calorífico.

A premissa de que é possível aferir os três parâmetros de OC através das fusões de informações do sistema hibrido foi comprovada. Além disso, como apresentado, a metodologia do sistema híbrido é dedicada a aplicações *on-line* de monitoramento, sendo capaz de analisar o óleo combustível no momento do abastecimento em uma usina termoelétrica.

A estimativa do teor de água pela técnica capacitiva baseia-se no fato de que as propriedades dielétricas do óleo combustível variam de acordo com o teor de água. Assim, um sistema baseado em um sensor intrusivo com discos paralelos e uma eletrônica dedicada foi proposto para medir a capacitância da emulsão (óleo combustível com contaminação por água) que preenche os espaços entre os discos. Como consequência, uma função característica determinada por meio de experimentos em laboratório correlaciona o nível de capacitância medida com o nível de teor de água.

A estimativa de massa específica leva em conta um algoritmo desenvolvido que aplica as informações da temperatura e velocidade do som para obter os valores da grandeza. A velocidade do som é resultante das medições do sistema ultrassônico. A técnica utiliza dos tempos de trânsitos das ondas ultrassônicas se propagando no óleo combustível para estimar a velocidade do som do meio. Como a velocidade do som é o fator que está diretamente ligado a massa específica e que, por sua vez, a temperatura do meio de propagação influencia na intensidade da grandeza, logo a tese propôs um algoritmo que compensa o efeito da temperatura na obtenção da massa específica. O algoritmo desenvolvido classifica o grupo de amostras de temperatura e velocidade do som com relação a uma base de dados, retornando valores de *scores* de pertencimento, onde este indicam qual é o grupo mais característico da amostra testada. A partir dos *scores* de classificação e de dados de OCs da base de dados, a massa específica do OC em análise é estimada. O algoritmo utiliza das informações dos três sistemas para obter o valor de massa específica, sendo que a variável teor de água é utilizada para compensar a velocidade do som, como apresentado na seção 3.3.5.

Com as informações do teor de água e da massa específica, o poder calorífico do óleo combustível pode ser estimado. O poder calorífico é um importante parâmetro que mostra a qualidade do combustível em gerar energia, o que implica na eficiência do ciclo de combustão dos geradores de energia. No caso da metodologia proposta, uma estimativa do poder calorífico é obtida da relação dos parâmetros citados a cada medição *on-line*, algo que só é realizado em laboratórios dedicados a esse tipo de serviço em UTEs.

Inicialmente, os sistemas foram testados em laboratório que confirmaram a capacidade de medição dos sistemas. O sistema capacitivo foi calibrado com base em métodos laboratoriais, enquanto o sistema ultrassônico foi testado em um laboratório de modelo reduzido para aferir a capacidade de medição de vazão e velocidade do som. Os resultados obtidos foram colocados nos apêndices A e B.

O sistema proposto foi instalado e pôde ser testado em uma usina termoelétrica. Os resultados obtidos foram comparados com dados disponibilizados pela UTE, relacionados a algumas amostras de OCs. Os desvios relativos para as massas específicas foram inferiores a 1,0% para os dois abastecimentos analisados, enquanto o desvio relativo do PCI foi menor que 0,5% para o abastecimento relacionado à informação do laudo laboratorial. Foram apresentadas as comparações entre os dados divulgados no artigo da tese e os obtidos pelo aprimoramento do algoritmo de massa específica, resultando em desvios relativos de até 3,0% e 1,0% para massa específica e poder calorífico, respectivamente.

Esta comparação com os dados do artigo demonstra o ganho quando se aplica o algoritmo desenvolvido para o cálculo de massa específica. Houve melhorias de até 3,0% na massa específica, já que o algoritmo desenvolvido compensa o efeito da temperatura no cálculo, além de estabelecer parâmetros de estimação, a partir da base de dados, mais compatíveis para o tipo de OC analisado.

Concluindo, a metodologia apresentada é uma ferramenta tecnológica possível para atender as demandas de medição das UTEs (de aferir os parâmetros de massa específica, teor de água e poder calorifico), podendo ser um equipamento de auxílio para melhorar no processo de geração de energia em UTEs.

5.1 Trabalhos Futuros

Uma das principais dificuldades encontradas no desenvolvimento da metodologia foi a relacionada a estimativa do teor de água em óleo, devido, principalmente, as experiências realizadas em laboratório no processo de manipulação do óleo combustível utilizado. Logo, uma das melhorias seria as otimizações dos testes em laboratório envolvendo a contaminação e aferição do conteúdo de água.

Aprofundando no assunto de medição do teor de água em óleo, deparou-se com novas topologias de sensores capacitivos, que ao ser analisado e estudados minuciosamente, poderiam acrescentar em um ganho na estimação de água em óleo. Novas técnicas de medições multifásicas estão sendo estudadas e poderão ser um acréscimo no desenvolvimento da metodologia.

Em relação ao sistema ultrassônico, o desenvolvimento pode ser aprimorado aplicando uma eletrônica mais complexa para poder obter novas técnicas de medição de massa específica. As técnicas ultrassônicas podem auxiliar nas medições de grandezas que não foram abordadas na tese, tais como a pressão do óleo no conduto forçado, além de aferir outras medições como a viscosidade do fluido. Pode-se evoluir o sistema ultrassônico para um modelo menos invasivo, utilizando transdutores do tipo *Clamp-on*.

Com o avanço das técnicas, percebeu-se que o efeito da pressão é um termo importante a ser questionados em trabalhos futuros, principalmente para aprimorar a técnica de estimação de massa específica e corrigi-la pela variação da pressão. O algoritmo proposto na tese para a massa específica pode ser aprimorado para abordar mais efeitos em seu processo de classificação de óleos combustíveis.

Os estudos e desenvolvimentos de técnicas para outros contaminantes (como o enxofre) são perspectivas de trabalhos futuros.

Referências

1 ANEEL. Sistemas de Geração da ANEEL - SIGA. 2021. Disponível em: https://tinyurl.com/2p88vutv>. Citado na página 16.

2 ANEEL. Sistemas de Geração da ANEEL - SIGA. 2022. Disponível em: https://tinyurl.com/3yf8wpx6>. Citado na página 16.

3 ANP. Resolução ANP n^{o} 3 DE 27/01/2016. [S.l.], 2016. Disponível em: br/>. Citado 6 vezes nas páginas 16, 17, 24, 25, 42 e 72">http://www.anp.gov.br/>. Citado 6 vezes nas páginas 16, 17, 24, 25, 42 e 72.

4 TEIXEIRA, C. E. Sistema de Monitoramento da Contaminação por Umidade em Óleos Combustíveis através da Análise de Sinais Ultrassônicos. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Itajubá, 2019. Citado 6 vezes nas páginas 17, 24, 25, 28, 37 e 38.

5 TEIXEIRA, C. E.; SILVA, L. B. da; VELOSO, G. F. C.; LAMBERT-TORRES, G.; CAMPOS, M. M.; NORONHA, I.; BONALDI, E. L.; OLIVEIRA, L. E. L. de. An ultrasound-based water-cut meter for heavy fuel oil. *Measurement*, Elsevier, v. 148, n. 1, p. 1–9, jan. 2010. ISSN 0263-2241. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j. measurement.2019.106907>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 44.

6 AL-GHOUTI, M.; AL-DEGS, Y.; MUSTAFA, F. Determination of hydrogen content, gross heat of combustion, and net heat of combustion of diesel fuel using ftir spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, Elsevier, v. 89, n. 1, p. 193–201, jan. 2010. ISSN 0016-2361. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.044. Citado 3 vezes nas páginas 17, 18 e 31.

7 LEGHRIB, R.; OUACHA, E.; ZOUIDA, A.; FAIZ, B.; AMGHAR, A. Monitoring automobile fuel adulteration using ultrasound technique for environmental issues. *Measurement*, v. 150, p. 107004, 2020. ISSN 0263-2241. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026322411930870X. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 53.

8 ABUTAQIYA, M. I. L.; PANUGANTI, S. R.; VARGAS, F. M. Efficient algorithm for the prediction of pressure-volume-temperature properties of crude oils using the perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state. *Industrial & En*gineering Chemistry Research, v. 56, n. 20, p. 6088–6102, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00368. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 52.

9 AVAULLEE, L.; TRASSY, L.; NEAU, E.; JAUBERT, J. N. Thermodynamic modeling for petroleum fluids i. equation of state and group contribution for the estimation of thermodynamic parameters of heavy hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, v. 139, n. 1, p. 155–170, 1997. ISSN 0378-3812. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0378381297001684>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 52.

10 AVAULLEE, L.; NEAU, E.; JAUBERT, J.-N. Thermodynamic modeling for petroleum fluids ii. prediction of pvt properties of oils and gases by fitting one or two parameters to the saturation pressures of reservoir fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 139, n. 1, p. 171–203, 1997. ISSN 0378-3812. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0378381297001702>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 52. 11 KHEMKA, Y.; ABUTAQIYA, M. I.; SISCO, C. J.; CHAPMAN, W. G.; VARGAS, F. M. Accurate prediction of the viscosity of light crude oils using one-parameter friction theory: Effect of crude oil characterization methods and property correlations. *Fuel*, v. 283, p. 118926, 2021. ISSN 0016-2361. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120319220>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 52.

12 FRITT-RASMUSSEN, J.; WEGEBERG, S.; GUSTAVSON, K.; SØRHEIM, K. R.; DALING, P. S.; JØRGENSEN, K.; TONTERI, O.; HOLST-ANDERSEN, J. P. Heavy fuel oil (hfo): A review of fate and behaviour of hfo spills in cold seawater, including biodegradation, environmental effects and oil spill response. Nordic Council of Ministers, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 52.

13 ASTM. ASTM D95-13(2018), Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation. West Conshohocken, PA, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 37.

14 ASTM D1298-12b (2017) - Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. West Conshohocken, Pennsylvania, U.S.: ASTM International, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 18, 27, 52 e 84.

15 ASTM. ASTM D4868-17, Standard Test Method for Estimation of Net and Gross Heat of Combustion of Hydrocarbon Burner and Diesel Fuels. West Conshohocken, PA, 2017. Citado 5 vezes nas páginas 18, 27, 32, 33 e 64.

16 ANP; INMETRO. *RESOLUÇÃO CONJUNTA ANP/INMETRO Nº 1, DE 10.6.2013, DOU 12.6.2013- RETIFICADA DOU 17.6.2013.* [S.l.], 2013. Disponível em: https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-conjunta-n-1-2013?origin=instituicao. Ci-tado na página 19.

17 Campos, M. M.; Borges-da-Silva, L. E.; Arantes, D. A.; Teixeira, C. E.; Bonaldi, E. L.; Lambert-Torres, G.; Ribeiro Junior, R. F.; Krupa, G. P.; Sant'Ana, W. C.; Oliveira, L. E. L.; de Paiva, R. G. An ultrasonic-capacitive system for online characterization of fuel oils in thermal power plants. *Sensors*, v. 21, n. 23, 2021. ISSN 1424-8220. Disponível em: https://www.mdpi.com/1424-8220/21/23/7979>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 89.

18 MCCAIN, W. D. *Properties of Petroleum Fluids*. [S.l.]: Pennwell Pub, 2017. Citado 7 vezes nas páginas 24, 25, 27, 29, 30, 31 e 32.

19 SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. [S.l.]: CRC Press, 2014. Citado 8 vezes nas páginas 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31 e 32.

20 FERREIRA, F. G. *Classificação de Petróleos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 29.

21 CARREÓN-CALDERÓN, B.; URIBE-VARGAS, V.; AGUAYO, J. P. *Thermophysical Properties of Heavy Petroleum Fluids*. [S.I.]: Springer Nature, 2020. Citado na página 25.

22 ASTM. ASTM D445-19a, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken, PA, 2019. Citado na página 26. 23 ABNT. ABNT NBR 10441 Produtos de petróleo — Líquidos transparentes e opacos
— Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. [S.l.], 2014.
Citado na página 26.

24 ASTM. ASTM D2171-01, Standard Test Method for Viscosity of Asphalts by Vacuum Capillary Viscometer. West Conshohocken, PA, 2001. Citado na página 26.

25 ASTM. ASTM D2161-20, Standard Practice for Conversion of Kinematic Viscosity to Saybolt Universal Viscosity or to Saybolt Furol Viscosity. West Conshohocken, PA, 2020. Citado na página 26.

26 ASTM. ASTM D4052-18a, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. West Conshohocken, PA, 2018. Citado na página 27.

27 ASTM. ASTM D240-19, Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. West Conshohocken, PA, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 27, 32 e 33.

28 ASTM. ASTM D93-20, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. West Conshohocken, PA, 2020. Citado na página 27.

29 ASTM. ASTM D97-17b, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. West Conshohocken, PA, 2017. Citado na página 28.

30 ASTM. ASTM D5949-16, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Pressure Pulsing Method). West Conshohocken, PA, 2016. Citado na página 28.

BAJIA, S. C.; SINGH, R. J.; BAJIA, B.; KUMAR, S. Determination of sulfur content in petroleum products – an overview. *Journal of Sulfur Chemistry*, Taylor and Francis, v. 38, n. 4, p. 450–464, fev. 2017. ISSN 0016-2361. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1080/17415993.2017.1289530>. Citado na página 29.

32 ASTM. ASTM D1552-16e1, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by High Temperature Combustion and Infrared (IR) Detection or Thermal Conductivity Detection (TCD). West Conshohocken, PA, 2016. Citado na página 29.

33 ASTM. ASTM D2622-16, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. West Conshohocken, PA, 2016. Citado na página 29.

34 ASTM. ASTM D4294-16e1, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. West Conshohocken, PA, 2016. Citado na página 29.

35 ASTM. ASTM D5453-19a, Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence. West Conshohocken, PA, 2019. Citado na página 29.

36 ASTM. ASTM D524-15(2019), Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products. West Conshohocken, PA, 2019. Citado na página 30.

37 ASTM. ASTM D189-06(2019), Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products. West Conshohocken, PA, 2019. Citado na página 30.

38 ASTM. ASTM D482-19, Standard Test Method for Ash from Petroleum Products. West Conshohocken, PA, 2019. Citado na página 30.

39 ASTM. ASTM D5863-00, Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry. West Conshohocken, PA, 2000. Citado na página 31.

40 ASTM. ASTM D5708-15(2020)e1, Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry. West Conshohocken, PA, 2020. Citado na página 31.

41 ASTM. ASTM D5184-12(2017), Standard Test Methods for Determination of Aluminum and Silicon in Fuel Oils by Ashing, Fusion, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, and Atomic Absorption Spectrometry. West Conshohocken, PA, 2017. Citado na página 31.

42 ASTM. ASTM D6560-17, Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. West Conshohocken, PA, 2017. Citado na página 32.

43 ANNAMALAI, K.; RYAN, W. Interactive processes in gasification and combustion—ii. isolated carbon, coal and porous char particles. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 19, n. 5, p. 383–446, 1993. ISSN 0360-1285. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036012859390010C>. Citado na página 32.

44 BUCK, W.; RUDTSCH, S. Thermal properties. In: _____. Springer Handbook of Materials Measurement Methods. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. p. 399–429. ISBN 978-3-540-30300-8. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-540-30300-8_8. Citado na página 32.

45 MARLAIR, G.; CWIKLINSKI, C.; TEWARSON, A. An analysis of some practical methods for estimating heats of combustion in fire safety studies. In: *Proceedings of the 8th International Conference on Fire Science and Fire Engineering (Interflam)*. Edinburgh, United Kingdom: Interscience Communications, 1999. Disponível em: <https://hal.archives-ouvertes.fr/ineris-00972167/>. Citado na página 32.

46 PONOMAREV, D. A.; METTEE, H. D.; MILLER, J. Empirically estimated heats of combustion of oxygenated hydrocarbon bio-type oils. *BioResources*, BioResources, v. 10, n. 2, apr 2015. Disponível em: https://doi.org/10.15376%2Fbiores.10.2.3638-3656>. Citado na página 32.

47 DEMIRBAŞ, A. A direct route to the calculation of heating values of liquid fuels by using their density and viscosity measurements. *Energy Conversion and Management*, v. 41, n. 15, p. 1609–1614, 2000. ISSN 0196-8904. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890400000121). Citado na página 32. 48 DEMIRBAS, A. Prediction of higher heating values for biodiesels from their physical properties. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects,* Taylor Francis, v. 31, n. 8, p. 633–638, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1080/15567030701750515>. Citado na página 32.

49 DEMIRBAŞ, A.; AK, N.; ASLAN, A.; SEN, N. Calculation of higher heating values of hydrocarbon compounds and fatty acids. *Petroleum Science and Technology*, v. 36, p. 1–6, 03 2018. Citado na página 32.

50 BUGAI, V. T.; ORESHENKOV, A. V.; BURMISTROV, O. A. Determination of heat of combustion of fuels by calculation. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 34, n. 5, p. 272–274, Sep 1998. ISSN 1573-8310. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF02694074>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.

51 ASTM. D1405M-08(2013), Standard Test Method for Estimation of Net Heat of Combustion of Aviation Fuels (Withdrawn 2019). West Conshohocken, PA, 2013. Citado na página 33.

52 ASTM. ASTM D4529-17, Standard Test Method for Estimation of Net Heat of Combustion of Aviation Fuels. West Conshohocken, PA, 2017. Citado na página 33.

53 ASTM. ASTM D3338, Standard Test Method for Estimation of Net Heat of Combustion of Aviation Fuels. West Conshohocken, PA, 2020. Citado na página 33.

54 METROLOGY, J. C. for Guides in. *JCGM 100: Evaluation of Measurement Data* - *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement.* [S.l.], 2008. Disponível em: <https://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications>. Citado 3 vezes nas páginas 36, 37 e 67.

55 KALMAN, R. E. A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems. Journal of Basic Engineering, v. 82, n. 1, p. 35–45, 03 1960. ISSN 0021-9223. Disponível em: https://doi.org/10.1115/1.3662552>. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 52.

56 KALMAN, R. E.; BUCY, R. S. New Results in Linear Filtering and Prediction Theory. *Journal of Basic Engineering*, v. 83, n. 1, p. 95–108, 03 1961. ISSN 0021-9223. Disponível em: https://doi.org/10.1115/1.3658902>. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 52.

57 METROLOGY, J. C. for Guides in. JCGM 101: Evaluation of Measurement Data -Supplement 1 to the "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement- Propagation of Distributions Using a Monte Carlo Method. [S.I.], 2008. Disponível em: https://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 67.

58 METROLOGY, J. C. for Guides in. JCGM 102: Evaluation of Measurement Data -Supplement 2 to the "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement- Extension to Any Number of Output Quantities. [S.l.], 2011. Disponível em: https://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 67.

59 METROLOGY, J. C. for Guides in. JCGM 104: Evaluation of Measurement Data - An Introduction to the "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" and Related Documents. [S.l.], 2009. Disponível em: https://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 67. 60 BRITISH STANDARD BS ISO 5168 : 2005 Measurement of fluid flow — Procedures for the evaluation of uncertainties. In: . [S.l.: s.n.], 2005. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 67.

61 ARANTES, D. A.; DA SILVA, L. E. B.; TEIXEIRA, C. E.; CAMPOS, M. M.; LAMBERT-TORRES, G.; BONALDI, E. L.; DE OLIVEIRA, L. E. L.; DA COSTA, G. A. Relative permittivity meter using a capacitive sensor and an oscillating current source. In: *IECON 2019 - 45th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society.* [S.l.: s.n.], 2019. v. 1, p. 806–811. Citado 7 vezes nas páginas 37, 38, 39, 40, 41, 115 e 116.

62 ARANTES, D. A.; CAMPOS, M. M.; DA SILVA, L. E. B.; SANT'ANA, W. C.; TEIXEIRA, C. E.; LAMBERT-TORRES, G. Bonaldi, E. L. DE OLIVEIRA, L. E. L.; COSTA G. A. Determination of water content in heavy fuel oil using a relative permittivity meter. In: PINTO, J. O. P.; KIMPARA, M. L. M.; REIS, R. R.; SEECHARAN, T.; UPADHYAYA, B. R.; AMADI-ECHENDU, J. (Ed.). *15th WCEAM Proceedings*. Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 374–381. ISBN 978-3-030-96794-9. Citado 4 vezes nas páginas 37, 38, 39 e 43.

63 GREGORY, A. P.; CLARKE, R. N. A review of rf and microwave techniques for dielectric measurements on polar liquids. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE, v. 13, n. 1, p. 727–743, 2006. Citado na página 38.

64 HAMMER, E. A.; TOLLEFSEN, J.; OLSVIK, K. Capacitance transducers for nonintrusive measurement of water in crude oil. *Flow Measurement and Instrumentation*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 51–58, jan. 1989. ISSN 0955-5986. Disponível em: https://doi. org/10.1016/0955-5986(89)90010-1. Citado na página 38.

65 LIBERT, N.; MORALES, R. E. M.; SILVA, M. J. da. Capacitive measuring system for two-phase flow monitoring. part 1: Hardware design and evaluation. *Flow Measurement* and Instrumentation, Elsevier, v. 47, n. 1, p. 90–99, mar. 2016. ISSN 0955-5986. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2015.12.009>. Citado na página 38.

66 SHARMA, P.; YEUNG, H. Advances in Measurements and Instrumentation: Reviews.[S.l.]: IFSA Publishing, 2018. Citado na página 38.

67 LI, J.; CHOW, R.; VADIVELU, N.; KAYE, A. Ultrasound Fundamentals: An Evidence-Based Guide for Medical Practitioners. Springer International Publishing, 2021. ISBN 9783030468392. Disponível em: ">https://books.google.com.br/books?id=1m4hEAAAQBAJ>. Citado na página 44.

68 NDT., O. Advances in Phased Array Ultrasonic Technology Applications. Olympus NDT, 2007. (Advanced practical NDT series). ISBN 9780973593341. Disponível em: <<u>https://books.google.com.br/books?id=eFNiNAAACAAJ></u>. Citado na página 44.

69 BJORNDAL, E.; FROYSA, K.-E.; ENGESETH, S.-A. A novel approach to acoustic liquid density measurements using a buffer rod based measuring cell. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, v. 55, n. 8, p. 1794–1808, 2008. Citado na página 44.

70 CAMPOS, M. M. *Medidor de Vazão de Multi-trajetórias*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Itajubá, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 47.

71 MARUSHCHENKO, S.; GRUBER, P. Comparative study of 4(8)-path and 5(10)path configurations for att flow measurements in circular conduits. In: *Proceedings of* the 10th International Conference on Innovation in Hydraulic Efficiency Measurements (IGHEM 2014). Itajuba, Brazil: International Group for Hydraulic Efficiency Measurement (IGHEM), 2014. Disponível em: http://www.ighem.org/Papers_IGHEM/376. pdf>. Citado na página 44.

72 Tresch, Thomas and Lüscher, Bruno and Staubli, Thomas and Gruber, Peter. Presentation of optimized integration methods and weighting corrections for the acoustic discharge measurement. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Innovation in Hydraulic Efficiency Measurements (IGHEM 2008)*. Milano, Italy: International Group for Hydraulic Efficiency Measurement (IGHEM), 2008. Disponível em: <<u>http://ighem.org/Paper2008/18.pdf</u>>. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 49.

73 HAIQUN, W.; YI, C.; YUGUI, Z.; ZHIKUN, C. The design of the ultrasonic liquid density measuring instrument. In: 2011 Third International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation. [S.l.: s.n.], 2011. v. 3, p. 758–760. Citado na página 45.

74 BOLOTNIKOV, M. F.; NERUCHEV, Y. A.; MELIKHOV, Y. F.; VERVEYKO, V. N.; VERVEYKO, M. V. Temperature dependence of the speed of sound, densities, and isentropic compressibilities of hexane + hexadecane in the range of (293.15 to 373.15) k. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 50, n. 3, p. 1095–1098, 2005. Disponível em: <<u>https://doi.org/10.1021/je050060q</u>>. Citado na página 45.

75 HOCHE, S.; HUSSEIN, M. A.; BECKER, T. Ultrasound-based density determination via buffer rod techniques: a review. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, Copernicus Publications, v. 2, n. 1, p. 103–125, July 2013. Disponível em: https://doi.org/10.5194/jsss-2-103-2013. Citado na página 45.

76 ADAMOWSKI, J.; BUIOCHI, F.; SIGELMANN, R. Ultrasonic measurement of density of liquids flowing in tubes. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, v. 45, n. 1, p. 48–56, 1998. Citado na página 45.

77 GREENWOOD, M. S. Ultrasonic fluid densitometer having liquid/wedge and gas/wedge interfaces. 1 2000. Disponível em: <<u>https://www.osti.gov/biblio/873063</u>>. Ci-tado na página 45.

78 KIM, J. O.; BAU, H. H. Instrument for simultaneous measurement of density and viscosity. *Review of Scientific Instruments*, v. 60, n. 6, p. 1111–1115, 1989. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.1140325>. Citado na página 45.

79 LYNNWORTH, L. C. Ultrasonic nonresonant sensors. In: _____. Sensors. John Wiley & Sons, Ltd, 1993. cap. 8, p. 285–329. ISBN 9783527620203. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527620203.ch8>. Citado na página 45.

80 POPE, N. G.; VEIRS, D. K.; CLAYTOR, T. N.; HISTAND, M. B. Fluid density and concentration measurement using noninvasive in situ ultrasonic resonance interferometry. 1 1992. Disponível em: https://www.osti.gov/biblio/6835034>. Citado na página 45.

81 N.SINHA, D.; GREGORYKADUCHAK. 8. noninvasive determination of sound speed and attenuation in liquids. *Experimental Methods in the Physical Sciences*, Copernicus Publications, v. 39, n. 1, p. 307–333, July 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S1079-4042(01)80091-6>. Citado na página 45.

82 AKAHAMA, Y.; KAWAGUCHI, S.; HIRAO, N.; OHISHI, Y. Elastic softening of bulk modulus of monoclinic hfo2 under high pressure. *Applied Physics Letters*, v. 117, n. 18, p. 182903, 2020. Disponível em: <<u>https://doi.org/10.1063/5.0029148</u>>. Citado na página 45.

83 KANG, S.; YOU, Y.; FENG, M. Study of high-pressure physical properties of marine heavy oil. *Key Engineering Materials*, Bäch, Switzerland, v. 693, p. 411–418, June 2016. Citado na página 45.

84 BOEHMAN, A. L.; MORRIS, D.; SZYBIST, J.; ESEN, E. The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing. *Energy & Fuels*, v. 18, n. 6, p. 1877–1882, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef049880j>. Citado na página 45.

85 CHEN, Z.; LI, Z. Robust precise time difference estimation based on digital zerocrossing detection algorithm. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. 65, n. 8, p. 1739–1748, 2016. Citado na página 47.

86 VAINIO, O.; OVASKA, S.; POLLA, M. Adaptive filtering using multiplicative general parameters for zero-crossing detection. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, v. 50, n. 6, p. 1340–1342, 2003. Citado na página 47.

87 SANTOS, J. C. Fabiano dos; PINHEIRO, P. P.; FRANÇA, J. A. d. Recovering of corrupted ultrasonic waves, for determination of tof using the zero-crossing detection technique. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. 68, n. 11, p. 4234–4241, 2019. Citado na página 47.

88 GRUBER, P.; WERMELINGER, F.; HUG, S. Experience with the att method for discharge measurement with adaptive weighting of the path velocities. In: *Proceedings of the HYDRO 2013 conference*. Innsbruck, Austria: Aqua Media International Ltd, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/280835379>. Citado na página 49.

89 ALSHAAFI, E.; PRAKASH, A.; MERCER, S. Ultrasonic technique for tracking oilwater emulsion layer in separation vessels. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 184, p. 106591, 2020. ISSN 0920-4105. Disponível em: https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0920410519310125>. Citado 4 vezes nas páginas 51, 53, 61 e 63.

90 REYNA, C. A. B.; FRANCO, E. E.; DURÁN, A. L.; PEREIRA, L. O. V.; TSU-ZUKI, M. S. G.; BUIOCHI, F. Water content monitoring in water-in-oil emulsions using a piezoceramic sensor. *Machines*, v. 9, n. 12, 2021. ISSN 2075-1702. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-1702/9/12/335>. Citado na página 51.

91 EINICKE, G.; WHITE, L. Robust extended kalman filtering. *IEEE Transactions on Signal Processing*, v. 47, n. 9, p. 2596–2599, 1999. Citado na página 52.

92 ZHANG, Z. Parameter estimation techniques: a tutorial with application to conic fitting. *Image and Vision Computing*, v. 15, n. 1, p. 59–76, 1997. ISSN 0262-8856. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0262885696011122. Citado na página 52. 93 JULIER, S.; UHLMANN, J. Unscented filtering and nonlinear estimation. *Proceedings* of the IEEE, v. 92, n. 3, p. 401–422, 2004. Citado na página 52.

94 WAN, E.; MERWE, R. V. D. The unscented kalman filter for nonlinear estimation. In: *Proceedings of the IEEE 2000 Adaptive Systems for Signal Processing, Communications, and Control Symposium (Cat. No.00EX373).* [S.l.: s.n.], 2000. p. 153–158. Citado na página 52.

95 AHMADI, P.; CHAPOY, A.; TOHIDI, B. Density, speed of sound and derived thermodynamic properties of a synthetic natural gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 40, p. 249–266, 2017. ISSN 1875-5100. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875510017300549>. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 53.

96 AHMADI, P.; NOBAKHT, B. N. K.; CHAPOY, A. Density, speed of sound, and other derived properties of ethanol at pressures up to 65 mpa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 63, n. 7, p. 2486–2499, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b01018>. Citado na página 52.

97 LORANGER, S.; BASSETT, C.; COLE, J. P.; BOYLE, B.; WEBER, T. C. Acoustically relevant properties of four crude oils at oceanographic temperatures and pressures. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 144, n. 5, p. 2926–2936, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1121/1.5078606>. Citado na página 52.

98 BALED, H. O.; GAMWO, I. K.; ENICK, R. M.; MCHUGH, M. A. Viscosity models for pure hydrocarbons at extreme conditions: A review and comparative study. *Fuel*, v. 218, p. 89–111, 2018. ISSN 0016-2361. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118300024>. Citado na página 52.

99 ABUTAQIYA, M. I.; ZHANG, J.; VARGAS, F. M. Viscosity modeling of reservoir fluids using the friction theory with pc-saft crude oil characterization. *Fuel*, v. 235, p. 113–129, 2019. ISSN 0016-2361. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118311141. Citado na página 52.

100 ARAFIN, S.; GEORGE, A. K.; SINGH, R. N. Equation of state of crude oil through temperature dependent ultrasonic measurements. *Journal of Geophysics and Engineering*, v. 3, n. 4, p. 307–313, 09 2006. ISSN 1742-2132. Disponível em: https://doi.org/10.1088/1742-2132/3/4/002>. Citado 4 vezes nas páginas 52, 53, 61 e 63.

101 GEORGE, A. K.; SINGH, R. N.; ARAFIN, S. Equation of state of crude oil samples. Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology, v. 4, p. 1–4, 2013. Citado na página 53.

102 DASHTI, H. H.; RIAZI, M. Acoustic velocities in petroleum fluids: Measurement and prediction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 124, p. 94–104, 2014. ISSN 0920-4105. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410514003398>. Citado 3 vezes nas páginas 53, 61 e 63.

103 OUTCALT, S. L.; LAESECKE, A. D.; FORTIN, T. J. Density and speed of sound measurements of hexadecane. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, p. 700–706, 2010. Citado na página 53.

104 HALL, P.; PARK, B. U.; SAMWORTH, R. J. Choice of neighbor order in nearestneighbor classification. *the Annals of Statistics*, Institute of Mathematical Statistics, v. 36, n. 5, p. 2135–2152, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 59.

105 GOLDBERGER, J.; ROWEIS, S.; HINTON, G.; SALAKHUTDINOV, R. Neighbourhood components analysis. In: *Proceedings of the 17th International Conference on Neural Information Processing Systems*. Cambridge, MA, USA: MIT Press, 2004. (NIPS'04), p. 513–520. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 59.

106 ALTMAN, N. S. An introduction to kernel and nearest-neighbor nonparametric regression. *The American Statistician*, [American Statistical Association, Taylor Francis, Ltd.], v. 46, n. 3, p. 175–185, 1992. ISSN 00031305. Disponível em: http://www.jstor.org/stable/2685209>. Citado na página 59.

107 PEDREGOSA, F.; VAROQUAUX, G.; GRAMFORT, A.; MICHEL, V.; THIRION, B.; GRISEL, O.; BLONDEL, M.; PRETTENHOFER, P.; WEISS, R.; DUBOURG, V.; VANDERPLAS, J.; PASSOS, A.; COURNAPEAU, D.; BRUCHER, M.; PERROT, M.; DUCHESNAY, E. Scikit-learn: Machine learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, v. 12, p. 2825–2830, 2011. Citado na página 59.

108 MENG, G.; JAWORSKI, A. J.; WHITE, N. M. Composition measurements of crude oil and process water emulsions using thick-film ultrasonic transducers. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 45, n. 5, p. 383–391, 2006. ISSN 0255-2701. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270105001996>. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 63.

109 LAESECKE, A.; FORTIN, T. J.; SPLETT, J. D. Density, speed of sound, and viscosity measurements of reference materials for biofuels. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 3, p. 1844–1861, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef201645r. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 63.

Apêndices

APÊNDICE A – Sistema Capacitivo

Este apêndice apresenta a metodologia adotada na tese para determinação do teor de água em um óleo combustível. Neste ponto é válido saber que os termos usualmente adotados na literatura para a quantidade de água em óleo combustivo são: porcentagem de água, teor de água, fração de água, umidade, entre outros. Além desses, outro termo encontrado e bastante difundido é o termo em inglês *water-cut*, muito utilizado na literatura científica internacional [1]. As próximas seções abordarão os conceitos sobre medição de teor de água, conceitos teóricos e a metodologia adotada na tese.

A.1 Introdução

A medição do teor de água em óleo combustível é um método importante nas UTEs para geração de energia, uma vez que a presença deste contaminante reduz a eficácia da produção energética. A presença de água em óleo combustível tende a ser corrosiva aos equipamentos do sistema, acarretando problemas ambientais. Ainda, do ponto de vista econômico, a água não tem valor econômico para a geração de energia.

O monitoramento de água em óleo combustível pode ser feito de duas formas: a primeira abordagem destaca-se por colher pequenas amostras do óleo combustível e analisar suas propriedades em laboratório seguindo processos definidos em Norma, tal como ASTM D95 [2]; a segunda forma é através de medidores instalados nos dutos de fluxos de óleo combustível, obtendo em tempo real uma estimativa de presença de água em óleo [3].

A fração de água em óleo, ou *water-cut*, é definida como a razão entre a vazão volumétrica de água e a vazão volumétrica do líquido total, expressa como uma porcentagem [1]. A tecnologia e o aprimoramento dos dispositivos de *water-cut* ainda são de grande interesse para a indústria de petróleo e gás. Ao longo dos anos, várias tecnologias foram desenvolvidas, destacando-se: medição por pressão diferencial, capacitância/condutância, absorção de raios-gama, absorção de luz infravermelha, medição de massa de Coriolis, medições por microondas e medições por ultrassom. Cada tecnologia apresenta prós e contras em sua utilização.

A seguir serão apresentadas algumas tecnologias na medição de água em óleo combustível.

A.1.1 Medição por amostragem e separação por centrífuga

É um método tradicional de medição de quantidade de água em óleo, frequentemente utilizado em teste de laboratório. O método consiste em retirar amostras do óleo por meio de uma sonda de amostragem ou por meio de um sistema de amostragem automático. O volume de água é separado do óleo por meio de um processo de centrifugação, onde, devido a diferença de massa específica entre os fluidos, os líquidos mais densos, como a água e alguns contaminantes, se moverão para o exterior da centrífuga e a parcela de líquidos com menor massa específica se moverá para o interior (para o centro de rotação). A água é removida por meio de uma saída de descarga. O óleo segregado pode agora ser recuperado através de um orifício de sucção central. O volume de água é medido, obtendo-se sua quantidade em relação ao óleo combustível [1].

Este método apresenta algumas desvantagens. Primeiro, ele não pode fornecer uma medição contínua. Além disso, este método é demorado, a precisão é questionável e há exposição a produtos químicos perigosos por parte dos responsáveis pelo teste. Observa-se que o processo de amostragem, separação e medição de hidrocarbonetos exige o cumprimento de regras estritas de Saúde, Segurança e Meio Ambiente. Mais importante ainda, a precisão da medição da porcentagem de água depende fortemente da integridade da amostra de fluido. A amostra é afetada por muitos fatores, como a distribuição de fase dentro do tubo, localização e orientação da sonda de amostragem (e/ou porta de amostragem) e a habilidade dos responsáveis pela manipulação das amostras.

A.1.2 Medição pelo método Karl Fisher

O método Karl Fischer é um método químico de determinação do teor de água em uma amostra. É um método muito utilizado em laboratórios de análises químicas de substâncias. Em linhas gerais, a metodologia é uma titulação que utiliza o reagente de Karl Fischer e um eletrodo que avalia o comportamento elétrico da amostra sob análise. O reagente de Karl Fischer é composto por iodo (I_2) , dióxido de enxofre (SO_2) e uma base que pode ser piridina (C_5H_5N) .Estes compostos são na proporção de I_2 : 3 SO_2 : 10 C_5H_5N dissolvidos em metanol [4].

Com este processo, é possível medir tanto a água livre presente na amostra, quanto a água ligada (aquela presente na estrutura do material) em uma faixa de concentração que pode ir da ordem de partes por milhão (ppm) à 100 [%] [4,5]. Por ser um processo bastante difundido, há diversas normas que descrevem o procedimento do método. As mais comumente usadas no Brasil são as normas ASTM D6304 [4], ASTM D4377 [5], NBR 11348-1 e 2 [6,7] e NBR 10710-2 [8]. Também, o exame é feito por aparelhos tituladores que devem estar em conformidade com as normas nacionais e internacionais de padrões de qualidade [4,5].

A.1.3 Medição por pressão diferencial

Quando uma mistura água-óleo flui por um duto vertical com um diâmetro interno constante, a queda de pressão total é composta por dois termos: queda de pressão gravitacional (ou queda de pressão de elevação) e queda de pressão dinâmica. O último termo é frequentemente desprezível, se a velocidade da mistura não for significante. Se a queda de pressão total de uma seção de tubo vertical for medida com um transdutor de pressão diferencial, a queda de pressão de elevação da mistura de água-óleo pode ser obtida ignorando ou estimando a queda de pressão dinâmica [9]. A queda de pressão de elevação da mistura de água e óleo através do tubo vertical pode ser expressa da seguinte forma,

$$\Delta P_g = g.D.\left(\rho_w.\Phi_w + \rho_o.\left(1 - \Phi_w\right)\right),\tag{A.1}$$

onde, g é a aceleração gravitacional em $[m/s^2]$; D é o diâmetro tubo em [m], Φ_w é o teor de água em [V/V]; e ρ_o e ρ_w são as massas específicas de óleo e água em $[kg/m^3]$, respectivamente. A partir do conhecimento prévio das massas específicas de água e óleo, é possível medir o teor de água [9]. Este é um método simples e de baixo custo, exigindo apenas um transdutor de pressão diferencial. A precisão deste método para a estimação de teor de água é fortemente dependente da diferença da massa específica do óleo combustível e água. A precisão da medição é diretamente proporcional a diferença de massa específica entre a água e o óleo, ou seja, para sistema água-óleo, com óleos com massas específicas muito menores que a água, a precisão da medição aumenta [1].

A.1.4 Medição por medidores Coriolis

O princípio de medição de vazão Coriolis é uma das técnicas de medição mais precisas para aplicações monofásicas. Entretanto, como também medem a massa específica do fluido, estes podem ser usados na medição de fração de água no caso de fluidos bifásicos água-óleo [1,10]. A fração de água (Φ_w) é calculada a partir da massa específica da emulsão medida (ρ_m) usando a definição da massa específica da mistura de acordo com a equação

$$\rho_m = \rho_w \cdot \Phi_w + \rho_o \cdot (1 - \Phi_w), \qquad (A.2)$$

onde ρ_o e ρ_w são as massas específicas de óleo e água, respectivamente, dadas em $[kg/m^3]$. Como a fração de água é baseada na diferença de massa específica entre água e óleo, as medições podem ser obtidas em toda a faixa de 0-100 [%]. Isso é verdade independentemente da emulsão ser contínua em óleo ou em água [11].

Embora os medidores de vazão Coriolis sejam altamente precisos para medição monofásica, seu desempenho em misturas água-óleo não é muito confiável, conforme demonstrado por vários estudos [10]. Além disso, mesmo uma pequena fração de gás pode afetar adversamente os resultados da medição. Como a medição de fração de água com base na massa específica depende do contraste de massa específica entre óleo e água, este método não é muito adequado para óleos pesados, pois as massas específicas se aproximam da água.

A.1.5 Medição por radiação infravermelha

Esta é uma tecnologia baseada na transmissão de radiação infravermelha através de uma mistura emulsão. Seu princípio básico é a espectroscopia, que se baseia na diferença na absorção da radiação infravermelha pelo óleo e pela água. Em vários comprimentos de onda importantes, a absorção da luz infravermelha depende do comportamento das ligações carbono-hidrogênio e oxigênio-hidrogênio nas moléculas [1]. Em uma determinada faixa de radiação, os comprimentos de onda das radiações incidem na emulsão, observando comportamentos distintos: a água comporta-se como um meio mais transparente para transmissão da radiação, enquanto o óleo comporta-se como um meio com absorção da radiação. Por meio dessa diferença é possível estimar a quantidade de água presente na mistura [12].

A.1.6 Medição por absorção de raios-gama

A medição da composição por absorção de raios-gama é uma técnica bem estabelecida na medição multifásica. Os raios-gama produzidos por uma fonte radioativa colimada propagam-se através do fluido multifásico em direção a um dispositivo de detecção de feixes de raios gama [13]. À medida que passam pelo fluido, eles são atenuados em diferentes graus, dependendo das frações de água, óleo e gás presentes. Uma vez que a avaliação dessas frações corresponde à determinação de duas incógnitas (uma restrição é que as frações de fase devem somar à unidade), a absorção de raios-gama deve ser medida com um mínimo de duas energias distintas [14]. Medindo em duas energias de raios-gama distintas, onde os coeficientes de absorção das três fases são suficientemente diferentes, um conjunto de equações linearmente independentes é obtido que pode ser resolvido para as duas das incógnitas [13], e desta forma obtendo os conteúdos multifásicos do fluido. As referências [13, 14] apresentam o conteúdo teórico e equações da medição por raios-gama.

A.1.7 Técnica de medição por microondas

Essa tecnologia se baseia nas diferentes propriedades elétricas da mistura águaóleo para determinar a medição de fração de água [1]. Um oscilador transmite um sinal de microondas em uma frequência precisa por meio de uma sonda de inserção que viaja através do fluido. Conforme a porcentagem de água no óleo aumenta, o sinal de microondas muda em amplitude e frequência. Essa mudança no sinal é medida eletronicamente e a relação entre a mudança do sinal de microondas e a fração de água é determinada
[15]. Os avanços na tecnologia de microondas forneceram a essa metodologia várias vantagens distintas. Duas delas são: precisão nas faixas de pequenas frações de água; e a capacidade de medir toda a faixa de fração de água (0-100 [%]). Os sistemas baseados em microondas também são mais robustos no tratamento de fatores de processo que podem afetar negativamente outras tecnologias de medição de fração de água. As desvantagens incluem seu alto custo inicial em relação a outras tecnologias e sensibilidade às mudanças de salinidade nas faixas de fração mais altas [16].

A.1.8 Técnica de Medição por ultrassom

Teixeira [17] propõe um método *on-line* de medição de umidade em óleo combustível utilizando sinais ultrassônicos. A metodologia consiste em um sistema ultrassônico de emissão, recepção e análises de sinais ultrassônicos. Quando a onda ultrassônica se propaga na mistura água-óleo, há uma reação entre a onda mecânica e o meio de propagação, tendo uma diferença nas características entre o sinal emitido e o recebido. Devido a esta premissa, é possível classificar esta diferença por meio de técnicas de processamentos de sinais. O autor propõe estimar a quantidade de óleo combustível através da técnica da Análise de Componentes Principais (PCA). Aplicando esta técnica, é possível relacionar a quantidade de água em óleo por meio dos valores de score gerados pelo PCA, obtendo uma expressão matemática que relaciona as intensidades dos *scores* a quantidade de água em óleo

A.1.9 Medição por capacitância

Seu propósito é estimar a quantidade de água presente no óleo combustível que se propaga no conduto por meio de um sensor específico para medição de capacitância. O fluido em medição age como o dielétrico, possibilitando a medição da permissividade elétrica do fluido e, por consequência, a capacitância do sistema sensor-fluido. Com a capacitância do sistema é possível estimar a quantidade de água no óleo combustível. O método se apoia nas diferenças existentes entre as permissividades da água e do óleo, onde a permissividade do óleo ($\varepsilon_r \approx 2 - 3$) é muito menor que a da água ($\varepsilon_r \approx 50 - 80$). A porcentagem de água no óleo pode ser calculada com base em uma relação previsível nas propriedades elétricas das emulsões [1].

É uma tecnologia muito aplicada para medição da fração de água em óleo. Muitos fabricantes comerciais possuem desenvolvimentos utilizando o conceito proposto, diferindo nos modelos das sondas de medição capacitiva. A maioria dos fabricantes apresentam dois modelos comerciais: um sensor de sonda de inserção em dutos prontos e outro instalado em um carretel para inserir o carretel na linha do fluido [18–20].

E. A. Hammer e al. (1989) [21] propõem um water-cut não intrusivo (sem contato

direto com o fluido de medição) o que garante uma faixa de conteúdo de água mensurável de (0 a 80 %). O sensor tem uma superfície interna lisa que se alinha com a parede do tubo (1 pol. a 12 pol., ou seja, 25–305 mm), eliminando qualquer possibilidade de obstrução interna. O *water-cut* foi testado em instalações apropriadas e alcançou uma precisão de $\pm 1,5\%$, para frações de água no intervalo de 0 - 15% e precisão de $\pm 1\%$ para frações de água a 15-80%. A repetibilidade é melhor do que 1,0% de fração de água.

R. B. Shuller et al. (2004) [22] propõe um novo método de medição, chamado SeCap, aplicado na medição em fluidos óleo-água. O princípio de medição é baseado em um oscilador trabalhando em uma frequência na faixa de megahertz. A propriedade dielétrica do meio é medida por um único eletrodo excitado pela fonte oscilante.

Zhao An et al. (2014) [23] apresenta um desenvolvimento baseado em análises de elementos finitos, testando e melhorando a construção dos sensores côncavos. Os sensores foram testados em simulações e, posteriormente, foram realizados experimentos para testar o sensor fisicamente.

N. Libert et al. (2015) [24, 25] apresenta um desenvolvimento de sistema de medição capacitiva baseado em sensores instalados na parede dos dutos. O desenvolvimento baseia-se em três frentes: simulação, desenvolvimento de *hardware* e teste em campo. A etapa de simulação foi utilizada para aumentar a eficiência da medição [24]. A proposta é complementada com o desenvolvimento dos eletrodos de medição e eletrônica [25].

A medição de teor de água em óleo combustível adotado na tese, baseia-se em um método capacitivo, utilizando um transdutor de discos paralelos que é inserido no fluxo do fluido. O transdutor capacitivo é controlado por uma eletrônica baseada em uma topologia de fonte de corrente de Howland, com aprimoramentos que permitem sua operação oscilante de forma contínua e fácil ajuste de corrente e frequência de saída. O circuito foi proposto por Arantes et al. [26].

As seções seguintes apresentarão a teoria da medição do teor de água em óleo combustível e o sistema proposto na tese.

A.2 Contexto teórico

Esta seção abordará alguns conceitos relacionados à medição de fração de água desenvolvida na tese por meio do método capacitivo.

A.2.1 Capacitor

O capacitor é um dos três elementos passivos básicos existentes em circuitos elétricos. É definido como um elemento que armazena carga elétrica, de maneira proporcional à tensão elétrica fornecida a ele. Os capacitores normalmente consistem em placas de material condutivo separadas por um material dielétrico, podendo ser de geometrias distintas [27]. O modelo mais simples de um capacitor é aquele representado por duas placas em paralelo separadas por um material isolante (dielétrico), a Figura 49 apresenta o modelo do capacitor [28, 29]. A capacitância pode ser determinada como

$$C_x = \frac{\varepsilon_r . \varepsilon_0 . A}{d} \tag{A.3}$$

onde, C_x é a capacitância em [F]; d é a distância dos eletrodos [m]; A é a área dos eletrodos em $[m^2]$; ε_r é a permissividade relativa do dielétrico; e ε_0 é a permissividade no vác $uo = 8,85.10^{-12} \ [F.m^1]$.



Figura 49 – Modelo capacitor de placas paralelas

Para capacitores com aspectos construtivos mais complexos, pode-se calcular a capacitância através da equação:

$$C = G.\varepsilon_0.\varepsilon_r \tag{A.4}$$

onde, G é um fator relacionado a geometria de fabricação do capacitor. O valor de G pode ser determinado por meio de integrais de superfície ou de volume, que levarão em consideração todas as dimensões físicas do capacitor ou determinar seu valor por meio de procedimentos experimentais aplicando uma comparação dielétricos conhecidos (que é a abordagem adotada na tese).

Um capacitor real, no entanto, difere de um capacitor ideal, sendo composto pelos três elementos passivos básicos (capacitor, indutor e resistor) [30]. Sua característica predominante é a capacitância, mas há também resistências e indutâncias, normalmente indesejadas, presentes nos materiais utilizados em sua construção (placas, dielétrico, terminais, encapsulamento, etc). A Figura 50 apresenta um modelo de um capacitor real. O modelo apresentado possui quatro elementos básicos: o capacitor C que é o elemento principal; um elemento indutor em série, $L_{série}$, que corresponde à indutância gerada pela constituição física do capacitor; uma resistência paralela, R_{par} , que representa as perdas que ocorrem no dielétrico, relacionadas à corrente de fuga; e uma resistência em série, $R_{s\acute{e}rie}$, representando a resistências dos terminais e placas do capacitor. Variações físicas como temperatura e umidade, também contribuem para as variações da capacitância.



Figura 50 – Modelo elétrico de capacitor com indutância e resistências parasitas

A.2.2 Permissividade relativa

A permissividade relativa é uma propriedade dos materiais que quantifica sua tendência a apresentar polarização elétrica quando na presença de campos elétricos externos. Corresponde à razão entre a permissividade absoluta do material e a permissividade absoluta do vácuo, sendo um número adimensional [28], representada por

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0},$$
 (A.5)

sendo ε_r é a permissividade relativa (adimensional); ε e ε_0 permissividade absoluta do material e permissividade absoluta do vácuo, respectivamente, em $[F.m^{-1}]$. Uma das maneiras de medir a permissividade relativa vem da Lei de Gauss, que relaciona carga elétrica e campo elétrico em um meio de acordo com sua permissividade e aspectos geométricos [28], de acordo com a equação

$$\oint_{V} \vec{E} \bullet d\vec{s} = \frac{Q}{\varepsilon_{0}.\varepsilon_{r}},\tag{A.6}$$

onde, o lado esquerdo corresponde à integral de fluxo do campo elétrico \vec{E} sobre uma superfície fechada, Q corresponde à carga elétrica envolvida pela mesma superfície, ε_0 e ε_r correspondem à permissividade absoluta do vácuo e à permissividade relativa do meio, respectivamente.

Nos circuitos eletrônicos, o princípio da Lei de Gauss está presente nos capacitores, que apresentam entre seus terminais uma tensão proporcional à carga elétrica acumulada em suas placas [26]. A permissividade de seus dielétricos e seus aspectos geométricos são responsáveis por determinar essa proporção, que define o valor da capacitância. Podemos relacionar a capacitância ao comportamento elétrico do capacitor por meio da equação

$$C = \frac{Q}{V} \tag{A.7}$$

onde C representa a capacitância, Q representa a carga elétrica presente nas placas do capacitor e V representa a tensão observada entre seus terminais. Os conceitos físicos apresentados acima tornam o capacitor um sensor adequado para permissividade relativa. Eles revelam que a quantidade de carga elétrica que deve alimentar em um elemento capacitivo para observar uma determinada variação de tensão é proporcional à permissividade de seu dielétrico.

Quando inserido em um circuito, um capacitor estará sujeito a correntes e tensões elétricas, que podem variar com o tempo. O valor de sua capacitância determina como o componente reagirá a esses estímulos, de acordo com as equações

$$I(t) = C \frac{dV(t)}{dt},$$
(A.8)

$$V(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t I(x) dx + V(t_0),$$
(A.9)

nas quais $I(t) \in V(t)$ correspondem respectivamente à corrente e à tensão no capacitor em função do tempo. A partir delas, conclui-se que a corrente no capacitor pode ser induzida pela variação de sua tensão, assim como uma variação de tensão será induzida pela presença de corrente.

A.2.3 Emulsões

Uma emulsão é uma mistura de dois líquidos mutuamente imiscíveis, um dos quais é disperso como gotículas no outro. As gotículas que estão circundadas pela fase contínua são chamadas de fase descontínua ou interna. Quando a fração de volume de uma fase é muito pequena em comparação à outra, a fase que possui a menor fração é a fase dispersa e a outra formará a fase contínua. Existem dois tipos de emulsões: emulsões óleo em água (água contínua) e água em óleo (óleo contínuo). Porém, há situações em que se pode encontrar emulsões múltiplas do tipo água-em-óleo-em-água ou óleo-em-água-em-óleo [31].

A distribuição de tamanho de gota de uma emulsão depende de uma série de fatores, incluindo a tensão interfacial, cisalhamento, natureza do agente emulsificante, presença de sólidos e propriedades de volume de óleo e água [32]. A distribuição do tamanho de gota em uma emulsão determina a estabilidade da emulsão. Geralmente, uma emulsão que tem gotículas de tamanho menor será mais estável, a distribuição do tamanho das gotículas também afeta a viscosidade da emulsão; é maior quando as gotas são menores. Os sistemas de emulsão são instáveis e, portanto, uma dispersão de água-óleo (ou vice-versa) tenderá a se separar em uma fase aquosa e uma fase oleosa [33]. O tempo que a separação ocorre depende de como as emulsões são estabilizadas. Os principais processos que eventualmente levam a uma separação de fases podem ser resumidos como: sedimentação, flutuação, floculação, coagulação e coalescência [34].

A importância do conhecimento da emulsão se dá ao interesse do comportamento da composição água em óleo fluindo no duto. Como as propriedades físicas dependem dessa mistura, algumas características, como a permissividade elétrica, dependem de como as moléculas de água estão dispersas no óleo [31, 34].

A.2.4 Permissividade relativa de misturas heterogêneas

O comportamento dielétrico de misturas heterogêneas tem sido um assunto de interesse por muitos anos, e sendo Maxwell [35] um pioneiro nesta discussão. Esse grande interesse resultou em uma infinidade de diferentes modelos teóricos, baseados em várias suposições e aproximações [35, 36]. Numerosos estudos experimentais e teóricos têm sido feitos para expressar a permissividade de um sistema composto em termos de suas fases constituintes e suas composições. A primeira tentativa de calcular a permissividade relativa de uma dispersão de partículas esféricas por análise matemática foi feita por Rayleigh [36–38]. A maioria dos modelos posteriores, como a equação de Wagner e a equação de Bruggeman [35, 36, 39], são derivados da equação de Rayleigh e têm sido usados para calcular a constante dielétrica da mistura em aplicações comerciais. A permissividade líquida (ε_L) é composta em termos da constante dielétrica das fases dispersa e contínua

$$\varepsilon_L = \varepsilon_C \cdot \left[1 - \frac{3 \cdot \Phi_w}{\frac{\varepsilon_D + 2 \cdot \varepsilon_C}{\varepsilon_D - \varepsilon_C} - \Phi_w - 1, 65 \frac{\varepsilon_D - \varepsilon_C}{\varepsilon_D + \frac{4}{3} \cdot \varepsilon_C} \cdot \Phi_w^{10/3}} \right],$$
(A.10)

onde, o teor de água é dado por Φ_w e a permissividade da fase dispersa é denotada por ε_D e a fase contínua por ε_C . Para uma dispersão diluída, onde $\Phi_w \ll 1$, Wagner derivou a seguinte equação para uma distribuição aleatória de partículas esféricas com um raio uniforme [35]. O modelo teórico utilizado por Wagner é limitado a pequenas concentrações do componente disperso

$$\frac{\varepsilon_L - \varepsilon_C}{\varepsilon_L + 2.\varepsilon_C} = \Phi_w \cdot \left[\frac{\varepsilon_D - \varepsilon_C}{\varepsilon_D + 2.\varepsilon_C} \right].$$
(A.11)

Bruggeman [40] desenvolveu uma teoria para o sistema disperso concentrado com base na teoria de Wagner e construiu a seguinte equação

$$\left[\frac{\varepsilon_L - \varepsilon_D}{\varepsilon_C - \varepsilon_D}\right] \left[\frac{\varepsilon_C}{\varepsilon_L}\right]^{\frac{1}{3}} = 1 - \Phi_w.$$
(A.12)

A.3 Método de medição adotado na Tese

Esta seção apresenta o método de medição adotado na tese. Este método é baseado em um sensor capacitivo desenvolvido e numa topologia de medição apresentado por Arantes et al. [26].

A.3.1 Sensor Capacitivo

O sensor consiste em uma série de discos inox formando uma associação de capacitores em paralelo. A Figura 51 ilustra a constituição do sensor.



Figura 51 – Sensor capacitivo desenvolvido

Os discos são conectados por meio de eletrodos rígidos de forma a fazer uma associação paralela de capacitores, aumentando o valor da capacitância total do sensor. O fluido que se quer inspecionar preenche os espaços existentes entre cada par de discos, formando pequenos capacitores associados. Maiores valores de capacitância nos permitem ter maior precisão nas medições, pois sua proporção aos elementos parasitas (como os oriundos de cabos, traços de placas e peças eletrônicas) é maior, reduzindo assim a magnitude dos erros por eles causados. A Figura 52 apresenta a constituição do sensor.

Para avaliar a permissividade relativa de uma determinada substância, é necessário inserir o sensor nela e medir sua capacitância. Em seguida, aplica-se o valor obtido à equação

$$C = C_i + C_f .\varepsilon_r \tag{A.13}$$

onde, C_i é uma capacitância que é intrínseca ao sensor em [F], decorrente de elementos construtivos, como fios, conexões e ao material dos discos. Representa uma parte da capacitância total que é independente da permissividade relativa do fluido. C_f é um



Figura 52 – Conexão elétrica do sensor capacitivo

valor que determina o quanto o fluido circundante influencia a capacitância do sensor em [F]. O produto $C_f \cdot \varepsilon_r$ representa a porção da capacitância total que é proporcional à permissividade relativa, permitindo medir sua magnitude.

Para se obter o valor da permissividade relativa do meio é necessário conhecer os valores de C_i e C_f . Portanto, deve-se executar um procedimento de calibração antes das medidas de permissividade relativa, a fim de calcular ambas as constantes. O processo de calibração consiste em medir a capacitância do sensor em dois fluidos de permissividades conhecidas, estimando a capacitância equivalente do sistema. Com o conhecimento dos resultados da capacitância medidas nos dois meios, obtém-se um sistema de duas equações aplicando a equação A.13, e, por fim, os valores intrínsecos de C_i e C_f . Na abordagem da tese, realizou-se medições iniciais com o capacitor proposto para determinar suas características elétricas, utilizando dois fluidos com permissividade relativa conhecida. Após, a calibração do sistema é possível obter os valores de permissividade de outros fluidos por meio do sensor desenvolvido.

A.3.2 Topologia do circuito de medição de capacitância

O circuito utilizado para medir a capacitância do sistema sensor e fluido, baseia-se na topologia proposta por Arantes et al. [26]. O circuito proposto utiliza uma topologia de fonte de corrente de Howland, com aprimoramentos que permitem sua operação oscilante de forma contínua e fácil ajuste de corrente e frequência de saída [26]. A Figura 53 apresenta o circuito proposto Arantes et al. [61].

Segundo os autores, o amplificador operacional U1A é o núcleo de uma fonte de corrente controlada por tensão (VCCS), contando com a combinação precisa dos resistores R1, R2, R3 e R4 para seu comportamento adequado. Ele alimenta a corrente no sensor, que é uma carga capacitiva e é carregada positiva ou negativamente de acordo com a direção da corrente fornecida. O amplificador operacional U1B atua como um *buffer*, isolando o resistor R e a carga (conectada a J1) do caminho de *feedback*. O ajuste de sua corrente e frequência de saída é realizado pelo elemento resistivo R. O amplificador operacional U2A atua como um comparador entre a entrada do VCCS e a tensão observada no sensor. É responsável por mudar a polaridade da tensão de entrada, invertendo, portanto, a direção do fluxo da corrente de saída toda vez que a carga ficar completamente carregada. O amplificador operacional U2B atua como um *buffer*, isolando o resistor R5 e o par de diodos limitadores de tensão (D1 e D2) da entrada do VCCS. Este fornece a tensão de entrada da fonte de corrente com impedância de saída mínima para não interferir no casamento dos resistores mencionados.



Figura 53 – Circuito de medição de capacitância proposto por Arantes et al. [61]

Os sinais obtidos em TP1 e TP2 são sinais correspondentes às saídas do medidor. A corrente observada em TP1 apresentará um comportamento de um sinal quadrado, devido ao sinal comparador do sistema dado pelo circuito limitador de diodo e um *buffer*. Tendo um sinal quadrado na corrente como entrada no sensor capacitivo, a tensão apresentará um comportamento de sinal triangular, que corresponde à integral do sinal quadrado fornecido pela fonte de corrente. Este resultado é esperado devido à relação básica entre tensões e correntes nos capacitores, apresentados nas equações 3.10 e 3.11. Portanto, a tensão observada em TP2 terá a forma de um sinal triangular. A Figura 54 apresenta a resposta dos sinais de saída.

Com as saídas do circuito da Figura 54 , obtém-se a seguinte relação para estimar a capacitância

$$C = \frac{\Delta t}{\Delta V}.I\tag{A.14}$$



Figura 54 – Sinal de saída do circuito

sendo, I é a corrente fornecida ao capacitor, Δt é o intervalo de tempo observado e ΔV é a variação de tensão determinada. Com a aplicação do sistema de medição de capacitância obtém-se a relação dada por

$$C = \frac{\Delta t}{R} \tag{A.15}$$

onde, R é a resistência apresentada na figura 53.

Por fim, o circuito eletrônico possui um sistema de aquisição digital e analógico para a aquisição dos sinais descritos acima. A eletrônica é controlada por um FPGA que é responsável por realizar a captura dos sinais de aquisição.

A.3.3 Determinação dos parâmetros do sensor capacitivo

Para determinar as características intrínsecas do sensor capacitivo um experimento foi elaborado baseando em dois fluidos de permissividades relativas conhecidas. O primeiro fluido selecionado foi o ar e o segundo foi o óleo SAS-60E. As permissividades relativas do ar e do óleo SAS-60E são 1,000589 e 2,1, respectivamente.

A primeira medição utilizou o ar como o primeiro padrão de fluido. A capacitância medida pelo circuito foi $144, 41 \pm 0, 41$ [pF], para um total de 1000 amostras de medição e um grau de confiança de 95%.

Para a segunda medição, imergiu-se o sensor em um recipiente de vidro cheio de óleo SAS-60E. A capacitância medida pela fonte de corrente oscilante foi $264, 70 \pm 0, 32$ [pF]. Foram utilizadas 1000 amostras para obter a medida e grau de confiança de 95%.

Se aplicar as permissividades relativas declaradas acima e os valores de capacitân-

cia que foram medidos com a fonte de corrente oscilante, obtém-se um sistema

$$\begin{cases} 144, 41.10^{-12} = C_i + 1,000589.C_f \\ 264, 70.10^{-12} = C_i + 2, 1.C_f \end{cases}$$
(A.16)

Resolvendo o sistema obtém-se $C_f = 109, 41[\text{pF}]$ e $C_i = 34, 93$ [pF]. Sendo que a parcela C_i representa a capacitância associada a eletrônica e cabos do sistema e C_f a parcela representativa atrelada o dielétrico do sistema. Resumindo, a equação característica do sensor capacitivo é

$$C = 34,93 + 109,41.\varepsilon_r. \tag{A.17}$$

A.4 Calibração do sensor capacitivo

Para inferir a medição da fração de óleo por meio do sistema, foi necessário realizar medições com amostras de óleo com determinado teor de água. Esse experimento foi feito em um laboratório especializado. O óleo combustível utilizado para os testes foi o OCB1. Segundo o que é conhecido pela Resolução ANP no 3 (DOU 28.1.2016) [41], o limite de água e sedimentos para comercialização de OCB1 é de 2% V/V. Logo, foram preparadas uma quantidade de amostras com diferentes frações de água para realização de medição.

A.4.1 Preparação das amostras

O primeiro passo da preparação das amostras foi aquecer o óleo a uma temperatura próxima a 50°C. Este processo foi adotado, pois a temperatura durante o processo de abastecimento de óleo combustível é próxima a 50°C. A princípio, o óleo foi aquecido em banho-maria, como apresentada na Figura 55.

Em seguida, foi inserida uma determinada quantidade de água na amostra de óleo. Uma balança de precisão foi utilizada, conforme Figura 56. A quantidade de água foi pesada e inserida na amostra total.

Após a pesagem de cada uma das partes desejadas, estas foram batidas em um misturador, como apresenta a Figura 57. Em seguida, quantidades controladas de óleo foram adicionadas gradualmente e misturadas, obtendo assim diferentes concentrações de água em óleo. Este processo foi repetido até obter todas as amostras.

Para aferir a quantidade de água nas amostras, foi utilizado o método Karl Fischer. Constatou-se que o óleo in natura, sem o processo de contaminação por água, possuía o teor de 0,19% de água, como apresentado na Figura 58.

Foram determinadas quatro amostras com as seguintes frações de água: 2,20%, 1,01%, 0,40% e 0,19%.



Figura 55 – Aquecimento do óleo combustível





A.4.2 Calibração por meio das amostras

Estas quatro amostras foram utilizadas para a calibração do sensor capacitivo, registrando uma sequência de 100 medições de capacitância. A Figura 59 apresenta a estrutura de testes, com o sensor capacitivo inserido em uma amostra de óleo.



Figura 57 – Utilização de misturador para homogeneização das amostras



Figura 58 – Titulação de uma amostra de óleo através do método Karl Fischer

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos com as medições realizadas em laboratório. A primeira coluna contém as concentrações de água verificadas pelo método Karl Fischer (KF); a segunda, a temperatura da amostra no momento das medições; a terceira, o valor de capacitância obtido; e a quarta, a quantidade de medições utilizadas para calcular este valor.

A partir dos valores da Tabela 19, pode-se obter uma relação entre a capacitância do sensor (dada em pF) e o teor de água do óleo combustível (dado em %). Dentre as



Figura 59 – Medição da capacitância do sensor, inserido em uma amostra de óleo contaminado com água

| Qtd. de Água | Temperatura | Capacitância | Número de |
|---------------------|-------------|--------------|-----------|
| Karl Fischer $(\%)$ | (°C) | (pF) | Medições |
| 0,19 | 46,5 | 261,8 | 100 |
| 0,40 | 49,1 | 286,1 | 100 |
| 1,01 | 49,3 | 353,2 | 100 |
| 2,20 | 47,4 | 482,9 | 100 |

Tabela 19 – Resultados das medições em laboratório

possíveis equações de primeira ordem que podem ser encontradas através dos resultados obtidos, optou-se-á inicialmente pela expressão

$$\Phi_w = 0,0087.C_{pF} - 2,0712. \tag{A.18}$$

Esta relação será utilizada como referência de calibração do sensor, e a partir dela o sistema será capaz de medir a quantidade de água no óleo durante as operações de abastecimento na usina.

A.5 Comentários e Discussões

O apêndice apresentou o desenvolvimento da parte capacitiva do sistema híbrido. Este sistema é constituído por um sensor capacitivo intrusivo e uma eletrônica de medição baseada na proposta de Arantes et al. [26]. Quando o OC se comporta como o material dielétrico do sensor capacitivo, qualquer modificação na propriedade do óleo acarretará uma mudança na capacitância do sensor. Logo, se o óleo combustível aumentar ou diminuir o teor de água, a eletrônica do sistema de medição detectará possíveis alterações na capacitância. Estas estão diretamente relacionadas às alterações sofridas nos óleos combustíveis.

A metodologia adotada iniciou com o problema de detectar o teor de água em óleo. Realizou-se um estudo bibliográfico e conclui-se que um bom método de medição era o capacitivo. Desenvolveu-se um sensor capacitivo intrusivo baseado em discos de aço inox paralelos e foi desenvolvido uma eletrônica de medição baseada na proposta de Arantes et al. [26]. Foram realizados processos de calibração em laboratório para obter a expressão que aborda a relação do teor de água com a variação da capacitância.

A seção A.4 apresentou o processo de calibração do sensor capacitivo para o óleo OCB1. Foram realizados quatro processos de contaminação do óleo com a água, obtendo valores de 0,19%; 0,40%; 1,01% e 2,2%. As amostras foram medidas utilizando o método Karl Fischer e a tabela 19 apresenta os valores. O sensor foi inserido nas amostras e obteve-se os valores de capacitância descritos na tabela 19. Utilizou uma regressão para obter a equação que rege a calibração do sistema, a equação A.18. Esta equação servirá como base para aferição do teor de água para o óleo OCB1. O OCB1 foi utilizado, pois serão realizados testes em campo em uma UTE que trabalha especificamente com este óleo combustível.

Referência do Apêndice A

1 P. Sharma and H. Yeung, *Advances in Measurements and Instrumentation: Reviews*. IFSA Publishing, April 2018. Citado 5 vezes nas páginas 104, 105, 106, 107 e 108.

2 ASTM D95-13(2018) - Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation. No. 13, West Conshohocken, Pennsylvania, U.S.: ASTM International, 2018. Citado na página 104.

3 C. E. Teixeira, Sistema de Monitoramento da Contaminação por Umidade em Óleos Combustíveis através da Análise de Sinais Ultrassônicos. PhD thesis, Universidade Federal de Itajubá, 2019. Citado na página 104.

4 ASTM, "Astm d6304-20, standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric karl fischer titration," Tech. Rep. 1, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020. Citado na página 105.

5 ASTM, "Astm d4377, standard test method for water in crude oils by potentiometric karl fischer titration (withdrawn 2020)," Tech. Rep. 1, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011. Citado na página 105.

6 ABNT, "Abnt nbr 11348-1, produtos líquidos de petróleo - determinação do teor de água pelo reagente de karl fischer parte 1: Método volumétrico," Tech. Rep. 1, ABNT/ONS-034 Petróleo, Rio de Janeiro - RJ, 2018. Citado na página 105.

7 ABNT, "Abnt nbr 11348-2, produtos líquidos de petróleo - determinação do teor de água pelo reagente de karl fischer parte 2: Método coulométrico," Tech. Rep. 1, ABNT/ONS-034 Petróleo, Rio de Janeiro - RJ, 2018. Citado na página 105.

8 ABNT, "Abnt nbr 10710 - líquido isolante elétrico - determinação do teor de água," Tech. Rep. 1, ABNT/CB-003 Eletricidade, Rio de Janeiro - RJ, 2006. Citado na página 105.

9 Y.F.Han, A.Zhao, H.X.Zhang, Y.Y.Ren, W.X.Liu, and N.D.Jin, "Differential pressure method for measuring water holdup of oil-water two-phase flow with low velocity and high water-cut," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 72, no. 1, pp. 197–209, 2017. Citado na página 106.

10 M. Henry, M. Tombs, F. Zhou, and M. Zamora, "New applications for coriolis meterbased multiphase flow metering in the oil and gas industries," *10th International Symposium of Measurement Technology and Intelligent Instruments (ISMTII'11)*, 2011. Citado na página 106.

11 T. Cousins, R. Steven, and T. Kegel, "Coriolis meter testing under variable water cut, oil, water conditions," *32nd International North Sea Flow Measurement Workshop*, 2014. Citado na página 106.

12 M. A. Al-Saiyed, S. A. Warsi, J. E. Phillips, S. K. M. Gilani, M. Zareef, and J. Lievois, "Infrared water cut meter for cost effective individual monitoring of complex wells," *26th International North Sea Flow Measurement Workshop*, 21st–24th October 2008. Citado na página 107. 13 G. A. Johansen and S.-A. Tjugum, "Fluid composition analysis by multiple gammaray beam and modality measurements," *25th International North Sea Flow Measurement Workshop 2007*, 16–18 October 2007. Citado na página 107.

14 A. M. Scheers, "An oil/water/gas composition meter based on multiple energy gamma ray absortion (megra) measurement," *Instrumentation Related to Nuclear Science and Technology*, 2000. Citado na página 107.

15 A. P. Gregory and R. N. Clarke, "A review of rf and microwave techniques for dielectric measurements on polar liquids," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 13, no. 1, pp. 727–743, 2006. Citado na página 108.

16 Y. V. Makeev, A. P. Lifanov, and A. S. Sovlukov, "Microwave measurement of water content in flowing crude oil," *Automation and Remote Control*, vol. 74, no. 1, p. 157–169, 2013. Citado na página 108.

17 C. E. Teixeira, L. B. da Silva, G. F. C. Veloso, G. Lambert-Torres, M. M. Campos, I. Noronha, E. L. Bonaldi, and L. E. L. de Oliveira, "An ultrasound-based water-cut meter for heavy fuel oil," *Measurement*, vol. 148, pp. 1–9, Jan. 2010. Citado na página 108.

18 Drexelbrook, Water-Cut Meter, January 2021. Citado na página 108.

19 Teledyne, *Teledyne – Analytical Instruments – Model 5650*, January 2021. Citado na página 108.

20 Roxar, Roxar – Watercut Meter, January 2021. Citado na página 108.

21 E. A. Hammer, J. Tollefsen, and K. Olsvik, "Capacitance transducers for non-intrusive measurement of water in crude oil," *Flow Measurement and Instrumentation*, vol. 1, pp. 51–58, Jan. 1989. Citado na página 108.

22 R. Schuller, T. Gundersen, M. Halleraker, and B. Engebretsen, "Measurement of water concentration in oil/water dispersions with a circular single-electrode capacitance probe," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 53, pp. 1378 – 1383, Sept. 2004. Citado na página 109.

23 Z. An, J. Ningd, Z. Lusheng, and G. Zhongke, "Liquid holdup measurement in horizontal oil–water two-phase flow by using concave capacitance sensor," *Measurement*, vol. 49, pp. 153–163, Mar. 2014. Citado na página 109.

24 N. Libert, R. E. M. Morales, and M. J. da Silva, "Capacitive measuring system for two-phase flow monitoring. part 1: Hardware design and evaluation," *Flow Measurement* and Instrumentation, vol. 47, pp. 90–99, Mar. 2016. Citado na página 109.

25 N. Libert, R. E. M. Morales, and M. J. da Silva, "Capacitive measuring system for two-phase flow monitoring. part 2: Simulation-based calibration," *Flow Measurement and Instrumentation*, vol. 50, pp. 102–111, June 2016. Citado na página 109.

26 D. A. Arantes, L. E. B. Silva, C. E. Teixeira, M. M. Campos, G. Lambert-Torres, E. L. Bonaldi, L. E. L. Oliveira, and G. A. Costa, "Relative permittivity meter using a capacitive sensor and an oscillating current source," *45th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, September 2019. Citado 6 vezes nas páginas 109, 111, 114, 115, 121 e 122.

27 S. Westerlund and L. Ekstam, "Capacitor theory," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 1, no. 5, pp. 826–839, 1994. Citado na página 110.

28 J. D. Kraus and K. R. Carver, *Electromagnetics*. McGraw-Hill Kogakusha, April 1973. Citado 2 vezes nas páginas 110 e 111.

29 D. Wang and Z.-M. Dang, "12 - processing of polymeric dielectrics for high energy density capacitors," in *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage* (Z.-M. Dang, ed.), Plastics Design Library, pp. 429–446, William Andrew Publishing, 2018. Citado na página 110.

30 J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, and F. Fabregat-Santiago, "The role of instrumentation in the process of modeling real capacitors," *IEEE Transactions on Education*, vol. 43, no. 4, pp. 439–442, 2000. Citado na página 110.

31 L. L. Schramm, *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. Wiley VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, July 2005. Citado 2 vezes nas páginas 112 e 113.

32 S. Kokal, "Crude oil emulsions: A state-of-the-art review," *SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in San Antonio*, vol. 20, pp. 5–13, Feb. 2005. Citado na página 112.

33 B. J. Carrol, The Stability of Emulsions and Mechanisms of Emulsion Breakdown in Surface and Colloid Science. John Wiley and Sons, April 1976. Citado na página 113.

34 D. Petsev, *Emulsions: Structure Stability and Interactions*. Interface science and technology, Elsevier Ltd., April 2004. Citado na página 113.

35 T. Hanai, N. Koizumi, and R. Goto, "Dielectric constants of emulsions," *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, vol. 40, pp. 240–271, september 1962. Citado na página 113.

36 J. Liu, "Investigation of trace amounts of gas on microwave water-cut measurement," Master's thesis, Texas A and M University, 2005. Citado na página 113.

37 U. Erle, M. Regier, C. Persch, and H. Schubert, "Dielectric properties of emulsions and suspensions: Mixture equations and measurement comparisons," *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 35, pp. 185–190, Mar. 2000. Citado na página 113.

38 D. W. Mackowski, "Electrostatics analysis of radiative absorption by sphere clusters in the rayleigh limit: application to soot particles," *Appl. Opt.*, vol. 34, pp. 3535–3545, Jun 1995. Citado na página 113.

39 T. Skodvin, "Dielectric properties of flocculated water-in-oil emulsions," Master's thesis, University of Bergen, 1995. Citado na página 113.

40 B. Tjaden, S. J. Cooper, D. J. Brett, D. Kramer, and P. R. Shearing, "On the origin and application of the bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems," *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 12, pp. 44–51, 2016. Nanotechnology / Separation Engineering. Citado na página 113.

41 ANP, Resolução ANP nº 3 DE 27/01/2016, January 2016. Citado na página 118.

APÊNDICE B – Sistema Ultrassônico

Este apêndice apresenta as medições realizadas na parte ultrassônica do sistema híbrido. É dividido em dois temas: o primeiro está relacionado à medição de massa específica por meio de ondas ultrassônicas e o segundo tema é a medição de vazão ultrassônica utilizando a técnica por multi-trajetórias por tempo de trânsito. Para finalizar, são apresentados os testes e resultados envolvendo estas medições.

B.1 Medição de massa específica por ultrassom

A massa específica é um parâmetro importante para a maioria dos processos conhecidos nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia e de bebidas, biotecnologia, água e entre outros [1]. A medição deste parâmetro de forma online maximiza o controle e gerenciamento do processo de diversos produtos nas indústrias citadas. Na indústria petroquímica em específico (relacionada à proposta da tese), a massa específica dos óleos combustíveis é um dos fatores que determinam a qualidade do óleo e impacta no poder calorífico destes [2]. Existem diversos métodos de medição de massa específica, muitos métodos são baseados em relações físicas diretas e outros são baseados nas determinações de parâmetros indiretos [3]. Grande parte dos métodos estabelecidos têm limitações inerentes ao sistema, que muitas vezes resultam em restrições de aplicação na implementação do sensoriamento (limitações físicas do processo como diâmetro do tubo, limitações em desvios de processo, limitação na velocidade do fluxo do fluido a ser monitorado e outros) [4]. Em outros casos, a presença de bolhas, partículas ou incrustações podem causar problemas em medições de massa específica. Os métodos envolvendo ultrassom aparecem como alternativos para substituírem os métodos padrões, onde estes não podem ser aplicados [5].

As técnicas de medição de massa específica por ultrassom mais difundidos são técnicas baseadas na velocidade do som no meio, técnicas baseadas nas impedâncias acústicas e técnicas utilizando a propagação por guia de ondas. Outras propostas também aparecem na literatura como a interferometria acústica que possui abordagens distintas das três técnicas apresentadas anteriormente.

As abordagens de guia de ondas geralmente usam variações de tempo de propagação de ondas ultrassônicas em uma linha de transmissão imersa no meio de medição [6,7]. Lynnworth et al. (1994) [7] desenvolveram um sensor de ondas ultrassônicas de propagação torsional para a medição da massa específica do fluido, que explora a mudança no tempo de propagação de uma onda ultrassônica em uma linha de transmissão de metal em função da massa específica do meio circundante. O princípio apresenta uma linha de retardo e um guia de ondas de diferentes seções transversais conectadas entre si e uma eletrônica específica para medir o tempo de propagação das ondas ultrassônicas no guia de onda.

As abordagens interferométricas usam os efeitos de ondas ultrassônicas sobrepostas para calcular a massa específica [8,9]. Pope et al. [10] usaram uma técnica de interferometria de ressonância ultrassônica não invasiva para realizar medições de massa específica e concentração de fluido. A técnica descreve que a massa específica de uma solução pode ser determinada pela obtenção de um espectro de resposta de ressonância do fluido/estrutura ao longo de uma faixa de frequências que está fora a resposta da própria estrutura. Uma transformada rápida de Fourier (FFT – Fast Fourier Transform) do espectro de resposta de ressonância é realizada para formar um conjunto de valores de FFT. É determinado um valor de pico para os valores da FFT, por exemplo por ajuste de curva, para gerar um parâmetro de processo que está funcionalmente relacionado à massa específica do fluido. Outro método baseia-se na interferometria acústica de frequência de varredura (Swept-Frequency Acoustic Interferometry - SFAI), este método é descrito por Sinha [11] e por Sinha e Kaduchak [9]. É um método de domínio da frequência, onde a massa específica é determinada com base em parâmetros extraídos das características do padrão de onda estacionária conforme observado por um transdutor receptor. Métodos por interferometria apresentam um grau de complexidade eletrônica maior.

A obtenção da massa específica de um meio qualquer apenas pela medição da velocidade do som foi sugerida por várias pesquisas [12–15]. Swoboda et al. [16] e Vray et al. [17] usaram medições de velocidade do som e temperatura em uma solução de ácido sulfúrico e descobriram que a avaliação da massa específica era possível em uma faixa relativa superior a 1,10-1,30 e em uma faixa de temperatura superior a 10°C a 50°C. A massa específica e a velocidade do som são grandezas que variam com a temperatura e pressão [18]. Diversas pesquisas estudaram os efeitos de temperatura e pressão nos parâmetros massa específica, velocidade do som e compressibilidade [19–25]. Logo, abordagens que envolvem esse tipo de técnica necessitam de um sistema de calibração para correlacionar as variações de temperatura e pressão ao cálculo de massa específica [18]. Para determinação de massa específica em sistemas controlados, onde há pouca variação de temperatura, pressão e conhecimento da compressibilidade do meio a ser medido, a aplicação desse conceito é bastante interessante, pois diminui a complexidade da eletrônica na medição da velocidade do som e, por consequência, no cálculo da massa específica.

Os métodos relatados até agora despendem de um sistema de calibração para auxiliá-los na estimação da massa específica. Em contrapartida a estas técnicas, muitos estudos têm utilizados técnicas baseadas em impedâncias acústicas utilizando sistemas de buffer-rod [5]. Estas técnicas utilizam um material com propriedades conhecidas como meio de propagação de ondas, fazendo uma interface entre o sensor ultrassônico e o meio o qual se quer medir a massa específica. Quando uma onda ultrassônica incide entre a interface e o meio de medição, uma parcela da energia é transmitida para o meio e a outra é refletida. Esta relação de energia refletida e transmitida está relacionada as propriedades da matéria, sobretudo a massa específica do material [26,27]. Logo, a partir dos coeficientes de reflexão e transmissão, é possível estimar a massa específica do meio em questão [28].

Nas seções seguintes são abordados os conceitos da medição de massa específica por meio da velocidade do som e técnicas de impedância acústica.

B.1.1 Massa específica de um meio utilizando a velocidade do som

Os métodos ultrassônicos que utilizam a velocidade do som no meio baseiam-se na equação de Newton-Laplace para determinar a massa específica [29,30],

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho.c^2} , \qquad (B.1)$$

onde, a massa específica (ρ), de um fluido pode ser determinada conhecendo a compressibilidade isentrópica (adiabática) (κ_s) e a velocidade do som (c). Outro termo bastante difundido na literatura é o módulo de compressibilidade (β) (encontrado como *Bulk Modulus*, termo em inglês) que é o inverso da compressibilidade [5,31]. Assim a equação é dada por

$$\beta = \rho.c^2 \tag{B.2}$$

Esta técnica pode ser aplicada de duas formas: utilizando um sistema pulso-eco [26] ou um sistema emissor-receptor entre dois transdutores [32, 33]. Os dois princípios apresentam o mesmo conceito, baseado na medição do tempo de propagação da onda para calcular a velocidade do som no fluido, diferenciando apenas na quantidade de transdutores ultrassônicos utilizados. Para um sistema pulso-eco, o princípio básico envolve o uso de um transdutor ultrassônico que emite um sinal pulsado muito curto de frequência ultrassônica apropriada. Essa onda ultrassônica percorre o meio de propagação até o outro lado, onde está posicionado um material refletor. Logo, há uma reflexão dessa onda ultrassônica, fazendo com que grande parte da energia da onda ultrassônica retorne pelo meio para o transdutor que a emitiu. O tempo que a onda ultrassônica leva para ir e voltar retornar ao transdutor é contado por uma eletrônica [26, 27]. Para um sistema ultrassônico emissor-receptor, há dois transdutores envolvidos posicionados em lados distintos formando uma trajetória acústica entre eles. Enquanto um transdutor ultrassônico emite o outro recebe o sinal ultrassônico que se propagou no meio de medição. O tempo de emissão e recepção é estimado por uma eletrônica [26]. Para o sistema pulso-eco a estimativa da velocidade do som é dada por

$$c = \frac{2.l}{t_{eco}},\tag{B.3}$$

onde, c é a velocidade do som no meio em [m/s]; l é o comprimento da trajetória do sinal ultrassônico até a parede refletora em [m]; e t_{eco} é o tempo de trânsito (ou time-of-flight) da onda ultrassônica em [s].

Para o sistema emissor-receptor a estimativa da velocidade do som é dada por

$$c = \frac{l}{t_{12}},\tag{B.4}$$

onde, c é a velocidade do som no meio em [m/s]; l é o comprimento da trajetória acústicas formada entre os transdutores em [m]; e t_{12} é o tempo de trânsito (ou time-of-flight) da onda ultrassônica entre os dois transdutores.

Com os conceitos apresentados nas equações (B.1) e (B.2) e manipulando com as equações (B.3) e (B.4), obtém-se a massa específica, dada por

$$\rho = \frac{\beta}{l} . t_{tof}^2 \tag{B.5}$$

onde,

$$t_{tof} = t_{12} \ ou \ t_{tof} = \frac{t_{eco}}{2}$$
 (B.6)

sendo, ρ é a massa específica do meio $[kg/m^3]$; β é o *Bulk modulus* do meio em prova em $[N/m^2]$; l é o comprimento da trajetória do sinal ultrassônico em [m]; t_{tof} é o tempo de trânsito de propagação do sinal ultrassônico [m], podendo ser de um sistema pulso-eco ou de um sistema emissor-receptor.

Observa-se na equação (B.5) que a massa específica (ρ) do meio em prova é dependente de três fatores para ser estimada: o comprimento da trajetória (l) que é um fator constante na medição e sabido no projeto; o tempo de trânsito (t_{tof}) que é um fator dependente do meio em que se propaga a onda ultrassônica e estimado através da eletrônica do sistema; e o *Bulk modulus* (β) que é um fator dependente do meio o qual se quer medir a massa específica [34]. Uma vez conhecido o módulo de compressibilidade é conhecido, basta utilizá-lo para aferir o valor de massa específica. Se a características do modulo de compressibilidade é desconhecido, deve-se estimar o seu valor em medições laboratoriais [19].

B.1.2 Massa específica de um meio utilizando a impedância acústica

A abordagem pelo método de impedância acústica baseia-se na determinação do coeficiente de reflexão (CR) e coeficiente de transmissão (CT) de ondas ultrassônicas planas que se propagam através de diferentes meios [5]. Cada meio possui características

físicas distintas e únicas que a descrevem, relacionadas a uma propagação de um sinal ultrassônico (velocidade do som, atenuação do som, massa específica e outros). Devido a diferença nas características dos meios vizinhos, quando uma onda ultrassônica propaga de um meio para o outro, parte da energia é transmitida para o segundo meio e parte é refletida para o primeiro meio [3, 35]. Nestes conceitos que se baseiam as técnicas de medição de massa específica por impedância acústica. Estas técnicas correlacionam os coeficientes de reflexão e transmissão e suas respectivas amplitudes (ou intensidades) para estimar a massa específica de um meio desconhecido, a partir das informações de um segundo meio conhecido [36, 37].

Na literatura encontra-se diversas publicações utilizando o conceito de CR e CT, diferenciando somente no modo que é aplicado as técnicas de reflexões e transmissões [5]. Com base no método de determinação CR aplicado, as técnicas podem ser classificadas em métodos de reflexão múltipla (*Multiple reflection method* (MRM)) [35], métodos de reflexão de referência (*Reference reflection method* (RRM)) [36], métodos de reflexão angular (*Angular reflection method* (ARM)) [38] e métodos de transmissão (*Transmission methods* (TM)) [3].

Nas seções seguintes são introduzidos os conceitos de reflexão e transmissão em interfaces com incidência normal, de impedância acústica característica e os principais métodos de medição de massa específica através da impedância acústica.

B.1.2.1 Características de reflexão e transmissão em incidência normal

A relação de transmissão e reflexão é governada pela impedância acústica (Z) [3,5]. do meio, definida como

$$Z = \frac{\omega}{k} \cdot \rho = \frac{\omega}{\left(\frac{\omega}{c} - j\alpha\right)} \cdot \rho = \frac{c}{1 - j\frac{\alpha \cdot c}{\omega}} \cdot \rho, \tag{B.7}$$

onde, k é o número de onda e ω a frequência angular (= $2\pi f$), α é o coeficiente de atenuação e ρ é a massa específica. Para materiais de atenuação suficientemente pequena ($\alpha \ll \frac{\omega}{c}ou \ \alpha.\frac{c}{\omega} \ll 1$), a equação (B.7) é simplificada para

$$Z = \rho.c. \tag{B.8}$$

A quantidade de uma onda refletida em uma interface plana é frequentemente caracterizada pelo coeficiente de reflexão (CR), que é a razão entre a onda refletida (subscrito r) e a onda incidente (subscrito i). A Figura 60 representa o conceito de reflexão e transmissão entre os dois meios. O CR pode ser expresso em termos de amplitudes (A) ou intensidades (I). A intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude, o que leva às seguintes expressões para uma onda que passa do meio 1 (subscrito 1) para o meio 2 (subscrito 2)

$$r_A = \frac{A_r}{A_i} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \tag{B.9}$$

е

$$r_I = \frac{I_r}{I_i} = \left(\frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}\right)^2.$$
 (B.10)

Onde, $r_A \in r_I$ são os coeficientes de reflexão em amplitude e intensidades, respectivamente; Z_1 é a impedância acústica do meio 1 e Z_2 é a impedância acústica do meio 2.

Da mesma forma, o coeficiente de transmissão t é dado como a razão entre a onda transmitida (subscrito t) e a onda incidente

$$t_A = 1 - r_A = \frac{A_t}{A_i} = \frac{2Z_1}{Z_2 + Z_1} \tag{B.11}$$

e Onde, t_A e t_I são os coeficientes de transmissão em amplitude e intensidades, respec-



Figura 60 – Reflexão e transmissão de ondas entre dois meios

tivamente; Z_1 é a impedância acústica do meio 1 e Z_2 é a impedância acústica do meio 2.

Considerando o meio 1 como conhecido e o meio 2 como o qual se quer estimar, a massa específica pode ser determinada através das relações envolvendo as equações B.9 e B.10. Tendo o conhecimento da velocidade do som e da massa específica do meio 1, estimando o coeficiente de reflexão (por meio das amplitudes (ou intensidades) dos sinais ultrassônicos) e estimando a velocidade do som no meio 2, obtém-se a massa específica do meio 2 através das relações

$$\rho_2 = \frac{\rho_1 c_1}{c_2} \cdot \frac{(1+r_A)}{(1-r_A)} = \frac{\rho_1 c_1}{c_2} \cdot \frac{(1+r_I^2)}{(1-r_I^2)}$$
(B.12)

Onde, ρ_1 é a massa específica do meio 1; ρ_2 é a massa específica do meio 2; c_1 é a velocidade do som no meio 1; c_2 é a velocidade do som no meio 2; r_A é o coeficiente de reflexão em amplitude; e r_I é o coeficiente de reflexão em intensidade.

B.1.2.2 Métodos de Reflexões Múltiplas (MRM)

Os MRM's são conhecidos como método ABC e foi desenvolvido pela primeira vez por Papadakis (1968) [35]. A Figura 61 apresenta o método de reflexões múltiplas. Ele utilizou o princípio da estimativa de massa específica através da medição do coeficiente de reflexão em um sistema pulso-eco e um *buffer-rod*, determinando os coeficientes de reflexão em uma faixa de frequência de 27-45 MHz. Fowler et al. (1973) [39] apresentaram o mesmo princípio para uma faixa de frequência de 0 a 15 MHz introduzindo uma correção de difração. Adamowski et al. (1998, 1995) [36, 37], Higuti et al. (2002) [40] e Bjørndal et al. (2008) [1,4] usaram princípios idênticos, mas aprimoraram alguns aspectos metódicos para superar várias influências de erro.

A ideia central do MRM é a relação entre os sinais ultrassônicos se propagando entre os dois meios. O objetivo principal da técnica é relacionar os coeficientes de reflexão e transmissão com as amplitudes dos sinais de múltiplas reflexões, de forma a eliminar os componentes de atenuação e as amplitudes indesejáveis difíceis de medir. A Figura 61 representa o método proposto. O meio 1 representa o *buffer-rod* (subscrito 1); o meio 2 é o de prova; e o terceiro elemento é o refletor de ondas ultrassônicas (subscrito 3). Utilizando dos conceitos apresentados na seção B.1.2, chega-se a diferentes processos de medição de massa específica. Usando os princípios de propagação de ondas planas em incidência normal, obtém-se as equações que regem as técnicas de MRM. A partir da Figura 61 e aplicando os conceitos de CR e CT é possível obter as seguintes relações

$$A_{r1} = A_T \cdot r_{12} \cdot e^{2 \cdot l_1 \cdot \alpha_1}, \tag{B.13}$$

$$A_{e11} = A_T \cdot t_{12} \cdot r_{23} \cdot t_{21} \cdot e^{2 \cdot l_1 \cdot \alpha_1} \cdot e^{2 \cdot l_2 \cdot \alpha_2} , \qquad (B.14)$$

$$A_{e21} = A_T . t_{12} . r_{23}^2 . r_{21} . t_{21} e^{2.l_1 . \alpha_1} e^{4.l_2 . \alpha_2} , \qquad (B.15)$$

onde, o subscrito r define o pulso capturado como reflexão de buffer (RB) e o subscrito e como um pulso de um eco. Além disso, em A_{rk} e A_{ejk} , o subscrito k define a ordem do pulso (1º RB, A_{r1} ; 2º RB, A_{r2} ; etc.) e o subscrito j a ordem do eco (por exemplo, pulsos do 1º eco, A_{e1k} ; pulsos do 2º eco, A_{e2k}). Os fatores . α_1 e . α_2 são os coeficientes de atenuação dos meios 1 e 2, respectivamente. A_T é a amplitude inicial do pulso ultrassônico. Chegando as seguintes relações

$$\frac{A_{r1}}{A_{e11}} = \frac{r_{12}}{t_{12} \cdot r_{23} \cdot t_{21} e^{2 \cdot l_2 \cdot \alpha_2}},\tag{B.16}$$

$$\frac{A_{e11}}{A_{e21}} = \frac{1}{r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{2 \cdot l_2 \cdot \alpha_2}} \tag{B.17}$$



Figura 61 – Métodos de Reflexões Múltiplas - Papadakis [35].

Os termos de atenuação no meio 1 e a amplitude inicial transmitida (A_T) são cancelados. Além disso, fica claro que desconsiderar a primeira interface na fonte de som acoplada é uma simplificação válida, já que o a amplitude (A_T) que representa a amplitude inicial do sinal ultrassônico é eliminada nas equações (B.16) e (B.17). Dividindo agora uma razão pela outra, chega-se a uma equação independente de atenuação, chegando ao coeficiente de reflexão r_{12}

$$r_{12} = \frac{A_{r1}A_{e21}}{A_{e11}^2},\tag{B.18}$$

a equação resultante agora é independente da atenuação no meio 2.

B.1.2.3 Método de reflexão utilizando um meio de referência

O cerne do método por RRM é utilizar a reflexão de ondas planas em incidência normal de meio em prova em combinação com os dados de um meio de referência previamente conhecido, tais como coeficientes de reflexão, amplitudes de sinais de reflexão e outros dados. Uma primeira versão foi proposta por Papadakis et al. (1973) [39], denominado método A'AB, onde Papadakis usa a primeira reflexão do buffer com um meio de referência (A') e com a mesma reflexão no buffer com o meio em prova (A) para calcular o CR. A amplitude de pulso (B) é usada apenas para calcular a atenuação do sinal. A determinação de RC via RRM não depende da presença de um refletor

O RRM baseado em dois pulsos aplicado em Adamowski et al. (1998) [36] usa a razão de qualquer reflexão de *buffer* detectável e sua reflexão seguinte. Uma vez que pulsos de *buffer* de razão sucessivos são usados, a amplitude do pulso incial (AT) não precisa mais ser assumido como constante. Conforme aplicado por Bamberger e Greenwood (2004a, b) [41,42], a razão de decaimentos de múltiplas reflexões do buffer pode ser usada para obter o RC via RRM. A Figura 62 apresenta o método.



Figura 62 – Método de reflexão utilizando um meio de referência

B.1.2.4 Método reflexão angular (ARM)

O ARM foi apresentado por Greenwood et al. (1999) [38] e Greenwood e Bamberger (2002) [38, 43]. Greenwood et al. desenvolveram um método que consiste em seis transdutores montados em diferentes ângulos em uma cunha, cuja base é inserida no líquido a ser medido. Cinco dos transdutores são do tipo longitudinal e um é do tipo onda de cisalhamento usado para obter a viscosidade de cisalhamento do líquido. A amplitude dos sinais de eco medidos depende do ângulo de incidência, da impedância acústica do líquido e dos parâmetros da cunha. Ao determinar o coeficiente de reflexão em dois ângulos de incidência, a massa específica e a velocidade do som do fluido podem ser determinadas. A Figura 63 apresenta o esquema do método.



Figura 63 – Método reflexão angular (ARM) – Greenwood et al. [43]

B.1.2.5 Métodos de transmissão (TM)

A TM são métodos que usam dois transdutores, um emissor e outro receptor separadamente em uma montagem paralela para determinar o RC. Geralmente, a TM pode ser classificada em duas abordagens: a primeira abordagem é baseada no trabalho de Hale (1988) [32] e aprimorada por Henning [33], que utiliza apenas sinais ultrassônicos do transdutor de recepção; a segunda abordagem apresentada por Bjørndal et al. (2008) [1,4] usa os sinais de ambos os transdutores.



Figura 64 – Métodos de transmissão

Hale [32] usou uma configuração de transdutores transmissor-receptor para estimar a massa específica. A configuração e terminologia usadas são fornecidas na Figura 64, onde o meio 1 é o transdutor emissor e o meio 3 é o transdutor receptor, enquanto o meio 2 é o meio o qual se quer estimar a massa específica. Hale assumiu que a atenuação não muda significativamente para fluidos de composição bastante semelhante e que a impedância do transdutor emissor é igual à impedância transdutor receptor ($Z_1 = Z_3$), sendo que, para Hale, os meios 1 e 3 são partes formadoras do transdutor. O sistema descrito passa por um processo de calibração para estimar as características dos transdutores ultrassônicos ($Z_1 e Z_3$), a partir da relação dos sinais de Amplitude ($A_1, A_2, A_3 e A_4$) e das impedâncias dos meios ($Z_1, Z_2 e Z_3$), obtém-se o valor da massa específica do líquido em medição.

Posteriormente, uma extensão da abordagem de Hale foi desenvolvida por Henning et al. [33]. A primeira proposta foi incluir o efeito da atenuação do sinal ultrassônico nos transdutores, negligenciado por Hale. Outra proposta de Henning foi introduzir amplitude A_9 na estimação da massa específica. A amplitude A_9 trata-se de um sinal de eco chegando no transdutor receptor.

Bjørndal et al. (2008) [1,4] desenvolveu uma abordagem envolvendo dois trans-

dutores e inclui um sistema *buffer-rod* no processo de medição de massa específica. A descrição do princípio de medição pode ser dada em relação à Figura 64. Consiste em um transdutor operando no modo pulso-eco (T_X) , juntamente com um transdutor de recepção operando em um modo de transmissão na outra extremidade do *setup* de medição (transdutor R_x). A operação também pode ser revertida, trocando a funcionalidade entre os transdutores. Os *buffers* são considerados idênticos, isto é, têm as mesmas dimensões e são feitos do mesmo material. O método descrito por Bjørndal et al. utiliza as amplitudes dos sinais refletidas pelo *buffer* (r_{r1}) quanto a amplitude dos sinais de ecos $(A_{e11} e A_{e21})$ e as amplitudes $A_4 e A_9$ para estimar a massa específica do meio desconhecido. Os desenvolvimentos das equações do trabalho de Bjørndal et al. estão apresentados nas referências [1,3,4].

B.2 Medição de vazão por método ultrassônico a tempo de trânsito

A medição de vazão por métodos ultrassônicos a tempo de trânsito dispõe de transdutores ultrassônicos que trabalham no modo transmissor-receptor, onde ambos os transdutores ultrassônicos emitem e recebem sinais através do fluido [44]. A Figura 65 ilustra o arranjo de uma trajetória dos transdutores num conduto fechado para aferição de vazão por tempo de trânsito. Dois transdutores ultrassônicos são dispostos em posições opostas no conduto e formam um caminho acústico (ou trajetória acústica) de comprimento L e de ângulo (φ) com o conduto. Ao emitirem os sinais ultrassônicos, o pulso que segue na direção do escoamento (sinal ultrassônico que sai do transdutor 1 e segue em direção à face do transdutor 2, caracterizado como propagação a jusante (ou do inglês downstream)), percorre a distância (L) em um intervalo de tempo (t_{down}) menor do que o pulso que segue na direção oposta (pulso que é emitido pelo transdutor 2 segue em direção à face do transdutor 1, caracterizado como propagação a montante (do inglês upstream)) percorrendo em um tempo (t_{up}). A velocidade axial média (\bar{v}_{ax}) do escoamento do fluido será proporcional à diferença entre os tempos de propagação contra e a favor do escoamento ($t_{up} - t_{down}$) [44, 45].

Considerações relevantes ao princípio do método de medição por tempo de trânsito:

- L_w é o comprimento da trajetória medida em referência à parede;
- L é o comprimento da trajetória entre as faces dos transdutores;
- $L_T = L_w L$ é o comprimento formado pelo recuo do transdutor em relação ao;
- φ é o ângulo formado pela trajetória acústica;
- \bar{v}_{ax} é o vetor velocidade axial;
- \vec{v}_{tr} é o vetor velocidade transversal;



Figura 65 – Princípio do Método de Tempo de Trânsito

- $\vec{v}_{layer} = \vec{v}_{ax} + \vec{v}_{tr}$ é a soma vetorial da velocidade;
- t_{down} é o tempo de propagação da onda a favor do fluxo (tempo de downstream ou tempo a jusante);
- t_{up} é tempo de propagação da onda contra o fluxo (tempo de upstream ou tempo a montante).

A velocidade de propagação das ondas ultrassônicas com a presença de escoamento $(v_{down/up})$ é a soma da velocidade do som (c) com a componente da velocidade axial média projetada na trajetória L e dado por

$$v_{down} = c + \overline{v}_{ax}.cos\varphi \tag{B.19}$$

е

$$v_{up} = c - \overline{v}_{ax} . \cos\varphi. \tag{B.20}$$

Os tempos de propagação das ondas ultrassônicas a favor (t_{down}) e contra (t_{up}) ao escoamento são dados por

$$t_{down} = \frac{L}{c + \overline{v}_{ax}.cos\varphi} \tag{B.21}$$

е

$$t_{up} = \frac{L}{c - \overline{v}_{ax}.cos\varphi}.$$
(B.22)

Manipulando as equações B.21 e B.22 tem-se a velocidade axial média

$$\overline{v}_{ax} = \frac{L}{2.\cos\varphi} \cdot \frac{(t_{up} - t_{down})}{t_{up} \cdot t_{down}}.$$
(B.23)

B.2.1 Cálculo de vazão para múltiplas trajetórias acústicas

Para calcular a vazão [46,47] utilizando múltiplas trajetórias acústicas disposta em diferentes alturas na seção transversal do conduto, aplica-se a equação

$$Q_v = k_v . \frac{D}{2} . \sum_{i=1}^N w_i . \overline{v}_{ax,i}(z_i) . b(z_i).$$
(B.24)

Sendo:

- $b(z_i) = L_i . sin(\varphi_i)$ para conduto circulares;
- z_i é a posição da trajetória em relação a seção transversal do conduto;
- L_i é a distância da trajetória acústica i;
- φ_i ângulo da trajetória entre trajetórias acústicas;
- D é a dimensão do conduto paralelo para a intercessão de dois planos acústicos;
- *w_i* são coeficientes de ponderação dependendo do número de trajetórias e da técnica de integração usada;
- $\overline{v}_{ax,i}(z_i)$ é a velocidade média axial ao longo da trajetória i;
- N é o número total de caminhos acústicos em um plano de medida;
- k_v representa um coeficiente de correção calculado para cada técnica de integração numérica [45].

O cálculo realiza uma integração numérica de N trajetórias disposta em alturas distintas na seção transversal do conduto forçado. Os cálculo de integração [45] mais utilizados são os métodos de integração: Gauss-Legendre (seções retangulares) e Gauss-Jacobi (seções Circulares). Contudo, novos métodos de integração vêm sendo estudados, destacando-se o chamado OWICS (*Optimal Weighted Integration for Circular Sections*) e OWIRS (*Optimal Weighted Integration for Circular Sections*) e owires e retangulares, respectivamente [44]. O que diferencia os métodos descritos na norma e os novos citados são os perfis de velocidades [46,48]. Os primeiros propõem perfis de velocidades uniformes [45].

B.2.2 Cálculos dos coeficientes de ponderação

Os cálculos dos coeficientes de ponderação [44–46] podem ser feitos por meio da expressão

$$w_{i} = \frac{1}{\left(1 - 4.\frac{z_{i}^{2}}{D^{2}}\right)^{\kappa}} \cdot \frac{2}{D} \cdot \int_{-D/2}^{D/2} \left(1 - 4.\frac{z_{i}^{2}}{D^{2}}\right)^{\kappa} \cdot L_{i} \cdot dz$$
(B.25)

onde o parâmetro κ é dependente do tipo de integração utilizado. Seu valor é $\kappa=0,5$ para o método Gauss-Legendre aplicado para condutos circulares e $\kappa=0,6$ para o método OWICS aplicado para condutos circulares. D é o diâmetro do conduto e z_i é a posição relativa da trajetória na seção transversal. A variável L_i descreve o polinômio da integração de Lagrange e é dado por

$$L_{i}(z) = \prod_{\substack{k=1\\k \neq 1}}^{N} \frac{z - z_{k}}{z_{i} - z_{k}}$$
(B.26)

 L_i , i = 1, ..., N são os coeficientes dos polinômios da interpolação de Lagrange (L_i) para cada interação i.

B.3 Medições ultrassônicas adotadas na tese

Esta seção abordará os princípios ultrassônicos proposto na tese para a medição de massa específica e vazão.

B.3.1 Sistema ultrassônico

O sistema ultrassônico da tese apresenta uma configuração contendo seis trajetórias acústicas distribuídas em dois planos de medição, como apresentada na Figura 66.



Figura 66 – Sistema ultrassônico

Um plano de medição é caracterizado em um conjunto de três trajetórias dispostas em posições distintas, uma ao centro do carretel e duas trajetórias dispostas de forma equidistantes à trajetória acústica central. O plano de medição forma uma elipse, quando o corte da vista de observação é realizado no plano dos transdutores ultrassônicos. A Figura 67 apresenta a característica dos planos de medição. O plano de medição forma um ângulo de 45° em relação a parede do conduto.



Figura 67 – Plano de medição

As trajetórias 1, 2 e 3 pertencem ao plano de medição A, enquanto as trajetórias 4, 5 e 6. A tabela 24 apresenta os comprimentos das trajetórias acústicas.

| Trajetória | Tamanho [mm] | |
|------------|-----------------|--|
| 1 | 162,26 | |
| 2 | 203,00 | |
| 3 | 163,05 | |
| 4 | 163,54 | |
| 5 | 202,83 | |
| 6 | 162,93 | |

Tabela 20 – Comprimentos das trajetórias acústicas

A eletrônica responsável por controlar as trajetórias ultrassônicas é capaz de aferir a medição de tempos de trânsitos das seis trajetórias nos dos sentidos de propagação, tanto a montante quanto a jusante do fluxo do fluido. A eletrônica do sistema de medição ultrassônica apresenta um hardware específico dedicado ao cálculo dos tempos de trânsito. A técnica adotada neste hardware para o cálculo de tempo de trânsito é o *zero-crossing detection* [44]. As medições são processadas pelo FPGA e um software calcula a massa específica do fluido em medição.

B.3.2 Método de medição por Zero-Crossing Detection

A técnica utilizada para medição dos tempos de trânsito por meio de ondas ultrassônicas baseia-se na técnica de Zero-Crossing Detection (Detecção por passagem de zero) [44]. O processamento consiste em um sistema de medição de tempo iniciado quando a onda ultrassônica sai do transdutor emissor. A Figura 68 apresenta a medição de zerocrossing. A onda ultrassônica se propaga no fluido e chega no transdutor de recepção. A eletrônica de medição de *zero-crossing detection* é acionada quando um limiar (Threshold) é atingido pela onda ultrassônica, conforme apresentada na Figura 68 no índice (1). Após a detecção do limiar, a eletrônica detecta o cruzamento do nível zero do sinal ultrassônico, capturando o tempo de passagem de zero (t_{ToF_1}) e parando o processo de tempo.



Figura 68 – Zero-Crossing detection

Outros métodos de *zero-crossing detection* fazem várias medições de zero numa mesma onda ultrassônica, como apresentado na Figura 69. Após o limiar, o processo de medição espera algumas passagens de zero para estabilização do sinal ultrassônico e começa a medir várias passagens de zero.



Figura 69 – Zero-Crossing detection para várias passagens de zeros

A eletrônica retorna estes valores de tempos de trânsito medido e uma média é estabelecida conforme a expressão,

$$\bar{t}_{ToF} = \frac{1}{M} \cdot \left(t_{ToF_1} + \sum_{j=2}^{M} \left(t_{ToF_j} - (j-1) \cdot \bar{t}_{c/2} \right) \right),$$
(B.27)

onde, \bar{t}_{ToF} é a média do tempo de trânsito; t_{ToF} são os tempos de trânsito medidos pela eletrônica; e $\bar{t}_{c/2}$ é a média do tempo de meio ciclo de oscilação do sinal ultrassônico. A eletrônica do sistema baseia-se no segundo modelo de medição de *zero-crossing detection*, possibilitando uma sequência de medição de seis capturas de tempo de trânsito em um sinal ultrassônico.

B.3.3 Determinação da massa específica pelo método da medição da velocidade som

O método adotado para medição de massa específico baseia-se nas técnicas que utilizam a velocidade do som no meio de propagação. Como descrito na seção B.1.1, estes métodos utilizam a relação de Newton-Laplace, por meio da fórmula

$$\beta = \rho.c^2 \tag{B.28}$$

onde, a massa específica (ρ) de um fluido, o módulo de volumétrico (β) e a velocidade do som (c). A velocidade do som (c) pode ser determinada em função dos tempos de trânsito. Manipulando as equações B.19 e B.20, somando-as e isolando o termo da velocidade do som (c), obtém-se a seguinte equação

$$c = \frac{L}{2} \cdot \frac{t_{up} + t_{down}}{t_{up} \cdot t_{down}} \tag{B.29}$$

onde, t_{down} é o tempo de propagação da onda a favor do fluxo (tempo de downstream ou tempo a jusante); e t_{up} é tempo de propagação da onda contra o fluxo (tempo de upstream ou tempo a montante); e L comprimento da trajetória. Aplicando a equação B.29 para todas as trajetórias acústicas do sistema ultrassônico obtém-se e fazendo uma média da velocidade, chega-se a seguinte relação

$$c_S = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^{6} \frac{L_j}{2} \cdot \frac{t_{up,j} + t_{down,j}}{t_{up,j} \cdot t_{down,j}}$$
(B.30)

onde, j é relacionado a trajetória correspondente; $t_{down,j}$ é o tempo de propagação da onda a favor do fluxo (tempo de downstream ou tempo a jusante); e $t_{up,j}$ é tempo de propagação da onda contra o fluxo (tempo de upstream ou tempo a montante); e L_j comprimento da trajetória.

A massa específica é determinada por,

$$\rho = \frac{\beta}{\left(\frac{1}{6}\sum_{j=1}^{6}\frac{L_j}{2}\cdot\frac{t_{up,j}+t_{down,j}}{t_{up,j}\cdot t_{down,j}}\right)^2} \tag{B.31}$$

O módulo de compressibilidade é determinado na tese por meio de dados laboratoriais.

B.3.4 Medição de vazão proposta na tese

O sistema desenvolvido baseou-se em uma configuração de medição utilizando seis trajetórias acústicas introduzidas em um carretel circular. As trajetórias acústicas são distribuídas em dois planos de medição cruzados (A e B), contendo três trajetórias cada plano. Logo, a vazão para um plano de medição é determinada a partir da equação B.24 e resulta no cálculo

$$Q_{plano} = k \cdot \frac{D}{2} \cdot \sum_{i=1}^{3} w_i \cdot \overline{v}_{ax,i}(z_i) \cdot L_i \cdot sin(\varphi_i) \,. \tag{B.32}$$

Aplicando a equação B.32 para os dois planos, têm-se a resultante Q_v dado por

$$Q_v = \frac{Q_A + Q_B}{2}.\tag{B.33}$$

Cada plano possui uma trajetória posicionada no centro do carretel e as duas outras trajetórias estão equidistantes do centro, se posicionando a uma distância de $\pm 0,707107.\frac{D}{2}$. Baseado neste sistema, pode-se obter os coeficientes de ponderação (w_i) para cada trajetória aplicando as equações B.25 e B.26. A tabela 21 apresenta os coeficientes de ponderação para um conduto circular tanto para o método Gauss-Jacobi quanto para OWICS.

| | Gauss-Jacobi | | OWICS | |
|---|---------------------|---------------|---------------------|--------------|
| N | Posição | Coefficientes | Posição | Coeficientes |
| | $z_i/(\frac{D}{2})$ | w_i | $z_i/(\frac{D}{2})$ | w_i |
| 3 | 0 | 0,785398 | 0 | 0,792715 |
| | $\pm 0,707107$ | 0,555360 | $\pm 0,707107$ | 0,546150 |

Tabela 21 – Coeficientes de Ponderação da integração

B.4 Ensaios de medição de massa específica e de vazão no laboratório de modelo reduzido

Esta seção visa apresentar os primeiros testes realizados pela parte ultrassônica do sistema hibrido, com o intuito de observar o comportamento do sistema ultrassônico em relação as medições de massa específica e vazão de um fluido conhecido. O fluido de testes conhecido utilizado foi a água, devido, principalmente, ao fato de ser de fácil aquisição e possuir as características físico-químicas bem definidas. Para comprovar o funcionamento do sistema de medição por ultrassom, foi utilizado um laboratório de modelo reduzido que é formado por uma bomba acionado por um motor e um circuito fechado de circulação de fluidos. Nas seções seguintes serão apresentados os testes realizados e os resultados obtidos.
B.4.1 Setup de teste - Laboratório de modelo reduzido

O laboratório de modelo reduzido consiste em um circuito hidráulico fechado contendo: uma bomba, um motor acionador, um inversor de frequência que realiza o controle de velocidade da bomba do motor, uma válvula de controle, o carretel desenvolvido e dutos para realizar a interconexão dos outros elementos. A Figura 70 apresenta o laboratório de modelo reduzido. O motor que controla a bomba é acoplado mecanicamente por meio de um redutor de 2,54.



Figura 70 – Laboratório de modelo reduzido

Com o carretel do sistema desenvolvido foi instalado no circuito fechado, a eletrônica de medição foi conectada aos transdutores ultrassônicos. A Figura 71 apresenta a eletrônica conectada aos transdutores no carretel instrumentado.

B.4.2 Testes do sistema

Com o *setup* descrito na seção B.4.1 , foi possível variar a vazão do circuito hidráulico por meio do controle da rotação do motor que aciona a bomba. No total foram feitas nove variações de velocidade do motor (dado em Rotações Por Minuto): 0 RPM, 250 RPM, 350 RPM, 450 RPM, 500 RPM, 550 RPM, 600 RPM, 650 RPM e 700 RPM. Esta



Figura 71 – Conexão do sistema eletrônico ao modelo reduzido

variação foi possível por meio de um inversor que controla o motor da bomba. Utilizouse a água como fluido para os testes do sistema, por ser um fluido de fácil aquisição e por ter seus valores físico-químicos bem difundidos na literatura. Para cada velocidade foram adquiridas 100 medições completas de tempos de trânsito para cada uma das seis trajetórias. Determinaram-se as médias e os desvios padrão de cada conjunto, conforme apresentadas nas tabelas 22 e 23. As médias e os desvios padrão foram calculados a partir de um total de 600 amostra, uma vez que a técnica de *zero-crossing* utilizada no *hardware* pode calcular até 6 medições por sinais ultrassônicos.

B.4.3 Determinação da massa específica da água por meio dos tempos de trânsito

Após a obtenção dos tempos de trânsito, o próximo passo foi a estimativa da velocidade do som. Aplicando os conceitos da seção B.3, chegaram aos seguintes resultados, relacionados na Tabela 24.

A temperatura do fluido no momento das medições era de 19,40°C. O módulo de compressibilidade para esta temperatura equivale a $\beta = 2187832473, 22224 [N/m^2]$. A velocidade do som nesta temperatura é próxima de 1480, 36 [m/s] e a massa específica é de 998, 34 $[kg/m^3]$. Logo, obtém-se os seguintes resultados de massa específica para cada valor de rotação, apresentados na Tabela 25.

| Rotação da | | RPM 0 | | RPM 250 | | RPM 350 | | RPM 450 | | RPM 500 | |
|-------------|---------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| r | náquina | | | | | | | | | | |
| trajetórias | | tempo [| ns] | tempo [ns] | | tempo [ns] | | tempo | [ns] | [ns] tempo [ns] | |
| | | média | \mathbf{std} | média | \mathbf{std} | média | std | média | \mathbf{std} | média | \mathbf{std} |
| 1 | | 109952,96 | 1,51 | 109989,85 | 1,73 | 109989,34 | 1,41 | 109985, 93 | 2,97 | 109981,18 | 3,33 |
| 2 | UP | 137183,77 | 1,91 | 137184,52 | 1,61 | 137180,87 | 0,92 | 137166, 37 | 1,64 | 137158,12 | 1,50 |
| 3 | | 110220,92 | 1,95 | 110177,21 | 0,96 | 110174,17 | 0,86 | 110162,81 | 1,53 | 110156,03 | 1,84 |
| 1 | | 109950,70 | 1,81 | 108952,42 | $535,\!45$ | 109378,52 | 366,22 | 108954,50 | 554,46 | 109228,65 | 510,36 |
| 2 | DOWN | 137186,00 | 2,27 | 137163,91 | 1,21 | 137152,18 | 0,80 | 137131,20 | 1,93 | 137117,95 | 1,49 |
| 3 | | 110227,81 | 1,97 | 110166,58 | 1,85 | $110156,\!97$ | 7,96 | $110141,\!46$ | 4,66 | 110130,34 | 3,97 |
| 4 | | 110551,24 | 1,62 | 110507,74 | 1,24 | 110504,19 | 0,51 | 110492,09 | 1,17 | 110485,06 | 1,15 |
| 5 | UP | 137073,31 | 1,74 | 137074,71 | 1,47 | 137071,23 | 0,72 | 137056, 95 | 1,21 | 137048,50 | 1,25 |
| 6 | | 110069,66 | 1,22 | 110107,96 | 1,14 | $110104,\!37$ | 1,71 | $110094,\!51$ | 2,68 | 110087,68 | 2,97 |
| 4 | | $110553,\!05$ | 1,57 | 110495,21 | 1,36 | 110486,50 | 0,75 | $110469,\!05$ | 1,15 | 110459,01 | 1,12 |
| 5 | DOWN | 137071,17 | 1,54 | 137052,50 | 1,39 | 137041,10 | 0,73 | 137019,49 | 1,62 | 137007,44 | 1,48 |
| 6 | | 110075,90 | 1,24 | 110101,84 | 1,30 | 110092,12 | 1,72 | 110076,61 | 2,57 | 110067,38 | 2,88 |

Tabela 22 – Tempos de trânsitos – 0 à 500 RPM

| Rotação da | | RPM 0 | | RPM | 250 RPM 350 | | RPM 450 | | RPM 500 | | |
|-------------|------|---------------|----------|---------------|-------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------|
| trajetórias | | tempo [| ns] | tempo [ns] | | tempo [ns] | | tempo [ns] | | tempo [ns] | |
| | | média | std | média | std | média | std | média | std | média | std |
| 1 | | 109952,96 | 1,51 | 109989,85 | 1,73 | 109989,34 | 1,41 | 109985,93 | 2,97 | 109981,18 | 3,33 |
| 2 | UP | 137183,77 | 1,91 | 137184,52 | 1,61 | 137180,87 | 0,92 | 137166, 37 | 1,64 | 137158,12 | 1,50 |
| 3 | | $110220,\!92$ | 1,95 | 110177,21 | 0,96 | $110174,\!17$ | 0,86 | $110162,\!81$ | 1,53 | 110156,03 | 1,84 |
| 1 | | 109950,70 | 1,81 | $108952,\!42$ | $535,\!45$ | $109378,\!52$ | 366,22 | $108954{,}50$ | 554,46 | $109228,\!65$ | 510, 36 |
| 2 | DOWN | 137186,00 | 2,27 | $137163,\!91$ | 1,21 | $137152,\!18$ | 0,80 | $137131,\!20$ | 1,93 | 137117,95 | 1,49 |
| 3 | | 110227,81 | 1,97 | $110166,\!58$ | 1,85 | $110156,\!97$ | 7,96 | $110141,\!46$ | 4,66 | 110130,34 | 3,97 |
| 4 | | $110551,\!24$ | $1,\!62$ | 110507,74 | 1,24 | $110504,\!19$ | 0,51 | 110492,09 | $1,\!17$ | 110485,06 | $1,\!15$ |
| 5 | UP | $137073,\!31$ | 1,74 | 137074,71 | 1,47 | $137071,\!23$ | 0,72 | $137056,\!95$ | 1,21 | $137048,\!50$ | 1,25 |
| 6 | | $110069,\!66$ | 1,22 | 110107,96 | 1,14 | $110104,\!37$ | 1,71 | $110094,\!51$ | 2,68 | 110087,68 | 2,97 |
| 4 | | $110553,\!05$ | 1,57 | 110495,21 | 1,36 | $110486,\!50$ | 0,75 | $110469,\!05$ | $1,\!15$ | 110459,01 | 1,12 |
| 5 | DOWN | $137071,\!17$ | $1,\!54$ | $137052,\!50$ | 1,39 | $137041,\!10$ | 0,73 | 137019,49 | 1,62 | 137007,44 | 1,48 |
| 6 | | $110075,\!90$ | 1,24 | 110101,84 | 1,30 | 110092,12 | 1,72 | 110076,61 | 2,57 | 110067,38 | 2,88 |

Tabela 23 – Tempos de trânsitos – 550 à 700 RPM

| Rotação | 0 RPM | 250 RPM | 350 RPM | 450 RPM | 500 RPM | 550 RPM | 600 RPM | 650 | 700 |
|------------|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Trajetória | Velocidade | Velocidade | Velocidade | Velocidade | Velocidade | Velocidade | Velocidade | Velocidade | Velocidade |
| Acústica | do som $[m/s]$ | do som $[m/s]$ | do som [m/s] | do som [m/s] | do som $[m/s]$ |
| 1 | 1475,75 | 1482,27 | 1479,37 | 1482,28 | 1480,44 | 1479,65 | 1481,03 | 1482,26 | 1480,77 |
| 2 | 1479,76 | 1479,87 | 1479,96 | 1480,15 | 1480,26 | 1480,41 | 1480,68 | 1481,20 | 1481,13 |
| 3 | 1479,29 | 1479,99 | 1480,08 | 1480,26 | 1480,38 | 1480,51 | 1480,75 | 1481,20 | 1481,20 |
| 4 | 1479,31 | 1479,98 | 1480,07 | 1480,26 | 1480,38 | 1480,52 | 1480,74 | 1481,17 | 1481,18 |
| 5 | 1479,78 | 1479,87 | 1479,95 | 1480,14 | 1480,26 | 1480,40 | 1480,66 | 1481,17 | 1481,12 |
| 6 | 1480,20 | 1479,77 | 1479,86 | 1480,03 | 1480,14 | 1480,24 | 1480,54 | 1481,13 | 1481,19 |
| | | | | | | | | | |
| média | 1479.01 | 1480,29 | 1479,88 | 1480,52 | 1480.31 | 1480,29 | 1480.73 | 1481.35 | 1481,10 |

Tabela 24 – Velocidades do som por RPM

Conforme observado na Tabela 25, os valores dos erros relativos calculados estão abaixo de 0,5%, apresentando um resultado satisfatório. Sendo uma medição consistente para este experimento.

| | Velocidade do | Massa específica | Erros relativos da | Erros relativos da |
|-----|---------------|------------------|--------------------|--------------------|
| RPM | som calculada | calculada | velocidade do som | massa específica |
| | [m/s] | $[kg/m^3]$ | [%] | [%] |
| 0 | 1479,01 | 1000,16 | 0,091 | 0,183 |
| 250 | 1480,29 | 998,44 | 0,005 | 0,010 |
| 350 | 1479,88 | 998,99 | 0,033 | 0,065 |
| 450 | 1480,52 | 998,13 | 0,011 | 0,021 |
| 500 | 1480,31 | 998,41 | 0,004 | 0,007 |
| 550 | 1480,29 | 998,44 | 0,025 | 0,10 |
| 600 | 1480,73 | 997,84 | 0,025 | 0,050 |
| 650 | 1481,35 | 997,30 | 0,051 | 0,102 |
| 700 | 1481,10 | 997,35 | 0,034 | 0,069 |

Tabela 25 – Valores de massas específicas

B.4.4 Determinação da variação da vazão da água por meio dos tempos de trânsito

Após a realização dos testes, os dados coletados foram processados e analisados para o levantamento dos valores de vazão correspondentes a cada velocidade de rotação da bomba. A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos relacionando rotação do motor em relação à vazão. Como dito anteriormente, há uma redução de velocidade do motor para a bomba num fator de 2,54, sendo assim, o valor colocado no inversor de frequência é reduzido por este fator, logo a vazão do fluido no sistema é menor que o apresentado no inversor, assim a Tabela 26 apresenta uma linha contendo o valor da bomba.

| RPM | 0 | 250 | 350 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 |
|-----------|------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| INVERSOR | U | 200 | 000 | 400 | 500 | 000 | | 000 | |
| RPM | 0.00 | 08/13 | 118 11 | 177 17 | 196 85 | 216 54 | 236 22 | 255 01 | 275 59 |
| BOMBA | 0,00 | 30,40 | 110,11 | 111,11 | 150,00 | 210,04 | 200,22 | 200,51 | 210,05 |
| VAZÃO | | | | | | | | | |
| MEDIDA | 0,00 | 5,53 | 8,69 | 11,47 | 13,19 | 14,22 | 16,07 | 17,94 | $19,\!29$ |
| (m^3/h) | | | | | | | | | |

Tabela 26 – Relação RPM bomba e medição de vazão do sistema

O comportamento esperado do sistema é que, com aumento da velocidade do motor, a vazão no protótipo aumente. Os resultados vistos na figura 72 comprovam este comportamento, mostrando que com o aumento gradativo da rotação do motor, houve o aumento da vazão calculada pela eletrônica. Estes resultados iniciais permitem concluir que o sistema ultrassônico é sensível à vazão e permitirá sua medição em campo.

Pode-se estimar a vazão no circuito fechado por meio da curva característica da bomba e comparar com a vazão estimada pelo sistema ultrassônico [49]. A figura 73



Figura 72 – Resultados obtidos com os testes no modelo reduzido

apresenta a curva da bomba.



Figura 73 – Curva característica da bomba para uma viscosidade de 1cP

A partir das informações da tabela 26 uma regressão linear foi realizada e a equação

característica da medição foi realizada, chegando ao seguinte resultado:

$$Qprot\acute{o}tipo = 6,95041E - 02.RPM - 3,18007E - 01$$
(B.34)

onde, RPM é o nível rotação da em RPM e $Q_p rotótipo$ é a vazão obtida em m³/h.A curva característica da bomba utilizada no laboratório de modelo reduzido pode ser obtida na referência [49] e está apresentada na equação B.35.

$$Q_{bomba} = 6,88505E - 02. RPM - 2,32743E - 01$$
(B.35)

Comparando os resultados para alguns valores de RPM, obtém-se as informações apresentados na tabela 27. Em relação aos coeficientes angulares o erro relativo 0,95%.

| RPM | Vazão bomba [m ³ /h] | Vazão protótipo [m ³ /h] | Desvio relativo [%] |
|---------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| 200,000 | 13,583 | 13,537 | 0,336 |
| 300,000 | 20,533 | 20,422 | 0,543 |
| 400,000 | 27,484 | 27,307 | 0,645 |
| 500,000 | 34,434 | 34,193 | 0,706 |
| 600,000 | 41,384 | 41,078 | 0,747 |
| 700,000 | 48,335 | 47,963 | 0,776 |

Tabela 27 – Comparação dos valores de vazão obtidos das regressões

B.5 Comparação entre os modelos de correção de velocidade do som do óleo

A velocidade do som estimada pelo equipamento ultrassônico leva em consideração o fluido que escoa no interior do carretel. Este fluido pode apresentar características de uma emulsão água em óleo, logo a velocidade do som medida (c_S) é uma relação da velocidade do som de dois fluidos distintos. Devido a este fato, para se obter apenas a velocidade do som do óleo é necessário realizar uma compensação do valor da grandeza estimada pelo equipamento, levando em conta o conteúdo de água estimada pelo sistema capacitivo. Os parâmetros relacionados na equação B.28 podem ser compensados por meio de uma relação proporcional, conforme apresentada na referência [50], sendo muito aplicada para a compensação de massa específica. A equação B.36 apresenta uma relação proporcional entre as velocidades do som de água e óleo em uma emulsão. resultando em

$$c_o = \frac{c_S - \Phi_w \cdot c_w}{1 - \Phi_w}.\tag{B.37}$$

Um modelo mais complexo abordando a correção para as relações existentes entre a velocidade do som da água, a velocidade do som do óleo e quantidade de água de uma emulsão é encontrado na referência [51] e é dada pela equação

$$c_S = \frac{1}{\frac{\Phi_w}{c_w} + \frac{1 - \Phi_w}{c_o}},\tag{B.38}$$

onde, c_S é a velocidade do som relacionada ao processo de medição do sistema ultrassônico em [m/s]; c_o é a velocidade do som relacionada ao óleo combustível em [m/s]; c_w é a velocidade da água e Φ_w em [m/s] é o conteúdo de água em óleo. Logo, a velocidade do som medida pelo equipamento é uma relação existente entre a quantidade de óleo combustível e o conteúdo de água em óleo e o fator Φ_w define esta proporção. Manipulando a equação B.38, chega-se ao valor da velocidade do som somente do óleo combustível dado pela equação

$$c_o = (1 - \Phi_w) \cdot \frac{c_S \cdot c_w}{c_w - c_S \cdot \Phi_w}.$$
 (B.39)

Os dois modelos foram comparados de forma teórica para obter a sensibilidade das correções obtidas pelas duas equações. A correção apresentada na referência [51] leva em conta o padrão da emulsão água em óleo, partindo de um modelo estabelecido, enquanto a correção proporcional é uma correção simplificada que foi baseada em correções comumente utilizadas para a massa específica, como apresentado no artigo [50]. A velocidade do som estimada pelo equipamento e adotada como padrão de referência é de 1373,370 [m/s] à 20°C e a velocidade do som na água a mesma temperatura é de aproximadamente de 1483 [m/s]. Para comparar os dois modelos, variou-se a quantidade de água em óleo combustível, conforme os valores apresentados na tabela 28 e foram realizados os cálculos das correções aplicando as equações B.37 e B.39. Como a faixa permitida de água em óleo é de valor máximo de 2% V/V (volume/volume), uma avaliação dos dois modelos foi realizada até 5%. A Tabela 28 contém quatro colunas, sendo:

- Teor de água relacionada ao valor de quantidade de água em óleo combustível dado em volume de água por volume de óleo;
- Modelo proporcional é a coluna relacionada as correções obtidas pela equação proporcional;
- Modelo de referência é a coluna relacionada as correções obtidas pelo modelo apresentado na referência [51];

| • | Desvio absoluto – que é o desvio ocasionado pela subtração entre os valores dos do | is |
|---|--|----|
| | modelos para o mesmo teor de água dado em m/s. | |

| Teor de água | Modelo | Modelo de referência | Desvio absoluto |
|--------------|----------|-------------------------|-----------------|
| 0 | 1373.370 | 1373.370 | 0.000 |
| 0.0001 | 1373.359 | 1373.360 | 0.001 |
| 0.0002 | 1373.348 | 1373.350 | 0.002 |
| 0.0003 | 1373.337 | 1373.340 | 0.002 |
| 0.0001 | 1373.359 | 1373.360 | 0.001 |
| 0.0004 | 1373.326 | 1373.329 | 0.003 |
| 0.0005 | 1373.315 | 1373.319 | 0.004 |
| 0.0001 | 1373,359 | 1373,360 | 0.001 |
| 0,0006 | 1373,304 | 1373,309 | 0.005 |
| 0.0007 | 1373.293 | 1373.299 | 0.006 |
| 0.0001 | 1373.359 | 1373.360 | 0.001 |
| 0.0008 | 1373.282 | 1373,289 | 0.006 |
| 0.0009 | 1373.271 | 1373,279 | 0.007 |
| 0.0001 | 1373.359 | 1373,360 | 0.001 |
| 0,001 | 1373,260 | 1373,268 | 0,008 |
| 0,002 | 1373,150 | 1373,167 | 0,016 |
| 0,003 | 1373,040 | 1373,065 | 0,024 |
| 0,004 | 1372,930 | 1372,962 | 0.033 |
| 0,005 | 1372,819 | 1372,860 | 0,041 |
| 0,006 | 1372,708 | 1372,757 | 0,049 |
| 0,007 | 1372,597 | 1372,655 | 0,058 |
| 0,008 | 1372,486 | 1372,552 | 0,066 |
| 0,009 | 1372,374 | 1372,449 | 0,074 |
| 0,01 | 1372,263 | 1372,345 | 0,083 |
| 0,011 | 1372,151 | 1372,242 | 0,091 |
| 0,012 | 1372,038 | 1372,138 | 0,100 |
| 0,013 | 1371,926 | 1372,034 | 0,108 |
| 0,014 | 1371,813 | 1371,930 | 0,117 |
| 0,015 | 1371,701 | 1371,826 | 0,125 |
| 0,016 | 1371,587 | 1371,721 | 0,134 |
| 0,017 | 1371,474 | 1371,616 | 0,142 |
| 0,018 | 1371,360 | 1371,512 | 0,151 |
| 0,019 | 1371,247 | 1371,406 | 0,160 |
| 0,02 | 1371,133 | 1371,301 | 0,169 |
| 0,03 | 1369,979 | 1370,237 | 0,258 |
| 0,04 | 1368,802 | 1369,153 | 0,351 |
| 0,05 | 1367,600 | 1368,047 | 0,447 |

Tabela 28 – Tabela de comparação entre os valores dos dois modelos de correção de velocidade do som

Analisando o efeito da correção proporcional e do modelo de referência, observaramse que os desvios foram relativamente baixos para a faixa apresentada na tabela 28, sendo todo os valores inferiores ao valor de 0,5 [m/s]. O desvio relativo em relação ao modelo de referência obteve no maior teor de água um valor de 0,033% de desvio, sendo considerado irrisório entre as diferenças entre os dois modelos. Logo, como conclusão os dois modelos podem ser aplicados na proposta da tese, pois o desvio entre ambos para a faixa de operação do equipamento obtém-se valores relativamente insignificantes para a proposta de correção da velocidade do som em óleo.

B.6 Comentários e discussões

O presente capítulo apresentou a base teórica e o desenvolvimento do sistema ultrassônico da tese. A técnica utiliza as ondas ultrassônicas emitidas e recebidas pelos transdutores ultrassônicos para estimar a massa específica do óleo combustível e aferir a vazão do fluido num conduto forçado.

A metodologia adotada neste capítulo foi dividir o desenvolvimento em duas partes: uma voltada para a medição de massa específica por meio do ultrassom e a outra para medição de vazão. Foram realizados estudo sobre os dois temas, desenvolveu-se a eletrônica do sistema de medição e aplicou-se os algoritmos de medição de massa específica e vazão. Para finalizar, foram realizados experimentos em um laboratório de modelo reduzido, simulando a vazão de um fluido. Para a etapa de testes, utilizou-se a água como o fluido principal, devido a facilidade de aquisição e ao fato de possuir uma literatura vasta a disposição para realizar consultas de suas características físico-químicas.

A massa específica é uma das características usadas como indicativo da qualidade de óleos combustíveis e é utilizada para estimar o poder calorífico do óleo. Há diversas metodologias para medir a massa específica e, entre estas, as técnicas ultrassônicas. Estas baseiam-se na emissão e recepção de ondas ultrassônicas para aferir a grandeza. Como apresentado nas seções anteriores, há diversos métodos de medição por ultrassom e o método escolhido como base no desenvolvimento, são aquelas baseadas na velocidade do som no fluido. Escolheu-se esta técnica, devido ao sistema eletrônico desenvolvido na parte ultrassônica, que possui circuitos dedicados para medição dos tempos de trânsito para cada trajetória acústica. O método adotado estima a massa específica utilizando a média das velocidades do som obtida em cada trajetória acústica, por meio dos tempos de trânsito das ondas ultrassônicas.

A seção B.4 apresenta os resultados obtidos da estimação da massa específica da água a uma temperatura de 19,40°C. Para esta temperatura, a água possui velocidade do som próximo à 1480,36[m/s], o módulo de compressibilidade de $\beta = 2187832473,22224$ $[N/m^2]$ a massa específica é de 998,34[kg/m^3]. A Tabela 25 apresenta os resultados das medições de massa específica e velocidade do som para cada vazão utilizada. Para a massa específica obteve-se erros relativos menores que 0,1% e para a massa específica inferiores a 0,2%, sendo excelentes resultados. Como os fatores envolvidos na medição de massa específica são sensíveis a variação de temperatura, é necessário haver correções no módulo de compressibilidade para poder ter um bom estimador de massa específica. Estudos serão realizados para determinar relações entre o módulo de compressibilidade e a temperatura para o óleo combustível utilizado como prova.

Em relação a vazão, os métodos de medição ultrassônicos são métodos consagrados e bastante utilizados como medidores padrões na indústria do petróleo. A técnica utilizada na tese é denominada tempo de trânsito, que se baseia na medição do tempo de propagação de ondas ultrassônicas a favor e contra ao fluxo para estimar a vazão. O protótipo desenvolvido apresenta uma configuração de dois planos de medições cruzados, contendo cada plano três trajetórias acústicas, totalizando um total de doze transdutores ultrassônicos para a estimação da vazão. O procedimento de medição inicia-se com as estimações dos tempos de trânsito por trajetória, o cálculo da velocidade média axial por trajetória e por fim, a realização de uma integral numérica das velocidades axiais médias para a obtenção da vazão.

A seção B.4 apresenta todo processo de teste. Foram realizadas nove variações de velocidade do motor, sendo 0, 250, 350, 450, 500, 600, 650 e 700 RPM. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 26. O acoplamento mecânico entre o motor e a bomba é feita por uma engrenagem de redução no valor de 2,54, esta informação foi importante para retirar os valores de vazão da curva característica da bomba, obtida no *datasheet* do fabricante [49]. A tabela 27 apresenta a comparação dos dados. Observando os dados, os valores de desvio relativo ficaram inferiores a 1%.

Referência do Apêndice B

1 E. Bjorndal, K.-E. Froysa, and S.-A. Engeseth, "A novel approach to acoustic liquid density measurements using a buffer rod based measuring cell," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 55, no. 8, pp. 1794–1808, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 126, 132, 135 e 136.

2 ANP, Resolução ANP nº 3 DE 27/01/2016, January 2016. Citado na página 126.

3 E. Bjørndal, "Acoustic measurement of liquid density with applications for mass measurement of oil," 01 2007. Citado 3 vezes nas páginas 126, 130 e 136.

4 E. Bjorndal and K.-E. Froysa, "Acoustic methods for obtaining the pressure reflection coefficient from a buffer rod based measurement cell," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 55, no. 8, pp. 1781–1793, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 126, 132, 135 e 136.

5 S. Hoche, M. A. Hussein, and T. Becker, "Ultrasound-based density determination via buffer rod techniques: a review," *Journal of Sensors and Sensor Systems*, vol. 2, pp. 103–125, July 2013. Citado 5 vezes nas páginas 126, 127, 128, 129 e 130.

6 J. O. Kim and H. H. Bau, "Instrument for simultaneous measurement of density and viscosity," *Review of Scientific Instruments*, vol. 60, no. 6, pp. 1111–1115, 1989. Citado na página 126.

7 L. C. Lynnworth, *Ultrasonic Nonresonant Sensors*, ch. 8, pp. 285–329. John Wiley & Sons, Ltd, 1993. Citado na página 126.

8 N. G. Pope, D. K. Veirs, T. N. Claytor, and M. B. Histand, "Fluid density and concentration measurement using noninvasive in situ ultrasonic resonance interferometry," 1 1992. Citado na página 127.

9 D. N.Sinha and GregoryKaduchak, "8. noninvasive determination of sound speed and attenuation in liquids," *Experimental Methods in the Physical Sciences*, vol. 39, pp. 307–333, July 2001. Citado na página 127.

10 N. Pope, D. Veirs, T. Claytor, and M. Histand, "Fluid density and concentration measurement using noninvasive in situ ultrasonic resonance interferometry," in *IEEE 1992 Ultrasonics Symposium Proceedings.*, no. 465-470, OCT 1992. Citado na página 127.

11 D. N. Sinha, "Noninvasive identification of fluids by swept-frequency acoustic interferometry," 1 1998. Citado na página 127.

12 W. Haiqun, C. Yi, Z. Yugui, and C. Zhikun, "The design of the ultrasonic liquid density measuring instrument," in 2011 Third International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation, vol. 3, pp. 758–760, 2011. Citado na página 127.

13 H.-L. Kuo, "Variation of ultrasonic velocity and absorption with temperature and frequency in high viscosity vegetable oils," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 10, pp. 167–170, feb 1971. Citado na página 127.

14 G. W. Marks, "Acoustic velocity with relation to chemical constitution in alcohols," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 41, no. 1, pp. 103–117, 1967. Citado na página 127.

15 Z. Wang and A. Nur, "Ultrasonic velocities in pure hydrocarbons and mixtures," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 89, no. 6, pp. 2725–2730, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 127 e 128.

16 C. Swoboda, D. Fredrickson, S. Gabelnick, P. Cannon, F. Hornstra, N. Yao, K. Phan, and M. Singleterry, "Development of an ultrasonic technique to measure specific gravity in lead-acid battery electrolyte," *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, vol. 30, pp. 69–77, March 1983. Citado na página 127.

17 D. Vray, D. Berchouz, P. Delachartre, and G. Gimenez, "Ieee symposium (ius) ultrasonics," *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, vol. 2, Oct. Citado na página 127.

18 L. A. Davis and R. B. Gordon, "Compression of mercury at high pressure," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 46, no. 7, pp. 2650–2660, 1967. Citado na página 127.

19 M. F. Bolotnikov, Y. A. Neruchev, Y. F. Melikhov, V. N. Verveyko, and M. V. Verveyko, "Temperature dependence of the speed of sound, densities, and isentropic compressibilities of hexane + hexadecane in the range of (293.15 to 373.15) k," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 50, no. 3, pp. 1095–1098, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 127 e 129.

20 J. Daridon, B. Lagourette, P. Xans, and F. Montel, "Petroleum characterization from ultrasonic measurement," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 19, no. 3, pp. 281–293, 1998. Citado na página 127.

21 J. Daridon, A. Lagrabette, and B. Lagourette, "Speed of sound, density, and compressibilities of heavy synthetic cuts from ultrasonic measurements under pressure," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 30, no. 5, pp. 607–623, 1998. Citado na página 127.

22 J. M. S. S. Esperança, Z. P. Visak, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, H. J. R. Guedes, and L. P. N. Rebelo, "Density, speed of sound, and derived thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range. 4. [c3mim][ntf2] and [c5mim][ntf2]," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 51, no. 6, pp. 2009–2015, 2006. Citado na página 127.

23 G. S. Kell, "Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0.deg. to 150.deg. correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 20, no. 1, pp. 97–105, 1975. Citado na página 127.

24 A. Żak, M. Dzida, M. Zorbski, and S. Ernst, "A high pressure device for measurements of the speed of sound in liquids," *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 4, pp. 1756–1765, 2000. Citado na página 127.

25 U. Kaatze, F. Eggers, and K. Lautscham, "Ultrasonic velocity measurements in liquids with high resolution—techniques, selected applications and perspectives," *Measurement Science and Technology*, vol. 19, p. 062001, apr 2008. Citado na página 127.

26 D. McClements and P. Fairley, "Ultrasonic pulse echo reflectometer," *Ultrasonics*, vol. 29, no. 1, pp. 58–62, 1991. Citado na página 128.

27 D. McClements and P. Fairley, "Frequency scanning ultrasonic pulse echo reflectometer," *Ultrasonics*, vol. 30, no. 6, pp. 403–405, 1992. Citado na página 128.

28 E. P. Papadakis, "Correction for diffraction losses in the ultrasonic field of a piston source," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 31, no. 2, pp. 150–152, 1959. Citado na página 128.

29 Y. Akahama, S. Kawaguchi, N. Hirao, and Y. Ohishi, "Elastic softening of bulk modulus of monoclinic hfo2 under high pressure," *Applied Physics Letters*, vol. 117, no. 18, p. 182903, 2020. Citado na página 128.

30 S. Kang, Y. You, and M. Feng, "Study of high-pressure physical properties of marine heavy oil," *Key Engineering Materials*, vol. 693, pp. 411–418, June 2016. Citado na página 128.

31 A. L. Boehman, D. Morris, J. Szybist, and E. Esen, "The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing," *Energy & Fuels*, vol. 18, no. 6, pp. 1877–1882, 2004. Citado na página 128.

32 J. Hale, "Ultrasonic density measurement for process control," *Ultrasonics*, vol. 26, no. 6, pp. 356–357, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 128 e 135.

33 B. Henning, P.-C. Daur, S. Prange, K. Dierks, and P. Hauptmann, "In-line concentration measurement in complex liquids using ultrasonic sensors," *Ultrasonics*, vol. 38, no. 1, pp. 799–803, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 128 e 135.

34 H. Gholizadeh, R. Burton, and G. Schoenau, "Fluid bulk modulus: A literature survey," *International Journal of Fluid Power*, vol. 12, no. 3, pp. 5–15, 2011. Citado na página 129.

35 E. P. Papadakis, "Buffer-rod system for ultrasonic attenuation measurements," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 44, no. 5, pp. 1437–1441, 1968. Citado 3 vezes nas páginas 130, 132 e 133.

36 J. Adamowski, F. Buiochi, and R. Sigelmann, "Ultrasonic measurement of density of liquids flowing in tubes," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 45, no. 1, pp. 48–56, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 130, 132 e 133.

37 J. C. Adamowski, F. Buiochi, C. Simon, E. C. N. Silva, and R. A. Sigelmann, "Ultrasonic measurement of density of liquids," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 97, no. 1, pp. 354–361, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 130 e 132.

38 M. S. Greenwood, "Ultrasonic fluid densitometer having liquid/wedge and gas/wedge interfaces," 1 2000. Citado 2 vezes nas páginas 130 e 134.

39 E. P. Papadakis, K. A. Fowler, and L. C. Lynnworth, "Ultrasonic attenuation by spectrum analysis of pulses in buffer rods: Method and diffraction corrections," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 53, no. 5, pp. 1336–1343, 1973. Citado 2 vezes nas páginas 132 e 133.

40 R. Higuti and J. Adamowski, "Ultrasonic densitometer using a multiple reflection technique," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 49, no. 9, pp. 1260–1268, 2002. Citado na página 132.

41 J. A. Bamberger and M. SGreenwood, "Concentration measurement by acoustic reflectance," *Ultrasonics*, vol. 42, pp. 563–567, April 2004. Citado na página 133.

42 J. A. Bamberger and M. S. Greenwood, "Non-invasive characterization of fluid foodstuffs based on ultrasonic measurements," *Food Research International*, vol. 42, pp. 621– 625, July 2004. Citado na página 133.

43 M. S.Greenwood and J. A.Bamberger, "Ultrasonic sensor to measure the density of a liquid or slurry during pipeline transport," *Ultrasonics*, vol. 40, pp. 413–417, May 2002. Citado na página 134.

44 M. M. Campos, "Medidor de vazão de multi-trajetórias," Master's thesis, Universidade Federal de Itajubá, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 136, 138 e 140.

45 Tresch, Thomas and Lüscher, Bruno and Staubli, Thomas and Gruber, Peter, "Presentation of optimized integration methods and weighting corrections for the acoustic discharge measurement," in *Proceedings of the 7th International Conference on Innovation in Hydraulic Efficiency Measurements (IGHEM 2008)*, (Milano, Italy), International Group for Hydraulic Efficiency Measurement (IGHEM), September 2008. Citado 2 vezes nas páginas 136 e 138.

46 P. Gruber, F. Wermelinger, and S. Hug, "Experience with the att method for discharge measurement with adaptive weighting of the path velocities," in *Proceedings of the HYDRO 2013 conference*, (Innsbruck, Austria), Aqua Media International Ltd, October 2013. Citado na página 138.

47 S. Marushchenko and P. Gruber, "Comparative study of 4(8)-path and 5(10)-path configurations for att flow measurements in circular conduits," in *Proceedings of the 10th International Conference on Innovation in Hydraulic Efficiency Measurements (IGHEM* 2014), (Itajuba, Brazil), International Group for Hydraulic Efficiency Measurement (IGHEM), September 2014. Citado na página 138.

48 S. Hug, T. Staubli, and P. Gruber, "Comparison of measured path velocities with numerical simulations for heavily disturbed velocity distributions," in *Proceedings of the 9th International Conference on Innovation in Hydraulic Efficiency Measurements (IGHEM* 2012), (Trondheim, Norway), International Group for Hydraulic Efficiency Measurement (IGHEM), 06 2012. Citado na página 138.

49 RZR, Bombas de engrenagens internas Modelo RZR-30000. Citado 3 vezes nas páginas 147, 149 e 153.

50 E. Alshaafi, A. Prakash, and S. Mercer, "Ultrasonic technique for tracking oil-water emulsion layer in separation vessels," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 184, p. 106591, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 149 e 150.

51 C. A. B. Reyna, E. E. Franco, A. L. Durán, L. O. V. Pereira, M. S. G. Tsuzuki, and F. Buiochi, "Water content monitoring in water-in-oil emulsions using a piezoceramic sensor," *Machines*, vol. 9, no. 12, 2021. Citado na página 150.

APÊNDICE C – Algoritmo para criar novos Clusters

Este apêndice aborda a continuação do algoritmo de classificação, descrevendo como o algoritmo gera um novo *clusters* para classificar novos óleos combustíveis. A premissa destacada é criar uma nova zona de análise de OCs para que o algoritmo melhore a estimativa do próximo abastecimento. Esta parte do algoritmo é aplicado após as estimativas das grandezas medidas pela metodologia ser finalizada de abastecimento e ao término do abastecimento, onde o nível de vazão se encontra em zero por um determinado tempo.

C.1 Algoritmo proposto

A Figura 74 apresenta o fluxograma do algoritmo para criar novos *clusters*. o algoritmo é aplicado após o abastecimento ser finalizado e conter todos os dados de medição. As primeiras ações do algoritmo é semelhante ao descrito na seção 3.5, classificando a amostra obtendo os valores de *score*. A partir dessa parte o algoritmo é utilizado de forma diferente.



Figura 74 – Fluxograma do algoritmo para o criar novos clusters

Nas seções seguintes serão apresentados o desenvolvimento do fluxo do processo.

C.1.1 Curva padrão característica de um *cluster*

A base de dados é formada por conjuntos de informações que caracterizam um *clusters*. Uma característica importante que é utilizado para distinguir um conjunto de outro é a regressão linear que pertence ao *clusters*. Estas regressões lineares se baseiam em uma curva padrão, que foi obtida a partir de um conjunto de 15 abastecimentos de OC medidas pelo equipamento. Esta curva característica representa o comportamento geral da temperatura e velocidade do som dos abastecimentos na UTE para o sistema e as condições de operação dos equipamentos de bombeamento.

A regressão de referência é dada por,

$$c_{oref} = -4,138.T_k[^{\circ}C] + 1441,911.$$
(C.1)

onde, c_{oref} é a velocidade do som resultante da regressão linear em [m/s] e $T_k[^{\circ}C]$ é a temperatura em [$^{\circ}C$]. A Figura 75 apresenta a regressão linear de referência destacada pela cor vermelha. Para realizar a regressão linear do conjunto de dados utilizou a técnica SVM (*Suport Vector Machine*) para regressão linear [1,2].



Figura 75 – Conjunto de abastecimentos e regressões lineares

A Figura 75 ainda apresenta as regressões lineares dos três *clusters* utilizados para classificar as amostras do capítulo 4, os abastecimentos detalhados na tese e os abastecimentos pertencentes ao *CLUSTER 1*. As características dos três *clusters* de classificação utilizados para estimar os abastecimentos são:

• CLUSTER 1:

- regressão linear: $c_{o_{CLUSTER1}} = 1429, 613 - 4, 044.T(^{\circ}C), R^2 = 0,974.$

- Valor de massa específica que caracteriza o CLUSTER 1 é 928, $49[kg/m^3]$ em $20^{\circ}C$.
- CLUSTER 2:
 - regressões lineares: $c_{o_{CLUSTER2}} = 1449, 483 4, 251.T(^{\circ}C), R^2 = 0, 910.$

- Valor de massa específica que caracteriza o CLUSTER 2 é 938, 80 $[kg/m^3]$ em 20°C.
- CLUSTER 3:
 - regressões lineares: $c_{o_{CLUSTER3}} = 1448,633 3,976.T(^{\circ}C), R^2 = 0,965.$
 - Valor de massa específica que caracteriza o CLUSTER 3 é 941,97 $[kg/m^3]$ em 20°C.

C.1.2 Classificação das amostras

Uma vez que a medição de vazão é finalizada e se tem todas as informações de temperatura e velocidade do som disponíveis, o algoritmo de classificação é aplicado. Como dito na seção 3.5, o algoritmo utilizado para classificar as regiões de *clusters* é o *k*-*NN* (*k Nearest Neighbor*) [3–6]. A Figura 75 apresenta um exemplo de zonas de separação dos *clusters*. Como é possível observar, os agrupamentos dos óleos são bem definidos em três faixas distintas determinadas pelo algoritmo de classificação.



Figura 76 – Cluster separados pelo algoritmo k-NN

Divididas as zonas dos *clusters*, a próxima etapa do algoritmo é classificar o conjunto de amostras do óleo combustível em avaliação. O conjunto de dados $(T(^{\circ}C)_i, c_{o_i})$ é avaliado pelo algoritmo para cada *cluster* formado, gerando um vetor contendo os *scores* dos graus de similaridade do conjunto de dados nos *clusters*. Os valores de *scores* são dados no intervalo entre 0 e 1. Um conjunto de dados de OCs pode pertencer ao mesmo tempo a *clusters* diferentes, logo os valores de *scores* representantes de cada *clusters* apresentará um valor entre 0 e 1, onde a soma de todos os *scores* é igual 1. Nesse processo pós abastecimento, além dos *scores* gerados, o algoritmo retorna os desvios relativos entre a média da velocidade do som do conjunto de dados da amostra e a velocidade do som calculado pela regressão linear de todos os *clusters*. A expressão é dado por,

$$\delta_{clusters_N} = 100. \frac{c_{o_{mean}} - c_{cluster_N}}{c_{cluster_N}} \tag{C.2}$$

onde, $\delta_{clusters_N}$ é o desvio relativo, $c_{o_{mean}}$ é a velocidade do som média do conjunto do abastecimento e $c_{cluster_N}$ é a velocidade do som resultante da regressão linear pertencente ao cluster para a temperatura T_{KALMAN} final. Logo, obtém-se o seguinte vetor resultante

$$V_{abast_i} = [SCO_{cluster_1}, ..., SCO_{cluster_N}, \delta_{clusters_1}, ..., \delta_{clusters_N}]$$
(C.3)

onde, V_{abast_i} é o vetor resultante da classificação pós abastecimento i, $SCO_{cluster_N}$ representa o valor de *score* do N cluster, e $\delta_{clusters_N}$ é o desvio relativo em %.

C.1.3 Critérios de pertencimento a um cluster

Com o vetor resultante da classificação, os dados obtidos são analisados para confirmar se o abastecimento pertence a um dos *clusters* de classificação ou, se ainda não pertence um a conjunto, estando disponível para formação de um novo *cluster*. Os critérios de avaliação são os seguintes:

- se o $SCORE_{clusters} > 0, 9; E$
- se o $-0,250\% < \delta_{clusters} < 0,250\%$.

Se os dois critérios forem atendidos, o OC pertence ao CLUSTER que respeite as preposições. Para exemplificar os critérios adotados, podemos utilizar os valores obtidos dos sete abastecimentos descritos no capítulo 4. A tabela 29 apresenta os dados de SCO-RES e *Desvios relativos* de cada abastecimento, obtidos da análise de classificação. Os destaques em laranja apresentam os dados de abastecimentos 1, 3 e 7, sendo que estes pertencem ao CLUSTER 2, devido a cumprir aos dois critérios. Os destaques em azuis são os abastecimentos 4 e 6 pertencentes ao CLUSTER 3. Por fim, os abastecimentos 2 e 5 não pertencem a nenhum CLUSTER, pois não cumprem aos dois critérios ao mesmo tempo, satisfazendo apenas ao nível de *score*.

C.1.4 Similaridade entre abastecimentos

Caso o critério para o abastecimento analisado não for satisfatório, não pertencendo a um *cluster* já formado, o abastecimento pode ser testado com outros abaste-

| Abast | Sco | ores de CLUST | ERS | Desvios relativos por CLUSTERS [%] | | | |
|--------|------|---------------|------|------------------------------------|-------|-------|--|
| ADASI. | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | |
| 1 | 0.00 | 0.91 | 0.09 | 0.00 | 0.01 | -0.39 | |
| 2 | 1.00 | 0.00 | 0.00 | -0.44 | 0.00 | 0.00 | |
| 3 | 0.01 | 0.94 | 0.06 | 1.25 | 0.07 | -0.26 | |
| 4 | 0.00 | 0.03 | 0.97 | 0.00 | 0.40 | 0.02 | |
| 5 | 0.00 | 0.00 | 1.00 | 0.00 | 0.00 | 0.27 | |
| 6 | 0.00 | 0.08 | 0.92 | 0.00 | 0.40 | -0.07 | |
| 7 | 0.00 | 1.00 | 0.00 | 0.00 | -0.17 | 0.00 | |

Tabela 29 – Vetores resultantes da classificação dos sete abastecimentos

cimentos que também não pertencem a um *cluster* formado e disponíveis no banco de dados. Com o vetor de classificação, V_{abast_i} , é testado com outros vetores de classificação utilizando uma medida de similaridade entre vetores definido como similaridade por cosseno (*Cossine Similarity*) [7,8].

A similaridade por cosseno é uma métrica que define quanto um vetor é semelhante ao outro e é definida a partir do produto interno entre dois vetores. A equação é dado por

$$S_C(V_1, V_2) = \cos(\theta) = \frac{V_1 \bullet V_2}{\|V_1\| \|V_2\|} = \frac{\sum_{i=1}^N V_{1_i} \cdot V_{2_i}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N V_{1_i}^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^N V_{2_i}^2}}$$
(C.4)

onde, $S_C(V_1, V_2)$ coeficiente de similaridade; V_1 é o vetor 1; V_2 é o vetor 2; $V_1 \bullet V_2$ é produto interno entre os vetores; $||V_1||$ é o módulo do vetor 1; $||V_2||$ é o módulo do vetor 2. A resultante $S_C(V_1, V_2)$ pertence a um intervalo [-1,1]. A similaridade resultante varia de -1 significando exatamente o oposto, a 1 significando exatamente o mesmo, com 0 indicando ortogonalidade ou não, enquanto os valores intermediários indicam similaridade ou dissimilaridade intermediária.

A similaridade por cosseno é testada para todos os abastecimentos envolvidos nas comparações para a formação de novos *cluster*. A Figura 77 apresenta um exemplo de teste de similaridade de dez abastecimentos classificados pelo algoritmo e apresentado por meio de uma matriz de similaridade.

Pela Figura 77, pode-se tirar algumas conclusões entre os dados de abastecimentos (definidos como DATA na figura), tais como:

- DATA 1, DATA 5 e DATA10 apresentam um alto grau de similaridade;
- DATA 3 e DATA 4 apresentam um alto grau de similaridade;
- DATA 6 e DATA 8 apresentam um alto grau de similaridade.



Figura 77 – Similaridade por cosseno

O critério adotado para esta etapa é

• $S_C(V_1, V_2) \geq 0.97$ entram no critério para avaliação e os dados de temperatura e velocidade do som dos abastecimentos deverão ser aplicados a regressão linear para ver se atendem ao critério de formação de novos *clusters*.

C.1.5 Regressão Linear dos abastecimentos

Uma vez determinados os grupos, a regressão linear é aplicada para o conjunto de informações dos abastecimentos que estão dentro do critério de similaridade por cosseno. A técnica utilizada foi SVM [1,2]. Logo, se a regressão linear obtida se enquadrar nos seguintes critérios:

 Se a comparação realizadas entre os coeficientes angulares da regressão linear obtida e da regressão linear base de referência (equação C.1) ter um desvio menor a ±5%; E • Se o coeficiente de determinação (R^2) for maior que 0,90;

um novo *cluster* é formado.

Uma vez atendendo os critérios um novo cluster pode ser formado e utilizado para a classificação.

C.1.6 Conjunto representante do *cluster*

O conjunto eleito como representante do cluster para ser utilizado como padrão para criação das zonas de classificação, possui o menor desvio padrão de temperatura e velocidade do som do grupo. São eleitos um número de N amostras desse conjunto de informações (no caso adotado um mínimo de 50 amostras), eliminando deste grupo os valores de *outliers* das amostras.

C.2 Análise de um novo abastecimento e formação de novo CLUS-TER

Como demonstração da análise do algoritmo de classificação e formação de novos grupos (*clusters*), foi examinado um novo abastecimento de OC realizado no dia 9 de dezembro de 2021. A Figura 78 apresenta o gráfico de temperatura e velocidade do som do novo abastecimento em relação aos outros sete abastecimentos apresentados no capítulo 4 e as regressões lineares pertencentes aos *clusters*. O novo abastecimento está destacado por um contorno em vermelho e visualmente é possível observar que está abaixo da regressão linear R1, pertencente ao *CLUSTER* 1.



Figura 78 – Gráfico com novo abastecimento

Aplicando a primeira parte da metodologia, obtém-se os resultados das estimativas das grandezas especificadas na tese e estão sintetizados na Tabela 30. A Tabela 30 apresenta as linhas relacionadas as grandezas medidas e estimadas pelo equipamento e nove colunas descritas como:

- \bar{x}_{mean} Representa a média das médias das variáveis estimadas;
- $S_{x_{mean}}$ Desvio padrão das médias das variáveis estimadas;
- 100. $\frac{S_{x_{mean}}}{\bar{x}_{mean}}$ Relação entre desvio padrão e média dada em porcentagem para as variáveis estimadas;
- \bar{x}_{max} Média com maior valor obtido da grandeza estimada;
- \bar{x}_{min} Média com menor valor obtido da grandeza estimada;
- U_{xmean} Incerteza média obtida em todo processo de medição;
- $U_{x_{max}}$ Incerteza máxima do processo de medição;

| Grandezas | \overline{x}_{mean} | S _{xmean} | $100.\frac{S_{x_{mean}}}{\overline{x}_{mean}}$ [%] | \overline{x}_{max} | \overline{x}_{min} | U _{xmean} [%] | U _{xmax} [%] | U _{xmin} [%] |
|----------------------------|-----------------------|--------------------|--|----------------------|----------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $T_k[^\circ C]$ | 30,21 | 0,25 | 0,837 | 30,69 | 29,08 | 0,025 | 0,273 | 0,025 |
| ${\it Q}_v$ [m³/h] | 56,7 | 0,8 | 1,390 | 58,2 | 54,9 | 0,507 | 0,550 | 0,465 |
| <i>c_o</i> [m/s] | 1302,46 | 0,46 | 0,035 | 1303,95 | 1301,67 | 0,245 | 0,256 | 0,244 |
| $C_p[pF]$ | 285,56 | 0,62 | 0,218 | 285,90 | 279,76 | 0,094 | 0,118 | 0,062 |
| Φ _w [%] | 0,413 | 0,005 | 1,310 | 0,416 | 0,363 | 0,565 | 0,708 | 0,372 |
| ρ [Kg/m³] 15°C | 925 | 1 | 0,154 | 928 | 919 | 0,746 | 0,759 | 0,741 |
| <i>PCI</i> [MJ/kg] 15°C | 41,65 | 0,02 | 0,045 | 41,72 | 41,61 | 0,216 | 0,221 | 0,216 |

• $U_{x_{min}}$ – Incerteza mínima do processo de medição.

Tabela 30 – Resultados das estimativas do Novo abastecimento

O valor da massa específica média apresentada na tabela 30, 925 [kg/m³] à 15 °C, é bem próxima ao do abastecimento 2, 924 [kg/m³] à 15 °C. A temperatura média obtida é de 30,2 °C e a média geral da velocidade do som a esta temperatura foi de 1302 [m/s].

C.2.1 Classificação e análise de similaridades

Aplicando o algoritmo de classificação para o conjunto completo de medições de temperatura e velocidade do som, obtém-se o resultado apresentado na Figura 79. Como pode ser observado, o conjunto de dados do novo abastecimento está contido no *CLUSTER* 1, pontos em azul, porém não pertence ao *cluster* devido ao critério apresentado na seção C.1.3.



Figura 79 – Classificação do Novo abastecimento

O vetor resultante é

$$V_{abast_{NOVO}} = [1 ; 0 ; 0 ; 0, 38 ; 0 ; 0]$$
(C.5)

O critério não é atendido devido ao fato de que o desvio relativo do *cluster* 1 é superior à 0.250%.

Seguindo com o algoritmo, o próximo passo é comparar com os abastecimentos que não pertence a nenhum *cluster*. Dos sete abastecimentos apresentados na tese, dois deles não pertencem a nenhum dos três *clusters* de análise utilizados na classificação, sendo os abastecimentos 2 e 5. Devido a isso, aplicou-se o algoritmo de similaridade para comparação das possíveis formações de novos *clusters* utilizando os abastecimentos 2, 5, novo abastecimento e incluiu-se o dado do *cluster* atual, onde se encontra os dados do óleo em análise, para realizar a análise. A Figura 80 apresenta o resultado das comparações de similaridades entre os abastecimentos.

A Figura 80 é uma matriz de similaridade que indica o quanto um abastecimento se aproxima do outro. Como conclusão da análise, segundo as informações da seção C.1.4,



Figura 80 – Matriz de similaridade entre os abastecimentos

o abastecimento 2 tem maior similaridade com o Novo abastecimento, devido ao seu coeficiente de similaridade ser 1,00.

C.2.2 Teste de formação de novos *clusters*

O próximo passo é realizar uma regressão linear dos dados que tiveram maior similaridade. Uma vez que o resultado da regressão linear se enquadra no padrão estabelecido pelo algoritmo, significa que um novo *clusters* pode ser gerado para ser utilizado na classificação dos próximos abastecimento. Como descrito anteriormente, o novo abastecimento e o abastecimento 2 apresentaram a maior similaridade e aplicando o algoritmo de regressão, obteve-se a seguinte equação

$$c_{oNew} = -3,963. T_k[^{\circ}C] + 1422,157,$$
 (C.6)

com um coeficiente de determinação R^2 de 0,991.

Para os critérios adotados para se estabelecer um novo *CLUSTER*, a regressão linear pode ter uma inclinação de $\pm 5\%$ da regressão de referência e que o valor de R^2 maior que 0,90, como descrito na seção C.2.1. Um dos critérios foi atendido, sendo que R^2 é de 0,991 e comparando os coeficientes angulares das duas regressões, obteve-se o erro de 4,22%, garantindo os critérios adotados A Figura 81 apresenta a regressão linear do novo *CLUSTER* formado.



Figura 81 – Regressão Linear do novo cluster

A Figura 82 apresenta o grupo representante e as regiões que delimitam as zonas de classificação. A nova região criada é apresentada com a cor amarela. Como pode ser visto, as quatro regiões são bem definidas.



Figura 82 - Regiões de classificação com o novo cluster

As tabelas 31 até 33 apresentam os dados das médias dos valores estimados para cada um dos oito abastecimentos e separados pelos CLUSTERS os quais eles pertencem.

| Grandezas | Abast. 1 | Abast. 3 | Abast. 7 |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|
| Т _к [°С] | 22,73 ± 0,01 | 19,51 ± 0,09 | 20,91 ± 0,01 |
| Q _v [m³/h] | 60,6 ± 0,3 | 60,8 ± 0,8 | 58,8 ± 0,3 |
| c _o [m/s] | 1353 ± 3 | 1368 ± 3 | 1358 ± 3 |
| C _p [pF] | 286,2 ± 0,2 | 295, 9 ± 0,2 | 283,8 ± 0,3 |
| Φ _w [%] | 0,419 ± 0,002 | 0,503 ± 0,002 | 0,398 ± 0,002 |
| ρ [Kg/m³] [15°C] | 942 ± 7 | 943 ± 7 | 939 ± 7 |
| PCI [MJ/kg] [15°C] | 41,43 ± 0,09 | 41,37 ± 0,09 | 41,47 ± 0,09 |

Tabela 31 – Abastecimentos pertencentes a
ocluster2

| Grandezas | Abast. 4 | Abast. 6 |
|-----------------------|-------------------|---------------|
| T _k [°C] | 21,46 ± 0,09 | 25,17 ± 0,01 |
| Q _v [m³/h] | 60,7 ± 0,3 | 58,7 ± 0,3 |
| c _o [m/s] | 1363 ± 3 | 1346 ± 3 |
| C _p [pF] | 297,2 ± 0,2 | 293,2 ± 0,2 |
| Φ _w [%] | $0,514 \pm 0,002$ | 0,480 ± 0,002 |
| ρ [Kg/m³] [15°C] | 945 ± 7 | 945 ± 7 |
| PCI [MJ/kg] [15°C] | 41,34 ± 0,09 | 41,35 ± 0,09 |

Tabela 32 – Abastecimentos pertencentes ao cluster 3

| Grandezas | Novo Abast. | Abast. 2 |
|-----------------------|---------------|---------------|
| T _k [°C] | 30,21 ± 0,01 | 17,77 ± 0,01 |
| Q _v [m³/h] | 56,7 ± 0,3 | 61 ± 1 |
| c _o [m/s] | 1302 ± 3 | 1352 ± 4 |
| C _p [pF] | 285,5 ± 0,3 | 290,5 ± 0,2 |
| Φ _w [%] | 0,413 ± 0,002 | 0,456 ± 0,002 |
| ρ [Kg/m³] [15°C] | 925 ± 6 | 924 ± 7 |
| PCI [MJ/kg] [15°C] | 41,65 ± 0,09 | 41,65 ± 0,09 |

Tabela 33 – Abastecimentos pertencentes ao Novo $\mathit{cluster}$

C.2.3 Análise da massa específica

A massa específica do Anexo A do dia 09/12/2021, cujo o valor é de $924,7 \ [kg/m^3]$ corresponde aos dados técnicos do óleo OCB1 do novo abastecimento. O valor obtido por meio da aplicação do algoritmo foi de $924,8 \ [kg/m^3]$, tendo um desvio relativo comparando os dois dados de 0,01%.

Referência do Apêndice C

1 A. Smola and B. Schölkopf, "A tutorial on support vector regression," *Statistics and Computing*, vol. 14, pp. 199–222, 08 2004. Citado 2 vezes nas páginas 159 e 163.

2 "Support vector machines, scikit learn." <https://scikit-learn.org/stable/modules/ svm.html>. Accessed: 2022-04-30. Citado 2 vezes nas páginas 159 e 163.

3 P. Hall, B. U. Park, and R. J. Samworth, "Choice of neighbor order in nearest-neighbor classification," *the Annals of Statistics*, vol. 36, no. 5, pp. 2135–2152, 2008. Citado na página 160.

4 J. Goldberger, S. Roweis, G. Hinton, and R. Salakhutdinov, "Neighbourhood components analysis," in *Proceedings of the 17th International Conference on Neural Information Processing Systems*, NIPS'04, (Cambridge, MA, USA), p. 513–520, MIT Press, 2004. Citado na página 160.

5 N. S. Altman, "An introduction to kernel and nearest-neighbor nonparametric regression," *The American Statistician*, vol. 46, no. 3, pp. 175–185, 1992. Citado na página 160.

6 F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg, J. Vanderplas, A. Passos, D. Cournapeau, M. Brucher, M. Perrot, and E. Duchesnay, "Scikit-learn: Machine learning in Python," *Journal of Machine Learning Research*, vol. 12, pp. 2825–2830, 2011. Citado na página 160.

7 "Cosine similarity, scikit learn." <<u>https://scikit-learn.org/stable/modules/metrics.</u> html>. Accessed: 2022-04-30. Citado na página 162.

8 "Cosine similarity." < https://en.wikipedia.org/wiki/Cosine_similarity>. Accessed: 2022-04-30. Citado na página 162.

APÊNDICE D – Algoritmos e fórmulas

Este apêndice apresenta as teorias relacionadas aos algoritmos e funções utilizadas na tese. As seções seguintes apresentarão os algoritmos e funções.

D.1 Filtro de Kalman

O algoritmo [1–3] inicia com a contextualização do problema, partindo da determinação do modelo utilizado no filtro de *Kalman*, este é determinado por duas equações,

$$x_k = Ax_{k-1} + Bu_k + w_{k-1} \tag{D.1}$$

$$z_k = Hx_k + v_k \tag{D.2}$$

sendo, x_k é o estado atual que é determinada por uma combinação linear de A, o modelo de transição de estados, multiplicado pelo estado anterior x_{k-1} , somado com a multiplicação entre B, modelo de entradas de controle, e o vetor de entradas u_k e somado a um ruido de processo w_k . O ruido de processo é assumido ser uma distribuição normal multivariada de média zero e covariância U_k , $w_k \sim N(0, U_k)$. A segunda equação representa o valor da observação (ou medição), sendo z_k a observação do estado, H_k é o modelo de observação e v_k é o ruido de observação, assumido ser um ruído branco gaussiano de média zero e covariância R_k , $v_k \sim N(0, R_k)$.

O próximo passo do algoritmo do filtro de Kalman é o início do processo. O algoritmo do filtro de Kalman tem dois conjuntos de equações, um denominado de Previsão (ou atualização de tempo) e o outro de Correção (ou atualização de medição). Ambos os conjuntos de equações são aplicados em cada k - ésimo estado. O conjunto de equações são: Atualização de tempo,

$$\hat{x}_k^- = A\hat{x}_{k-1} + Bu_k \tag{D.3}$$

$$P_k^- = A P_{k-1} A^T + U \tag{D.4}$$

Atualização de medição,

$$K_k = P_k^- H^T \left(H P_k^- H^T + R \right)^{-1} \tag{D.5}$$

$$\hat{x}_k = \hat{x}_k^- + K_k(z_k - H\hat{x}_k^-)$$
 (D.6)

$$P_k = (I - K_k H) P_k^- \tag{D.7}$$

onde, P_k é a matriz de covariância do erro, K_k é o ganho ótimo de Kalman, U é a matriz de covariância de flutuação de estado e R é a matriz de ruído.

O processo posterior a determinação dos parâmetros iniciais é a iteração entre os dois conjuntos de cálculos: predição e correção. A Figura 83 apresenta o processo realizado pelo algoritmo do Filtro de *Kalman*.



Figura 83 – Filtro de Kalman

D.2 k-NN (k-Nearest Neighbor)

O algoritmo k-NN (k-Nearest Neighbor) é um método de reconhecimento de padrões amplamente utilizado em diferentes áreas científicas [4–9]. É um algoritmo classificado como não paramétrico, o qual a estrutura do modelo é determinada pelo conjunto de dados utilizado [4,5], e de aprendizado supervisionado do tipo lazy [4], sendo um dos mais utilizados em abordagens de classificação de dados.

Um modo de exemplificar o conceito do algoritmo em aplicações de classificação é explicando por meio de um exemplo. A Figura 84 representa o conceito do algoritmo k-NN. Na figura se observa dois grupos conhecidos com características próprias, mas apresentando diferenças entre os dois grupos, e uma amostra desconhecida que necessita ser

classificada. O algoritmo classifica a amostra desconhecida em relação a k amostras conhecidas mais próximas (ou vizinhas), testando sua similaridade por meio de uma métrica. No exemplo apresentado na figura, observa que, para o fator k=1, a amostra desconhecida contém uma proximidade com a amostra do grupo 1, enquanto, para um fator k=4, a amostra desconhecida possui as mais proximidades com amostras do grupo 2 do que com o grupo 1. Logo, quanto mais k vizinhos mais informações para classificar a amostra desconhecidas. A métrica depende do modelo adotado pelo algoritmo k-NN [4,10], sendo a mais comuns a métrica Euclidiana, Manhattan e Minkowski.



Figura 84 – Exemplo do algoritmo k-NN

As etapas de um algoritmo k-NN são:

- Inicialização:
 - Preparar conjunto de dados de entrada rotulados utilizado para o treinamento e os dados a ser classificados, a partir dos dados rotulados
 - Informar valor de k
- Aplicação do algoritmo:
 - Calcular distâncias para todas as amostras
 - Determinar o conjunto das k's distâncias mais próximas
 - Rotular os dados a ser classificados
 - -retornar os rótulos dos representantes no conjunto dos k's vizinhos
- Conclusão:

- Eleger o rótulo de classificação.

Há muitas variações do algoritmo k-NN difundidos na literatura contendo novas abordagens, otimizações [4,11–14].

D.2.1 Métricas de distâncias

Os cálculos das distâncias dos vizinhos até a amostras é uma etapa fundamental para os algoritmos k-NN. Muitas métricas são encontradas na literatura [11, 14], muitas auxiliando no processo de otimização do algoritmo [14]. Das mais comuns abordadas, destaca-se:

• Euclidiana:

$$D_e(p,q) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (p_i - q_i)^2}$$
(D.8)

• Minkowsky (generalização da euclidiana):

$$D_M(p,q) = \left(\sum_{i=1}^n |p_i - q_i|^r\right)^{1/r}$$
(D.9)

• Manhattan:

$$D_{Mh}(p,q) = \sum_{i=1}^{n} |p_i - q_i|$$
(D.10)

D.2.2 Definição do valor de k

O valor k no algoritmo k-NN define quantos vizinhos serão verificados para determinar a classificação de um ponto de consulta específico. Por exemplo, se k=1, a instância será atribuída à mesma classe que seu único vizinho mais próximo. Definir k pode ser um ato de equilíbrio, pois valores diferentes podem levar a *overfitting* ou *underfitting* [4, 10]. Valores mais baixos de k podem ter alta variância, mas baixo viés, e valores maiores de k podem levar a alto viés e menor variância. A escolha de k dependerá em grande parte dos dados de entrada, pois os dados com mais *outliers* ou ruído provavelmente terão um desempenho melhor com valores mais altos de k [10]. No geral, é recomendável ter um número ímpar para k para evitar empates na classificação, e as táticas de validação cruzada podem ajudá-lo a escolher o k ideal para seu conjunto de dados.

D.3 Correlação entre temperatura e massa específica - ASTM D1250

A massa específica de um óleo combustível é totalmente dependente da temperatura. A norma ASTM D1250-80 [15, 16] propõe uma função que correlaciona a massa específica com a variação da temperatura para óleos estáveis, tanto para petróleo bruto, quanto para derivados como os OCs.Esta correlação é dada pela equação:

$$\rho_T = \rho_{T_0} \ e^{(-A(T - T_0)(1 + 0.8A(T - T_0)))},\tag{D.11}$$

onde, T_0 é uma temperatura de referência para a qual a massa específica é conhecida e T é a temperatura para a qual a massa específica é calculada. A unidade de massa específica é kg/m^3 . A constante A é dada por:

$$A = \frac{613.9723}{\rho_{T_0}^2}.$$
 (D.12)

Referência do Apêndice D

1 R. E. Kalman, "A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems," *Journal of Basic Engineering*, vol. 82, pp. 35–45, 03 1960. Citado na página 171.

2 R. E. Kalman and R. S. Bucy, "New Results in Linear Filtering and Prediction Theory," *Journal of Basic Engineering*, vol. 83, pp. 95–108, 03 1961. Citado na página 171.

3 G. Welch and G. Bishop, "An introduction to the kalman filter," Tech. Rep. 95-041, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC, USA, 1995. Citado na página 171.

4 K. Fukunaga and P. Narendra, "A branch and bound algorithm for computing k-nearest neighbors," *IEEE Transactions on Computers*, vol. C-24, no. 7, pp. 750–753, 1975. Citado 3 vezes nas páginas 172, 173 e 174.

5 N. S. Altman, "An introduction to kernel and nearest-neighbor nonparametric regression," *The American Statistician*, vol. 46, no. 3, pp. 175–185, 1992. Citado na página 172.

6 P. Hall, B. U. Park, and R. J. Samworth, "Choice of neighbor order in nearest-neighbor classification," *the Annals of Statistics*, vol. 36, no. 5, pp. 2135–2152, 2008. Citado na página 172.

7 J. Goldberger, S. Roweis, G. Hinton, and R. Salakhutdinov, "Neighbourhood components analysis," in *Proceedings of the 17th International Conference on Neural Information Processing Systems*, NIPS'04, (Cambridge, MA, USA), p. 513–520, MIT Press, 2004. Citado na página 172.

8 F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg, J. Vanderplas, A. Passos, D. Cournapeau, M. Brucher, M. Perrot, and E. Duchesnay, "Scikit-learn: Machine learning in Python," *Journal of Machine Learning Research*, vol. 12, pp. 2825–2830, 2011. Citado na página 172.

9 L. Buitinck, G. Louppe, M. Blondel, F. Pedregosa, A. Mueller, O. Grisel, V. Niculae, P. Prettenhofer, A. Gramfort, J. Grobler, R. Layton, J. VanderPlas, A. Joly, B. Holt, and G. Varoquaux, "API design for machine learning software: experiences from the scikitlearn project," in *ECML PKDD Workshop: Languages for Data Mining and Machine Learning*, pp. 108–122, 2013. Citado na página 172.

10 "k-nn, k-nearest neighbor, ibm." <https://www.ibm.com/topics/knn>. Accessed: 2022-04-30. Citado 2 vezes nas páginas 173 e 174.

11 "k-nn, k-nearest neighbor, scikit learn." <https://scikit-learn.org/stable/modules/neighbors.html>. Accessed: 2022-04-30. Citado na página 174.

12 Z. Pan, Y. Wang, and W. Ku, "A new k-harmonic nearest neighbor classifier based on the multi-local means," *Expert Systems with Applications*, vol. 67, 09 2016. Citado na página 174. 13 D. Wettschereck and T. Dietterich, "Locally adaptive nearest neighbor algorithms," in *Advances in Neural Information Processing Systems* (J. Cowan, G. Tesauro, and J. Alspector, eds.), vol. 6, Morgan-Kaufmann, 1993. Citado na página 174.

14 N. García-Pedrajas, J. A. Romero del Castillo, and G. Cerruela-García, "A proposal for local k values for k-nearest neighbor rule," *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*, vol. 28, no. 2, pp. 470–475, 2017. Citado na página 174.

15 Y. Khemka, M. I. Abutaqiya, C. J. Sisco, W. G. Chapman, and F. M. Vargas, "Accurate prediction of the viscosity of light crude oils using one-parameter friction theory: Effect of crude oil characterization methods and property correlations," *Fuel*, vol. 283, p. 118926, 2021. Citado na página 175.

16 ASTM International, "D1250- standard guide for the use of the joint api and astm adjunct for temperature and pressure volume correction factors for generalized crude oils, refined products, and lubricating oils: Api mpms chapter 11.1, addenda 1 and 2," Tech. Rep. 00, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, U.S., 2019. Citado na página 175.

APÊNDICE E – Conceitos Estatísticos

Este apêndice aborda os conceitos estatísticos utilizados no decorrer da tese. Os conceitos descritos são baseados nas referências bibliográficas [1–4]. As seções seguintes abordarão algumas definições e cálculos estatísticos.

E.1 Média

A média dos valores de um conjunto de amostras de tamanho n é dada pela relação:

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} q_k,$$
 (E.1)

onde, \bar{q} representa a média do conjunto de amostra e q_k são as observações do conjunto.

E.2 Desvio padrão

O desvio padrão $(s(q_k))$ da amostra é definido como:

$$s(q_k) = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2}$$
(E.2)

E.3 Erro padrão

O erro padrão é uma medida de variação de uma média amostral em relação à média da população. O cálculo é realizado pela equação:

$$s(\bar{q}) = \frac{s(q_k)}{\sqrt{n}} \tag{E.3}$$

E.4 Incertezas

Não importa quais são as fontes de suas incertezas, existem duas abordagens para estimá-las: avaliações Tipo A e Tipo B. Na maioria das situações de medição, são necessárias avaliações de incerteza de ambos os tipos.

• Tipo A - estimativas de incerteza usando estatísticas

 Tipo B - estimativas de incerteza de qualquer outra informação. Isso pode ser informações de experiências anteriores das medições, de certificados de calibração, especificações do fabricante, de cálculos, de informações publicadas e do senso comum.

E.4.1 Incertezas do Tipo A

O procedimento para estimar a incerteza de conjuntos de dados (amostras) de tamanho n para um Tipo A de incerteza é dado pelo seguinte procedimento:

- 1. Calcular a média.
- 2. Calcular o desvio padrão:

A incerteza de uma única amostra é igual ao seu desvio padrão e é dada por:

$$u(q) = s(q_k) \tag{E.4}$$

3. Calcular o erro padrão

A incerteza padrão do valor médio é dado por:

$$u(\bar{q}) = s(\bar{q}) \tag{E.5}$$

E.4.2 Incertezas do Tipo B

As avaliações de incerteza do tipo B são aquelas realizadas por outros meios que não a análise estatística de séries de observações. As informações pode ser obtidos de:

- dados de medição anteriores;
- experiência ou conhecimento geral do comportamento e propriedades de materiais e instrumentos relevantes;
- especificações do fabricante;
- dados fornecidos em certificados de calibração e outros;
- incertezas atribuídas a dados de referência retirados de manuais.

As avaliações do Tipo B não são necessariamente regidas pela distribuição normal e os limites atribuídos podem representar níveis de confiança variados. As avaliações de incerteza do Tipo B requerem um conhecimento da distribuição de probabilidade associada à incerteza. As distribuições de probabilidade mais comuns são:
• Distribuição de probabilidade retangular:

$$u(\bar{q}) = \frac{a}{\sqrt{3}} \tag{E.6}$$

onde o intervalo de valores medidos está entre $q - a \in q + a$. $a \notin o$ valor do limite da distribuição retangular.

• Distribuição de probabilidade normal:

$$u(\bar{q}) = \frac{U}{k} \tag{E.7}$$

Ué a incerteza expandida
eké o fator de cobertura citado em manuais e informações de técnicas.

• Distribuição de probabilidade triangular:

$$u(\bar{q}) = \frac{a}{\sqrt{6}} \tag{E.8}$$

aé o valor do limite da distribuição triangular.

• Distribuição de probabilidade bimodal:

$$u(\bar{q}) = a \tag{E.9}$$

aé o valor da distribuição bimodal.

E.4.3 Propagação de incertezas

Uma vez que as incertezas padrão das grandezas de entrada e seus coeficientes de sensibilidade associados tenham sido determinados a partir de avaliações Tipo A ou Tipo B, a incerteza geral da grandeza de saída pode ser determinada de acordo com

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 . u^2(x_i), \qquad (E.10)$$

onde, f é a função que correlaciona as grandezas envolvidas; x_i é o grandeza atual de diferencial; e $u(x_i)$ é a incerteza determinada para a grandeza x_i . As derivadas parciais $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ são conhecidas como coeficientes de sensibilidades.

E.4.4 Fator de cobertura k

Tendo dimensionado os componentes da incerteza de forma consistente, para encontrar a incerteza padrão combinada, pode-se então querer redimensionar o resultado. A incerteza combinada resultante é, portanto, uma incerteza padrão com um fator k efetivo de 1, a largura de banda definida por uma incerteza padrão terá apenas um nível de confiança de cerca de 68% associado a ela. Há, portanto, uma chance de 2:1 de que o valor verdadeiro esteja dentro da faixa, ou uma chance de 1 em 3 de que esteja fora da faixa. Essas probabilidades são de pouco valor em termos de engenharia e o requisito normal é fornecer uma declaração de incerteza com 90% ou 95% de nível de confiança; em alguns casos extremos, podem ser necessários 99% ou mais. Para obter o nível de confiança desejado, uma incerteza expandida, U, é usada de acordo com a equação

$$U = k.u_c^2(y) \tag{E.11}$$

Um valor específico do fator de cobertura fornece um nível de confiança específico para a incerteza expandida. Mais comumente, dimensionamos a incerteza geral usando o fator de cobertura k = 2, para fornecer um nível de confiança de aproximadamente 95%, supondo ser uma distribuição normal. Alguns outros fatores de cobertura (para uma distribuição normal) são:

- k = 1 para um nível de confiança de aproximadamente 68 por cento;
- k = 2,58 para um nível de confiança de 99 por cento;
- k = 3 para um nível de confiança de 99,7 por cento.

E.5 Eliminação de Outliers

Os valores discrepantes (*outliers*) dentro de um conjunto de uma amostra é um fator que influência na determinação da média e desvio padrão. Por causa disso, é necessário eliminar os valores de *outliers*. O método adotado foi desenvolvido por Tukey [5] e elimina os outliers da seguinte proposta:

$$Lim_{inferior} > Q_1 - 1, 5(Q_3 - Q_1)$$
 (E.12)

$$Lim_{superior} < Q_3 + 1, 5(Q_3 - Q_1)$$
 (E.13)

onde, Q_1 é o primeiro quartil; Q_2 é o segundo quartil e Q_3 é o terceiro quartil. Os valores que não estão contidos dentro do intervalo formado pelos limites inferior e superior são eliminados como *outliers*.

Referência do Apêndice E

1 J. C. for Guides in Metrology, "Jcgm 100: Evaluation of measurement data - guide to the expression of uncertainty in measurement," tech. rep., JCGM, 2008. Citado na página 178.

2 "British standard b
s iso 5168:2005 measurement of fluid flow — procedures for the evaluation of uncertainties," 2005. Citado na página 178.

3 J. C. for Guides in Metrology, "Jcgm 101: Evaluation of measurement data - supplement 1 to the "guide to the expression of uncertainty in measurement- propagation of distributions using a monte carlo method," tech. rep., JCGM, 2008. Citado na página 178.

4 J. C. for Guides in Metrology, "Jcgm 102: Evaluation of measurement data - supplement 2 to the "guide to the expression of uncertainty in measurement- extension to any number of output quantities," tech. rep., JCGM, 2011. Citado na página 178.

5 J. W. Tukey, *Exploratory Data Analysis*. Addison-Wesley, 1977. Citado na página 181.

Anexos

ANEXO A – Dados dos óleos OCB1

Este anexo apresenta as informações referentes aos óleos combustíveis do tipo OCB1. As informações técnicas são:

- Análise laboratorial do dia 26/02/2021;
- Dados técnicos da PETROBRAS do dia 25/02/2021;
- Dados técnicos da PETROBRAS do dia 03/11/2021;
- Tabela fornecida pela UTE do dia 09/02/2021.

intertek

| Cliente CAN 10694/2021 | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------------|---------------|------------|-----------|-------------------|--|--|
| MARACANAÚ GERADORA DE ENERGIA S.A | | | | | | | |
| - | | | | | | | |
| Amostragem | | Data da Ar | nostragem | | | | |
| WARACANAU GER | ADORA DE ENERGIA S.A | | Nao Inforr | nado | | | |
| Produto | _ | | Data da Op | peração | | | |
| OLEO COMBUSTIV | EL | | Nao Inform | nado | | | |
| Identificação da an | nostra | | Data de Ar | nálise | | | |
| Amostra de Oleo (| Combustivel B1 | | 19/02 a 26 | 5/02/2021 | | | |
| | RELATORIO | J DE ANALISES | > | | | | |
| | | Resultados | Especif | icações | | | |
| Método | Descrição do Teste | (1) | Mínimo | Máximo | Unidade | | |
| ASTM D1298 | Massa Específica (15/4°C) | 930,9 | - | - | kg/m ³ | | |
| ASTM D1298 | Massa Específica (20/4°C) | 927,7 | - | 1.010,0 | kg/m ³ | | |
| ASTM D445 | Viscosidade Cinemática (50°C) | 32,7 | - | - | mm²/s | | |
| ASTM D97 | Ponto de Fluidez | -9 | - | - | °C | | |
| ASTM D4294 | Enxofre Total | 0,4379 | - | - | % massa | | |
| ASTM D95 | Água por Destilação | 0,05 | - | - | % volume | | |
| ASTM D473 | Sedimentos por Extração | 0,05 | - | - | % massa | | |
| ASTM D524 | Resíduo de carbono | 2,3 | - | - | % massa | | |
| ASTM D93 | Ponto de Fulgor | 103 | - | - | °C | | |
| ASTM D482 | Teor de Cinzas | 0,045 | - | - | % massa | | |
| ASTM D6560 | Asfaltenos | 2,17 | - | - | % massa | | |
| Calculado | CCAI | 824,0 | - | - | NA | | |
| ASTM D4868 | Poder Calorífico Inferior | 41,59 | - | - | kJ/kg | | |
| ICP AES | Teor de Sódio | 4,9 | - | - | mg/kg | | |
| ICP AES | Teor de Vanádio | 1,9 | - | - | mg/kg | | |
| ICP AES | Teor de Cálcio | 5,3 | - | - | mg/kg | | |
| ICP AES | Teor de Zinco | 5,4 | - | - | mg/kg | | |
| ICP AES | Teor de Fósforo | 0,1 | - | - | mg/kg | | |
| ASTM D5184 | Teor de Alumínio + Silício | 7,2 | - | - | mg/kg | | |

OBSERVAÇÕES:

NA: Não aplicável;
 Os resultados são somentes representativos na amostra submetida para o teste;

Candeias, 26 de fevereiro de 2021

force for for

Josivaldo Gonçalves Silva CRQ 07100376 - 7ª Região Intertek do Brasil Inspeções Ltda



BOLETIM DE CONFORMIDADE

Centro: 5029 - BAFOR Base de Fortaleza

Faturamento: 166697849

1 - Parâmetros do Caminhão 1110

| Cód.produto: |
|--------------|
| 01.000.129 |

Nome produto: ÓLEO COMBUSTÍVEL B1 ESPECIAL - KG

Informação sobre a amostra: Boletim de conformidade nº: 050002079250

MARACANAU GERADORA DE ENERGIA S/A

| Característica | Unidade | Espec. Inf. | Limite Sup. | Resultado | Método |
|------------------------------------|---------|----------------|----------------|-----------|----------|
| 482 Cinzas | %(m) | - | 0,2 | 0,0 | ASTM D |
| Enxofre total | %(m) | - | 1,0 | 0,4 | D 4294 |
| D12088ssa específica a 15°C/4°C | kg/m3 | 880,0 | 1010,0 | 933,1 | ASTM |
| Ponto de Fulgor | °C | 66 | - | 130 | D 93 |
| Sedimento total | %(m) | - | 0,1 | 0,0 | D 4870 |
| Vanádio | mg/kg | - | 150 | 5 | D 5863 |
| 445 Viscosidade Cinemática a a60°C | mm2/s | - | 620 | 28 | ASTM D |
| Água | %(m) | - | 2,00 | 0,05 | ASTM D95 |

Cliente

DECISÃO DE UTILIZAÇÃO: APROVADO

OBS:

Data de emissão: 25.02.2021

Responsável Técnico:

1)Os resultados deste boletim referem-se somente à amostra acima identificada.

2)Este documento só pode ser reproduzido integralmente e com autorização da PETROBRAS Distribuidora.3)Está arquivado na base expedidora o boletim original, assinado pelo responsável pelas análises

Paulo Roberto Nogueira Tavares CRQ: 10.400.065 - 10 Região

petonce prano.

BOLETIM DE CONFORMIDADE

BR PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A.

Centro: 5029 - BAFOR Base de Fortaleza

Faturamento: 169663

| 1 - Parâmetros | do | Caminhão | 1110 | |
|----------------|----|----------|------|--|
|----------------|----|----------|------|--|

| nformação sobre a amostra: | Cliente | |
|---------------------------------|---|---|
| ód.produto: 1.000.129 | Nome produto: ÓLEO COMBUSTÍVEL B1 ESPECIAL - KG | 6 |

Informação sobre a amostra: Boletim de conformidade nº: 050002181171

MARACANAU GERADORA DE ENERGIA S/A

| | | - 1000000000000000000000000000000000000 | | | | |
|-----|----------------------------------|---|----------------|----------------|-----------|------|
| | Característica | Unidade | Espec. Inf. | Limite Sup. | Resultado | Métc |
| 482 | 2 Cinzas | %(m) | _ | 0,2 | 0,0 | AST |
| | Enxofre total | %(m) | - | 1,0 | 0,4 | D 42 |
| D1 | 2088ssa específica a 15°C/4°C | kg/m3 | 880,0 | 1010,0 | 937,4 | AST |
| | Ponto de Fulgor | °C | 66 | - | 118 | D 93 |
| | Sedimento total | %(m) | - | 0,1 | 0,0 | D 48 |
| | Vanádio | mg/kg | - | 150 | 5 | D 58 |
| 44 | 5 Viscosidade Cinemática a a60°C | mm2/s | - | 620 | 43 | AST |
| | Água | %(m) | - | 2,00 | 0,05 | AST |

DECISÃO DE UTILIZAÇÃO: APROVADO

OBS:

Data de emissão: 03.11.2021

Responsável Técnico:

LUCIANA ALMEIDA MOURA Registro CRQ: 10402932 - 10^a Reg

Os resultados deste boletim referem-se somente à amostra acima identificada.
 Este documento só pode ser reproduzido integralmente e com autorização da PETROBRAS Distribuidora.
 Está arquivado na base expedidora o boletim original, assinado pelo responsável pelas análises

colong farmero

Tabela fornecida pela UTE parceira, contendo informações de massa específica (densidade) do óleo OCB1 do mês de dezembro de 2021.

| Data | Hora início | Hora término | Balança Inicial (Kg) | Balança Final (Kg) | Quantidade Balança (Kg) | Quantidade Nota (Kg) | Diferença (%) | Densidade à 15°C (kg/m³) |
|------------|-------------|--------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|
| 09/12/2021 | 08:00 | 09:15 | 61.460 | 19.790 | 41.670 | 41.820 | (0,36) | 924,7 |
| 09/12/2021 | 08:50 | 10:05 | 65.480 | 22.280 | 43.200 | 43.280 | (0,18) | 924,7 |
| 09/12/2021 | 11:20 | 12:40 | 65.800 | 22.300 | 43.500 | 43.540 | (0,09) | 924,7 |
| 09/12/2021 | 11:45 | 12:50 | 65.500 | 21.900 | 43.600 | 43.620 | (0,05) | 924,7 |
| 09/12/2021 | 12:15 | 13:50 | 61.190 | 19.760 | 41.430 | 41.540 | (0,26) | 924,7 |
| 09/12/2021 | 13:20 | 14:15 | 65.420 | 22.230 | 43.190 | 43.280 | (0,21) | 924,7 |

ANEXO B – Artigos publicados

Publicação Principal:

 CAMPOS, M. M.; BORGES-DA-SILVA, L. E.; ARANTES, D. A.;TEIXEIRA, C. E.; BONALDI, E. L.; LAMBERT-TORRES, G.; RIBEIRO JUNIOR, R. F.; KRUPA, G. P.; SANT'ANA, W. C.; OLIVEIRA, L. E. L.; DE PAIVA, R. G. An ultrasonic-capacitive system for online characterization of fuel oils in thermal power plants. Sensors, v. 21, n. 23, 2021. ISSN 1424-8220. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/21/23/7979>.

Publicações como coautor no tema do trabalho:

- TEIXEIRA,C.E.; BORGES DA SILVA, L.E.; VELOSO,G.F.C.; LAMBERT-TORRES, G.; CAMPOS,M.M.; NORONHA,I.; BONALDI;E.L. DE OLIVEIRA,L.E.L. – "An Ultrasound-Based Water-cut Meter for Heavy Fuel Oil", Measurement, Vol. 148, Paper 106907, ISSN 0263-2241, DOI <10.1016/j.measurement.2019.106907>, 2019.
- ARANTES, D. A.; CAMPOS, M. M.; DA SILVA, L. E. B.; SANT'ANA, W. C.; TEIXEIRA, C. E.; LAMBERT-TORRES, G. Bonaldi, E. L. DE OLIVEIRA, L. E. L.; COSTA G. A. Determination of water content in heavy fuel oil using a relative permittivity meter. In: PINTO, J. O. P. et al. (Ed.). 15th WCEAM Proceedings. Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 374–381. ISBN 978-3-030-96794-9.
- 3. ARANTES, D.A. ; BORGES DA SILVA, ; TEIXEIRA, C.E. ; CAMPOS, M.M.; LAMBERT-TORRES, GERMANO ; BONALDI, ERIK LEANDRO ; OLIVEIRA, LEVY ELY DE LACERDA DE; DA COSTA, G.A. Relative Permittivity Meter Using a Capacitive Sensor and an Oscillating Current Source. In: 45th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, IEEE IECON 2019, 2019, Lisbon. p. 1-8.

Publicação fora do tema do trabalho:

 CAMPOS, M. M.; BORGES DA SILVA, L. E.; OLIVEIRA, L. E. L.; CORREIA, F. N.; TEIXEIRA, C. E.; BONALDI, E. L.; LAMBERT-TORRES, G. Ultrasonic-Microphone-Array-Based System for Electric Substation Monitoring. In: 13th Latin-American Congress on Electricity, Generation, and Transmission, XIII CLAGTEE, 2019, Santiago. p. 1-7.

Publicações como Coautor fora do tema do trabalho:

- VILAS BOAS, F.M.; BORGES-DA-SILVA, L.E.; VILLA-NOVA, H.F.; BONALDDI, E.L.; OLIVEIRA, L.E.L.; LAMBERT-TORRES, G.; ASSUNCAO, F.d.O.; COSTA, C.I.d.A.; CAMPOS, M.M.; Sant'Ana, W.C.; Lacerda, J.; da Silva Junior, J.L.M.; da Silva, E.G. Condition Monitoring of Internal Combustion Engines in Thermal Power Plants Based on Control Charts and Adapted Nelson Rules. Energies 2021, 14, 4924. https://doi.org/10.3390/en14164924>
- GAMA,B.R.; SANTANA,W.C.; BORGES DA SILVA,L.E.; SALOMON,C.P.; TEI-XEIRA, C.E.; CAMPOS, M.M.; LAMBERT-TORRES,G.; BONALDI,E.L.; CAR-VALHO, R.B.B. - "Desenvolvimento em Plataforma FPGA de Sistema de Detecção Precoce de Falhas em Isolamento de Máquinas Elétricas", Revista de Engenharia e Tecnologia, ISSN 2176-7270, Vol. 11, No. 2, pp 49-58, DOI <10.13140/RG.2.2.15998.54087>, 2019
- SANTANA, W. C.; SALOMON, C. P. ; LAMBERT-TORRES, G. ; BONALDI, E. L. ; TEIXEIRA, C. E.; CAMPOS, M. M.; GAMA, B. R.; BORGES DA SILVA, L. E. CARVALHO, R. B.B. – "Achieving Zero Steady State Error on Voltage Source Inverters with Sinusoidal References using a RST Polynomial Controller", 20th International Conference on Intelligent System Applications to Power Systems, ISAP 2019, New Delhi, India, Dec. 10-14, 2019.
- BONALDI, E. L.; DE SOUZA, S. F.; LIMA, D. S.; LACERDA, J. C.; BOR-GES DA SILVA, L. E.; OLIVEIRA, L. E. L.; ASSUNÇÃO, F. O.; SANTOS, C. A.; TEIXEIRA, C. E.; CAMPOS, M. M.; LAMBERT-TORRES, G. Monitoring System of Power Operation Condition of Internal Combustion Engines. In: 13th Latin-American Congress on Electricity, Generation, and Transmission, XIII CLAGTEE, 2019, Santiago. p. 1-7.



Article



An Ultrasonic-Capacitive System for Online Characterization of Fuel Oils in Thermal Power Plants

Mateus Mendes Campos ^{1,2}, Luiz Eduardo Borges-da-Silva ², Daniel de Almeida Arantes ², Carlos Eduardo Teixeira ¹, Erik Leandro Bonaldi ¹, Germano Lambert-Torres ¹, Ronny Francis Ribeiro Junior ¹, Gabriel Pedro Krupa ¹, Wilson Cesar Sant'Ana ^{1,*}, Levy Ely Lacerda Oliveira ¹ and Renato Guth de Paiva ³

- ¹ Gnarus Institute, R&D Department, Itajuba 37500-052, MG, Brazil; mateusmcampos@unifei.edu.br (M.M.C.); carlos.teixeira@institutognarus.com.br (C.E.T.); erik@institutognarus.com.br (E.L.B.); germano@institutognarus.com.br (G.L.-T.); ronny@institutognarus.com.br (R.F.R.J.); gabriel@institutognarus.com.br (G.P.K.); levy@institutognarus.com.br (L.E.L.O.)
- ² Institute of Engineering Systems and Information Technology, Itajuba Federal University, Pro-Reitoria de Pesquisa e Pos-Graduacao (PRPPG), Itajuba 37500-903, MG, Brazil; leborges@unifei.edu.br (L.E.B.-d.-S.); daniel_arantes@unifei.edu.br (D.d.A.A.)
- ³ Norte Energia S.A., Vitoria do Xingu 68383-000, PA, Brazil; renatopaiva@norteenergiasa.com.br
- * Correspondence: wilson_santana@ieee.org



Citation: Campos, M.M.; Borges-da-Silva, L.E.; Arantes, D.d.A.; Teixeira, C.E.; Bonaldi, E.L.; Lambert-Torres, G.; Ribeiro Junior, R.F.; Krupa, G.P.; Sant'Ana, W.C.; Oliveira, L.E.L.; et al. An Ultrasonic-Capacitive System for Online Characterization of Fuel Oils in Thermal Power Plants. *Sensors* **2021**, *21*, 7979. https://doi.org/10.3390/s21237979

Academic Editor: Pedro M. Ramos, Olfa Kanoun and Pasquale Arpaia

Received: 4 October 2021 Accepted: 24 November 2021 Published: 29 November 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https:// creativecommons.org/licenses/by/ 4.0/). **Abstract:** This paper presents a ultrasonic-capacitive system for online analysis of the quality of fuel oils (FO), which are widely used to produce electric energy in Thermal Power Plants (TPP) due to their elevated heating value. The heating value, in turn, is linked to the quality of the fuel (i.e., the density and the amount of contaminants, such as water). Therefore, the analysis of the quality is of great importance for TPPs, either in order to avoid a decrease in generated power or in order to avoid damage to the TPP equipment. The proposed system is composed of two main strategies: a capacitive system (in order to estimate the water content in the fuel) and an ultrasonic system (in order to estimate the water content in the fuel) and an ultrasonic system (in order to estimate the density). The conjunction of the two strategies is used in order to estimate the heating value of the fuel, online, as it passes through the pipeline and is an important tool for the TPP in order to detect counterfeit fuel. In addition, the ultrasonic system allows the estimation of the flow rate through the pipeline, hence estimating the amount of oil transferred and obtaining the total mass transferred as a feature of the system. Experimental results are provided for both sensors installed in a TPP in Brazil.

Keywords: heat value; heavy fuel oil; thermal power plant; ultrasonic-capacitive system; water content

1. Introduction

The Brazilian electrical energy mix, since the 1990s, has shown a strong growth in Thermal Power Plants (TPP) based on fossil fuels [1]. According with the Brazilian regulatory agency for energy (ANEEL) [2], the granted electrical power to fossil fuels is approximately 35 GW (representing about 16% of the Brazilian energy mix). Among the fossil fuels, fuel oils (FOs, which include heavy and light fuel oils) represent a share of 23% (around 8 GW).

The efficiency of power generation in a TPP is linked with the quality of the FOs, besides the fact that oils with contaminants may induce to long-term damage to the equipment in the TPP. The most common contaminant is water. The process of contamination might be unintentional (due the processes involved in extraction and storage)—however, it might also be due to counterfeit. The counterfeit/adulteration of a high-quality fuel with some other substance of less quality and cheaper economical value is a common (and deceptive) practice around the world, as presented in scientific reports from Bangladesh [3], Ghana [4], India [5], and Tanzania [6]. In these aforementioned references, gasoline or diesel is mixed with subsidized kerosene or lubricants and affect automotive engines. In the case of the Brazilian TPPs, the fuel oils are usually loaded from tank trucks. These

trucks are filled with an agreed amount of oil at a distribution center or refinery. During the transportation, it is reported [7] that some truck drivers remove a small quantity of oil (in order to sell it in the black market) and replace this amount with water.

The literature presents some methods to detect damage on the internal combustion engines that convert the chemical energy of the fuels into rotational mechanical energy at their crankshafts (which are tied to synchronous generators in order to produce electrical energy). Such methods may rely on the direct measurement of internal parameters of the engine (such as pressure and temperature at different parts of the engine) [8,9] or even the use of voltage and current signals of the synchronous generator [10] in order to indirectly detect mechanical issues within the engine. However, these methods cannot test the fuel quality, which may cause a problem that will only be manifested in the long term.

In order to check the quality of their fuels, the Brazilian TPPs perform laboratory analyses (which follow the standards ASTM D95 [11] for water content, ASTM D1298 [12] for density, and ASTM D4868 [13] for heat value) on samples. However, the samples taken are only a small fraction of the total amount of fuel that is loaded to the TPP pipelines. Moreover, in the case of TPPs located far from the large centers (which is a common scenario in the North and Northeast regions of Brazil), the laboratory tests are not even performed (due to lack of certified laboratories nearby). Hence, the use of online methods for the estimation of fuel quality (especially heavy fuel oils—HFO) is a general demand from the TPP shareholders.

1.1. Literature Review

1.1.1. Online Measurement of Water Content in Fuel Oils

The work of Han et al. [14] presents a method based on differential pressure. Its advantage is that it this is a simple (and low cost) method, requiring only a differential pressure transducer. However, the accuracy of this method for estimating water content is strongly dependent on the difference in the specific mass of fuel oil and water.

The literature also presents methods based on absorption of electromagnetic waves, such as infrared (as presented by Al-Saiyed et al. [15]) and gamma ray (as presented by Scheers [16] and Johansen and Tjugum [17]). The main advantage of methods based on electromagnetic waves is the frequency range that can be used, whose wavelengths reach molecular levels, detecting the fraction of water in molecules as well as other contaminants, sulfur, vanadium, etc. However, these techniques are more common for laboratory applications that use small samples of fuel oils to be analyzed and obtain their characteristics. Considering online models, these techniques are limited to small ducts (from mm to few cm) [18], which differs from the applications proposed in the work (where the ducts are larger than 3"). Another drawback of these techniques is the cost of processing.

The works of Gregory and Clarke [19] and Makeev et al. [20] present a method based on microwaves. The main advantage is the possibility to measure the whole range of water fractions (from 0% to 100%, with an extra advantage at the precision at lower fractions). However, this technology has a high initial cost in relation to the others, and it is also sensitive to variations in salinity in the range of higher fractions of water.

The work of Teixeira et al. [21] presents a method based on ultrasound. The advantage of this method is that it allows the gathering of information online, adaptable to conduits with larger diameters. However, the disadvantages are a relatively high cost and also the need for a cumbersome calibration process in order to classify water percentages.

Another technology for the estimation of the water content is the measurement of the capacitance of the emulsion. The fluid being measured acts as the dielectric of the sensor, making it possible to measure the electrical permittivity of the fluid and, consequently, the capacitance of the sensor–fluid system. The percentage of water in oil can be calculated based on a predictable relationship in the electrical properties of the emulsions. Hammer et al. [22] proposed a non-intrusive capacitive sensor, capable of measuring water contents in the range between 0% and 80%. Shuller et al. [23] proposed a measurement principle of the dielectric properties of the emulsion based on a single electrode excited by

an oscillator (in the range of Mega Hertz). Libert et al. [24,25] presented a system based on capacitive sensors installed at the internal wall of the pipes.

Systems such as EIT (Electrical Impedance Tomography) or ECT (Electrical Capacitance Tomography) are techniques widely researched and disseminated in the literature [26–28] with great advances in the field of flow measurement and physical– characterization of multiphase fluids. The advantages found in these types of technique are mainly focused on the potential to be applied in multiphase fluids, to present the flow image in the penstock cross section and the possibility to be used on flow conditions unfavorable for other methods [26–28]. The disadvantages, however, are linked to the development of more consolidated techniques for commercial application, in addition to the complexity of electronics [26].

The capacitive sensor used in this current work was proposed by the authors of [29] and is based on paralleled disks, which are immersed in the emulsion inside the pipeline. The advantage of the system proposed in [29] is the electronic topology based on a Howland current source, capable of eliminating parasitic effects caused by influences from cables, connectors, and constructive characteristics of the capacitive sensor that affect the capacitance measurement. In addition, as will be seen in Section 2.2, the sensor is based on several disks in order to perform a paralleled association of the capacitances, which increases the total capacitance of the sensor. The fluid to be inspected fills the spaces between each pair of disks, forming small associated capacitors. Higher capacitance values allow it to have greater precision in measurements, as their proportion to the parasitic elements (such as those from cables, traces of plates and electronic parts) is greater, thus reducing the magnitude of errors caused by them.

1.1.2. Online Measurement of Density in Fuel Oils

The literature presents several methods for measuring the density: many methods are based on direct physical relationships and others are based on indirect parameter determinations [30]. Most of the established methods have limitations inherent to the system, which often result in application restrictions in the sensing implementation (physical process limitations such as tube diameter, limitations in process deviations, limitation in the flow velocity of the fluid to be monitored, and others) [31]. In other cases, the presence of bubbles, particles, or incrustations may cause problems in specific mass measurements. Methods involving ultrasonic waves appear as alternatives to replace the standard methods, where these cannot be applied [32]. The most widespread ultrasonic techniques for measurement of density are based on three different principles: speed of sound in the propagation medium, acoustic impedance, and propagation on waveguides.

Waveguide approaches generally use time variations in the propagation of ultrasonic waves on a transmission line immersed in the measurement medium [33].

The acoustic impedance method approach is based on the determination of the reflection and transmission coefficient and the transmission coefficients of flat ultrasonic waves that propagate through different media [32].

Considering the determination of the density of any medium just by measuring the speed of sound, Swoboda et al. [34] used measurements of speed of sound and temperature in a sulfuric acid solution and found that the assessment of density was possible over a relative range greater than 1.10–1.30 and over a temperature range greater than 10 °C to 50 °C. The density and speed of sound are quantities that vary with temperature and pressure [35]. For determination of density in controlled systems, where there is little variation in temperature, pressure, and knowledge of the compressibility of the medium to be measured, the application of this concept is quite interesting, as it reduces the complexity of electronics in measuring the speed of sound and, by consequence, in the calculation of the density.

1.2. Aim and Objectives

The proposition of this work is to present a methodology for measurement of the quality of fuel oils based on two different strategies (capacitive and ultrasonic), in order to estimate the water content and heating values. The methodology is applied in an ultrasonic-capacitive hybrid on-line measurement system, which analyzes the fuel oil constantly throughout the entire fueling process. The advantage of this system is that it estimates the fuel oil quality parameters in real time, unlike the methods currently applied in Brazilian TPPs, which are based on laboratory analysis of small samples of fuel oil. However, laboratory results are not instantaneous, and some TPPs in Brazil do not even have certified laboratories nearby. Hence, the proposition of this paper allows for an immediate estimation of the fuel quality, while the fuel oil is flowing through the pipelines.

The originality of this paper lies precisely in the application of the proposed system at the loading bays of thermoelectric power plants for online monitoring of fuel oil used for energy generation.

1.3. Outline of the Paper

The paper is organized as follows: Section 2 presents the fundamental concepts about the two main strategies (capacitive and ultrasonic) and its correlation in order to infer about the fuel quality. Section 3 presents the experimental results obtained with the prototype installed in a Brazilian power plant. Finally, Section 4 presents the main conclusions of the work and some opportunities for future research.

2. Materials and Methods

Figure 1 presents the conceptual drawing of the proposed system. This system must be installed in a section of the pipeline between the TPP fuel storage and the point where the tank truck discharges the oil fuel. Section 2.1 briefly discusses the main characteristics of an emulsion of water-oil. As the emulsion passes through the pipe, the proposed capacitive sensor (described in detail in Section 2.2) estimates the water content of the emulsion ,and the proposed ultrasonic sensors (described in detail in Section 2.3) estimate the density and the flow rate. The box indicated as "control boards" contains an FPGA board that controls and receives data sent from the capacitive sensor. Through ethernet, the FPGA makes the data available to a remote analysis software, where the information of the aforementioned sensors is used to estimate the water content, the density and the heating value (hence, the quality) of the oil fuel. Section 2.4 presents the proposed procedure to estimate the heating value.



Figure 1. Conceptual 3D drawing of the proposed system.

2.1. Characteristics of Fuel Oils

Fuel oils (FO) can be categorized in relation to viscosity as Light Fuel Oils (LFO) and Heavy Fuel Oils (HFO). FOs also have several other parameters that are used in their characterization—three of them, particularly in this work, are of special interest:

- Water content is probably the main contaminant of fuel oils, since contamination can occur in all parts of the production process, from the moment of extraction of crude oil to the moment of sending it to the TPPs [21]. The lower the water-in-oil content, the better the oil quality for power generation. The Resolution number 3 of the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) stipulates a maximum of 2% water-in-oil content [36].
- **Density** is the ratio of the mass of oil to its volume. The density of the FO is an important property, which directly influences its combustion power and in the energy production, as well as in the removal of contaminants in centrifuges [37]. Density can be used to define other intrinsic characteristics of FO, such as the heat of combustion.
- Heating Value shows the amount of energy that could be obtained from fuel combustion. It is, usually defined in terms of a Higher Heating Value (HHV, or Gross Heat of Combustion (GHC)) and a Lower Heating Value (LHV, or Net Heat of Combustion (NHC)). The difference between the two is that HHV includes the latent heat of evaporation from the water vapor formed during combustion, while the LHV considers the loss of the latent heat needed to evaporate the water formed during combustion [38,39]. The LHV is the indicator used by Brazilian TPPs in order to estimate the generation capacity [36] and is the one that is going to be estimated in Section 2.4.

2.2. Estimation of Water Content through Capacitance

The estimation of water content in fuel oils is a welcomed measure in the power generation industry, as the presence of this contaminant reduces the efficiency of energy production. Moreover, the presence of water in fuel oil tends to be corrosive to system equipment, also causing environmental problems. Still, from an economic point of view, water has no economic value for energy generation.

The authors proposed in [29] a capacitive sensor based on paralleled disk, as presented in Figure 2. As the sensor is immersed into the emulsion, the fluid act as the dielectric of an array of capacitors. The importance of having an array of paralleled capacitors is that higher values of capacitance increase the precision of the measurements, as the parasitic elements (from the cables, circuit boards, etc.) have less influence on the process. In addition, the proposed circuit uses a Howland current source topology, with enhancements that allow its continuous oscillating operation and easy adjustment of output current and frequency.



Figure 2. Proposed capacitive sensor and its equivalent circuit.

The sensor must be installed in a transversal section of the pipeline, as presented in Figure 3. Its sensitive region is limited to the metallic disks that will be filled with the fluid. The length of this sensitive region is 8 cm.



Figure 3. Proposed capacitive sensor installed in a transversal section of the pipeline.

The permittivity of water is approximately 40 times greater than the permittivity of the fuel oil [40,41]—hence, the greater the water content in the emulsion, the greater its measured capacitance will be.

In order to estimate the water content from the measured capacitance, a calibration procedure is performed, based on the capacitances of four emulsion samples with known water percentages (measured with a Karl Fischer laboratory equipment). (The calibration procedure must be performed for each different sensor, as there might occur some mechanical differences (such as the diameter of the metallic disks and the spaces between them) from one sensor to another.) Table 1 presents the data obtained in the calibration of the prototype of the capacitive sensor (used in the experimental results of Section 3). The left column contains the water concentrations (obtained in a Karl Fischer laboratory test) of the four fuel samples (prepared with pure HFO mixed with different amounts of water), and the right column contains the respective capacitances measured with the sensor.

Table 1. Calibration example of the capacitive sensor.

| Karl Fischer Water Content | Measured Capacitance |
|----------------------------|----------------------|
| 0.19% | 261.8 pF |
| 0.40% | 286.1 pF |
| 1.01% | 353.2 pF |
| 2.20% | 482.9 pF |

Through a linear interpolation of the data of Table 1, Equation (1) is obtained. This equation relates a given measurement of capacitance (in pF) to the water content (in %).

$$f_{water\%} = 0.0087 \cdot C_{pF} - 2.0712 , \qquad (1)$$

where C_{pF} is the measured capacitance value (in pF) and $f_{water\%}$ is the estimated water content (in%).

2.3. *Estimation of Density and Flow through Ultrasonic System* 2.3.1. Density

According to [42,43], ultrasonic methods can determine the density ρ_u of a fluid through the use of the Newton–Laplace Equation (2) and measurement of the speed of sound in that medium.

$$\rho_u = \frac{1}{\kappa_s \cdot c^2} = \frac{B}{c^2} , \qquad (2)$$

where κ_s is the isentropic (adiabatic) compressibility of the fluid and *c* is the speed of sound at this fluid. Usually, the compressibility is also expressed in terms of its reciprocal, i.e., the bulk modulus $B = 1/\kappa_s$ [32,44].

The speed of sound can be obtained either through a pulse-echo system [45] or through a system of two transducers (emitter–receiver) [46,47]. Both principles are based on the measurement of the wave propagation time in the fluid, differing only in the number of ultrasonic transducers used.

In case of a pulse-echo system, the basic principle involves the use of an ultrasonic transducer that outputs a very short pulsed signal of the proper ultrasonic frequency. The ultrasonic wave travels through the propagation medium to the other side, where a reflector material is positioned. Hence, there is a reflection of this ultrasonic wave, causing a large part of the energy of the ultrasonic wave to return through the medium to the transducer that emitted it.

In case of an emitter–receiver system, there are two transducers positioned on separate sides forming an acoustic trajectory between them. While one ultrasonic transducer emits, the other receives the ultrasonic signal that has propagated through the measurement medium.

In the proposed system, multiple acoustic trajectories are used, as illustrated in Figure 4. In the figure, two transducers are opposed at the conduit and form an acoustic trajectory of length *L* and angle φ with the conduit wall. During transmission, the ultrasonic pulse that travels in favor of the fluid flow through the conduit (in downstream direction) travels the distance *L* in a time period t_{down} smaller than the pulse that travels in the opposite direction (against the fluid flow, in upstream direction) in a time t_{up} .



Figure 4. Measurement of time-of-flight in a conduit using multiple acoustic trajectories of ultrasonic transducers.

Considering that, in Figure 4, \vec{v}_{ax} is the axial velocity of the fluid flowing through the conduit (whose amplitude has a value of \vec{v}_{ax}), its projection on the trajectory *L* (at an angle φ with the flow direction) is given by $\vec{v}_{ax} \cdot \cos \varphi$. Hence, whenever there is a fluid flowing through the conduit, the speed of the ultrasonic pulses downstream (v_{down}) and upstream (v_{up}) can be calculated as (3) and (4), respectively.

$$v_{down} = c + \bar{v}_{ax} \cdot \cos \varphi , \qquad (3)$$

$$v_{up} = c - \bar{v}_{ax} \cdot \cos \varphi \,. \tag{4}$$

In addition, the propagation times of the ultrasonic pulses downstream (t_{down}) and upstream (t_{up}) can be calculated as (5) and (6), respectively.

$$t_{down} = \frac{L}{c + \bar{v}_{ax} \cdot \cos \varphi} , \qquad (5)$$

$$t_{up} = \frac{L}{c - \bar{v}_{ax} \cdot \cos \varphi} \,. \tag{6}$$

Combining Equations (5) and (6), it can be shown that the speed of ultrasonic wave *c* can be obtained as a function of the downstream and upstream travel times as per Equation (7).

$$c = \frac{L}{2} \cdot \frac{t_{up} + t_{down}}{t_{up} \cdot t_{down}} \,. \tag{7}$$

As presented in Figure 1, the ultrasonic system has three layers of planes equivalent to Figure 4, and each layer has two crossed ultrasonic trajectories. Hence, Equation (7)

can be modified to (8), in order to obtain an average velocity \bar{c} considering each of the six trajectories L_i and each of the six pairs of downstream and upstream times ($t_{down,i}$ and $t_{uv,i}$, respectively).

$$\bar{c} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{6} \frac{L_i}{2} \cdot \frac{t_{up,i} + t_{down,i}}{t_{up,i} \cdot t_{down,i}} , \qquad (8)$$

where *i* is an index corresponding to one of the six trajectories.

The technique used to measure the ultrasonic wave propagation times is based on the zero-crossing detection [48] of the pulses at the receivers. Figure 5 presents the detection of the zero-crossing of an ultrasonic wave. After the transmission of the ultrasonic pulse, the FPGA starts counting the time of several zero-crossings at the receiver. In order to avoid any initial transient, the first cycles are skipped. This is performed by detecting a pre-defined threshold (indicated by (1) in the figure). After the threshold, more three zero-crossings are skipped (until the first valid zero-crossing, indicated by (2) at the figure). Then the time from the starting of the pulse until next *M* number of zero-crossings (t_{ToF1} until t_{ToFM}) are computed. The average time of the valid zero crossings is calculated (recursively) using Equation (9).



Figure 5. Measurement of the transit time through multiple zero crossings.

$$\bar{t}_{ToF} = \frac{1}{M} \cdot \left(t_{ToF1} + \sum_{j=2}^{M} \left[t_{ToFj} - (j-1) \cdot \bar{t}_{c/2} \right] \right), \tag{9}$$

where \bar{t}_{ToF} is the average of the zero crossing times. It is important to note that \bar{t}_{ToF} can be any of the $t_{up,i}$ or $t_{down,i}$ times in Equation (8). Furthermore, $\bar{t}_{c/2}$ is the average time of the half cycle of oscillation of the signal, and is calculated with (10).

$$\bar{t}_{c/2} = \frac{1}{M-1} \cdot \sum_{j=1}^{M-1} \left[t_{T_0 F_j + 1} - t_{T_0 F_j} \right].$$
(10)

Finally, the average speed of the ultrasound waves (calculated as (8)) at the fluid is used in Equation (2) in order to obtain the density ρ_u of the fluid.

2.3.2. Flow Rate

According with [49,50], the flow rate Q_v using multiple acoustic trajectories arranged at different heights in the cross section of the conduit can be calculated as (11). This calculation performs a numerical integration of *N* trajectories arranged in distinct heights in the cross section of the penstock. The most used integration methods [51] are: Gauss– Legendre (for rectangular sections) and Gauss–Jacobi (for circular sections). The OWICS (Optimal Weighted Integration, for circular sections) and the OWIRS (Optimal Weighted Integration for rectangular sections) [48] can also be highlighted. What differentiates the methods are the speed profiles [49,52], whereas the Gauss–Legendre and the Gauss–Jacobi propose uniform speed profiles [51].

$$Q_v = \frac{D}{2} \cdot \sum_{i=1}^N w_i \cdot \bar{v}_{ax,i}(z_i) \cdot L_i \cdot \sin(\varphi_i) , \qquad (11)$$

where z_i is the position of the trajectory in relation to the cross section of the conduit. $\bar{v}_{ax,i}(z_i)$ is the average axial speed along trajectory *i*, calculated according to Equation (12). w_i are weighting coefficients (which depend on the number of trajectories and on the integration technique in use, according to Equation (13)). *D* is the dimension of the parallel conduit for the intersection of two acoustic planes (i.e., the diameter of a circular section conduit). *N* is the total number of acoustic trajectories in a measurement plane. L_i is the distance (length) of the acoustic trajectory *i*, and φ_i is the angle between the acoustic trajectories.

$$\bar{v}_{ax,i}(z_i) = \frac{L_i}{2 \cdot \cos(\varphi_i)} \cdot \frac{t_{up} - t_{down}}{t_{up} \cdot t_{down}} , \qquad (12)$$

where t_{up} is the measured propagation time upstream and t_{down} is the measured propagation time downstream. Their difference is known as $\Delta_t = t_{up} - t_{down}$.

According to [49,51], the weighting coefficients can be calculated as (13).

$$w_{i} = \frac{1}{\left(1 - 4 \cdot \frac{z_{i}^{2}}{D^{2}}\right)^{\kappa}} \cdot \frac{2}{D} \cdot \int_{-D/2}^{D/2} \left(1 - 4 \cdot \frac{z_{i}^{2}}{D^{2}}\right)^{\kappa} \cdot \mathcal{L}_{i}.dz , \qquad (13)$$

where the parameter κ is dependent on the type of integration used ($\kappa = 0.5$ for the Gauss– Legendre method and $\kappa = 0.6$ for the OWICS method, considering circular cross-section conduits in both cases). The variable \mathcal{L}_i is the Lagrange polynomial integration, calculated as (14).

$$\mathcal{L}_i(z) = \prod_{\substack{j=1\\j\neq i}}^N \frac{z-z_j}{z_i-z_j}.$$
(14)

The developed system was based on a measurement configuration using six acoustic trajectories introduced in a circular spool, as presented in Figure 6. The acoustic trajectories are distributed in two crossed measurement planes (*A* and *B*), containing three trajectories in each plane. Therefore, the flow rate for a measurement plan (*A* or *B*) is determined from Equation (11) and results in (15). Furthermore, each sensor forms an angle of $\varphi_i = 45^\circ$ with the conduit wall.



Figure 6. Ultrasonic sensors forming two planes of three trajectories.

$$Q_{A|B} = \frac{D}{2} \cdot \sum_{i=1}^{3} w_i \cdot \bar{v}_{ax,i}(z_i) \cdot L_i \cdot \sin(\varphi_i) .$$

$$(15)$$

Using (15) for both planes *A* and *B*, the resultant flow rate can be obtained as the average (16).

$$Q_v = \frac{Q_A + Q_B}{2} \,. \tag{16}$$

Each of the two planes has a trajectory positioned at the center of the circular spool and two other trajectories equidistant from the center, forming the positions $z_1 = -0.707107 \cdot D/2$, $z_2 = 0$ and $z_3 = +0.707107 \cdot D/2$. For each trajectory, based on Equations (13) and (14), the respective weights w_i are presented in Table 2, either considering Gauss–Jacobi or OWICS integration methods.

| Trajectory <i>i</i> | Position $z_i/(D/2)$ | w_i for Gauss–Jacobi | w_i for OWICS |
|---------------------|----------------------|------------------------|-----------------|
| 1 | -0.707107 | 0.555360 | 0.546150 |
| 2 | 0 | 0.785398 | 0.792715 |
| 3 | +0.707107 | 0.555360 | 0.546150 |

Table 2. Weighting coefficients for a circular cross section conduit.

Table 3 presents the measured lengths (L_i) of the trajectories for either planes A and B. Ideally, the lengths L_1 and L_3 of both planes should have the same value, as well as the lengths L_2 of both planes. However, due to a not so precise drilling, there are these 1 mm discrepancies.

Table 3. Lengths of the acoustic trajectories.

| Trajectory <i>i</i> | Length L_i for Plane A | Length L_i for Plane B |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 162.26 mm | 163.54 mm |
| 2 | 203.00 mm | 202.83 mm |
| 3 | 163.05 mm | 162.93 mm |

2.3.3. Evaluation Setup

In order to evaluate the ultrasonic system, a reduced scale flow setup has been assembled, as presented in Figure 7. This setup is formed by a pump driven by an electric motor (whose speed is controlled by an inverter) and a closed loop hydraulic system.



Figure 7. Evaluation setup for the ultrasonic sensors.

With the setup of Figure 7, it was possible to vary the flow of the hydraulic circuit by controlling the rotation of the motor that drives the pump. In total, five motor speeds were used (0 RPM, 450 RPM, 500 RPM, 600 RPM, and 700 RPM) in order to achieve a more stable flow in the system. The motor speeds are reduced to the pump using a gear train (of ratio 2.54).

Water has been used as the circulating fluid, as it is it is cheaper than oil and its physical-chemical parameters are well known in the literature. For each motor speed, 100 complete transit time measurements were acquired for each of the 12 trajectories. Means and standard deviations were calculated from the measurements taken, as well as the uncertainties associated with the measurement.

Evaluation of Flow Measurements

Table 4 presents the obtained flows (measured with the ultrasonic system) for each motor rotation (as well as the respective pump rotations).

| Motor Rotation | Pump Rotation | Flow |
|----------------|---------------|-----------------------------|
| 0 RPM | 0.00 RPM | $0.00 \text{ m}^3/\text{h}$ |
| 450 RPM | 117.17 RPM | 11.47 m ³ /h |
| 500 RPM | 196.85 RPM | 13.19 m ³ /h |
| 600 RPM | 236.22 RPM | 16.07 m ³ /h |
| 700 RPM | 275.59 RPM | 19.29 m ³ /h |

Table 4. Relation between flow and motor/pump angular speed.

Ideally, the flow measurements obtained with the proposed sensors should be validated using a certified flow measurement system. As this was not possible, the solution found was to compare the measured flows against the data sheet of the pump [53], which relates flow with pump rotation. From the data of Table 4, a linear regression is performed, resulting in the Equation (17).

$$Q_{prototype} = 6.91275 \times 10^{-2} \times RPM - 2.43041 \times 10^{-1} , \qquad (17)$$

where *RPM* is the motor rotation (in RPM) and $Q_{prototype}$ is the interpolated flow (in m³/h) measured with the prototype.

The manufacturer curve of the pump can be obtained in [53] and results in Equation (18).

$$Q_{pump} = 6.88505 \times 10^{-2} \times RPM - 2.32743 \times 10^{-1} , \qquad (18)$$

where Q_{pump} is the reference flow (in m³/h) for a motor rotation *RPM*.

Based on Equations (17) and (18), for some values of motor rotation, the flows of the proposed system can be compared against the theoretical flows at the pump. This comparison is presented in Table 5.

Table 5. Comparison between the theoretical flows against the interpolated flows of the prototype.

| Motor Rotation | Q_{pump} | Qprototype | Deviation |
|----------------|-------------------------|------------------------------|-----------|
| 400 RPM | 27.41 m ³ /h | 27.31 m ³ /h | 0.37% |
| 500 RPM | 34.32 m ³ /h | 34.19 m ³ /h | 0.37% |
| 600 RPM | 41.23 m ³ /h | $41.08 \text{ m}^3/\text{h}$ | 0.38% |
| 700 RPM | 48.15 m ³ /h | 47.96 m ³ /h | 0.38% |

Evaluation of Speed-of-Sound and Density Measurements

As the fluid used in the evaluation setup was water, and the fluid temperature at the moment of the tests was 19.40 °C, and the value of speed of sound can be obtained as 1480.36 m/s [54] and the value of density can be obtained as 998.34 kg/m³ [55]. These theoretical values can be used in order to validate the measurements of speed of sound and density performed with the proposed prototype. These comparisons are presented in Tables 6 and 7.

Table 6. Validation of measurements of speed of sound of water circulating in the evaluation setup at 19.40 °C, whose theoretical value is 1480.36 m/s [54].

| Motor Rotation | Speed of Sound | Deviation |
|----------------|---------------------------|-----------|
| 0 RPM | 1479.01 m ³ /h | 0.091% |
| 450 RPM | 1480.52 m ³ /h | 0.011% |
| 500 RPM | 1480.31 m ³ /h | 0.004% |
| 600 RPM | 1480.73 m ³ /h | 0.025% |
| 700 RPM | 1481.10 m ³ /h | 0.034% |

| Motor Rotation | Density | Deviation |
|----------------|--------------------------|-----------|
| 0 RPM | 1000.16 kg/m^3 | 0.183% |
| 450 RPM | 998.13 kg/m ³ | 0.021% |
| 500 RPM | 998.41 kg/m ³ | 0.007% |
| 600 RPM | 997.84 kg/m^3 | 0.050% |
| 700 RPM | 997.35 kg/m^3 | 0.069% |

Table 7. Validation of measurements of density of water circulating in the evaluation setup at 19.40 $^{\circ}$ C, whose theoretical value is 998.34 kg/m³ [55].

As observed in Tables 6 and 7, the deviations are below 0.2%.

2.4. Estimation of Heating Value

The heating values of any organic compound are associated with the bonding energies between the atoms that form the chemical structure of the compound and, therefore, the character of the bonds [56]. However, the possibility of calculation of the heating value for petroleum-derived fuels with reasonable accuracy from elementary composition alone took many researchers to establish empirical correlations from their commonly measured characteristics [57,58]. These correlations are often expressed in the form of linear combinations of the percentages by weight of the elements of the atoms of carbon (C), hydrogen (H), and oxygen (O), and sometimes expanded to sulfur (S) and nitrogen (N). The reason is that the main elements in the chemical composition of fossil fuels are, in fact, limited to C, H, O, N, and S in their organic part [58]. Furthermore, the contaminants present in the oils have a great influence on the efficiency of their combustion. Water is the contaminant that has the greatest influence on HHV and LHV levels, where the greater the amount of water, the lower the values of the two factors will be. Furthermore, sulfur and ashes are two other important contaminants.

The standard ASTM D4868 [13] presents an empirical method to estimate the HHV and the LHV based on the fuel density and the amounts of water, sulfur, and ashes. It is described by Equations (19) and (20).

$$HHV\Big|_{ASTM D4868} = \left(51.916 - 8.792 \cdot 10^{-6} \cdot \rho^2\right) \cdot \left[1 - \left(f_{water} + f_{sulfur} + f_{ashes}\right)\right] + 9.420 \cdot f_{sulfur},$$
(19)

where ρ is the density of the fuel at 15 °C (in kg/m³), obtained from a laboratory test. *f*_{water} is the water content (in *V*/*V*), *f*_{sulfur} is the sulfur content (in *V*/*V*), and *f*_{ash} is the ash content (in *V*/*V*).

$$LHV\Big|_{ASTM D4868} = \left(46.423 - 8.792 \cdot 10^{-6} \cdot \rho^2 + 3.170 \cdot 10^{-3} \cdot \rho\right) \cdot \left[1 - \left(f_{water} + f_{sulfur} + f_{ashes}\right)\right] + 9.420 \cdot f_{sulfur} - 2.449 \cdot f_{water}.$$
(20)

The amount of sulfur can be obtained through laboratory analysis using technologies such as ultraviolet fluorescence, non-dispersive infrared, or X-ray fluorescence spectroscopy [59]. These technologies measure the sulfur content at the molecular level and are very specific and difficult to use online. The same can be said for the ash content. Hence, this work considers only the water content.

The water content is obtained online (with the sensor and method presented in Section 2.2). Furthermore, the density is obtained online (with the sensor and method presented in Section 2.3). These two are applied in simplified versions of Equations (19) and (20), without considering the sulfur and ashes contents, resulting in Equations (21) and (22).

$$HHV = \left(51.916 - 8.792 \cdot 10^{-6} \cdot \rho_0^2\right) \cdot \left(1 - fwater\right), \tag{21}$$

where ρ_0 is the density of the fuel compensated in relation to the amount of water using Equation (23).

$$\rho_0 = \frac{\rho_u - \rho_w \cdot f_{water}}{1 - f_{water}} , \qquad (23)$$

where ρ_u is the density of the fuel, as obtained with the ultrasonic sensor of Section 2.3. ρ_w is the density of water.

3. Results and Discussion

The proposed system has been installed in a Brazilian TPP. Figure 8 presents a photograph of the setup, installed in a section of the pipeline between the TPP fuel storage and the point where the tank truck unloads the fuel oil. The system is composed of one capacitive sensor and six pairs of ultrasonic sensors, as described in Section 2.



Figure 8. Proposed system installed at the fuel input of a Brazilian TPP.

Figure 9 presents a photograph of the proposed capacitive sensor for determination of water content, as described in Section 2.2.



Figure 9. Proposed capacitive sensor for determination of water content.

Figure 10 presents a photograph of the proposed ultrasonic sensor for determination of density and flow, as described in Section 2.3.



Figure 10. Proposed ultrasonic sensor for determination of density and flow.

The following results were obtained at three distinct operations of loading, with three different tank trucks. These tests were carried out at different periods due to the requirement of the plant itself for energy generation. During these periods, the measurement system was turned on and followed the supply process carried out by TPP. General loading information is presented in Table 8.

Table 8. Recorded loading operations at the TPP.

| Loading | Date | Time | Duration |
|---------|--------------|-------------|----------|
| 1 | 9 June 2021 | 10:50-11:35 | 45'20'' |
| 2 | 30 June 2021 | 10:52-11:36 | 44'00'' |
| 3 | 30 June 2021 | 12:05-12:50 | 45'20'' |

The prototype was configured to generate information in a 20-s update cycle at the time of loading. In these 20 s, acquisitions of signals and data processing were performed. In case of the ultrasonic system (which is responsible for measurement of flow measurement, sound velocity and, consequently, density), 600 UP and DOWN transit time samples were acquired for each acoustic trajectory, and from these measurements, the corresponding calculations were performed. Therefore, each 20 s update presents data for an average of 600 samples of the ultrasonic system. In case of the capacitive system, 5000 capacitance measurement samples were acquired per update cycle that are taken into account to calculate the water content of the emulsion.

The uncertainties presented in the graphs that follows are defined according to the guidelines given in references [60]. In the case of the ultrasonic system process, the uncertainties are correlated to the measurement of transit times and take into account their mean, standard deviation, and number of samples for each update cycle. The other uncertainties (path length, angle, etc.) related to uncertainty propagation are static, as they involve measurements based on calibrated equipment. The same principle is used in the capacitive system, where the capacitance uncertainty is estimated by the mean, standard deviation, and number of samples of measurements performed in each update cycle. Uncertainty propagation for the other quantities, density, and LHV use the concept of uncertainty propagation [61].

3.1. Flow

Figures 11 and 12 present the results of the flow measurements performed for the loading operations of Table 8. Figure 11 presents the general perspective of the three loading operations. It can be noted that the flow measurements of the three operations are very close over time.



Figure 11. Measurement of flow using the proposed ultrasonic sensor of Section 2.3 for the three loading operations of Table 8.

Figure 12 presents a zoom in the region of Figure 11 where the loading is actually happening, in order to visualize more clearly the calculated uncertainties. It is possible to observe that some samples present high levels of uncertainty. For the first loading (blue color) it is observed that the uncertainty levels at the beginning of the loading (from the start of the procedure until near the 15 min mark) had some samples with large levels of uncertainty, while the remaining samples had lower levels. These variations in the uncertainties are related to the dispersion of transit time differences (Equation (12)) with high standard deviations and, consequently, higher levels of uncertainty in the flow.



Figure 12. Zoomed view on the measurements of flow, in order to better visualize the uncertainties.

Table 9 presents the summary of the flow measurements of the three loading operations of Table 8. As noted, the average values of the means are close to each other and have similar standard deviations from the mean. Concerning the uncertainties, it can be seen that the maximum uncertainty observed between loading operations was 6.74%. Variations in uncertainties are related to the standard deviation of the difference in transit time $(\Delta_t = t_{up} - t_{down})$ of the trajectories.

| Loading | Average of the Means | Standard Deviation of the Means | Minimum Uncertainty | Maximum Uncertainty |
|---------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 61.3 m ³ /h | $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ | 0.23% | 6.74% |
| 2 | $60.8 \text{ m}^3/\text{h}$ | $0.3 {\rm m}^3/{\rm h}$ | 0.23% | 5.93% |
| 3 | 60.7 m ³ /h | 0.3 m ³ /h | 0.23% | 1.31% |

Table 9. Summary of the flow measurements of the three loading operations of Table 8.

The average fluid temperatures during the loading operations were 17.75 $^{\circ}$ C, 19.58 $^{\circ}$ C, and 21.55 $^{\circ}$ C, for loading operations 1, 2, and 3, respectively.

3.2. Capacitance and Water Content

Figure 13 presents the results of the flow measurements performed for the loading operations of Table 8. Table 10 presents the summary of the capacitance measurements of the three loading operations.



Figure 13. Measurement of capacitance using the proposed capacitive system of Section 2.2 for the three loading operations of Table 8.

Table 10. Summary of the capacitance measurements of the three loading operations of Table 8.

| Loading | Average of the Means | Standard Deviation of the Means | Minimum Uncertainty | Maximum Uncertainty |
|---------|----------------------|---------------------------------|---------------------|--|
| 1 | 290.5 pF | 0.3 pF | 0.032% | $\begin{array}{c} 0.054\% \\ 0.152\% \\ 0.048\% \end{array}$ |
| 2 | 297.4 pF | 0.5 pF | 0.028% | |
| 3 | 295.9 pF | 0.3 pF | 0.024% | |

Based on the measured capacitances, applying Equation (1), the water content for the loading operations of Table 8 can be obtained. Figure 14 presents the estimated water contents. Table 11 presents the summary of the water content measurements of the three loading operations. It can be noted that the average water contents were 0.456%, 0.503%, and 0.514%, for loading operations 1, 2, and 3, respectively.



Figure 14. Measurement of water content using the proposed capacitive system of Section 2.2 for the three loading operations of Table 8.

| Table 11. Summary of the water content measurements of the three loading operations | of Table 8. |
|--|-------------|
|--|-------------|

| Loading | Average of the Means | Standard Deviation of the Means | Minimum Uncertainty | Maximum Uncertainty |
|-------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1 2 3 | $0.456\% \\ 0.503\% \\ 0.514\%$ | 0.002% 0.003% 0.003% | $0.18\% \\ 0.14\% \\ 0.12\%$ | 0.30% 0.77% 0.25% |

The results obtained using the capacitive sensor should have, ideally, been compared against a laboratory test. However, the only laboratory results available had been obtained almost three months before the installation of the prototype, but they are used here, in order to give an idea of how close the proposed system compares to a laboratory analysis. The complete laboratory results are presented in the Appendix A. The results obtained with the prototype indicate around 0.5% of water content. The laboratory results indicated 0.05%. This a (somehow) large discrepancy—although both values are well below the limit of 2% determined by the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) [36].

3.3. Speed of Sound and Density

Figure 15 presents the results of the online measurements of the speed of sound at the emulsion, performed for the loading operations of Table 8. Table 12 presents the summary of the speed of sound measurements of the three loading operations.



Figure 15. Measurement of speed of sound using the proposed ultrasonic system of Section 2.3 for the three loading operations of Table 8.

Table 12. Summary of the speed of sound measurements of the three loading operations of Table 8.

| Loading | Average of the Means | Standard deviation of the Means | Minimum Uncertainty | Maximum Uncertainty |
|---------|----------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 1352.4 m/s | 0.5 m/s | 0.122% | 0.122% |
| 2 | 1367.6 m/s | 1.2 m/s | 0.121% | 0.142% |
| 3 | 1363.5 m/s | 1.3 m/s | 0.121% | 0.122% |

Based on the measured speeds of sound, applying Equation (23), the densities for the loading operations of Table 8 can be obtained. Figure 16 presents the estimated densities. Table 13 presents the summary of the density measurements of the three loading operations.



Figure 16. Measurement of density using the proposed ultrasonic system of Section 2.3 for the three loading operations of Table 8.

Table 13. Summary of the density measurements of the three loading operations of Table 8.

| Loading | Average of the Means | Standard Deviation of the Means | Minimum Uncertainty | Maximum Uncertainty |
|---------|-------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 949.2 kg/m^3 | 0.6 kg/m^3 | 0.556% | 0.556% |
| 2 | 928.2 kg/m^3 | $1.6 \text{kg}/\text{m}^3$ | 0.556% | 0.575% |
| 3 | 933.8 kg/m ³ | 1.7 kg/m^3 | 0.556% | 0.566% |

The results obtained with the prototype indicate average density values from 928.2 to 949.2 kg/m³. The laboratory results of the Appendix A indicated 927.7 kg/m³. This indi-

cates a maximum discrepancy of 2.3%, although the laboratory tests have been performed three months before the installation of the prototype.

3.4. Heating Value

Using the measured values of the water content (data from Figure 14) and the density (data from Figure 16), the lower heating value can be estimated online, as presented in Figure 17.



Figure 17. Measurement of Lower Heating Value using both the proposed capacitive system of Section 2.2 and the proposed ultrasonic system of Section 2.3 for the three loading operations of Table 8.

Table 14 presents the summary of the LHV measurements of the three loading operations. It can be observed that the calculated uncertainties had values below 0.25%.

| Fable 14. Summary of the Lower | er Heating Values measu | rements of the three loa | iding operations of Table 8 |
|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|

| Loading | Average of the Means | Standard Deviation of the Means | Minimum Uncertainty | Maximum Uncertainty |
|---------|----------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 41.31 MJ/kg | 0.01 MJ/kg | 0.192% | 0.222% |
| 2 | 41.57 MJ/kg | 0.02 MJ/kg | 0.181% | 0.210% |
| 3 | 41.49 MJ/kg | 0.02 MJ/kg | 0.180% | 0.211% |

The results obtained with prototype indicate average LHV values from 41.31 to 41.57 MJ/kg. The laboratory results of the Appendix A indicate 41.59 MJ/kg. This indicates a discrepancy below 1%, although the laboratory tests have been performed three months before the installation of the prototype.

4. Conclusions

This paper presented a hybrid online monitoring system for the determination of fuel oil quality. It is proposed the association of two different measurement techniques (i.e., capacitive and ultrasonic techniques) and the correlation of their information in order to assess the quality parameters. The capacitive technique aims to measure the water content in the fuel oil, while the ultrasonic technique directly measures the fuel's density and flow. The combination of information from both techniques serves to infer about other quality indicators and carry out calibration processes.

The estimation of water content through the capacitive technique is based on the fact that the dielectric properties of the fuel oil changes according to its water content. Hence, a capacitive sensor (composed of multiple metallic disks) is proposed in order to measure the capacitance of the emulsion (fuel oil with water contamination) that fills the spaces between the disks. The estimation of density and flow through the ultrasonic technique is based on the propagation times of the ultrasonic pulses on the fuel oil. A system composed of an array of sensors is proposed in order to estimate the velocity of the pulses, even with the fuel in motion through the pipeline where the sensors are installed.

With the information of both the water content and the density, the heating value of the fuel oil can be estimated. The heating value is an important parameter that shows the quality of the fuel, which implies in the efficiency of the combustion cycle of the power generators. Usually, combustion-based power plants have to perform laboratory tests in order to determine the quality of their fuels. In these cases, samples are collected and sent to a laboratory for the analysis. With the proposed system, the analysis can be performed instantaneously, while the tank truck is loading the plant.

The proposed system, at the current stage of research, is an invasive procedure. As a future work, it is being studied a non invasive procedure, for both the capacitive and ultrasonic systems. Furthermore, as future work, it is planned to analyze the influence of flow conditions on the measurements of capacitance and the effects of the temperature on the density of the fuel oil. To date, due to intermittent loading operations at the TPP (few operations per month due to low demand), some long-term measurements, such as the evaluation of drift in the sensors, cannot be performed.

Author Contributions: Conceptualization, M.M.C., L.E.B.-d.-S., D.d.A.A., C.E.T., and E.L.B.; data curation, L.E.B.-d.-S, C.E.T., E.L.B., G.L.-T., and L.E.L.O.; formal analysis, M.M.C., D.d.A.A., C.E.T., R.F.R.J., and G.P.K.; investigation, M.M.C., D.d.A.A., C.E.T., L.E.B.-d.-S., R.F.R.J., and G.P.K.; methodology and software, M.M.C., D.d.A.A., C.E.T., G.P.K., L.E.L.O., and E.L.B.; project administration, L.E.B.-d.-S., C.E.T., E.L.B., G.L.-T., L.E.L.O., and R.G.d.P.; validation, M.M.C., D.d.A.A., C.E.T., and R.F.R.J.; supervision, L.E.B.-d.-S., C.E.T., E.L.B., G.L.-T., E.L.B., G.L.-T., L.E.L.O., and R.G.d.P.; validation, M.M.C., D.d.A.A., C.E.T., and R.F.R.J.; supervision, L.E.B.-d.-S., C.E.T., E.L.B., G.L.-T., L.E.B., G.L.-T., L.E.L.O., and R.G.d.P.; writing, M.M.C. and W.C.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The authors would like to thank Norte Energia S.A. and the Brazilian Research Agencies CNPq, CAPES, and ANEEL R&D for their support of this project.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

- FO Fuel Oil
- GHC Gross Heat of Combustion
- HFO Heavy Fuel Oil
- HHV Higher Heating Value
- LFO Light Fuel Oil
- LHV Lower Heating Value
- NHC Net Heat of Combustion
- TPP Thermal Power Plant

Appendix A. Laboratory Tests Performed on a Sample of HFO

Table A1 presents an excerpt of the results sheet of a laboratory analysis performed on a sample of HFO of the same TPP where the prototype has been installed. The test, however, has been performed some months before the installation of the system.

| Methods | Tests | Results | Units |
|------------|-----------------------|---------|-------------------|
| ASTM D1298 | density (20/4°C) | 927.7 | kg/m ³ |
| ASTM D95 | water by distillation | 0.05 | % of volume |
| ASTM D4868 | lower heating value | 41.59 | kJ/kg |

Table A1. Results of laboratory tests performed on a sample of HFO (from the results sheet provided by the Brazilian laboratory Intertek).

References

- Santos, A.Q.O.; da Silva, A.R.; Ledesma, J.J.G.; de Almeida, A.B.; Cavallari, M.R.; Junior, O.H.A. Electricity Market in Brazil: A Critical Review on the Ongoing Reform. *Energies* 2021, 14, 2873. doi:10.3390/en14102873.
- ANEEL. Sistemas de Geracao da ANEEL—SIGA. [S.1.] 2021. Available online: http://www.aneel.gov.br/siga (accessed on 17 September 2021).
- 3. Ehsan, M.; Rahman, M.M.; Saadi, H. Effect of fuel adulteration on engine crankcase dilution. J. Mech. Eng. 2010, 41, 114–120.
- 4. Boadu, K. Effects of adulteration on diesel oil with kerosene fuel in Ghana. J. Appl. Sci. Environ. Manag. 2019, 23, 1195–1200. doi:10.4314/jasem.v23i7.1.
- 5. Gawande, A.P.; Kaware, J.P. Fuel adulteration consequences in India: A review. Sci. Rev. Chem. Commun. 2013, 3, 161–171.
- Massawe, E.A.; Kilavo, H.; Sam, A. Fuel Adulteration in Tanzania and its Consequencies: An Overview. *Res. J. Eng. Appl. Sci.* 2013, 4, 8.
- Mazivila, S.J.; Gontijo, L.C.; Santana, F.B.d.; Mitsutake, H.; Santos, D.Q.; Borges Neto, W. Fast Detection of Adulterants/Contaminants in Biodiesel/Diesel Blend (B5) Employing Mid-Infrared Spectroscopy and PLS-DA. *Energy Fuels* 2015, 29, 227–232. doi:10.1021/ef502122w.
- 8. Vilas Boas, F.M.; Borges-da Silva, L.E.; Villa-Nova, H.F.; Bonaldi, E.L.; Oliveira, L.E.L.; Lambert-Torres, G.; Assuncao, F.d.O.; Costa, C.I.d.A.; Campos, M.M.; Sant'Ana, W.C.; et al. Condition Monitoring of Internal Combustion Engines in Thermal Power Plants Based on Control Charts and Adapted Nelson Rules. *Energies* **2021**, *14*, 4924. doi:10.3390/en14164924.
- Assuncao, F.d.O.; Borges-da Silva, L.E.; Villa-Nova, H.F.; Bonaldi, E.L.; Oliveira, L.E.L.; Lambert-Torres, G.; Teixeira, C.E.; Sant'Ana, W.C.; Lacerda, J.; Silva Junior, J.L.M.d.; et al. Reduced Scale Laboratory for Training and Research in Condition-Based Maintenance Strategies for Combustion Engine Power Plants and a Novel Method for Monitoring of Inlet and Exhaust Valves. *Energies* 2021, 14, 6298. doi:10.3390/en14196298.
- Mendonca, P.; Bonaldi, E.; de Oliveira, L.; Lambert-Torres, G.; da Silva, J.B.; da Silva, L.B.; Salomon, C.; Santana, W.; Shinohara, A. Detection and modelling of incipient failures in internal combustion engine driven generators using Electrical Signature Analysis. *Electr. Power Syst. Res.* 2017, 149, 30–45. doi:10.1016/j.epsr.2017.04.007.
- 11. American Society for Testing and Materials. *ASTM D95-13 (2018)—Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation;* ASTM International, West Conshohocken, USA; 2018.
- American Society for Testing and Materials. ASTM D1298-12b (2017)—8 ASTM. ASTM D1298-12b(2017)—Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method; ASTM International, West Conshohocken, USA; 2017.
- 13. American Society for Testing and Materials. *ASTM D4868-00 (2010)—Standard Test Method for Estimation of Net and Gross Heat of Combustion of Burner and Diesel Fuels;* ASTM International, West Conshohocken, USA; 2010.
- 14. Han, Y.; Zhao, A.; Zhang, H.; Ren, Y.; Liu, W.; Jin, N. Differential pressure method for measuring water holdup of oil-water twophase flow with low velocity and high water-cut. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2016**, *72*, 197–209. doi:10.1016/j.expthermflusci.2015.11.008.
- Al-Saiyed, M.R.; Warsi, S.; Phillips, J.; Gilani, S.; Zareef, M.; Lievois, J. Infrared Water Cut Meter for Cost Effective Individual Monitoring of Complex Wells. In Proceedings of the 26th International North Sea Flow Measurement Workshop, St. Andrews, Scotland, 21–24 October 2008.
- 16. Scheers, A. An Oil/Water/Gas Composition Meter Based on Multiple Energy Gamma Ray Absorption (MEGRA) Measurement; International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria, 2000; pp. 105–122.
- 17. Johansen, G.A.; Tjugum, S.A. Fluid composition analysis by multiple gamma-ray beam and modality measurements. In Proceedings of the 25th International North Sea Flow Measurement Workshop; NFSOGM Norwegian Society for Oil and Gas Measurement, Oslo, Norway; 2007.
- Rigaku Applied Technologies, Inc. NEX OL Process Elemental Analyzer for Liquid Streams—On-line, Real-Time Analysis by Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF)—Online Catalog. 2021. Available online: https://rigakuedxrf.com/ nex-ol.php?gclid=Cj0KCQjw7pKFBhDUARIsAFUoMDZ9rZZZnKoF9lLcjd8FPYUlaNiSO7OXMWHKJ57xc1WCqM1RNT3W4 RgaAopxEALw_wcB (accessed on 17 September 2021).
- 19. Gregory, A.; Clarke, R. A review of RF and microwave techniques for dielectric measurements on polar liquids. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2006**, *13*, 727–743. doi:10.1109/TDEI.2006.1667730.
- 20. Makeev, Y.V.; Lifanov, A.; Sovlukov, A.S. Microwave measurement of water content in flowing crude oil. *Autom. Remote Control* **2013**, 74, 157–169.

- 21. Teixeira, C.E.; da Silva, L.E.B.; Veloso, G.F.; Lambert-Torres, G.; Campos, M.M.; Noronha, I.; Bonaldi, E.L.; de Oliveira, L.E.L. An ultrasound-based water-cut meter for heavy fuel oil. *Measurement* **2019**, *148*, 106907. doi:10.1016/j.measurement.2019.106907.
- 22. Hammer, E.; Tollefsen, J.; Olsvik, K. Capacitance transducers for non-intrusive measurement of water in crude oil. *Flow Meas. Instrum.* **1989**, *1*, 51–58. doi:10.1016/0955-5986(89)90010-1.
- 23. Schuller, R.; Gundersen, T.; Halleraker, M.; Engebretsen, B. Measurement of water concentration in oil/water dispersions with a circular single-electrode capacitance probe. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **2004**, *53*, 1378–1383. doi:10.1109/TIM.2004.830786.
- 24. Libert, N.; Morales, R.E.; da Silva, M.J. Capacitive measuring system for two-phase flow monitoring. Part 1: Hardware design and evaluation. *Flow Meas. Instrum.* **2016**, *47*, 90–99. doi:10.1016/j.flowmeasinst.2015.12.009.
- 25. Libert, N.; Morales, R.E.; da Silva, M.J. Capacitive measuring system for two-phase flow monitoring. Part 2: Simulation-based calibration. *Flow Meas. Instrum.* **2016**, *50*, 102–111. doi:10.1016/j.flowmeasinst.2016.05.011.
- Hansen, L.S.; Pedersen, S.; Durdevic, P. Multi-Phase Flow Metering in Offshore Oil and Gas Transportation Pipelines: Trends and Perspectives. Sensors 2019, 19, 2184. doi:10.3390/s19092184.
- Wang, F.; Marashdeh, Q.; Fan, L.S.; Warsito, W. Electrical Capacitance Volume Tomography: Design and Applications. *Sensors* 2010, *10*, 1890–1917. doi:10.3390/s100301890.
- Mosorov, V.; Zych, M.; Hanus, R.; Sankowski, D.; Saoud, A. Improvement of Flow Velocity Measurement Algorithms Based on Correlation Function and Twin Plane Electrical Capacitance Tomography. *Sensors* 2020, 20, 306. doi:10.3390/s20010306.
- de Almeida Arantes, D.; Borges da Silva, L.E.; Teixeira, C.E.; Campos, M.M.; Lambert-Torres, G.; Bonaldi, E.L.; de Lacerda de Oliveira, L.E.; da Costa, G.A. Relative Permittivity Meter Using a Capacitive Sensor and an Oscillating Current Source. In Proceedings of the IECON 2019–45th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, Lisbon, Portugal, 14–17 October 2019; Volume 1, pp. 806–811. doi:10.1109/IECON.2019.8927762.
- Bjørndal, E. Acoustic Measurement of Liquid Density with Applications for Mass Measurement of Oil. Ph.D. Thesis, University of Bergen, Bergen, Norway, 2007.
- 31. Bjorndal, E.; Froysa, K.E. Acoustic methods for obtaining the pressure reflection coefficient from a buffer rod based measurement cell. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 2008, *55*, 1781–1793. doi:10.1109/TUFFC.2008.862.
- 32. Hoche, S.; Hussein, M.; Becker, T. Ultrasound-based density determination via buffer rod techniques: A review. *J. Sens. Sens. Syst.* 2013, 2, 103–125. doi:10.5194/jsss-2-103-2013.
- 33. Kim, J.O.; Bau, H.H. Instrument for simultaneous measurement of density and viscosity. *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 1111–1115. doi:10.1063/1.1140325.
- 34. Swoboda, C.A.; Cannon, P.H.; Fredrickson, D.R.; Gabelnick, S.D.; Hornstra, F.; Phan, K.A.; Yao, N.P. Development of an ultrasonic technique to measure specific gravity in lead-acid battery electrolyte. *IEEE Trans. Sonics Ultrason. (USA)* **1983**, *Volume 30*, *pp.69–77*. doi:10.1109/T-SU.1983.31389.
- 35. Davis, L.A.; Gordon, R.B. Compression of mercury at high pressure. J. Chem. Phys. 1967, 46, 2650–2660.
- 36. Agencia Nacional do Petroleo, Gas Natural e Biocombustiveis. Resolucao ANP nº 3 DE 27/01/2016. 2016. Available online: https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producaode-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/oleo-combustivel (accessed on 28 September 2021).
- 37. Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2014.
- Al-Ghouti, M.; Al-Degs, Y.; Mustafa, F. Determination of hydrogen content, gross heat of combustion, and net heat of combustion of diesel fuel using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel* 2010, *89*, 193–201.
- 39. Demirbas, A.; Ak, N.; Aslan, A.; Sen, N. Calculation of higher heating values of hydrocarbon compounds and fatty acids. *Pet. Sci. Technol.* **2018**, *36*, 712–717. doi:10.1080/10916466.2018.1443126.
- 40. Malmberg, C.; Maryott, A. Dielectric constant of water from 0 to 100 C. J. Res. Natl. Bur. Stand. 1956, 56, 1–8.
- 41. Warren, W. BS and W Measurement Principles and Practices. J. Pet. Technol. **1962**, 14, 1207–1212.
- 42. Kang, S.; You, Y.; Feng, M. Study of high-pressure physical properties of marine heavy oil. In *Key Engineering Materials*; Trans Tech Publ.: Bach, Switzerland; 2016; Volume 693, pp. 411–418.
- 43. Akahama, Y.; Kawaguchi, S.; Hirao, N.; Ohishi, Y. Elastic softening of bulk modulus of monoclinic HfO2 under high pressure. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *117*, 182903. doi:10.1063/5.0029148.
- 44. Boehman, A.L.; Morris, D.; Szybist, J.; Esen, E. The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1877–1882. doi:10.1021/ef049880j.
- 45. McClements, D.; Fairley, P. Ultrasonic pulse echo reflectometer. Ultrasonics 1991, 29, 58–62. doi:10.1016/0041-624X(91)90174-7.
- 46. Hale, J. Ultrasonic density measurement for process control. Ultrasonics 1988, 26, 356–357. doi:10.1016/0041-624X(88)90036-4.
- 47. Henning, B.; Daur, P.C.; Prange, S.; Dierks, K.; Hauptmann, P. In-line concentration measurement in complex liquids using ultrasonic sensors. *Ultrasonics* **2000**, *38*, 799–803. doi:10.1016/S0041-624X(99)00190-0.
- 48. Campos, M.M. Medidor de Vazao de Multi-Trajetorias (in Portuguese). Master's Thesis, Universidade Federal de Itajuba, Itajuba, Brazil, 2017.
- 49. Gruber, P.; Wermelinger, F.; Hug, S. Experience with the ATT method for discharge measurement with adaptive weighting of the path velocities. In Proceedings of the HYDRO 2013 Conference, Innsbruck, Austria, 7 9 October 2013.
- Gruber, P.; Marushchenko, S. Comparative study of 4(8)-path and 5(10)-path configurations for ATT flow measurements in circular conduits. In Proceedings of the IGHEM 2014 Conference, Itajuba, Brazil, 16–19 September 2014.

- 51. Tresch, T.; Lüscher, B.; Staubli, T.; Gruber, P. Presentation of optimized integration methods and weighting corrections for the acoustic discharge measurement. In Proceedings of the IGHEM 2008 Conference, Milano, Italy, 3–6 September 2008.
- Hug, S.; Staubli, T.; Gruber, P. Comparison of measured path velocities with numerical simulations for heavily disturbed velocity distributions. In Proceedings of the IGHEM 2012 Conference, Trondheim, Norway, 27–30, June 2012.
- 53. RZR Bombas Positivas. Bombas de Engrenagens Internas Modelo RZR-30000. 2014. Available online: https://rzrbombas.com. br/wp-content/themes/rzr/catalogos/RZR-30.000-SVA.pdf (accessed on 31 October 2021).
- 54. The Engineering ToolBox. Water—Speed of Sound. 2021. Available online: https://www.engineeringtoolbox.com/sound-speed-water-d_598.html (accessed on 31 October 2021).
- 55. Jones, Frank E and Harris, Georgia L. ITS-90 density of water formulation for volumetric standards calibration. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1992**, *97*, 335. doi:10.6028/jres.097.013.
- Buck, W.; Rudtsch, S., Thermal Properties. In Springer Handbook of Materials Measurement Methods; Czichos, H., Saito, T., Smith, L., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin/Heidelberg, Germany, 2006; pp. 399–429. doi:10.1007/978-3-540-30300-8_8.
- Marlair, G.; Cwiklinski, C.; Tewarson, A. An analysis of some practical methods for estimating heats of combustion in fire safety studies. In Proceedings of the Interflam 99 Conference, Edinburgh, United Kingdom, 29 June – 1 July 1999.
- 58. Ponomarev, D.A.; Mettee, H.D.; Miller, J. Empirically estimated heats of combustion of oxygenated hydrocarbon bio-type oils. *BioResources* 2015, *10*, 3638–3656.
- 59. Corilo, Y.E.; Rowland, S.M.; Rodgers, R.P. Calculation of the total sulfur content in crude oils by positive-ion atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 3962–3966. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b00497.
- BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML. Evaluation of Measurement Data—Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. 2008. Available online: https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (accessed on 30 October 2021).
- 61. BRITISH STANDARD. BS ISO 5168:2005—Measurement of Fluid Flow—Procedures for the Evaluation of Uncertainties; International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland; 2005.