

# PROPOSTA DE CALIBRAÇÃO DE AMPLA FAIXA DO DMA<sup>TM</sup> HPM POR MEIO DE ROTINA COMPUTACIONAL

I. GONÇALVES<sup>1,2</sup>, D. SANTOS<sup>1,2</sup>, P. COUTO<sup>1</sup>, A. MEHL<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

E-mail para contato: isaquesgoncalves@eq.ufrj.br

**RESUMO** – Este trabalho descreve o processo de calibração nas faixas de pressão entre 10 e 610 bar e de temperatura entre 20 a 100 °C de um densímetro DMA<sup>TM</sup> HPM do fabricante Anton Paar. A calibração se baseia em um modelo matemático que correlaciona dados de pressão, temperatura e período de oscilação com valores de densidade de dois fluidos de referência. Neste trabalho, são comparados dois métodos diferentes para o ajuste desse modelo: um por meio de um *software* comercial de código fechado e o outro baseado em um algoritmo desenvolvido no *Scilab* (um *software* de código aberto). Dados experimentais de período de oscilação da água e do hexano foram obtidos nas faixas de pressão e temperatura supracitadas para compor um conjunto de dados para os ajustes. Para avaliar a robustez de ambos os métodos, dados experimentais de período de oscilação do tolueno foram medidos no DMA<sup>TM</sup> HPM entre 10 a 610 bar a 25 °C e correlacionados tanto com o modelo do *software* comercial quanto do método desenvolvido neste trabalho para obter valores de densidades que foram comparadas com uma fonte de referência. Como resultado, o algoritmo desenvolvido no *Scilab* se equipara ao *ETWRA*, no entanto possui a vantagem de ser desenvolvido em um programa de código aberto, o que permite futuras otimizações e adaptações por parte do usuário.

## 1. INTRODUÇÃO

A densidade é uma propriedade chave que determina o comportamento volumétrico dos fluidos do reservatório. É empregada, por exemplo, na estimativa do volume de óleo e gás, sendo também necessária para o cálculo do gradiente de pressão no reservatório. Além disso, dados de densidade de misturas sintéticas, representando um fluido-modelo do reservatório, fornecem uma abordagem inicial para estudar o comportamento volumétrico dos diferentes compostos para as propriedades finais do reservatório, conforme sugerido em Ahmed (2016).

Na literatura, o uso de densímetros de alta pressão em análises PVT é descrito na metodologia de trabalhos como os de Gonçalves et al. (2010), que mediu densidades experimentais do etanol a diferentes pressões e temperaturas para a obtenção dos coeficientes de expansão térmica e térmico de pressão e da compressibilidade isotérmica, e de Kodama et al. (2008), já para construir uma equação de estado para misturas de dióxido de carbono com etanoato de isopropila.

Dentre densímetros de alta pressão, o DMA<sup>TM</sup> HPM é um equipamento produzido e distribuído pela Anton Paar. Este é uma célula medidora de densidade para altas pressões e temperaturas, realizando medidas de densidade a pressões de até 1 400 bar e na faixa de temperaturas de -10 °C a 200 °C. Segundo Anton Paar GmbH (2016), a amostra é inserida em um tubo em formato de “U” de Hastelloy C-276 vibrando a uma frequência característica que se altera mediante à densidade da amostra e fornece um valor de tal propriedade por correlação matemática entre pressão ( $p$ ) em bar, temperatura ( $T$ ) em °C e o período de oscilação ( $\Delta t$ ) em  $\mu$ s. O DMA<sup>TM</sup> HPM deve ser submetido a calibrações, que podem ser classificadas como pontual ou de ampla faixa.

Na calibração de ampla faixa, o densímetro correlaciona um conjunto de dados contendo  $p$ ,  $T$  e  $\Delta t$  de dois fluidos com densidades distintas por meio de um polinômio (Equação 1) contendo onze coeficientes ( $AA, AB, \dots, AK$ ) a serem determinados. Estes coeficientes são, até então, obtidos por meio de um programa de código fechado incluído no *software* distribuído pela Anton Paar denominada *Excel Tool for Wide Range Adjustments* (aqui referenciado como *ETWRA*) que não pode ser modificado e tem sua aplicabilidade restrita à estimação dos coeficientes polinomiais da Equação 1, além de demandar esforços extras em sua instalação e implementação conforme detalhado em Anton Paar GmbH (2016) devido à incompatibilidade do *ETWRA* com alguns sistemas operacionais.

$$\begin{aligned} \text{densidade} = & AA + AB \cdot T + AC \cdot p + AD \cdot T^2 + AE \cdot p^2 \\ & + (AF + AG \cdot T + AH \cdot p + AI \cdot T^2 + AJ \cdot p^2) \cdot \Delta t^2 + AK \cdot \Delta t^4 \end{aligned} \quad (1)$$

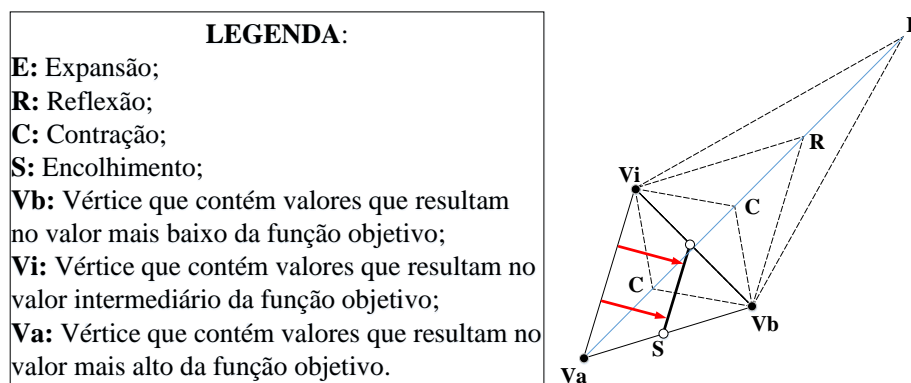
Uma rotina computacional desenvolvida em um *software* de código aberto é uma alternativa ao *ETWRA*. Dentro desse contexto, o *Scilab* é uma opção viável, já que possui um recurso chamado *fminsearch* em sua biblioteca, o qual é uma função de otimização por minimização baseada no método Simplex pelo algoritmo de Nelder-Mead. Este algoritmo sorteia valores de entrada próximos a uma estimativa inicial fornecida pelo usuário que constituem pontos denominados vértices. Avaliando-se comparativamente os valores de uma função objetivo determinada pelo usuário, o algoritmo realiza passos geométricos (Figura 1) em torno dos valores que compõem a estimativa inicial. Estes passos podem ser uma reflexão, expansão, contração ou encolhimento em relação ao pior vértice (que gerou o valor mais alto da função objetivo). O processo geométrico adaptado de Baudin (2010) que está esquematizado na Figura 1 se repete até que o ponto ótimo de minimização submetido às opções do método seja encontrado.

Por iteração, o algoritmo calcula a função objetivo múltiplas vezes até uma quantidade máxima (*MaxFunEvals*) e realiza um passo geométrico até alcançar o número de iterações máximo (*MaxIter*). A *fminsearch* também conta com opções que se referem à tolerância em  $x$  - ou em qualquer outro parâmetro ajustável (*TolX*) e na função objetivo (*TolFun*), dizendo respeito ao passo mínimo que estes valores devem chegar a dar para que a otimização se cesse. A minimização se encerra quando as tolerâncias são satisfeitas em um número de iterações e de avaliações da função objetivo menor do que os máximos.

Assim, é possível aplicar a *fminsearch* a uma rotina computacional para a estimação dos parâmetros da Equação 1, tendo a minimização dos desvios das densidades experimentais em relação aos valores de referência como objetivo. Deste modo, o presente trabalho propõe o uso

de uma rotina computacional implementada no *Scilab* que usa a *fminsearch* para a estimação dos coeficientes polinomiais da Equação 1, avaliando-se o desempenho desta rotina comparativamente à *ETWRA*.

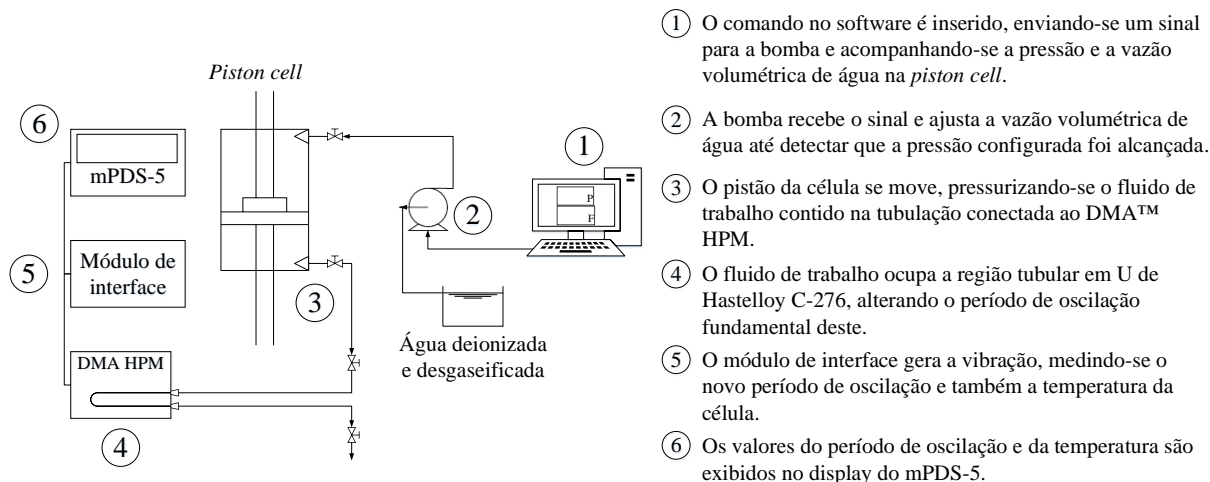
Figura 1 – Esquema dos Passos Geométricos da Minimização por Simplex Nelder-Mead.



## 2. METODOLOGIA

**Dados Experimentais:** Obtiveram-se os períodos de oscilação experimentais a pressões de [(10,00, 40,00, 70,00, 100,00, 130,00, 160,00, 190,00, 220,00, 250,00, 280,00, 310,00, 340,00, 370,00, 400,00, 430,00, 460,00, 490,00, 520,00, 550,00, 610,00)  $\pm$  0,03] bar e a temperaturas de [(20,00, 40,00, 60,00, 80,00 e 100,00)  $\pm$  0,02] °C de água deionizada e de hexano 99% P. A., ambos desgaseificados, foram obtidas utilizando-se o sistema esquematizado na Figura 2, o qual é composto por uma bomba *Quizix Q5000 Pump System*, uma *piston cell Proserv* 640 mL contendo o fluido de trabalho e o DMA<sup>TM</sup> HPM da Anton Paar. O sistema foi mantido a temperatura constante com a utilização de um banho termostático *Julabo F12*. Para a verificação da acurácia da calibração, as densidades experimentais do tolueno foram obtidas a (25,00  $\pm$  0,02) °C nos pontos de pressão supracitados.

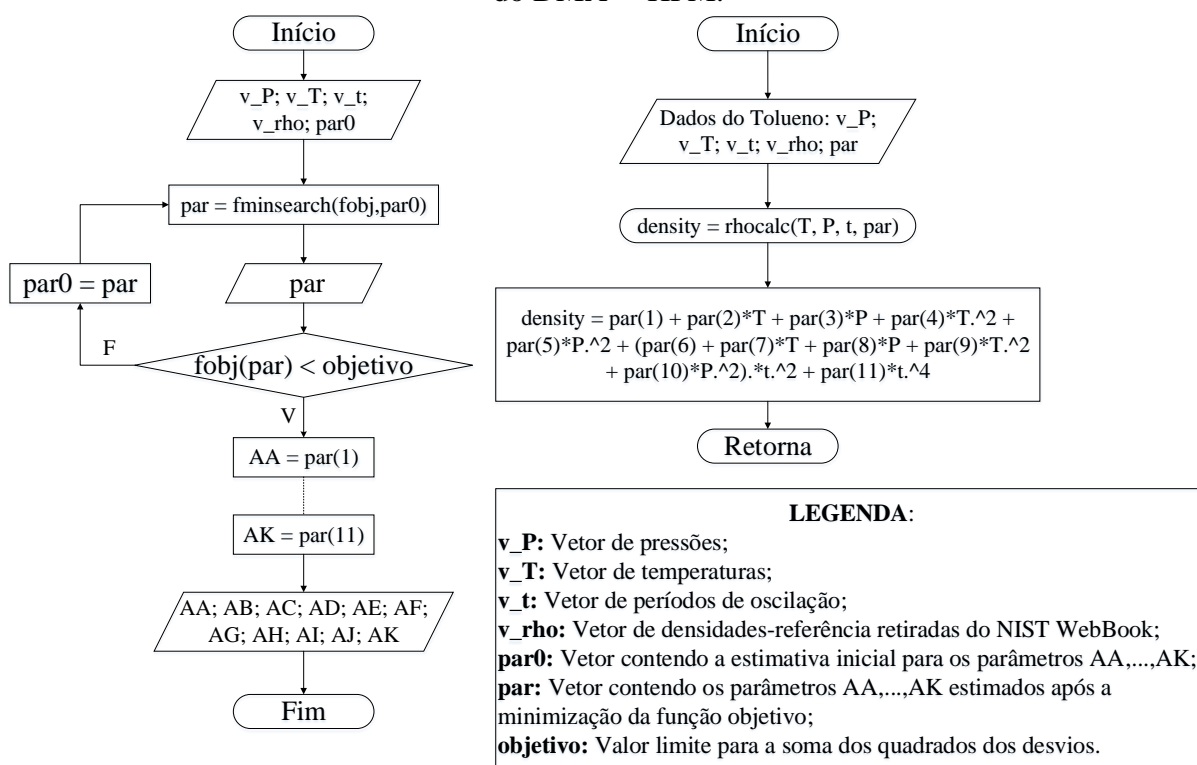
Figura 2 – Esquema de Processo do Sistema de Medição de Densidades.



**Estimação de parâmetros:** Os parâmetros ajustáveis da Equação 1 foram estimados com o auxílio de uma rotina computacional (Figura 3) no *Scilab* pela função *fminsearch*, onde a solução da minimização se torna a estimativa inicial da minimização posterior até que a função objetivo (Fobj, Equação 2), atinja um valor limite predeterminado pelo usuário. A função *fminsearch* foi otimizada ajustando-se as seguintes opções: *MaxIter* = 1 000 000, *MaxFunEvals* = 1 000 000, *TolX* =  $1 \cdot 10^{-11}$ , *TolFun* =  $1 \cdot 10^{-11}$  e *Disp* = *iter*.

$$Fobj = \sum_{i=1}^n (\rho^{exp} - \rho^{ref})^2 \quad (2)$$

Figura 3 – Rotina Computacional de Estimação de Parâmetros da Calibração de Ampla Faixa do DMA™ HPM.



**Avaliação de desempenho da estimação:** Obtendo-se os parâmetros via *ETWRA* e via *Scilab*, calculou-se o desvio absoluto médio (DAM, Equação 3) para o conjunto de dados da água e do hexano para fins de comparação entre as duas estimações. Com dados de período de oscilação experimentais do tolueno, realizou-se a verificação de dados de densidade comparando-se os desvios absolutos (DA, Equação 4) das densidades calculadas a partir dos dois conjuntos de parâmetros.

$$DAM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\rho^{exp} - \rho^{ref}| \quad (3)$$

$$DA = |\rho^{exp} - \rho^{ref}| \quad (4)$$

Onde  $\rho^{exp}$  é a densidade calculada pela Equação 1 contendo os coeficientes estimados e  $\rho^{ref}$  é a densidade referência obtida em NIST (2018).

### 3. DISCUSSÃO

Os parâmetros estimados pelos dois métodos estão dispostos na Tabela 1, onde também foram comparados o desvio absoluto máximo e o médio.

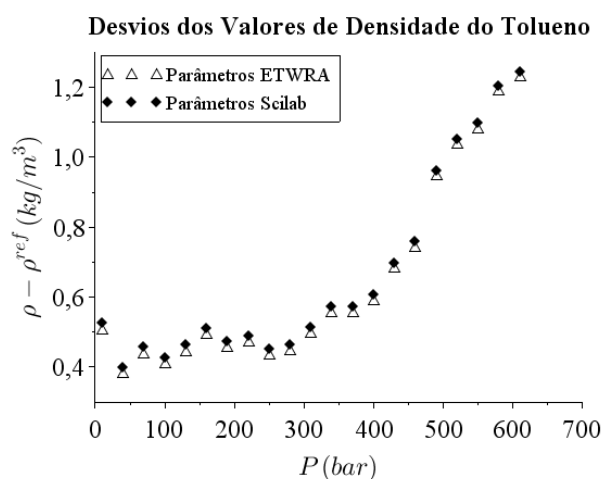
Ainda que hajam diferenças nos valores dos parâmetros, o desempenho das duas estimações é equiparável dada a diferença pouco significativa entre os perfis de desvios, onde a amplitude máxima dos desvios via *ETWRA* é levemente menor do que dos obtidos via *Scilab*, mas o desvio absoluto médio deste último é ligeiramente menor.

Tabela 1 – Comparação do Desempenho das Duas Estimações de Parâmetros

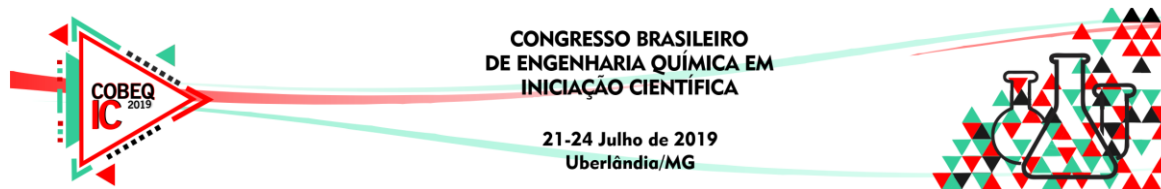
	Via <i>ETWRA</i>	Via <i>Scilab</i>
AA · 10 <sup>-4</sup> (kg m <sup>-3</sup> )	-3,175155	-3,185987
AB (kg m <sup>-3</sup> °C <sup>-1</sup> )	-5,270910	-5,319134
AC · 10 <sup>2</sup> (kg m <sup>-3</sup> bar <sup>-1</sup> )	-6,099636	-6,190564
AD · 10 <sup>2</sup> (kg m <sup>-3</sup> °C <sup>-2</sup> )	-1,126378	-1,129163
AE · 10 <sup>4</sup> (kg m <sup>-3</sup> bar <sup>-2</sup> )	1,658864	1,663337
AF · 10 <sup>3</sup> (kg m <sup>-3</sup> μs <sup>-2</sup> )	6,579975	6,609937
AG · 10 <sup>7</sup> (kg m <sup>-3</sup> μs <sup>-2</sup> °C <sup>-1</sup> )	1,007649	1,074388
AH · 10 <sup>9</sup> (kg m <sup>-3</sup> μs <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> )	7,257684	7,380847
AI · 10 <sup>9</sup> (kg m <sup>-3</sup> μs <sup>-2</sup> °C <sup>-2</sup> )	1,331578	1,334541
AJ · 10 <sup>11</sup> (kg m <sup>-3</sup> μs <sup>-2</sup> bar <sup>-2</sup> )	-2,239587	-2,245633
AK · 10 <sup>10</sup> (kg m <sup>-3</sup> μs <sup>-4</sup> )	-2,864859	-2,885575
Desvio Absoluto Máximo (kg m <sup>-3</sup> )	0,767669	0,767812
Desvio Absoluto Médio (kg m <sup>-3</sup> )	0,153831	0,153809

Os desvios absolutos (Equação 4) obtidos para o tolueno estão representados na Figura 5. Observa-se que a rotina *Scilab* pouco diferiu da *ETWRA* em desempenho, onde os maiores desvios se concentraram nos pontos de maior pressão sem causa definida para ambas as estimações. Entretanto, a rotina *Scilab* se torna vantajosa pela maior aplicabilidade visto que é possível implementar qualquer outra relação matemática que baseie a calibração de um equipamento e que dependa de parâmetros ajustáveis.

Figura 5 – Verificação da Calibração com Tolueno a 25 °C.







Vale a pena ressaltar que o problema de otimização da Equação 1 via *Scilab* é sensível à estimativa inicial, o que requer a tentativa de diferentes conjuntos de parâmetros por parte do usuário para dar início à estimação. Esta predição inicial é geralmente necessária para a resolução de problemas multiparamétricos por meio de métodos determinísticos como o Simplex. Por esse motivo, recomenda-se trocar a estimativa inicial se for mostrada uma série de encolhimentos no console do *Scilab*; e aumentar o valor das opções de tolerância em  $x$  (*TolX*) e na função objetivo (*TolFun*) se Fobj atingir valores menores do que a variável *objetivo* onde, em último caso, aumenta-se o valor desta variável para que o programa forneça os parâmetros finais ótimos atendendo a todos os critérios de tolerância.

## 6. CONCLUSÃO

A rotina *Scilab* desenvolvida no presente trabalho não diferiu significativamente em desempenho da *Excel Tool for Wide Range Adjustments* fornecida pela Anton Paar. No entanto, a rotina desenvolvida no *Scilab* apresentada neste trabalho pode ser considerada mais vantajosa devido à possibilidade de ser otimizada mediante ao ajuste das opções do algoritmo Nelder-Mead ou da tentativa de ajuste por meio de outros métodos numéricos. Assim, a rotina *Scilab* é passível de ser aplicada em calibrações de ampla faixa do DMA™ HPM inclusive podendo fornecer um ajuste mais robusto do que o obtido por um *software* comercial do fabricante.

## 7. REFERÊNCIAS

- AHMED, T. PVT Properties of Crude Oils. *Equations Of State And Pvt Analysis*, [s. l.], p. 239-466, 2016. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-801570-4.00004-0>;
- ANTON PAAR GMBH (Áustria). *Instruction Manual DMA HPM: Density Measuring Cell for High Pressures and High Temperatures (Original Instruction)*. Graz: Anton Paar GmbH, 2016;
- ANTON PAAR GMBH (Áustria). *Instruction Manual Excel Tool for Wide Range Adjustments: Version for DMA HPM*. Graz: Anton Paar GmbH, 2016;
- BAUDIN, M. *Nelder-Mead User's Manual*. [s. l.]: Consórcio Scilab, 2010. 119 p.
- GONÇALVES, F. A. M. M. et al. PVT, viscosity, and surface tension of ethanol: New measurements and literature data evaluation. *The Journal Of Chemical Thermodynamics*, [s.l.], v. 42, n. 8, p. 1039-1049, ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2010.03.022>.
- KODAMA, D. et al. Volumetric properties of carbon dioxide+isopropyl ethanoate mixtures at 308.15 and 313.15K. *The Journal Of Supercritical Fluids*, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 128-134, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2008.07.021>.
- National Institute of Standards and Technology – NIST (Org.). *NIST Livro de Química na Web: Base de dados de Referência padrão do NIST número 69*. 2018.