

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Luiz Otávio Costa Mello



AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE FERRAMENTAS ANALÍTICAS
PARA ACOMPANHAMENTO DA FORMAÇÃO DE
INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA

RIO DE JANEIRO

2023

Luiz Otávio Costa Mello

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE FERRAMENTAS ANALÍTICAS PARA
ACOMPANHAMENTO DA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Ana Mehl, DSc.
Marcelo Ferreira de Souza Alves, MSc.
Renato Malbar Musiello Barcellos, Eng.

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

M87a Mello, Luiz Otávio Costa
Avaliação preliminar de ferramentas analíticas para acompanhamento da formação de incrustação inorgânica / Luiz Otávio Costa Mello. -- Rio de Janeiro, 2023.
109 f.

Orientadora: Ana Mehl.
Coorientador: Marcelo Ferreira de Souza Alves.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. Incrustação Inorgânica. 2. Detecção de incrustação. 3. Ultrassom. 4. Turbidimetria. 5. Condutivimetria. I. Mehl, Ana, orient. II. Alves, Marcelo Ferreira de Souza, coorient. III. Título.

Luiz Otávio Costa Mello

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE FERRAMENTAS ANALÍTICAS PARA
ACOMPANHAMENTO DA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado em 19 de dezembro de 2023.

Ana Mehl, DSc., UFRJ

Marcelo Ferreira de Souza Alves, MSc, UFRJ

Renato Malbar Musiello Barcellos, Eng., UFRJ

Carlos André Vaz Junior, DSc., UFRJ

Suzanny Paiva de Carvalho, DSc., UFRJ

Rio de Janeiro
2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria, primeiramente, de agradecer ao GIPQ, à UFRJ, ao LMCP, LabCFD e à Escola de Química por providenciar a estrutura, os meios e os conhecimentos que me permitiram chegar tão longe e poder executar este trabalho.

Em seguida, agradeço meus orientadores Ana Mehl, Marcelo Alves e Renato Malbar por todo auxílio que me deram nessa aventura única que é um trabalho de conclusão de curso. Agradeço também os pesquisadores, técnicos e alunos de IC do GIPQ, Bruna, Guilherme, Héliida, Lulu, Mariana Reis, Mariana Dias, Mateus e Renata. Além deles, os pesquisadores dos laboratórios LMCP e LabCFD Agnis, Pablo e Suzanny.

Como agradecimentos pessoais, gostaria de homenagear meus pais, Luiz Antonio de Mello e Maria de Lourdes Costa Mello por terem me dado as melhores condições possíveis para atender a faculdade e buscar uma educação superior. Meus irmãos, Luiz Felipe Costa Mello e Luiz Gustavo Costa Mello por serem excelentes apoios emocionais e companheiros.

Minha namorada, Susana Braga Santoro Santiago, que entrou na minha vida em um momento conturbado da faculdade e sempre me incentivou a seguir sendo meu melhor. Tenho certeza que sem seu apoio eu não teria a mesma motivação para finalizar essa faculdade e buscar sempre ser meu melhor.

Por fim agradeço meus amigos, porque sem eles a faculdade seria um lugar mais cinza e com certeza mais difícil, Gabriela Ladeira, Felipe Moraes, Felipe Pixinine, Ricardo Limoeiro, Daniel Turco, Erick Jordan e Jean Eduardo.

A vida é entediante se você não se desafiar.

- Furudate, Haruichi

RESUMO

Mello, Luiz Otávio Costa. **Avaliação preliminar de ferramentas analíticas para acompanhamento da formação de incrustação inorgânica**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A formação de incrustação inorgânica, ou *scale*, é um problema recorrente na indústria de óleo e gás, fazendo com que muitos recursos sejam gastos prevenindo e/ou remediando os seus efeitos. Por causa disso, é fundamental compreender o fenômeno assim como investigar diferentes técnicas para sua identificação de forma a minimizar os seus impactos na produção de petróleo. Para que seja possível reduzir suas consequências, uma parte essencial do processo é a detecção da sua formação. Quanto mais tempestiva é a detecção do problema, mais agilidade as operadoras são capazes de atuar de forma preventiva usando compostos que atuam como inibidores para impedir a expansão da incrustação inorgânica. Por esse motivo, neste estudo, pesquisou-se o fenômeno e realizaram-se experimentos para detectar a formação dessa incrustação. A partir de busca na literatura científica, foram preparadas salmouras para representar a água de formação e a água de injeção. O encontro das duas águas apresenta potencial de formação de depósitos inorgânicos. Com essas águas, testes visuais, de turbidimetria, de condutivimetria e de medidas de ultrassom foram feitos para, primeiramente, analisar como cada método identificava ou não o início da formação dos cristais que irão levar a formação de depósitos inorgânicos. Os experimentos foram realizados tanto sem inibidores na água de injeção como com diferentes concentrações destes. Os resultados obtidos para a metodologia da turbidez e da condutividade permitiram não só identificar a formação do *scale*, mas também o efeito do uso do inibidor. Os resultados obtidos visualmente demonstraram que a reação ocorre, mas não deixaram clara a diferença entre a água com e sem inibidor. Por fim, o teste de ultrassom não foi capaz de determinar a formação de incrustação inorgânica aplicando frequências nominais de 20 MHz, 50 MHz e 100 MHz. Como um estudo futuro, sugere-se analisar a formação de *scale* com transdutores de frequências maiores.

Palavras-chave: incrustação inorgânica; turbidimetria; condutivimetria; ultrassom.

ABSTRACT

MELLO, Luiz Otávio Costa. **Avaliação preliminar de ferramentas analíticas para acompanhamento da formação de incrustação inorgânica**. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Inorganic scale formation is a recurring problem in the oil and gas industry. A lot of resources are spent in preventing and/or remedying its effects. Therefore, it is fundamental to comprehend this phenomenon as well as investigate several identification and monitoring techniques to minimize its impacts in the petroleum production environment. In order to make it possible to reduce the inorganic scale consequences, an essential part of the process is detecting its formation. The faster it is to detect the problem, the faster the operators can act in a preventative form by utilizing chemical inhibitors to slow down the inorganic incrustation expansion. That's the motivation for the present study. This study reviews the phenomenon and performs an experimental investigation to determine if certain methodologies can detect the scale formation. Through search in scientific papers and books, brines that could represent formation water and injection water were prepared. When these two waters mix, they tend to form inorganic deposits. With these waters, visual, conductivity, turbidity and ultrasound tests were conducted to, primarily, analyze how each method identifies, or not, onset of the crystallization that will lead to the inorganic incrustation formation. Experimental runs were conducted with and without the presence of chemical inhibitors in the injection water. Three different inhibitor concentrations were studied. The results for the turbidity and conductivity methodologies allowed not only to identify the scale formation but also the effects of having inhibitors in the mixture. Results obtained through the visual method allowed to determine that the reaction did, in fact, occur, however, it was unsatisfactory in determining the inhibitor efficiency. Lastly, we couldn't determine the onset using the ultrasound methodology in the temporal domain applying 20 MHz, 50 MHz, or 100 MHz nominal-frequency transducers. The use of transducers with higher frequency is suggested as a future study.

Keywords: inorganic scale; turbidimetry; conductivity; ultrasound

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Exemplo de tubulação afetada pela formação de *scale*
- Figura 2.2 - Diagrama de transmissão direta (a) em pulso eco (b) por incidência normal
- Figura 2.3 – Sinal do ultrassom em fase líquida
- Figura 2.4 – Sinal do ultrassom no ponto de bolha
- Figura 2.5 – Estrutura molecular do inibidor PAPEMP
- Figura 3.1 – Tubo graduado para *Bottle-test*
- Figura 3.2 – Célula de medidas montada para ultrassom
- Figura 3.3 – Fluxograma da metodologia experimental seguida
- Figura 3.4 – Câmara escura montada para *bottle-test*
- Figura 4.1 – *Bottle test* mistura FW - SW0 nos tempos 1 minuto, 10 minutos e 1 hora
- Figura 4.2 - *Bottle test* mistura FW – SW25 nos tempos 1 minuto, 10 minutos e 1 hora
- Figura 4.3 - *Bottle test* mistura FW – SW50 nos tempos 1 minuto, 10 minutos e 1 hora
- Figura 4.4 - Testes de turbidez em branco
- Figura 4.5 - Média de turbidez e desvios padrões para misturas de FW-SW0, FW-SW5, FW-SW25 e FW-SW50
- Figura 4.6 - Testes de condutividade para as salmouras antes das misturas
- Figura 4.7 - Média de condutividade e desvios padrões para misturas de FW-SW0, FW-SW5, FW-SW25 e FW-SW50
- Figura 4.8 – Voltagem pico a pico do pulso a0000 no teste em branco
- Figura 4.9 – Voltagem pico a pico do pulso a1000 no teste em branco
- Figura 4.10 – Velocidade de propagação e temperatura da água de formação no teste em branco
- Figura 4.11 – Velocidade de propagação e temperatura da água de injeção sem inibidor no teste em branco
- Figura 4.12 – Média da voltagem pico a pico do pulso a0000 e desvio padrão para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 20 MHz
- Figura 4.13 – Média da voltagem pico a pico do pulso a1000 e desvio padrão para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 20 MHz
- Figura 4.14 – Média da velocidade de propagação e temperatura para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 20 MHz

Figura 4.15 – Voltagem pico a pico do pulso a0000 para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 50 MHz

Figura 4.16 – Voltagem pico a pico do pulso a1000 para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 50 MHz

Figura 4.17 – Velocidade de propagação e temperatura para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 50 MHz

Figura 4.18 – Voltagem pico a pico a0000 para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 100 MHz

Figura 4.19 – Voltagem pico a pico a1000 para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 100 MHz

Figura 4.20 – Velocidade e temperatura para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 100 MHz

Figura 4.21 – Medianas de tamanho de partícula em micrômetros ao longo do tempo

Figura 4.22 – Distribuição do tamanho de partícula para mistura FW-SW0 após decorridos 30 minutos

Figura 4.23 – Distribuição do tamanho de partícula para mistura FW-SW5 após decorridos 30 minutos

Figura 4.24 – Distribuição do tamanho de partícula para mistura FW-SW25 após decorridos 30 minutos

Figura 4.25 – Distribuição do tamanho de partícula para mistura FW-SW50 após decorridos 30 minutos

Figura 5.1 – Metodologias e objetivos alcançados

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Solubilidade dos principais sais inorgânicos de scale em água

Tabela 3.1 – Sais utilizados

Tabela 3.2 – Equipamentos utilizados para os testes

Tabela 3.3 – Composição das salmouras utilizadas

Tabela 3.4 – Relação entre os sais e íons utilizados

Tabela 3.5 – Massa molar dos átomos e dos sais utilizados

Tabela 3.6 – Exemplo hipotético de tratamento de dados

Tabela 4.1 - Visibilidade do *Bottle test*

Tabela 4.2 – Tratamento de dados para as triplicatas da mistura FW-SW0

Tabela 4.3 – Condutividade em função do tempo para mistura FW-SW0 após tratamento de dados

Tabela 4.4 – Condutividade em função do tempo para mistura FW-SW5 após tratamento de dados

Tabela 4.5 – Condutividade em função do tempo para mistura FW-SW25 após tratamento de dados

Tabela 4.6 – Condutividade em função do tempo para mistura FW-SW50 após tratamento de dados

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

bbl/d	Barris de petróleo produzidos por dia
EQ	Escola de Química
FW	Água de formação
GIPQ	Grupo de Integração de Processos Químicos
LabCFD	Laboratório de Dinâmica de Fluidos Computacional
LMCP	Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo
NIST	National Institute of Standards and Technology
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez
PAPEMP	Ácido Poliamino Poliéter Metileno Fosfônico
ppm	Parte por milhão
SW0	Água de injeção de sem presença de inibidores de incrustação
SW5	Água de injeção com 5 ppm de inibidor PAPEMP
SW25	Água de injeção com 25 ppm de inibidor PAPEMP
SW50	Água de injeção com 50 ppm de inibidor PAPEMP
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

BaSO ₄	Sulfato de bário
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
H ₂ O	Água
MHz	MegaHertz
mS/cm	Microsiemens por centímetro
SiO ₂	Sílica
SrSO ₄	Sulfato de estrôncio
°C	Graus Celsius
μL	Microlitros
μm	Micrômetro
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Contextualização	15
1.2	Objetivos	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Incrustações Inorgânicas	18
2.1.1	Carbonato de cálcio (CaCO_3)	19
2.1.2	Sulfato de bário (BaSO_4)	20
2.1.3	Sulfato de cálcio (CaSO_4)	20
2.1.4	Sulfato de estrôncio (SrSO_4)	20
2.2	Incrustação inorgânica na indústria do petróleo	20
2.3	Mecanismo de formação de incrustação inorgânica	21
2.3.1	Fatores Externos	21
2.3.1.1	Mistura de Águas Incompatíveis	22
2.3.2	Fatores Internos	22
2.4	Técnicas de detecção	23
2.4.1	Ultrassom	23
2.4.1.1	Estudos prévios no uso de ultrassom para detecção de incrustação inorgânica	26
2.4.1.1.1	Espectroscopia acústica na detecção de cristalização	26
2.4.1.1.2	Montagem de Aparato de Detecção e Análise por Transformadas Matemáticas	27
2.4.1.1.3	Exploração do domínio temporal em experimentos acústicos para detecção de transição de fases	29
2.4.2	Turbidimetria	30
2.4.3	Conduvimetria	31
2.4.4	<i>Bottle Test</i>	32
2.4.5	Conclusões Parciais das Metodologias Revisadas	32
2.5	Controle de Incrustação Inorgânica	33
2.5.1	Inibidores de incrustação inorgânica	33
2.5.1.1	Inibidor de fosfonato PAPEMP	34
2.5.2	Tratamento squeeze de inibidor de incrustação	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	Materiais	36
3.2	Métodos	38

3.2.1	Formulação das Salmouras	40
3.2.1.1	Teste preliminar para determinar a cinética da reação	42
3.2.2	<i>Bottle Test</i>	42
3.2.3	Medição por Turbidez	44
3.2.4	Medição de Condutividade	44
3.2.5	Medição por Ultrassom	46
3.2.6	Medição de Tamanho de Partícula	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Preparação das Salmouras	49
4.1.2	Teste preliminar para determinar reação de precipitação	49
4.2	Bottle-Test	49
4.3	Turbidimetria	53
4.4	Conduvimetria	55
4.5	Espectroscopia Acustica e Tamanho de Partícula	63
4.6	Discussão Geral e Comparação Entre os Métodos	75
5	CONCLUSÕES	78
5.1	Sugestões de Estudos Futuros	79
6	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICE A – Descrição da Metodologia para Formulação das Águas	87
	APÊNDICE B – Descrição da Metodologia para <i>Bottle-Test</i>	88
	APÊNDICE C – Descrição da Metodologia para Turbidimetria	89
	APÊNDICE D – Descrição da Metodologia para Conduvimetria	90
	APÊNDICE E – Descrição da Metodologia para Ultrassom	91
	APÊNDICE F – Descrição da Metodologia para Tamanho de Partícula	92
	APÊNDICE G – Imagens durante o experimento de <i>Bottle-Test</i>	93

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O petróleo é hoje um dos maiores participantes da economia brasileira, representando 11% do PIB e 33,1% da fonte de energia interna do país (MORAIS e OLIVEIRA, 2022). Portanto, é de interesse realizar pesquisas e estudos acerca de temas que envolvem sua obtenção, separação, beneficiamento e utilização.

Com a forte demanda por petróleo, muitos dos poços em terra foram explorados, levando o mundo a buscar por regiões ainda inexploradas, ou seja, com maior abundância de poços. Esses reservatórios se encontram no mar. Devido à oportunidade financeira que esse mercado explora, muitos investimentos têm sido feitos para permitir a sua extração (MIKAEL, 2014; AMIRI *et al*, 2021).

Para realizar essa extração, há duas formas principais: a partir de plataformas *on shore* (em terra) e a partir de plataformas *off shore* (Library of Congress, 2023). Atualmente, 97% da produção de petróleo nacional é feita de forma *off shore* (MORAIS e OLIVEIRA, 2022). Cada uma dessas formas de exploração envolve determinados riscos que devem ser minimizados. Entre os principais desafios que podem ser encontrados, um é a garantia de escoamento (ADEYANJU e OYEKUNLE, 2013).

Esse processo é definido como o transporte bem-sucedido de uma fonte de hidrocarbonetos do seu poço até o seu ponto de venda (IRMANN-JACOBSEN, 2012). A garantia de escoamento é considerada uma das tarefas mais críticas da atualidade no campo de óleo e gás, inclusive no *off shore* (THEYAB, 2018).

Os principais desafios a esse transporte são os asfaltenos, as parafinas, os hidratos gasosos e a incrustação inorgânica (THEYAB, 2018). O presente estudo se concentra na incrustação inorgânica.

As incrustações inorgânicas são depósitos duros, principalmente de sais de bário, estrôncio e cálcio, que se acumulam nas tubulações das unidades de produção de óleo e gás. Esse material precipita formando cristais que crescem e, ao atingir tamanhos maiores, podem aderir às paredes dos oleodutos, causando redução de fluxo (SANTANA e MANZELA, 2016).

Dentre as principais causas de incrustação inorgânica, cita-se a incompatibilidade química entre a água de formação e a água de injeção (KAN, DAI e TOMSON, 2020). A água de formação encontra-se diretamente nos poros da rocha contendo os hidrocarbonetos desejados e, ao extrair o óleo da rocha, a água de formação é extraída em conjunto. Essa água contém

diversos íons inorgânicos como cálcio (Ca^{+2}), bário (Ba^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}) (SANTANA e MANZELA, 2016).

A água de injeção, por outro lado, é advinda de um processo utilizado para resolver o problema de queda de pressão que ocorre durante a obtenção do petróleo. Durante a produção, manter a pressão é importante para que o rendimento da operação não seja comprometido. Para assegurar um nível adequado dessa grandeza, é utilizado um processo de injeção de fluidos, sendo o mais comum, em plataformas *off shore*, a água do mar (JORDAN *et al*, 2008; SANTANA e MANZELA, 2016; KAN, DAI e TOMSON, 2020).

A partir dessa tecnologia, a água é injetada no sistema para, de forma artificial, manter a diferença de pressão entre o poço e a superfície. De forma a mitigar a eventual incompatibilidade química entre águas, muitas plataformas de produção *off shore* já contam com unidades de tratamento para água do mar prévias à injeção, como unidades de remoção de sulfato através de processo por membranas (SANTANA e MANZELA, 2016). No entanto, essa água, mesmo após pré-tratamento, contém compostos iônicos. O mais problemático é o ânion sulfato (SO_4)²⁻ por precipitar em sais de sulfato, que apresentam baixa solubilidade (JORDAN *et al*, 2008; SANTANA e MANZELA, 2016; KAN, DAI e TOMSON, 2020).

No encontro dessas duas águas (formação e injeção), devido a uma possível incompatibilidade, pode ocorrer a precipitação de compostos insolúveis, denominados de incrustações inorgânicas ou *scale*, da nomenclatura em inglês (SANTANA e MANZELA, 2016).

Por prejudicar a garantia de escoamento, é importante estudar métodos para evitar a formação de *scale*. Nesse contexto, há compostos químicos, chamados de inibidores, que retardam essa formação (MADY e KELLAND, 2020) e podem ser aplicados. Dentre os inibidores, ressaltam-se os compostos a base de fosfonato, os quais serão explorados experimentalmente no presente trabalho.

Com o advento do pré-sal, que contém maiores concentrações de sais na sua água de formação (KRAEMER, 2015; DANTAS, 2018), tornou-se ainda mais importante detectar e controlar, ou até mesmo evitar, a formação de incrustações inorgânicas o mais breve possível, evitando trocas dispendiosas de materiais e equipamentos da plataforma (SANTANA e MANZELA, 2016; THEYAB, 2018).

Dessa forma, o presente trabalho estuda diferentes metodologias para a detecção da formação de incrustação inorgânica, permitindo melhorar a capacidade de previsão/detecção do problema. As metodologias estudadas são método acústico (uso de ultrassom via espectroscopia acústica), turbidimetria, condutivimetria e método estático visual.

1.2 OBJETIVOS

Tendo em vista o desafio relacionado à formação de incrustação inorgânica durante a produção de petróleo, o presente estudo tem como seu objetivo geral a avaliação preliminar comparativa de técnicas analíticas para serem utilizadas no acompanhamento da formação das incrustações em escala de bancada e em condições ambiente, focando na cristalização.

Para atingir esses objetivos, foram estabelecidas metodologias experimentais para realizar acompanhamento da formação de *scale* por condutivimetria, turbidimetria, aspecto visual e através do método acústico. Foi avaliada a formação de *scale* com e sem a presença de inibidor de fosfonato tipo PAPEMP.

O presente documento está estruturado da seguinte forma: o Capítulo 1 apresenta a motivação para o trabalho bem como seus objetivos. No Capítulo 2, é descrita a fundamentação teórica para abordar os temas apresentados, seguido do Capítulo 3, em que se apresentam os materiais necessários e a metodologia seguida. Os resultados e discussão são apresentados no Capítulo 4. No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões e sugestões para estudos futuros. Por fim, o Capítulo 6 apresenta as referências utilizadas nesse trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS

Também chamadas de *scale*, as incrustações inorgânicas são, em sua maioria, sais de baixa solubilidade presentes na água que, quando precipitam, podem se aglomerar. Essa aglomeração, quando excessiva, causa problemas na garantia de escoamento, como a inoperação de poços produtores e altos custos de manutenção e operação (ZHANG *et al*, 2022).

Na Figura 2.1, é possível observar um duto que teve sua secção de escoamento consideravelmente reduzida devido à formação de incrustação inorgânica, criando um bloqueio na sua vazão e limitando seu rendimento.

Figura 2.1 - Exemplo de tubulação afetada pela formação de *scale*



Fonte: *Modern Pumping Today* (2014)

Dentre os possíveis sais inorgânicos de precipitação, os mais persistentes na indústria são o carbonato de cálcio (CaCO_3), o sulfato de bário (BaSO_4), o sulfato de cálcio (CaSO_4) e o sulfato de estrôncio (SrSO_4) (VIDAL, 2015; SANTANA e MANZELA, 2016). Para a formação das incrustações, as principais variáveis influentes são a concentração e a solubilidade dos sais. Todos os sais possuem graus de solubilidade diferentes e, quanto menor a solubilidade de um sal, maior é a sua tendência de precipitar (ANDRADE, 2009).

A Tabela 2.1 apresenta os principais sais responsáveis por incrustação inorgânica e suas solubilidades, evidenciando a do sulfato de bário como a menor e, conseqüentemente, o sal com maior potencial de precipitação.

Tabela 2.1 - Solubilidade dos principais sais inorgânicos de *scale* em água

Precipitado	Solubilidade (mg/L) em H ₂ O a 25 °C
Sulfato de Bário (BaSO ₄)	2
Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	53
Sulfato de Estrôncio (SrSO ₄)	114
Sulfato de Cálcio (CaSO ₄)	2.000
Sulfato de Sódio (Na ₂ SO ₄)	28.100
Sulfato de Magnésio (MgSO ₄)	35.100
Sulfato de Potássio (K ₂ SO ₄)	120.000

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Reis (2011) e NIST (2023)

Os sais encontrados na incrustação em cada caso variam, contudo, não só com base na solubilidade dos possíveis componentes, mas, especialmente, pela composição das águas envolvidas, características da exploração de cada poço. Essa peculiaridade foi explorada em Vidal (2015), em que foram estudados quatro poços do campo “Tetra Negro” e, mesmo sendo do mesmo campo, cada poço apresentou uma concentração de sais inorgânicos diferentes.

Além disso, o momento da vida de produção do poço também influencia. A preocupação com depósitos de carbonato ocorre no início da vida útil uma vez que tanto o cátion quanto o ânion estão na água de formação. Já os depósitos de sulfato se dão pela mistura da água de injeção, proveniente do mar, contendo alta concentração de grupamentos de sulfato (CARVALHO, 2017).

Nas seções 2.1.1, 2.1.2, 2.1.3 e 2.1.4, os quatro sais de menor solubilidade serão discutidos, explicando melhor suas formações e relação com a formação de *scale*.

2.1.1 Carbonato de cálcio (CaCO₃)

O carbonato de cálcio é formado quando o cátion bivalente do cálcio (Ca⁺²) se combina com o ânion carbonato (CO₃²⁻). O sal é considerado estável pela sua ligação forte e, em alta concentração, forma uma das incrustações inorgânicas mais comuns na indústria de petróleo e gás. Embora tanto cátion como ânion estejam presentes na água de formação, durante o processo de extração do petróleo e da água, ocorre uma perturbação do equilíbrio, diminuindo a pressão, alterando o pH e favorecendo a precipitação desse sal (REIS *et al*, 2011).

2.1.2 Sulfato de bário (BaSO₄)

O sulfato de bário é formado quando o cátion bivalente do bário (Ba⁺²) se combina com o ânion sulfato (SO₄²⁻). Como apresentado na Tabela 2.1, o sulfato de bário apresenta a menor solubilidade dentre os sais listados e, por isso, ele facilmente forma incrustações nas unidades de produção. Ele também apresenta maior resistência contra a remoção química e mecânica sendo importante a prevenção da sua formação (REIS *et al*, 2011).

2.1.3 Sulfato de cálcio (CaSO₄)

O sulfato de cálcio é formado quando o cátion bivalente do cálcio (Ca⁺²) se combina com o ânion sulfato (SO₄²⁻). O composto pode ser formado de duas formas a depender da temperatura. Sob baixas temperaturas (e tendo seu pico a 38 °C), o produto mais comum é a gipsita, CaSO₄.2H₂O. De 38 °C até 50 °C, o produto predominante é a anidrita, CaSO₄. A partir de 50 °C, há o aumento da solubilidade do CaSO₄, tornando-se menos crítico para a formação de *scale* (VIDAL, 2015).

2.1.4 Sulfato de estrôncio (SrSO₄)

O sulfato de estrôncio é formado quando o cátion bivalente do estrôncio (Sr⁺²) se combina com o ânion sulfato (SO₄²⁻). Este sal é menos comumente visto nas incrustações inorgânicas devido a sua solubilidade e concentração do cátion do estrôncio nas águas. Entretanto, quando se forma, é comum vê-lo juntamente com depósitos de sulfato de bário, pois ambos os cátions são comumente encontrados em águas de formação (VIDAL, 2015).

2.2 INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

A maior parte das reservas de petróleo, no Brasil, está em campos marítimos de águas profundas e ultraprofundas (PETROBRAS, 2023). Segundo Kraemer (2015), a região do pré-sal possui petróleo em altas profundidades, podendo alcançar em torno de 7000 metros. O pré-sal consiste na camada de petróleo existente abaixo de uma camada de sal de grande comprimento e espessura. Os territórios com esse tipo de camada formam um selo por cima do petróleo, assim garantindo um produto de excelente qualidade (PETROBRAS, 2023). Assim, torna-se importante entender e estudar os fenômenos envolvidos na sua extração.

A formação de *scale* pode gerar significativos custos, causando danificação nas tubulações, diminuição da produção, troca de equipamento e remediação em todos os setores do processo (ZHANG *et al*, 2022; ROLF *et al*, 2022). Devido às condições de viscosidade,

temperatura e pressão em águas ultraprofundas, os problemas na garantia de escoamento são amplificados (JORDAN *et al*, 2008).

Um exemplo crítico das consequências de scale é o acontecido no campo “*Miller*”, que teve uma redução de produção de 30.000 bbl/d para zero em 24 horas devido às incrustações inorgânicas (CARVALHO, 2017). A paralisação de produção implica em perda financeira e, assim, é importante detectar o problema para solucioná-lo da maneira mais tempestiva possível.

2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA

Diversos fatores afetam velocidade de formação e tamanho/proporções de incrustações inorgânicas. Dentre eles, citam-se as variações químicas e termodinâmicas, a mistura de águas incompatíveis e a evaporação da água. Destaca-se a mistura de águas incompatíveis como fator de extrema importância para a indústria do petróleo (KAN, DAI e TOMSON, 2020). Os fatores até então citados são exemplos de, conforme denominados neste trabalho, fatores externos à composição, explorados na seção **2.3.1**.

Além desses, citam-se a supersaturação, a nucleação e o tempo de contato, que são condições relacionadas, principalmente, à composição em circulação (VIDAL, 2015; DAÁS, 2021; FINK, 2021; ROLF *et al*, 2022). Assim, serão denominadas de fatores internos à composição e explorados na seção **2.3.2**.

2.3.1 Fatores Externos

Inicialmente, o reservatório e a água presente estão em equilíbrio quanto as suas condições de temperatura, pressão e pH. Conforme há a produção de petróleo e água, o equilíbrio é afetado, promovendo queda de pressão e/ou aumento de temperatura e, possivelmente, causando uma redução na solubilidade de diversos sais. Tais influências externas facilitam a ocorrência da condição de supersaturação, que causa a precipitação (VIDAL, 2015; VAZIRIAN, CHARPENTIER e PENNA 2016).

A evaporação da água, apesar de menos comum no ambiente de produção, também é relevante. Nela, a evaporação causada por influência externa gera um aumento na concentração de sais já presentes na água, que não evaporam, e ultrapassam o limite de solubilidade, promovendo a formação de depósitos (CARVALHO, 2017).

2.3.1.1 Mistura de Águas Incompatíveis

Dentre os fatores externos, destaca-se a mistura de águas incompatíveis, objeto de estudo no presente trabalho. No processo de perfuração e produção de petróleo, há também a produção de água que estava junto do petróleo no reservatório devido à pressão e à perfuração em um ambiente repleto de água. A água de formação é a água que ocorre naturalmente nos poros de uma rocha e é produzida junto com o petróleo. Ela é geralmente hipersalina e pode chegar a concentrações de até 250 g/l de sólidos dissolvidos (TELES, AZEVEDO e SANTOS, 2010).

Entre os íons e grupamentos iônicos comumente encontrados em águas de formação citam-se sódio, potássio, magnésio, cálcio, bário, estrôncio, cloreto e bicarbonato. Os componentes químicos que geram esses íons, em sua maioria, são sais (ROSA *et al*, 2016).

Na produção de óleo, eventualmente chega-se em um ponto em que a pressão do poço não está de acordo com a ideal para o melhor rendimento. Nesse momento, há um procedimento de injeção de fluidos para aumentar a pressão artificialmente e aumentar a produção. Essa injeção é comumente realizada com água do mar (CARVALHO, 2017; ZHANG *et al*, 2022) devido ao custo e à disponibilidade.

Devido a sua riqueza em ânions de sulfato, quando submetida às condições termodinâmicas adequadas e à mistura com a água de formação, sólidos insolúveis serão formados (VIDAL, 2015).

2.3.2 Fatores Internos

Para que haja a formação de incrustação inorgânica, é necessária a precipitação. Para que esta ocorra, são necessários três fatores simultaneamente: supersaturação, nucleação e tempo de contato ‘adequados’ (VIDAL, 2015; VAZIRIAN, CHARPENTIER e PENNA 2016; CARVALHO, 2017; DAÁS, 2021). Esses mecanismos devem ser estudados a fim de entender as condições para que a incrustação inorgânica se estabeleça.

Iniciando pela supersaturação, tem-se que ela é a primeira etapa na formação de *scale*. Nesta etapa, uma solução que estava saturada, ou seja, no seu limite de saturação, recebe um carregamento adicional de íons que a faz ultrapassar o limite de solubilidade e, com isso, a solução torna-se supersaturada. Essa condição pode ser considerada como uma condição crítica na qual a solução está a ponto de precipitar para retornar ao equilíbrio (CARVALHO, 2017; DAÁS, 2021).

A nucleação demarca o início dessa precipitação. Nesta etapa, os íons e as moléculas começam a interagir e formar agregados, denominados de “núcleos”. A nucleação pode ser separada em dois tipos, a homogênea e a heterogênea (VIDAL, 2015; VAZIRIAN, CHARPENTIER e PENNA 2016; DAÁS, 2021). Na homogênea, a construção do agregado é feita no volume da amostra, entretanto, é menos provável de ocorrer, pois requer um aumento de energia livre interfacial no sistema para formação dos núcleos (VIDAL, 2015; VAZIRIAN, CHARPENTIER e PENNA 2016; DAÁS, 2021). Na heterogênea, ocorre uma nucleação induzida pela presença de nucleadores (microorganismos, interfaces, bolhas de gás na solução entre outros), que são substâncias estranhas em suspensão. Com isso, a barreira inicial de energia é dispensada devido à presença desses sítios para nucleação. Portanto, essa é a nucleação mais comumente encontrada (VIDAL, 2015; VAZIRIAN, CHARPENTIER e PENNA 2016; DAÁS, 2021).

Por fim, há o tempo de contato entre a forma nucleada dos sais e a superfície dos locais de depósito. Esse tempo é necessário para que ocorra a incrustação e para que ela se solidifique nos dutos. A quantidade de tempo necessário depende do grau de supersaturação, tipo de mineral, temperatura, pressão e agitação (VIDAL, 2015; DAÁS, 2021).

2.4 TÉCNICAS DE DETECÇÃO

A formação de *scale* é um processo que se desenvolve com o tempo; isto é, não é ‘instantâneo’. A cristalização e nucleação se expandem e a aparição de cristais é o primeiro indício da formação de incrustações inorgânicas. Dessa forma, é importante conseguir detectar e caracterizar essa fase inicial e o subsequente aumento do cristal e sua agregação aos oleodutos (ROLF *et al*, 2022).

Dentre os métodos estabelecidos pela indústria e literatura, podem-se citar a turbidimetria, a medição por sensor de resistividade elétrica, a condutivimetria, a análise de vibrações mecânicas, a espectroscopia acústica (ultrassom) e a densitometria gama (LEMOS JUNIOR, 2011). Os métodos de maior interesse para esse estudo serão por meio do ultrassom, condutividade e turbidez, que serão estudados em condição de bancada.

2.4.1 Ultrassom

O ultrassom é uma onda mecânica e, portanto, necessita de um meio para se propagar, podendo este ser sólido ou fluido. A definição de ultrassom considera frequências de onda desde 20 KHz até alguns GHz, sendo o limite superior da definição variante a depender do autor. Os

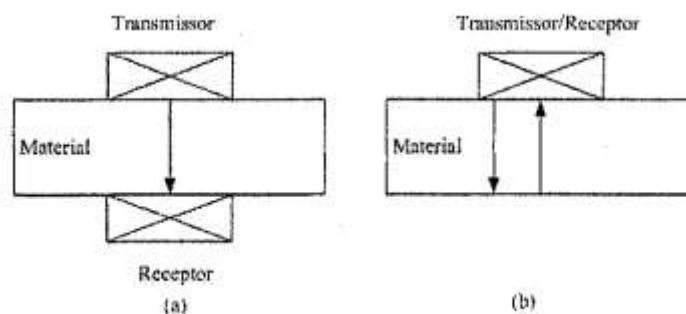
efeitos da onda no meio de propagação dependem de basicamente da frequência e amplitude da onda. Em estudos analíticos, usa-se baixas amplitudes e altas frequências, mas que tipicamente variam com a aplicação (ALVES, 2020).

Ondas de alta frequência podem ser utilizadas para a determinação de diversas propriedades de interesse, como composição de uma amostra ou mistura, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula e cristalização (BOWLER, POUND e WATSON, 2022), e/ou fenômenos de interesse, como a formação de interfaces no sistema e a formação de incrustação inorgânica, como visto nos trabalhos de Mehl (2009) e de Silva (2005), que serão explorados nas seções 2.4.1.1.2 e 2.4.1.1.3. A espectroscopia acústica é o nome dado à técnica que utiliza o ultrassom para estudos analíticos (ALVES, 2020).

Por serem ondas mecânicas, para gerar as ondas ultrassônicas, é tipicamente utilizado um transdutor que converte energia elétrica em energia mecânica e vice-versa. Geralmente é feito de material piezoelétrico, que é usado para gerar e receber ondas de pressão em meios líquidos e sólidos (SILVA, 2005).

Há dois tipos de transmissões principais no meio experimental. Em pulso eco, o ponto de emissão da onda é o mesmo da detecção. O outro tipo é a transmissão direta, na qual a onda viaja até um ponto diferente de onde foi emitida para ser detectada; ou seja, até outro transdutor (ALVES, 2020). A segunda é menos comum, sendo mais presente quando a amostra está em movimento (ALVES, 2020). Além disso, discute-se a forma de incidência das ondas. A incidência normal é uma análise restrita ponto a ponto em uma linha reta. A incidência oblíqua é uma análise angulada (LOHR e ROSE, 2003). Na Figura 2.2, é apresentado um esquema com as diferentes formas de transmissão.

Figura 2.2 - Diagrama de transmissão direta (a) em pulso eco (b) por incidência normal



Fonte: SILVA (2005)

As ondas podem ser emitidas e medidas de forma pulsada ou contínua. Os pulsos englobam múltiplas frequências de onda enquanto, na onda contínua, há apenas uma frequência presente (ALVES, 2020).

Ademais, há dois principais domínios para análise dos resultados obtidos durante um experimento de espectroscopia acústica. O primeiro deles é o domínio da frequência, que analisa a variação dos resultados com as alterações da frequência. O segundo é o domínio temporal, que analisa os parâmetros de interesse diretamente com base nos sinais medidos no domínio temporal (ALVES, 2020).

Para os testes de ultrassom, os parâmetros mais importantes são velocidade, atenuação e fase da onda (MEHL, 2009; ALVES, 2020). No âmbito do presente trabalho, destacam-se os trabalhos de Del Grosso e Mader (1972) e Millero *et al* (1986). Em seu estudo, Del Grosso e Mader (1972) conseguiram analisar que a velocidade de propagação do ultrassom é afetada pela temperatura. Testes foram realizados em água sem a presença de sais em diferentes temperaturas, identificando-se uma funcionalidade/correlação entre velocidade e a temperatura (DEL GROSSO e MADER, 1972).

Millero *et al* (1986) estudaram o efeito da composição da amostra sobre os parâmetros da correlação que descreve a velocidade em função da temperatura. Ao utilizar água com diferentes sais e diferentes temperaturas, os autores obtiveram resultados diferentes daqueles de Del Grosso e Mader. Esse resultado indicou que a presença de sais afeta os parâmetros.

Dois cálculos são importantes no experimento do ultrassom no presente trabalho, sendo a equação (1) relevante no cálculo de comprimento de onda (λ) e o outro sendo o cálculo da amplitude, importante para a análise da detecção de formação de sais.

O cálculo do comprimento de onda é feito em função de duas variáveis: a velocidade de propagação do ultrassom na amostra (v) e a frequência da onda (f). A velocidade pode ser obtida experimentalmente a partir do tempo que a onda demora do emissor até o receptor, conhecida a distância percorrida. Já a frequência, em uma estimativa simplificada, pode ser considerada a frequência nominal dos transdutores. A partir desse cálculo, é possível estimar se o tamanho de partícula dispersa é detectável de acordo com a frequência da onda emitida (RIEBEL e LOFFLER, 1989).

$$\lambda = v/f \tag{1}$$

A amplitude é um parâmetro importante para a detecção da formação de incrustação inorgânica (SILVA, 2005). Quando há um aumento das interfaces de um sistema, os sinais

emitidos são refratados, refletidos e espalhados e o sinal detectado diminui. A formação de *scale* em dispersão representa o aumento de interfaces no caminho da onda e, portanto, ao se formarem, causam uma potencial diminuição do sinal detectado. Uma das formas de calcular a amplitude da onda, no domínio temporal, é realizando uma subtração a partir do máximo do sinal menos o mínimo do sinal, isto é, calculando-se a voltagem pico a pico (MEHL, 2009; ALVES, 2020).

2.4.1.1 Estudos prévios no uso de ultrassom para detecção de incrustação inorgânica

Por ser um dos focos desse estudo, torna-se relevante analisar como o ultrassom já foi utilizado na detecção da formação de *scale*. Para isso, seções foram criadas para analisar os estudos prévios. A seção 2.4.1.1.1 busca detectar a cristalização, a primeira etapa da incrustação, por ultrassom. Em seguida, a seção 2.4.1.1.2 discorre acerca da detecção de incrustação inorgânica em um ambiente controlado. Finalmente, a seção 2.4.1.1.3 explora o domínio temporal a partir das amplitudes para detectar a formação de bolhas durante o processo de transição de fases, fenômeno análogo à formação de interfaces pela cristalização de *scale* em dispersão.

2.4.1.1.1 Espectroscopia acústica na detecção de cristalização

Para o processo de incrustação, a etapa de cristalização é essencial. Os parâmetros que caracterizam esse processo e devem ser medidos são o tamanho de cristal e a distribuição do tamanho do cristal (BOWLER, POUND e WATSON, 2022). Mougin, Wilkinson e Roberts (2002) estudaram a cristalização de ácido glutâmico utilizando duas sondas invasivas como transdutores de ultrassom em frequências de 1 MHz até 150 MHz. Esse estudo foi realizado utilizando tubos de aço inox com capacidade de 470 mL conectados a um reator de vidro com camisa e capacidade de 2,6 L. A instrumentação desse estudo foi dita capaz de detectar a cristalização dessas partículas em um range de 0,02 μm até 1000 μm ; nos experimentos, notou-se início da cristalização com partículas de 2,6 μm e, ao final, determinou-se um tamanho médio de 180 μm . Explorou-se, para tal, a atenuação acústica sendo medida por até 58 minutos. Apesar do sucesso em detectar via ultrassom, a detecção da cristalização foi mais rápida em testes por turbidimetria (MOUGIN, WILKINSON e ROBERTS, 2002).

Frohberg e Ulrich (2015) utilizaram uma técnica com dois sensores intrusivos em modo pulso eco, sendo um protegido por uma peneira e o outro sem proteção, em um cristalizador com camisa e capacidade de 1 L para determinar a cinética de crescimento dos cristais entre

outras propriedades com emissões em frequência de 2 MHz. Nos experimentos, foram medidos cristais entre 100 µm e 800 µm por meio da velocidade de ultrassom e mudanças de temperatura por 500 minutos.

2.4.1.1.2 Montagem de Aparato de Detecção e Análise por Transformadas Matemáticas

Enquanto a seção 2.4.1.1.1 foca na detecção da cristalização medindo ‘apenas’ a presença dos cristais em dispersão, a presente seção, focada na detecção de *scale*, expande para a detecção de aglomerados que se grudam nas paredes das cubetas, dutos e de outros equipamentos.

Silva (2005) montou uma plataforma de ultrassom para detecção e monitoramento de incrustação inorgânica. O objetivo desse trabalho não era analisar a reação conforme ela ocorria, mas apenas analisar a deposição de sólidos nas paredes de tubos. Portanto, foi preparada uma solução com os sais precipitantes e ela foi inserida no sistema em circulação.

Os componentes químicos utilizados e suas respectivas concentrações foram hidróxido de cálcio em 130 mg/L, sulfato de magnésio em 20 mg/L, cloreto de sódio em 15000 ppm e sulfato de bário em 100 mg/L. A composição baseou-se em uma unidade de tratamento da Petrobrás em Guamaré-RN com o objetivo de replicar o ambiente de produção de petróleo (SILVA, 2005).

Para a montagem do sistema, foi utilizado um tubo de ferro galvanizado com diâmetro de 2 polegadas e espessura de 3mm, com uma bomba, válvulas e resistências de aquecimento. Dois transdutores com largura de banda de pulso de 1 MHz a 10 MHz foram utilizados e duas cunhas foram utilizadas para garantir um ângulo aos transdutores, realizando uma incidência oblíqua. O acoplante utilizado entre os transdutores e a superfície do tubo foi o carbogel, pois os testes de ultrassom não funcionam adequadamente sem acoplamento adequado (SILVA, 2005).

No teste, geram-se ondas em um sistema de transmissão direta com objetivo de detectar uma interface diferente na parte interna do tubo, que seria o *scale* formado. As ondas são utilizadas para acompanhar a adsorção nas paredes dos oleodutos através da diminuição do sinal detectado de ultrassom (SILVA, 2005).

Com esse objetivo, o estudo obteve resultados que permitiam a detecção de incrustação inorgânica conforme ela se depositava, sem reação, nas paredes do tubo. O outro objetivo desse trabalho, que era determinar se esse sistema montado seria capaz da detecção em condições laboratoriais, foi alcançado (SILVA, 2005).

Com esse objetivo alcançado, Silva (2008) continuou o estudo de Silva (2005) para testar modelos matemáticos com base em transformadas matemáticas e seus usos na detecção de incrustações inorgânicas por ultrassom.

Primeiro, Silva (2008) estudou o modelo de pulso Gaussiano, que é um modelo de análise não linear que utiliza o domínio da frequência, a amplitude e a fase do pulso (SILVA, 2008). Em seguida, estudou a transformada de *Wavelet*, que permite analisar a energia do sinal no domínio temporal e transformá-la para o domínio da frequência (SILVA, 2008).

Inicialmente, os dados reais eram obtidos pelos experimentos realizados com o equipamento de ultrassom na plataforma de detecção montada por Silva (2005) e, após, os resultados eram comparados com os resultados obtidos a partir das estimações de parâmetros utilizando os modelos matemáticos. Com isso, o objetivo do autor era determinar se as estimações eram adequadas e se aproximavam da realidade.

Para estimar os parâmetros pelo modelo de pulsos Gaussianos, a incrustação é estimada através de cálculos feitos com os parâmetros do modelo de atenuação, fase e amplitude. Os cálculos são realizados por estimativas e método iterativo através de diversas equações que são simplificadas por calculadoras computacionais. Para auxiliar nesse cálculo, a ferramenta MATLAB foi utilizada para determinar os parâmetros de atenuação, fase e amplitude por pulsos Gaussianos.

Para a utilização do MATLAB, os resultados foram obtidos a partir de uma simulação de emissão de pulsos e, quando comparados aos dados reais, apresentaram um erro médio de 12,5%, após 20 iterações (SILVA, 2008).

Dessa forma, com os dados experimentais e simulados, realizou-se uma comparação e obtiveram-se resultados que indicavam a queda de amplitude para o teste de detecção. Essa técnica, no entanto, é limitada à faixa de 1 mm a 10 mm de incrustação grudada ao duto devido à composição utilizada e às características do tubo confeccionado, como espessura, material e outros componentes (SILVA, 2008).

Para os testes com transformada de *Wavelet*, realiza-se uma testagem em branco, com tubulação limpa, para que os transdutores possam ser excitados e os sinais recebidos possam ser monitorados, obtendo um coeficiente *Wavelet* de referência. Após feito o teste em branco, a solução salina é inserida, gerando incrustações e as ondas são emitidas. Para estimar a formação de *scale* a partir da transformada de *Wavelet*, mede-se o pulso do sinal ultrassônico no domínio temporal e ele é transformado para o domínio da frequência (SILVA, 2008). Essa transformação ocorre a partir de filtros digitais. Com eles, é possível determinar os coeficientes *Wavelets* e, com isso, detectar a incrustação nas tubulações monitoradas (SILVA, 2008).

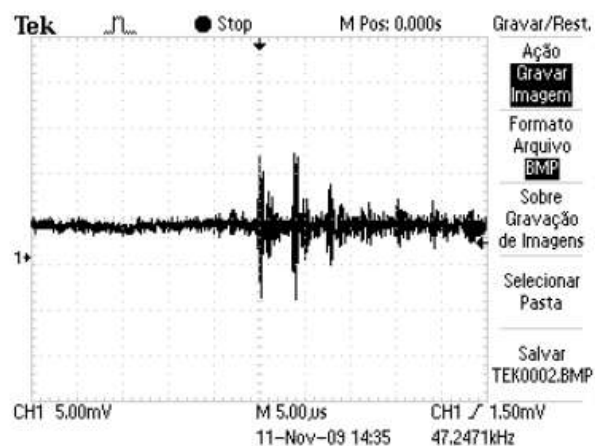
Como esperado, o aumento de incrustação causou uma redução na energia desses coeficientes, em proporções diferentes nos pulsos Gaussianos e transformada de Wavelet. Os dois, contudo, evidenciaram essa diminuição na resposta recebida. Dessa forma, é possível detectar a formação de incrustação por transformada Gaussiana ou Wavelet em sistema de ultrassom. Além disso, foi possível determinar que, quanto mais espesso o *scale*, mais modificações ocorrerão nos sinais (SILVA, 2008).

2.4.1.1.3 Exploração do domínio temporal em experimentos acústicos para detecção de transição de fases

Mehl (2009) identificou o momento da transição de fases líquido – vapor por espectroscopia acústica. A transição de fases, nesse caso, introduz interfaces, pelo aparecimento de bolhas, no caminho acústico e diminui a voltagem pico a pico analisada pelo domínio temporal.

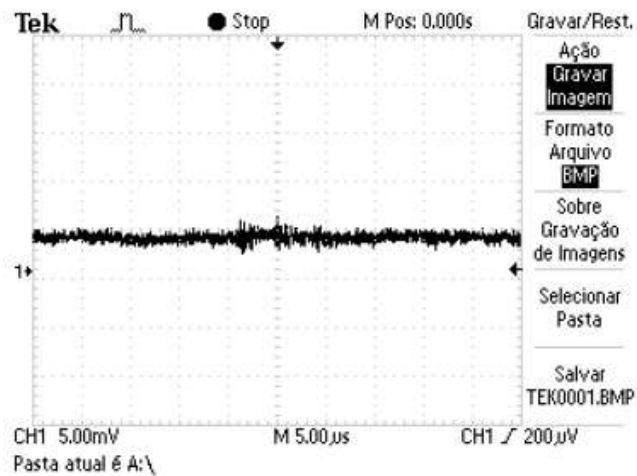
A diferença de impedâncias nas interfaces faz com que parte do sinal siga a propagação direta e parte seja refletida. Portanto, a intensidade captada pelo receptor é diminuída e, conseqüentemente, a amplitude do sinal diminui (MEHL, 2009; ALVES, 2020). Esse efeito pode ser visto nas Figuras 2.3 e 2.4, do trabalho de Mehl (2009), que apresentam os sinais captados com o sistema em fase líquida e no ponto de bolha respectivamente.

Figura 2.3 – Sinal do ultrassom em fase líquida



Fonte: Mehl (2009)

Figura 2.4 – Sinal do ultrassom no ponto de bolha



Fonte: Mehl (2009)

Na Figura 2.3, é possível analisar a voltagem pico a pico antes da formação de interfaces líquido-vapor, seu valor é em torno de 16 mV. Na Figura 2.4, a voltagem torna-se 5 mV após a formação de bolhas.

Apesar do motivo da diminuição da amplitude ser distinto, tanto o trabalho de Mehl (2009) quanto o presente estudo visam analisar a diminuição a partir dos sinais de amplitude e detecção dos pulsos das ondas de ultrassom. Os fenômenos envolvidos na diminuição são, também, análogos. Nesse sentido, o trabalho de Mehl (2009) se destaca por ter conseguido validar o experimento realizado com o método acústico; utilizou-se um sistema formado por dióxido de carbono e etanol em temperatura ambiente de 25°C. Assim, o trabalho de Mehl (2009) representa a possibilidade de detectar diferenças na amplitude a partir do domínio temporal ao longo da transição de fases.

2.4.2 Turbidimetria

A turbidez representa a dificuldade de um feixe de luz atravessar um volume aquoso, conferindo uma aparência turva a este volume (COUTO, 2023). Essa turvação é, geralmente, causada pela presença de partículas em suspensão na amostra. A medição da turbidez é um fator muito importante no controle de clareza e qualidade de águas (DIGITAL WATER, 2023).

A medição é feita com turbidímetro ou nefelômetro, que compara o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra com o de um feixe de igual intensidade, ao passar por uma suspensão padrão. Quanto maior o espalhamento, maior será a turbidez. Os valores são

expressos, normalmente, em Unidades Nefelométricas de Turbidez – UNT (ou *NTU* em inglês), ou em mg/l de SiO₂ (miligramas por litro de sílica) (COUTO, 2023).

A detecção de incrustação por turbidimetria já foi explorada em alguns trabalhos. Em Sanni *et al* (2015), a precipitação de carbonato de cálcio em produções de óleo é estudada. Um sistema próprio foi desenvolvido para o estudo que permite a análise e modificação da temperatura, da vazão, da circulação e da concentração de inibidores e o impacto de suas alterações na formação de *scale* foi monitorado. Os resultados foram obtidos em três grandezas: turbidez, número de partículas e ocupação da superfície de escoamento. Nesse trabalho, Sanni *et al* (2015) tiveram sucesso em estudar as grandezas explicitadas e quantificar as suas evoluções com a precipitação de carbonato de cálcio.

Vazirian, Charpentier e Penna (2016) realizaram um estudo utilizando um turbidímetro da marca Hach, modelo “DR/890”, para determinar a turbidez da solução enquanto ela precipitava. No estudo, a turbidez foi utilizada para identificar o início, meio e fim da reação, pois o objetivo era estudar o desenvolvimento da reação e as características da deposição. A reação durou em torno de 10 minutos até se estabilizar.

2.4.3 Condutivimetria

A condutividade é um fenômeno que envolve a capacidade de um objeto ou material de conduzir eletricidade por meio de correntes elétricas. A condutividade varia de material para material e é um importante parâmetro para se observar quanto à incrustação inorgânica devido à presença de íons nas águas de formação e injeção (LOWRIE e FICHTNER, 2020; CRUZ, DOSSI e SALAZAR-BANDA, 2023).

Esse fenômeno surge do movimento ordenado de cargas elétricas. A condutividade elétrica está diretamente relacionada com a quantidade total de sais dissolvidos em uma solução (KUMAR, 2003). A sua medida é muito utilizada na indústria para determinar o conteúdo iônico de soluções, como em sistemas de purificação de água (LOWRIE e FICHTNER, 2020).

Em soluções salinas, a condução ocorre pelo movimento iônico, com a condutividade variando fortemente com a concentração de íons da solução. Dessa forma, quando há a formação de sais, consumindo esses íons com cargas em solução, a condutividade do sistema tende a diminuir (LOWRIE e FICHTNER, 2020).

Cruz, Dossi e Salazar-Banda (2023) publicaram um estudo do uso da condutividade para medição de formação de incrustação. O estudo realizado avaliou mudanças de temperatura e a precipitação de carbonato de cálcio. Foi montado um reator com eletrodos e um sistema elétrico capaz de medir a condutividade de forma contínua dentro do sistema. Em sua pesquisa, os

autores tiveram sucesso em determinar a condutividade em diversas temperaturas com esse sistema, sendo capazes de determinar a precipitação de sais de carbonato de cálcio.

2.4.4 Bottle Test

O *Bottle Test*, ou “Teste da Garrafa”, em português, é um teste estático de metodologia visual que pode ser realizado em tubos graduados, podendo realizar análises qualitativas e/ou quantitativas. De forma qualitativa, citam-se a avaliação de separação de emulsões, a diferenciação da densidade e a observação da formação de turbidez. De forma quantitativa, é possível identificar e medir a formação de precipitado de sais decantados em tubos graduados.

2.4.5 Conclusões Parciais das Metodologias Revisadas

A partir da análise individual de cada metodologia, podem-se realizar conclusões sucintas acerca de cada uma. Para o ultrassom, tem-se que ele é capaz de medir a cristalização de partículas de diversos tamanhos, mas há forte dependência da frequência de emissão para tal. Os resultados podem ser analisados tanto no domínio temporal como de frequência para detectar a formação de incrustação inorgânica. Assim, dada a maior simplicidade, é interessante testar uma análise no domínio temporal em um sistema de incrustação inorgânica. No âmbito da espectroscopia acústica, é possível, também, montagem de sistemas com circulação e controle de temperatura e pressão.

A turbidimetria é uma metodologia quantitativa que já foi aplicada com sucesso para determinar o início, meio e fim de uma reação de incrustação inorgânica. Foi encontrada aplicação para medir a precipitação de sais de carbonato. Com isso, é interessante analisar a evolução da turbidez com a precipitação de sais de sulfato com e sem a presença de inibidores.

A condutivimetria é outro método quantitativo com aplicações descritas de medir a precipitação de carbonato de cálcio em diferentes temperaturas e medições contínuas. Assim, torna-se importante avaliar a condutivimetria para a precipitação de sais de sulfato com e sem a presença de inibidores.

Por fim, o *Bottle-Test* é interessante para avaliar de forma qualitativa o tempo de reação esperado para as misturas estipuladas. Além disso, caso ocorra formação de precipitado decantado, será possível medir seu volume. É interessante, também, analisar a diferença de tempo, aparência e precipitado com e sem a presença de inibidores.

2.5 CONTROLE DE INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA

Diversas maneiras de prevenir ou remediar as incrustações inorgânicas têm sido estudadas e reportadas. Essas técnicas, para serem implementadas, não devem causar danos ao poço, à tubulação ou ao reservatório (MADY e KELLAND, 2020).

Dentre as remediações, citam-se os métodos químicos como a dissolução do *scale* e os métodos mecânicos, como o jateamento abrasivo e a aplicação de “*pigs*”, dispositivos usados para limpeza. Dentre os métodos preventivos, citam-se a aplicação de plantas dessulfatadoras da água de injeção e a utilização de inibidores de incrustação. Destaca-se que, apesar da existência de métodos corretivos, a prevenção é preferível e, nesse sentido, o tratamento por inibidores é o mais recorrente na indústria de óleo e gás (MADY e KELLAND, 2020).

A seção 2.5.1 explora a atuação dos inibidores e discute os disponíveis e mais utilizados na indústria. A seção 2.5.2 explora o tratamento preventivo por inibidores mais prevalente nas plataformas de petróleo, que é o tratamento *squeeze* (CARVALHO, 2017).

2.5.1 Inibidores de incrustação inorgânica

A aplicação de inibidores é a forma mais econômica e prática para minimizar as incrustações em muitas indústrias, não só a de óleo e gás. Os inibidores são compostos químicos que atuam para retardar a formação da cristalização, podendo ser por alteração do potencial químico dos sais precipitantes, por serem adsorvidos nos íons precipitantes, impedindo a nucleação e/ou sendo adsorvidos nos cristais em crescimento, distorcendo e impedindo a formação de cristais (RAHMAN, 2013).

Geralmente, os inibidores de *scale* eficientes contêm um dos grupos funcionais: carboxílico (-COOH), fosfônico (-PO₃H₂), sulfônico (HSO₃), amida (-CONH₂), éster (-COOR) (AMJAD, LANDGRAF e PENN, 2014).

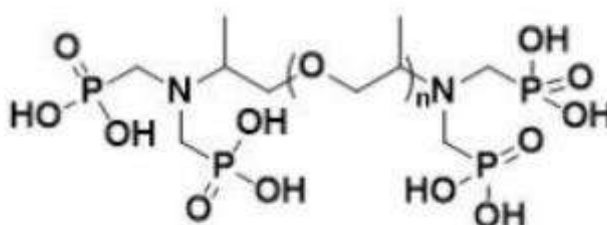
Os inibidores no mercado se diferem em inibidores inorgânicos e orgânicos (CARVALHO, 2017). Os inorgânicos mais prevalentes são o tripolifosfato de sódio e hexametáfosfato de sódio, enquanto os orgânicos são derivados de policarboxilatos, polifosfonatos, aminofosfonatos, polifosfatos, ésteres de fosfato, e polisulfonatos (ERANY, 2016).

O inibidor do tipo PPEMP, que será utilizado no trabalho, é um inibidor de polifosfonato. Ele atua inibindo a nucleação e modificando a formação de cristais (AMJAD, LANDGRAF e PENN, 2014).

2.5.1.1 Inibidor de fosfonato PAPEMP

O PAPEMP é o inibidor a base de Ácido Poliamino Poliéter Metileno Fosfônico. Entre os diversos inibidores, o PAPEMP demonstra melhor inibição de precipitação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e íons de cálcio (AMJAD, LANDGRAF e PENN, 2014) que representam um dos principais formadores das incrustações inorgânicas. O íon cálcio é um dos esperados a precipitar no presente trabalho. Por fim, por ser um polímero, o PAPEMP possui uma massa molar variada. Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 2.3.

Figura 2.5 – Estrutura molecular do inibidor PAPEMP



Fonte: AquaPharm, 2023

2.5.2 Tratamento *squeeze* de inibidor de incrustação

O tratamento *squeeze* é, historicamente, o procedimento de remediação mais eficiente e barato, além de mais utilizado na indústria do petróleo. Este método consiste na injeção de inibidor dentro do reservatório. O *squeeze* abrange cinco fases, sendo elas o pré-fluxo, a injeção de inibidor (ou tratamento principal), o pós-fluxo, o fechamento do poço e o reinício da produção (CARVALHO, 2017; KAN, DAI e TOMSON, 2020; MADY e KELLAND, 2020).

O pré-fluxo (*Preflush*) consiste na injeção de um pequeno volume de fluido contendo compostos químicos, sendo eles ácidos, agentes quelantes, surfactantes, biocidas entre outros, com o objetivo de limpar o poço e a tubulação (KAN, DAI e TOMSON, 2020).

A injeção de inibidor (*Inhibitor injection*) é a fase na qual o inibidor escolhido, nas condições e concentrações calculadas para evitar a formação de *scale*, é injetado, enquanto dissolvido em água, na área ao redor do poço (MADY e KELLAND, 2020).

O pós-fluxo (*Overflush*) consiste na adição de outro volume de fluido com o objetivo de deslocar o inibidor o mais fundo possível dentro da formação (KAN, DAI e TOMSON, 2020).

O fechamento do poço (*Shut-in*) é um período sem operação que permite que o inibidor seja retido na formação, podendo durar de 6 a 24 horas (BARAKA-LOKMANE e SORBIE, 2010; VAZQUEZ, FURSOV e MACKAY, 2016).

O reinício da produção (*Back production*) é quando o poço retorna às condições de operação e o inibidor estará protegendo todos locais, retardando a formação de incrustação, desde o poço até as instalações na superfície (VAZQUEZ, FURSOV e MACKAY, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Durante a realização dos experimentos foram utilizados:

- Vidrarias padrões de laboratório, como balões volumétricos, béqueres, espátulas entre outras.
- Água deionizada, obtida por sistema de osmose reversa em purificador de água modelo OS20LXE, marca GEHAKA.
- Os tempos foram registrados através do aplicativo “Relógio”, na função “Cronômetro”, em um celular Samsung S21FE.
- Sais indicados na Tabela 3.1, que não passaram por etapas adicionais de purificação, sendo utilizados como recebidos do fornecedor.
- Inibidor fosfonato tipo PAPEMP com concentração massa/massa de 19,2%, que foi um reagente cedido por parceiro.
- Tubos graduados de 100 mL para centrífuga para *bottle-test*, mostrados na Figura 3.1.
- Cubetas específicas para o turbidímetro modelo “TL2350”, da marca Hach, de 30 mL de capacidade, óleo de silicone e panos específicos de limpeza da cubeta.
- Cubeta retangular de 30 mm e de 10 mm e gel acoplante para ultrassom.
- Ácido clorídrico 15% massa/massa para limpeza.

Tabela 3.1 – Sais utilizados

Sal	Marca	Pureza
NaCl	Isofar	99,50%
KCl	Synth	99,00%
MgCl ₂ .6H ₂ O	Synth	99,00%
CaCl ₂ .2H ₂ O	Synth	99,00%
BaCl ₂ .2H ₂ O	Synth	99,00%
SrCl ₂ .6H ₂ O	Synth	99,00%
Na ₂ SO ₄	Isofar	99,00%
NaHCO ₃	Neon	99,00%

Fonte: Elaboração própria

Figura 3.1 – Tubo graduado para *Bottle-test*



Fonte: Elaboração própria

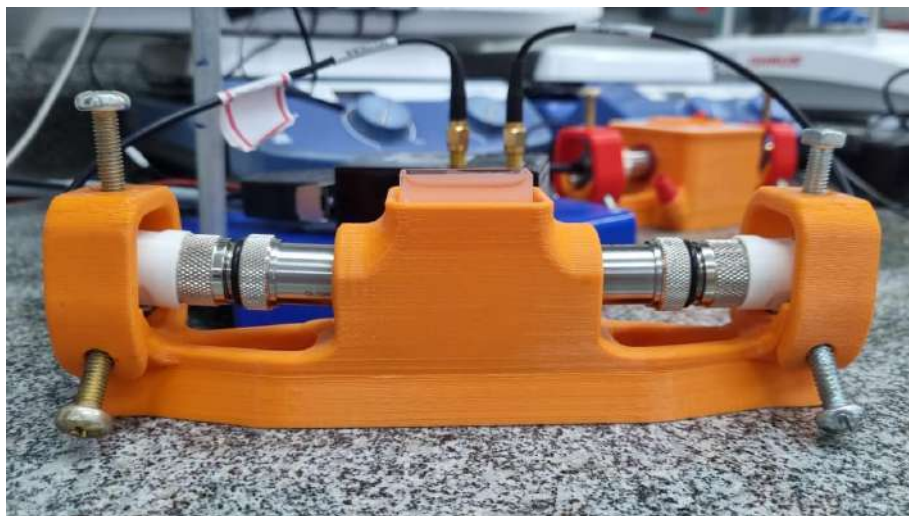
Os equipamentos específicos utilizados para cada experimento, assim como suas marcas, modelos e locais de utilização encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Equipamentos utilizados para os testes

Teste	Equipamento	Marca	Modelo	Local
Formulação de Salmouras	Balança Analítica	Ohaus	<i>Pioneer</i>	GIPQ
	Micropipeta	Kasvi	K1P - 10 a 100 μ L	
<i>Bottle-Test</i>	Câmara Escura	-	Elaboração Própria (Figura 3.4)	GIPQ
	Câmera de Celular	Samsung	S21FE	
Turbidimetria	Medidor de turbidez	Hach	TL2350	LMCP
Condutivimetria	Medidor de condutividade	Ohaus	<i>Aquasearcher</i>	GIPQ
Ultrassom	Pulsador/Receptor	Imaginant	DPR500 e RP-L2	GIPQ
	Placa de Aquisição	Gage/Vitrek	RazorMax CSE161G2	
	Transdutores	Olympus	V354-SU, V358-SU e V2054	
	Célula para testes	-	Elaboração Própria (Figura 3.2)	
Tamanho de Partícula	Medidor de Tamanho de Partícula	Beckman Coulter	LS I3 320 Series Particle Size Analyzer	LabCFD

Fonte: Elaboração Própria

Figura 3.2 – Célula de medidas montada para ultrassom



Fonte: Elaboração Própria

3.2 MÉTODOS

Na presente subseção, expõe-se como os materiais e equipamentos são utilizados. Inicialmente, antes de avaliar individualmente cada método, é importante ressaltar algumas metodologias que foram usadas universalmente.

Primeiro, destaca-se que os testes de mistura entre as salmouras para a turbidimetria, condutivimetria e ultrassom com frequência nominal de 20 MHz foram realizados em triplicatas. Para os testes de ultrassom com 50 MHz e 100 MHz, não foram feitas as triplicatas, pois foram testes apenas de caráter exploratório para analisar se uma maior frequência era adequada para a detecção de incrustação inorgânica nesse sistema específico. Também não foram realizadas triplicatas para a medição do tamanho de partícula. Assim, apenas os testes realizados em triplicata são apresentados junto ao desvio padrão nos resultados.

O desvio padrão é apresentado graficamente através de barras de erro nos pontos experimentais. As barras são configuradas de forma a representar uma vez o desvio padrão. Dessa forma, se considerar o erro de medida com distribuição normal, os valores medidos terão intervalos de confiança de 67% (ROSS, 2004).

Para os experimentos de turbidimetria, condutivimetria e ultrassom, foram realizados testes em branco. Os testes em branco são testes nos quais a mistura real não é realizada, sendo feita a mistura utilizando dois recipientes com o mesmo tipo de água. A análise de testes reais junto aos testes em branco busca melhor isolar os efeitos do fenômeno estudado, podendo-se aplicar correções e padronizações a partir dos valores em branco. Pela menor ordem de

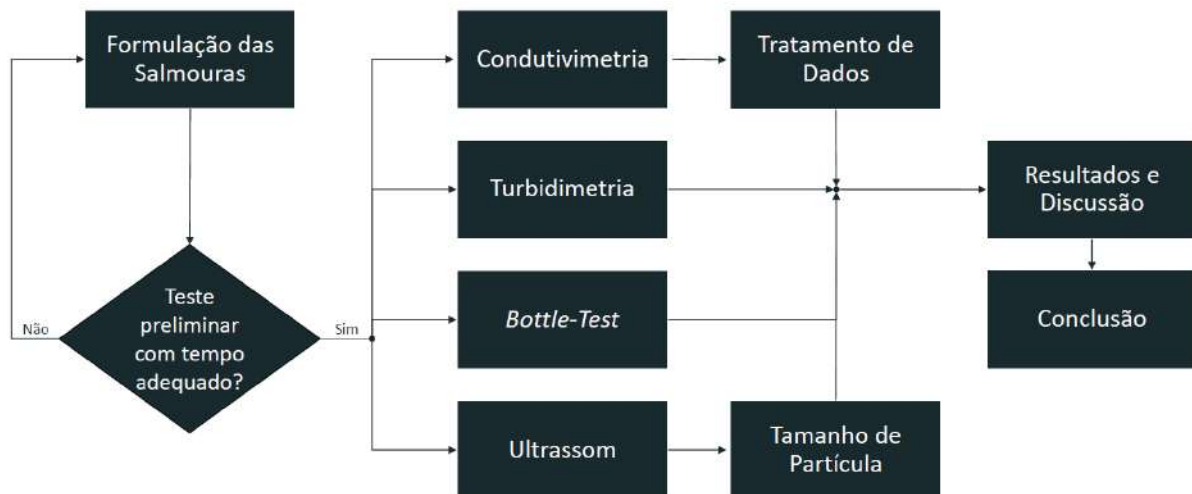
grandeza das quantidades medidas ao compará-los com os resultados nas amostras com formação de incrustação inorgânica, optou-se por não realizar triplicatas nos testes em branco.

Em função da composição das soluções utilizadas, e de acordo com a Tabela 2.1, é esperado que a precipitação ocorra principalmente em forma de sulfato de bário, sulfato de estrôncio e sulfato de cálcio.

Por fim, é importante destacar que esse trabalho busca uma reação/precipitação que dure em torno de 10 minutos para estabilizar/finalizar e que não demore menos de 2 minutos, visualmente, para iniciar a formação de sais. A condição de estabilização rápida é importante para que possam ser obtidos múltiplos resultados no tempo disponível à pesquisa, enquanto a condição de início é importante pois muitos dos experimentos podem demorar até 1 minuto para iniciar as medições, sendo importante não perder o início da reação que demarca a formação de sais.

A Figura 3.3 apresenta fluxograma com os experimentos e etapas realizadas.

Figura 3.3 – Fluxograma da metodologia experimental seguida



Fonte: Elaboração Própria

Inicia-se o trabalho prático experimental pela formulação das salmouras e, em seguida, realiza-se um teste preliminar de análise visual da reação. Caso o resultado desse teste não esteja de acordo com o tempo adequado de início e final, estimado visualmente, as águas são reformuladas; caso contrário, segue-se para as análises de acompanhamento da reação.

As análises realizadas são a de *Bottle-Test*, Turbidimetria, Condutivimetria e Ultrassom. Após sua execução, destacam-se passos seguintes na condutivimetria e testes de ultrassom. Para a condutivimetria, é necessário um tratamento de dados, explicitado na seção 3.2.4, devido à

necessária lavagem do medidor entre medidas. De forma a melhor entender o sistema sob análise e melhor discutir os resultados de ultrassom, realiza-se teste complementar para medir o tamanho das partículas formadas na precipitação dos sais.

Por fim, analisam-se os resultados e esses são discutidos.

3.2.1 Formulação das Salmouras

Para esse trabalho, necessita-se preparar salmouras capazes de representar a água do mar, no papel de água de injeção e água de formação. Busca-se na literatura por soluções cujas composições já foram utilizadas e cujas misturas apresentam potencial de formação de incrustação inorgânica. O trabalho apresentado por Rosa *et al* (2016) atende os requisitos e possui uma tabela com a composição em mg/L dos íons das salmouras, que foi transposta para g/L e é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição das salmouras utilizadas

ÍON	Água de Injeção (Água do Mar) (g/L)	Água de Formação (Sulfato) (g/L)
Sódio (Na ⁺)	12,007	22,400
Potássio (K ⁺)	0,226	0,144
Magnésio (Mg ²⁺)	1,390	0,210
Cálcio (Ca ²⁺)	0,504	0,778
Bário (Ba ²⁺)	<0,001	0,086
Estrôncio (Sr ²⁺)	0,009	0,222
Cloreto (Cl ⁻)	21,493	38,320
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	2,843	0,000

Fonte: Rosa *et al* (2016) e modificado pelo autor

A “Água de Formação (Sulfato)” precipita sais de sulfato, ou seja, sulfato de bário, de cálcio e dos outros cátions apresentados na Tabela 3.3, quando misturada com a “Água de Injeção (Água do Mar)”.

É necessário definir quais sais serão utilizados para gerar os íons. Para isso, determinou-se a relação dos sais a serem utilizados: NaCl, KCl, MgCl₂.6H₂O, CaCl₂.2H₂O, BaCl₂.2H₂O, SrCl₂.6H₂O, Na₂SO₄ e NaHCO₃. Com isso, tem-se a relação final para os íons presentes e seus sais geradores na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Relação entre os sais e íons utilizados

ÍON	Sais
Sódio (Na ⁺)	NaCl, Na ₂ SO ₄
Potássio (K ⁺)	KCl
Magnésio (Mg ²⁺)	MgCl ₂
Cálcio (Ca ²⁺)	CaCl ₂
Bário (Ba ²⁺)	BaCl ₂
Estrôncio (Sr ²⁺)	SrCl ₂
Cloreto (Cl ⁻)	NaCl, KCl, MgCl ₂ , CaCl ₂ , BaCl ₂ , SrCl ₂
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Na ₂ SO ₄

Fonte: Elaboração própria

Para determinar a massa de cada sal a ser adicionada para preparação das salmouras, realiza-se cálculo a partir das concentrações esperadas de cátions e ânions (Tabela 3.3) e da massa molar dos sais utilizados. Para os valores totais de íons sódio e cloreto, seus valores foram a soma dos íons de todos seus sais. Todos os dados de massa molar foram obtidos a partir do NIST (2023) e estão indicados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Massa molar dos átomos e dos sais utilizados

Átomo	Massa molar (g/mol)	Sal	Massa Molar (g/mol)
Sódio (Na)	22,98	NaCl	58,43
Potássio (K)	39,1	KCl	74,55
Magnésio (Mg)	24,3	MgCl ₂ .6H ₂ O	203,2
Cálcio (Ca)	40,08	CaCl ₂ .2H ₂ O	146,98
Bário (Ba)	137,33	BaCl ₂ .2H ₂ O	244,23
Estrôncio (Sr)	87,62	SrCl ₂ .6H ₂ O	266,52
Cloreto (Cl)	35,45	Na ₂ SO ₄	142,02
Sulfato (SO ₄)	96,06		

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de NIST (2023)

Para obter a massa de inibidor que seria utilizada, realiza-se um cálculo a partir do volume sendo preparado e da razão massa/massa do inibidor, de 19,2%. Uma das soluções preparadas continha 5 ppm de inibidor, a segunda 25 e a última 50 ppm. As concentrações foram escolhidas de acordo com estudo de Amjad (2015) no qual o PPEMP desempenhou a função de inibir a formação de precipitado em 5 ppm. Com isso, o presente estudo optou por aumentar essa concentração em uma ordem de grandeza de (10x), ou seja, para 50 ppm. Além

disso, optou-se por realizar testes em um valor intermediário, escolhido como 25 ppm, para avaliar e comparar o efeito do aumento da presença de inibidor nos testes.

A quantidade determinada de inibidor por solução deve ser pesada e adicionada à solução. Para isso, um béquer foi tarado na balança e o inibidor PAPEMP foi transferido ao béquer por micropipeta, gota a gota, até se obter a massa calculada.

Com as massas, os sais e as composições, estabeleceu-se a metodologia para a preparação das salmouras, apresentada no Apêndice A.

3.2.1.1 Teste preliminar para determinar a cinética da reação

Inicialmente, prepara-se 100 mL de cada uma das salmouras sem inibidor para testes preliminares de formação de precipitado sem a presença de inibidor. Este teste preliminar tinha como objetivo verificar o tempo para início da turvação da mistura. Portanto, foram realizados sem inibidores para analisar o tempo mais rápido possível de início.

O início da turvação seria determinado pelo tempo que a mistura começa a apresentar turbidez visível e o fim a partir do momento que a mistura não apresenta mudança de aparência por 1 minuto seguido.

3.2.2 *Bottle-Test*

Para realizar as medições por *bottle-test*, estabeleceu-se metodologia apresentada no Apêndice B. Inicialmente, determina-se que o tempo seria estabelecido conforme a turbidez aparente da mistura variava e, após 1 hora, os resultados seriam capturados às 9h, 13h e 17h devido aos horários de abertura, almoço e trancamento do laboratório. O teste ocorreu por 77 horas ao todo, tempo total disponível para uso das vidrarias utilizadas e suficiente para estabilização das amostras.

De forma a evitar variabilidade nas condições ambiente entre testes, todos os ensaios foram conduzidos de forma simultânea. Contudo, uma vez que se dispunha apenas de 6 tubos de centrífuga milimetrados e se desejava acompanhar três cenários, os experimentos foram realizados em duplicata e não em triplicata como desejável. Foram acompanhadas três misturas: (a) água de formação com água de injeção sem a presença de inibidor, (b) água de formação com água de injeção com 25 ppm de PAPEMP e (c) água de formação com água de injeção com 50 ppm de PAPEMP. Optou-se pelas duas maiores concentrações de PAPEMP esperando-se que apresentariam melhor atuação em impedir a formação de sais. Os testes foram realizados na câmara escura desenvolvida para os testes, que está apresentada na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Câmara escura montada para *bottle-test*



Fonte: Elaboração própria

Foram utilizados tubos de centrífuga graduados de volume de 100 mL e com fundo cônico para melhor determinar o volume de decantado, caso ocorresse decantação. A mistura foi realizada com 50 mL de cada água e por meio de um bastão de vidro inserido diretamente nos tubos. Após realizadas as misturas, os frascos foram colocados na câmara escura, o cronômetro foi iniciado e o processo de análise visual e captura de imagens foi iniciado com o objetivo de determinação visual da formação de sais.

Refletindo a dinâmica mais acelerada das reações no início do experimento, observada em testes preliminares, nos primeiros 15 minutos, a observação e captura de imagem foi realizada em intervalos de 1 minuto. Entre 15 e 30 minutos, o novo intervalo de 5 minutos foi utilizado. A partir de 30 minutos o registro foi feito a cada 10 minutos. Entre 30 e 60 minutos, foi utilizado esse intervalo de 10 minutos. Por fim, a partir de 60 minutos decorridos, a observação e captura de imagem foi realizada sempre às 9 horas, 13 horas e 17 horas de cada dia, conforme mencionado previamente. Ressalta-se, também, que a alteração nos intervalos foi feita a partir do momento que a turbidez da mistura variava pouco entre os intervalos de tempo sendo utilizados.

3.2.3 Medição por Turbidez

Para realizar as medições por turbidez, estabeleceu-se o procedimento indicado no Apêndice C. Inicialmente, testes em branco foram realizados. Esses testes foram feitos sem realizar a mistura, apenas com cada água individualmente, seguindo o mesmo procedimento, exceto que durante a mistura as salmouras utilizadas foram as mesmas em ambas as provetas.

O turbidímetro utilizado nos experimentos, modelo “TL2350” da marca Hach, realiza as medições em forma de um feixe que é emitido horizontalmente a uma altura aproximada de 5cm. Esse feixe é redirecionado em uma angulação de 90° até o detector, permitindo uma detecção mais ampla da amostra. O equipamento também possui um sistema próprio para minimizar o efeito de bolha. Cabe ressaltar que todo o equipamento foi manuseado com luvas, pois a gordura da mão do operador pode afetar a leitura.

Além disso, o conteúdo das provetas foi vertido simultaneamente e pelo bastão de vidro para garantir a não formação de bolhas, que poderiam afetar a medição. Antes de inserir a cubeta com amostra no equipamento para realizar as medições, a solução foi avaliada visualmente para verificar se, de fato, não houve a formação de bolhas e descartando-o caso contrário.

Com isso, os experimentos foram realizados com o objetivo de analisar se a turbidimetria seria capaz de detectar a incrustação e realizar uma análise crítica sobre a presença de inibidor.

3.2.4 Medição de Condutividade

Para realizar as medições por condutividade, estabeleceu-se o procedimento conforme o Apêndice D. Inicialmente, testes em branco foram realizados sem realizar a mistura de águas; apenas com cada água individualmente, mas com o mesmo procedimento do teste com mistura real sendo seguido, com a exceção que, durante a mistura, as salmouras utilizadas foram as mesmas em ambas as provetas.

O equipamento utilizado é capaz de medir a condutividade elétrica em mS/cm (microSiemens por centímetro) e é composto por uma tela de leitura e um detector acoplado que possui duas faixas metálicas que devem estar inseridas na solução para medir a condutividade. O equipamento foi utilizado na configuração de medição “EC” (*Electric current*) para medição de corrente elétrica de forma “Auto-End Point” que são as medições pontuais.

O procedimento segue por 10 minutos, mantendo a limpeza do sensor a cada medição e anotando os valores de tempo e de condutividade obtidos em cada uma. Ressalta-se que foram

realizadas rodadas experimentais em triplicatas para gerar maior confiabilidade nos resultados e nos testes.

Contudo, destaca-se a limpeza do medidor de condutividade como uma limitação inerente à operação do condutivímetro. Após cada medida, ocorre a lavagem que, por ser uma etapa humana, não tem duração precisa e nem sempre será realizada da mesma forma, com a mesma quantidade de água e angulação de limpeza. Quanto às etapas mecânicas, a execução de réplicas tende a mitigar a variabilidade. Contudo, a duração da limpeza, que impacta diretamente os tempos em que se adquirem dados, precisa ser analisada em separado para permitir que as séries temporais medidas sejam, de fato, analisadas como réplicas. Para isso, foi realizado um tratamento dos dados antes de formalizá-los em gráficos de resultados com as médias e desvios padrão.

Um exemplo de dados obtidos e tratados é apresentado na Tabela 3.6; as medidas de cada teste realizado são realinhadas pelo tempo da medição ao invés de alinhadas pelo número n da medição. Só então média e desvio padrão são calculados para cada posição na série.

Tabela 3.6 – Exemplo hipotético de tratamento de dados

		<i>n</i> -medição			
		1	2	3	4
Tempo	Teste 1	01:00	02:00	03:00	-
(min)	Teste 2	-	02:00	03:00	04:00

Fonte: Elaboração própria

Do exemplo na Tabela 3.6, percebe-se que a primeira medição do Teste 1, realizada em 01:00, não teve alinhamento com outra medida de tempo. Enquanto isso, a segunda medição do Teste 1, realizada em 02:00, foi alinhada com a primeira medição do Teste 2, também realizada em 02:00. Apesar dos benefícios, como consequência desse realinhamento, alguns pontos são pareados apenas com duplicatas ou se apresentam como medidas únicas em dado tempo. Para os pontos em que não há triplicata, é realizada demarcação nos gráficos de resultados em colorações diferentes.

Assim, os testes de condutivimetria foram iniciados com o objetivo de medição de condutividade na determinação de incrustação inorgânica nas condições pré-estabelecidas e na avaliação do uso de inibidor PAPEMP.

3.2.5 Medição por Ultrassom

Para realizar as medições por ultrassom, estabeleceu-se um passo a passo conforme indicado no Apêndice E. Inicialmente, seguindo o passo a passo, realizam-se dois testes em branco: um apenas com água de injeção e outro apenas com água de formação. Após o teste em branco, a mistura é feita com as salmouras.

Para a medição por ultrassom, um sistema foi montado com um emissor e um detector operando sob técnica de transmissão direta e incidência normal, realizando medições no domínio temporal. Devido à formação de sólidos, se a medição ocorresse sem um meio separando a solução dos transdutores, seria possível que os sais formados grudassem no equipamento e não fossem retirados sem danificá-lo. Dessa forma, foram utilizadas cubetas para inserir a mistura, protegendo-se assim os demais componentes do sistema de medições.

Cabe ressaltar que o sistema para os transdutores de 100 MHz é diferente dos demais, podendo gerar uma maior interferência com as ondas e resultados menos adequados. Entretanto, como o branco foi realizado no mesmo sistema que será medida a mistura, será possível comparar os resultados e analisar as diferenças.

Após montagem do aparato, é preciso alinhar os transdutores; garantindo que o sistema emissor-detector estava devidamente alinhado, garante-se a melhor detecção possível do pulso emitido. Para isso, foi utilizado um código preparado por pesquisadores do GIPQ, especialistas em ultrassom, em MATLAB[®] para detecção dos sinais ultrassônicos em tempo real. Esse código realiza, de forma automatizada, os cálculos de voltagem pico a pico e velocidade de propagação necessários para o trabalho. Além disso, ele retorna os valores de temperatura medidos.

Para o alinhamento, após adição de água na cubeta, os transdutores são movidos, obtendo-se variação da amplitude captada. Enquanto os transdutores são movidos, analisa-se o sinal que oscila e deve-se mover o transdutor até encontrar a maior amplitude nestes sinais.

Em relação aos testes com ultrassom nas amostras de interesse, inicialmente, testaram-se amostras sem inibidores, pois a tendência seria da formação de mais sólidos quando comparado ao caso com inibidor. Caso com a mistura sem inibidor se detecte a formação de incrustação, segue-se para uma análise com inibidores presentes.

Os testes foram realizados medindo “a0000” que é o primeiro pulso detectado na propagação entre emissor e receptor, “a1000”, que é o eco de a0000 no interior da amostra, e a temperatura. A velocidade de propagação e a amplitude foram calculadas pelo programa, sendo

a velocidade calculada pela diferença de tempo de detecção entre os pulsos de interesse e a amplitude calculada via diferença entre voltagens máxima e mínima observadas nos pulsos.

O tempo de experimento foi determinado pelos testes realizados previamente, que indicavam uma estabilização da mistura após 10 minutos. Ressalta-se que, devido ao tempo curto de experimento, não é possível controlar a temperatura; ela é apenas monitorada durante o experimento. De forma a mitigar a falta de controle dessa grandeza ao longo do experimento, ela foi controlada antes do experimento, garantindo que as amostras à de 22 ± 1 °C antes de iniciar os experimentos.

3.2.6 Medição de Tamanho de Partícula

Para realizar as medições do tamanho de partícula, estabeleceu-se um passo a passo conforme o Apêndice F. Foi utilizado o equipamento “LS I3 320 Series Particle Size Analyzer” da marca *Beckman Coulter*, localizado no laboratório LabCFD. O equipamento consiste em 4 módulos: um módulo de emissão de feixes, um para a computação e cálculos, um com opções de banho de ultrassom para limpeza e o módulo de armazenamento da mistura, com volume de 120 mL.

Seu modo de operação envolve usufruir da luz como vetor magnético e elétrico em 90° de angulação (BECKMAN COULTER, 2010). Ele emite luz em três comprimentos de onda (450 nm, 600 nm e 900 nm) e mede o espalhamento desses feixes em diversos ângulos (BECKMAN COULTER, 2010). Com os resultados, o equipamento é capaz de determinar a distribuição de tamanho de partículas de 0,04 µm até 2000 µm. O sistema também é capaz de determinar a existência de partículas menores, mas não de medi-las (BECKMAN COULTER, 2010).

No momento de operação do equipamento, é necessário escolher o modelo ótico a ser utilizado em cálculos; foi selecionado o modelo Fraunhofer.rf780d. Esse modelo foi recomendado pelo técnico do laboratório dada a natureza das amostras que seriam utilizadas e medidas.

Além da seleção de modelo, antes de inserir as amostras para medida, é necessário calibrar o equipamento. A calibração passa por diversos processos, sendo eles: *De-Bubble*, para remoção das bolhas; *Measure Offsets*, para ajustar o sistema elétrico do analisador; *Align*, para alinhar os emissores e detectores dos feixes; *Measure Background*, para medir o branco, que foi feito com a água de formação, que seria a solução presente em todos os testes.

Por fim, pode-se drenar o equipamento e iniciar a medição através da opção “*Measure Loading*”, que inicia a medição de obscurecência da amostra, permitindo que o operador saiba se ela está pronta para o experimento. A obscurecência recomendada pelo analisador é entre 8% e 12%; valores abaixo impedem a medição por falta de estruturas dispersas para que ocorra o espalhamento e valores acima podem gerar erros de medida devido a um aumento expressivo na quantidade de desvios que o feixe sofre.

O teste para tamanho de partícula visou melhor compreender o sistema sob estudo e ajudar a determinar se a frequência do sistema de ultrassom montado era adequada para a medição por espectroscopia acústica para o tamanho dos sólidos que a formulação preparada gerava.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARAÇÃO DAS SALMOURAS

4.1.2 Teste preliminar para determinar reação de precipitação

A partir da água de injeção sem a presença de inibidor de incrustação e água de formação preparadas, realizou-se o teste de reação de precipitação. Nesse teste, volumes iguais de cada uma das águas foram misturados em um béquer. Observou-se que após 2 minutos da mistura, era possível identificar visualmente a formação de turbidez. Já após decorridos 8 minutos, não era mais possível identificar visualmente qualquer alteração no aspecto mistura.

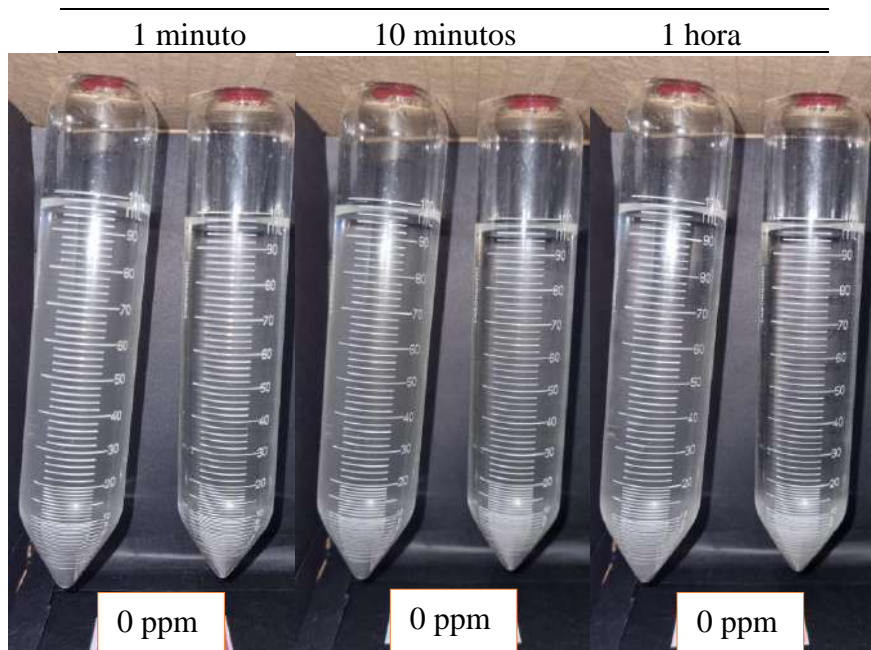
Ao confirmar que essas águas possuíam as características desejadas para as análises, sendo elas um tempo de reação adequado, uma formulação replicável em laboratório e sólidos que poderiam ser removidos dos equipamentos com a limpeza correta por meio de ácidos, os experimentos com as demais metodologias analíticas foram realizados usando sempre as mesmas composições para água de formação e água de injeção.

4.2 *BOTTLE-TEST*

Por ser um teste visual com muitas imagens captadas, apenas três capturas de resultados foram incluídas, na discussão na presente seção, para cada uma das misturas analisadas. As demais fotos estão organizadas no Apêndice - G.

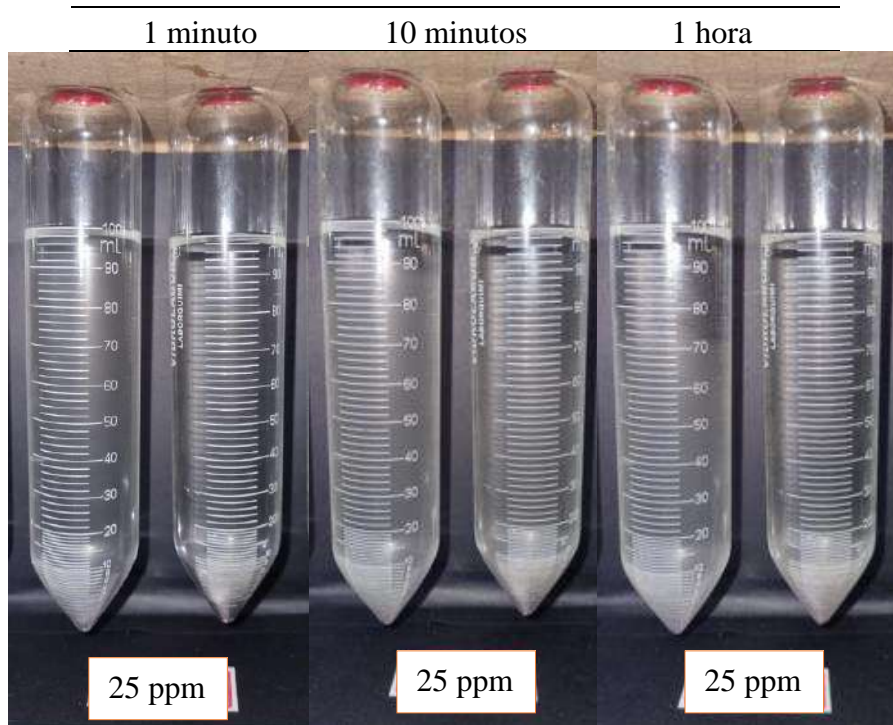
As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os resultados para as misturas FW-SW0, FW-SW25 e FW-SW50, respectivamente, em três tempos diferentes: 1 minuto, 10 minutos e 1 hora. Demonstra-se, assim, o efeito do tempo de reação na aparência visual da mistura.

Figura 4.1 – Bottle test mistura FW - SW0 nos tempos 1 minuto, 10 minutos e 1 hora



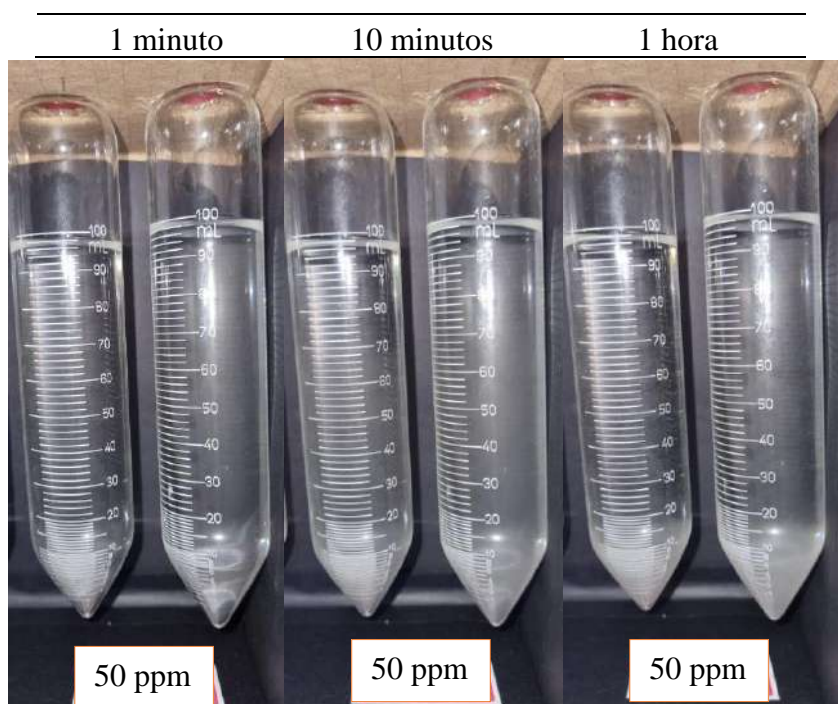
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.2 - Bottle test mistura FW – SW25 nos tempos 1 minuto, 10 minutos e 1 hora



Fonte: Elaboração própria

Figura 4.3 - *Bottle test* mistura FW – SW50 nos tempos 1 minuto, 10 minutos e 1 hora



Fonte: Elaboração própria

Assim como no teste preliminar, a avaliação via *bottle-test* ratifica que a reação demora, sob as condições empregadas, em torno de 2 minutos para apresentar formação de sólidos, identificados via turvação. Após 5 minutos, a formação de sais, medida pela aparência, continuou ocorrendo, mas de forma muito lenta.

Isso é evidenciado pela diferença entre as fotos de 1 minuto e de 10 minutos, nas quais é perceptível uma turbidez levemente branca no fundo dos tubos na imagem de 10 minutos. Entretanto, a diferença entre as fotos de 10 minutos e 1 hora é muito difícil de notar e de determinar se é de fato uma maior turbidez formada ou uma interferência de iluminação na foto.

Os resultados de todas as medições foram compilados na Tabela 4.1, com todos horários e observações feitas. Ressalta-se que não foi possível determinar volume de precipitado formado, pois não houve decantação; a mistura de salmouras apenas apresentou turbidez.

Tabela 4.1 - Visibilidade do *Bottle test*

Tempo (horas)	0 ppm		25 ppm		50 ppm	
	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 1	Tubo 2
00:00	L	L	L	L	L	L
00:01	L	L	L	L	L	L
00:02	L	L	L	L	L	L
00:03	L	L	L	L	L	L
00:04	L	L	L	L	L	L
00:05	L	L	L	L	L	L
00:06	L	L	L	L	L	L
00:07	LT	L	L	L	L	L
00:08	LT	LT	L	L	LT	LT
00:09	LT	LT	LT	L	LT	LT
00:10	LT	LT	LT	L	LT	LT
00:11	LT	LT	LT	L	LT	LT
00:12	LT	LT	LT	L	LT	LT
00:13	LT	LT	LT	L	LT	LT
00:14	LT	LT	LT	LT	LT	LT
00:15	LT	LT	LT	LT	LT	LT
00:20	LT	LT	LT	LT	LT	LT
00:25	T	T	LT	LT	LT	LT
00:30	T	T	LT	LT	LT	LT
00:40	T	T	T	LT	LT	LT
00:50	T	T	T	T	LT	LT
01:00	T	T	T	T	LT	T
05:00	T	T	T	T	T	T
21:00	T	T	T	T	T	T
25:00	T	T	T	T	T	T
29:00	T	T	T	T	T	T
45:00	T	T	T	T	T	T
49:00	T	T	T	T	T	T
53:00	T	T	T	T	T	T
69:00	T	T	T	T	T	T
73:00	T	T	T	T	T	T
77:00	T	T	T	T	T	T

Legenda: L - Límpida LT - Ligeiramente Turva T - Turva
PS - Partículas em Suspensão P - Precipitado

Fonte: Elaboração própria

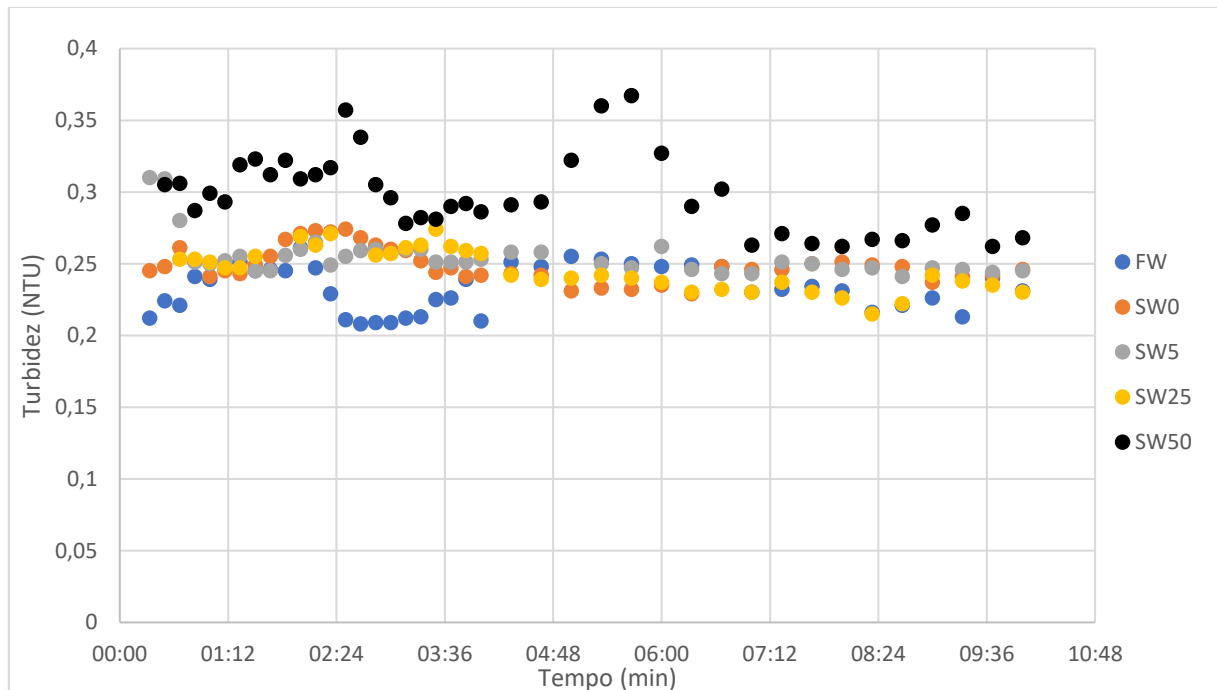
Da Tabela 4.1, inicialmente, nota-se que a diferença entre o uso ou não de inibidores, assim como a diferença de concentração de inibidor, foi de difícil percepção visual. Tem-se que o *bottle-test*, conforme realizado, não foi capaz de diferenciar o efeito da presença ou de diferenças na concentração de inibidor na água de injeção na formação de *scale*.

Destaca-se que a câmara escura utilizada possuía suas limitações quanto à qualidade das fotografias e à iluminação pela luz do *flash* da câmera. Essa interferência luminosa foi amenizada pela câmara escura e luzes da sala desligada no momento das fotos, mas não foi totalmente evitada. Além disso, a graduação dos tubos, que estava de frente para as capturas, dificultou a visualização e análise dos resultados.

4.3 TURBIDIMETRIA

Primeiramente, foram realizados os testes com cada salmoura utilizada sem qualquer mistura, cujos resultados são apresentados na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Testes de turbidez em branco



Fonte: Elaboração própria

Ressalta-se que 8 pontos estão ausentes no gráfico na Figura 4.4: 1 para SW5, em 5 minutos; 1 para SW50, em 20 segundos; e 6 para SW25, em 20 e 30 segundos, 1:40, 1:50, 2:30 e 2:40 minutos. A remoção desses pontos deve-se a um retorno de "Unable to measure" - em

português, incapaz de medir - do equipamento. Este retorno deve-se a um problema de medição da ferramenta utilizada.

Dos resultados, pode-se considerar que a turbidez de cada água de forma individual não afetará o resultado final da turbidez de misturas pelos resultados obtidos em branco estarem em torno de 0,25 NTU e os resultados de mistura, explorados na Figura 4.5, estarem em torno de 320 vezes maiores para a mistura sem inibidor e 160 vezes para as misturas com inibidor. Assim, os valores de turbidez para os brancos foram aproximados por zero.

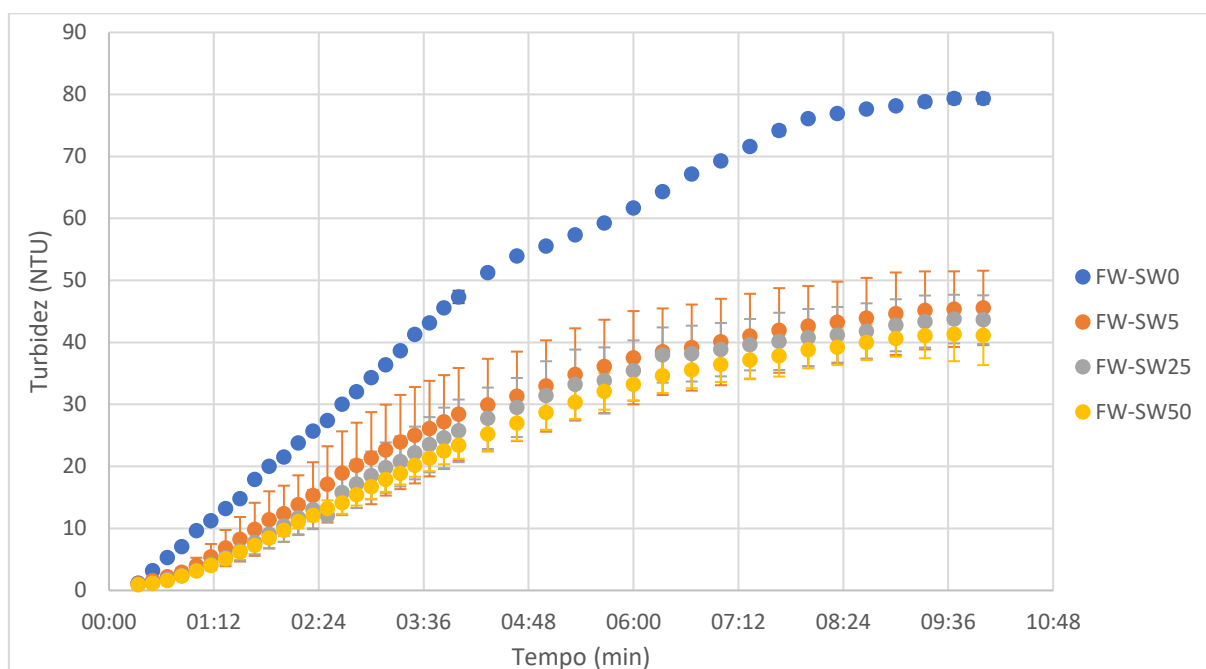
Além disso, os resultados de turbidez para cada amostra foram considerados próximos o suficiente para aproximá-los como iguais. Caso a turbidez em branco de cada salmoura fosse diferente, cada mistura teria que ser corrigida para balancear o efeito do branco no valor final da mistura. Analogamente, caso a turbidez individual fosse alta, o resultado da mistura seria aumentado sendo necessária uma correção ao realizar a mistura em se desejando isolar a turbidez gerada apenas pelo aparecimento da incrustação inorgânica.

Ainda assim, nota-se que a turbidez é mais alta para a SW50, possivelmente indicando que a quantidade de inibidor pode afetar a turbidez. Devido ao volume adicionado ser muito pequeno e ao PAPEMP ser translúcido, é difícil determinar o motivo para que SW50 possua um resultado de NTU maior.

Dessa forma, os testes foram conduzidos e os resultados obtidos apresentados na Figura 4.5. Os resultados foram obtidos utilizando o turbidímetro Hach e sempre em triplicatas para as seguintes misturas:

- Água de Formação (FW) com Água de Injeção com 0 ppm de inibidor (FW-SW0);
- Água de Formação com Água de Injeção com 5 ppm de inibidor (FW-SW5);
- Água de Formação com Água de Injeção com 25 ppm de inibidor (FW-SW25);
- Água de Formação com Água de Injeção 50 ppm de inibidor (FW-SW50).

Figura 4.5 - Média de turbidez e desvios padrões para misturas de FW-SW0, FW-SW5, FW-SW25 E FW-SW50



Fonte: Elaboração própria

Na Figura 4.5, é aparente que a presença dos inibidores é efetiva para a prevenção da formação de incrustação inorgânica, uma vez que a turbidez média, em todas as concentrações de PAPEMP, foi diminuída, aproximadamente, pela metade.

Além disso, dadas as curvas não constantes medidas, observa-se que os testes de turbidez foram capazes de monitorar a dinâmica na formação de precipitados de sais de sulfato; logo, seria capaz de acompanhar a formação de incrustação inorgânica nas condições do teste. Além disso, foi capaz de observar a ação do inibidor usado na mistura de salmouras.

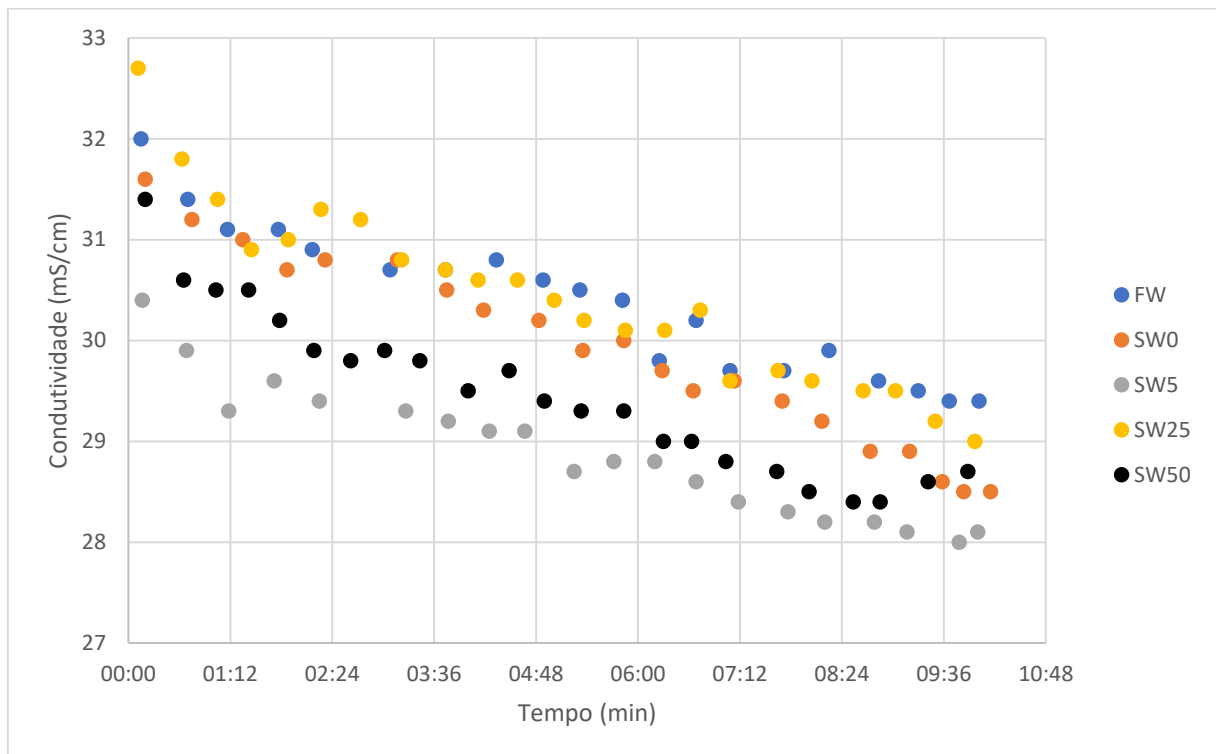
Quanto à variabilidade entre réplicas, os desvios padrão para a mistura entre FW e SW0 foram pequenos, sendo de difícil visualização na Figura 4.5. Enquanto isso, os desvios foram maiores para as misturas contendo inibidor PAPEMP. Por causa dessa maior variabilidade, a turbidimetria não foi capaz de determinar a concentração ideal de inibição.

4.4 CONDUTIVIMETRIA

De forma análoga aos experimentos realizados para acompanhamento da turbidez, foram realizados experimentos, também em triplicata, para o acompanhamento da condutividade com as seguintes misturas, além de testes em branco, apresentados na Figura 4.6.

- Água de Formação (FW) com Água de Injeção com 0 ppm de inibidor (FW-SW0);
- Água de Formação com Água de Injeção com 5 ppm de inibidor (FW-SW5);
- Água de Formação com Água de Injeção com 25 ppm de inibidor (FW-SW25);
- Água de Formação com Água de Injeção 50 ppm de inibidor (FW-SW50).

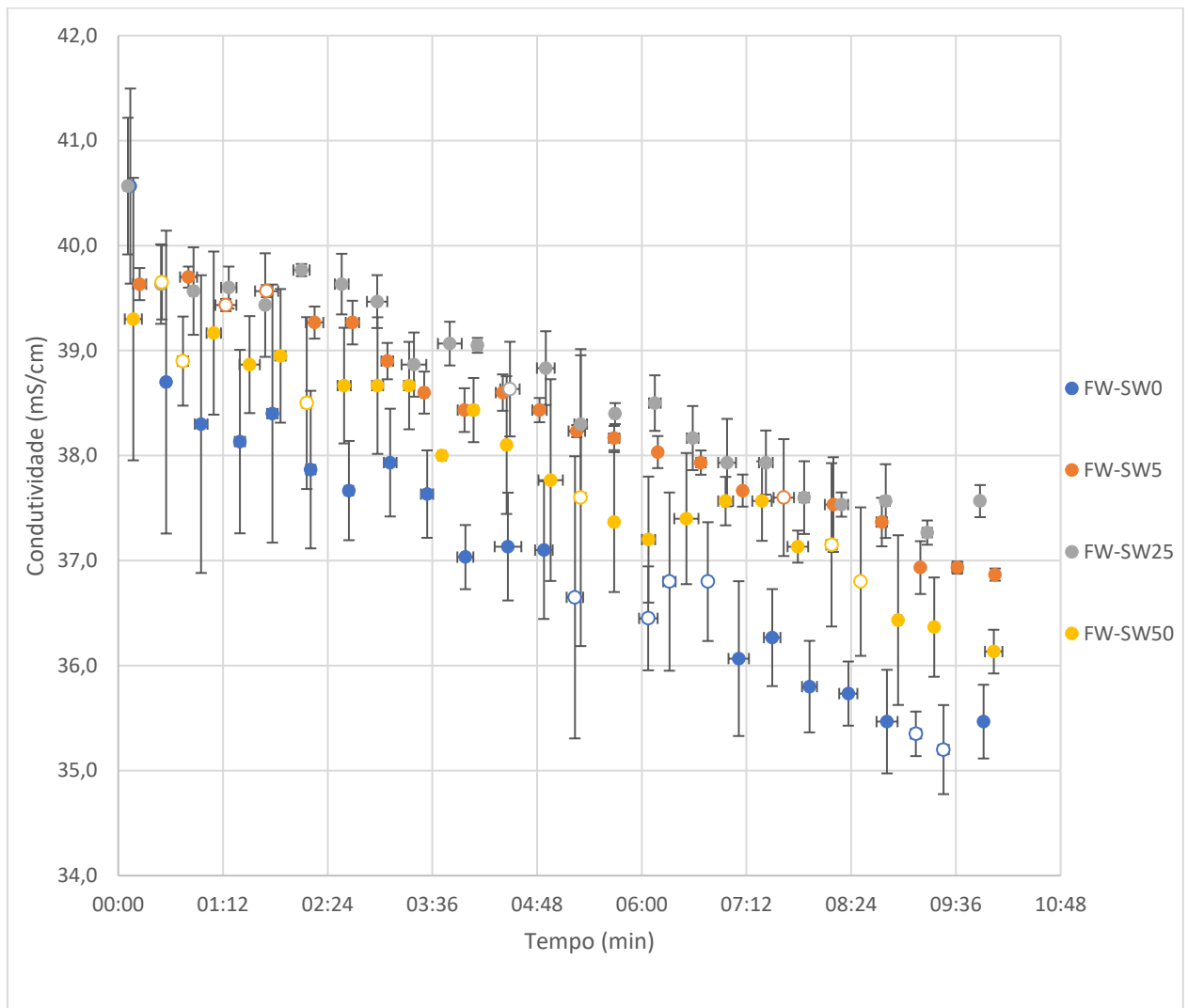
Figura 4.6 - Testes de condutividade para as salmouras antes das misturas



Fonte: Elaboração própria

Em relação aos testes com misturas, após realizados os experimentos, a metodologia de tratamento de dados foi seguida. O objetivo do tratamento era obter resultados de desvio padrão para a média de tempo menores que 10 segundos e para a média de condutividade menores que 1,5 mS/cm. O objetivo foi alcançado; o maior desvio padrão para o tempo foi de 9 segundos e para a condutividade, de 1,4 mS/cm. Esse tratamento visa minimizar a limitação do controle do tempo de tomada das medidas na metodologia adotada. Os resultados dos testes com misturas, após tratamento de dados, são apresentados na Figura 4.7. Ressalta-se que os pontos sem preenchimento e apenas com o contorno colorido são os resultados obtidos em duplicata e não em triplicata devido à forma que foi realizada o tratamento de dados.

Figura 4.7 - Média de condutividade e desvios padrões para misturas de FW-SW0, FW-SW5, FW-SW25 E FW-SW50



Fonte: Elaboração própria

Como exemplo, a Tabela 4.2 apresenta os resultados das triplicatas para a mistura de FW com SW0 e o tratamento de dados dessa mistura como exemplo. Nota-se que na 15ª medição para o Teste 1, há uma lacuna devido à falta de resultados entre 06:09 e 07:00. A 16ª medição (07:00), foi realinhada com as medidas tomadas em tempos mais próximos no Teste 2 (07:14) e Teste 3 (07:06).

Tabela 4.2 – Tratamento de dados para as triplicatas da mistura FW-SW0

Teste 1		Teste 2		Teste 3	
Tempo (min)	Condutividade (mS/cm)	Tempo (min)	Condutividade (mS/cm)	Tempo (min)	Condutividade (mS/cm)
00:10	39,5	00:06	41,2	00:09	41
00:35	38,3	00:33	37,5	00:31	40,3
01:00	37,8	00:59	37,2	00:52	39,9
01:24	37,4	01:27	37,9	01:20	39,1
01:47	37,5	01:49	37,9	01:42	39,8
02:10	37,1	02:16	37,9	02:11	38,6
02:37	37,5	02:42	37,3	02:37	38,2
03:02	37,5	03:10	37,8	03:09	38,5
03:29	37,3	03:37	37,5	03:31	38,1
03:55	36,7	04:05	37,1	03:56	37,3
04:20	36,7	04:38	37	04:26	37,7
04:47	36,5	04:59	37	04:52	37,8
05:10	35,7	-	-	05:18	37,6
06:09	36,1	06:00	36,8	-	-
-	-	06:22	36,2	06:16	37,4
-	-	06:47	36,4	06:44	37,2
07:00	35,5	07:14	35,8	07:06	36,9
07:25	36	07:36	36	07:28	36,8
07:51	35,6	08:01	35,5	07:54	36,3
08:20	35,4	08:29	35,8	08:17	36
08:45	34,9	08:57	35,7	08:44	35,8
09:06	35,2	-	-	09:11	35,5
09:30	34,9	09:25	35,5	-	-
09:55	35,1	09:54	35,5	09:56	35,8

Fonte: Elaboração própria

A Tabela 4.3 indica a média obtida para o tempo e condutividade assim como os valores de desvio padrão obtidos a partir da Tabela 4.2. As Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 representam as médias para as misturas FW-SW5, FW-SW25 e FW-SW50.

Tabela 4.3 – Condutividade em função do tempo para mistura FW-SW0 após tratamento de dados

Tempo (min)		Condutividade (mS/cm)	
Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
00:08	00:02	40,6	0,9
00:33	00:02	38,7	1,4
00:57	00:04	38,3	1,4
01:23	00:03	38,1	0,9
01:46	00:03	38,4	1,2
02:12	00:03	37,9	0,8
02:38	00:02	37,7	0,5
03:07	00:04	37,9	0,5
03:32	00:04	37,6	0,4
03:58	00:05	37,0	0,3
04:28	00:09	37,1	0,5
04:52	00:06	37,1	0,7
05:14	00:05	36,7	1,3
06:04	00:06	36,5	0,5
06:19	00:04	36,8	0,8
06:45	00:02	36,8	0,6
07:06	00:07	36,1	0,7
07:29	00:05	36,3	0,5
07:55	00:05	35,8	0,4
08:22	00:06	35,7	0,3
08:48	00:07	35,5	0,5
09:08	00:03	35,4	0,2
09:27	00:03	35,2	0,4
09:55	00:01	35,5	0,4

Fonte: Elaboração própria

Tabela 4.4 – Condutividade em função do tempo para mistura FW-SW5 após tratamento de dados

Tempo (min)		Condutividade (mS/cm)	
Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
00:14	00:04	39,6	0,2
00:48	00:05	39,7	0,1
01:10	00:02	39,5	0,1
01:46	00:02	39,6	0,1
02:15	00:06	39,3	0,2
02:41	00:04	39,3	0,2
03:05	00:04	38,9	0,2
03:30	00:02	38,6	0,2
03:58	00:04	38,4	0,2
04:24	00:04	38,6	0,2
04:49	00:04	38,4	0,1
05:15	00:05	38,2	0,1
05:41	00:03	38,2	0,1
06:11	00:00	38,0	0,2
06:40	00:03	37,9	0,1
07:09	00:01	37,7	0,2
07:34	00:04	37,3	0,3
08:11	00:05	37,5	0,5
08:45	00:03	37,4	0,2
09:11	00:01	36,9	0,3
09:37	00:03	36,9	0,1
10:03	00:02	36,9	0,1

Fonte: Elaboração própria

Tabela 4.5 – Condutividade em função do tempo para mistura FW-SW25 após tratamento de dados

Tempo (min)		Condutividade (mS/cm)	
Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
00:06	00:02	40,6	0,7
00:29	00:01	39,6	0,4
00:51	00:02	39,6	0,4
01:16	00:05	39,6	0,2
01:41	00:01	39,4	0,5
02:06	00:05	39,8	0,1
02:33	00:04	39,6	0,3
02:58	00:07	39,5	0,3
03:23	00:08	38,9	0,3
03:48	00:08	39,1	0,2
04:07	00:02	39,1	0,1
04:29	00:06	38,6	0,5
04:54	00:06	38,8	0,4
05:18	00:04	38,3	0,7
05:41	00:02	38,4	0,1
06:09	00:04	38,5	0,3
06:35	00:04	38,2	0,3
06:58	00:06	37,9	0,4
07:25	00:04	37,9	0,3
07:51	00:03	37,6	0,3
08:17	00:04	37,5	0,1
08:47	00:02	37,6	0,4
09:16	00:03	37,3	0,1
09:52	00:02	37,6	0,2

Fonte: Elaboração própria

Tabela 4.6 – Condutividade em função do tempo para mistura FW-SW50 após tratamento de dados

Tempo (min)		Condutividade (mS/cm)	
Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
00:10	00:05	39,3	1,3
00:30	00:02	39,7	0,4
00:44	00:03	38,9	0,4
01:05	00:04	39,2	0,8
01:30	00:07	38,9	0,5
01:51	00:03	39,0	0,6
02:09	00:02	38,5	0,8
02:35	00:04	38,7	0,6
02:58	00:03	38,7	0,7
03:20	00:03	38,7	0,4
03:42	00:02	38,0	0,0
04:04	00:02	38,4	0,3
04:27	00:02	38,1	0,7
04:57	00:08	37,8	1,0
05:18	00:01	37,6	1,4
05:41	00:01	37,4	0,7
06:04	00:04	37,2	0,6
06:30	00:08	37,4	0,6
06:57	00:05	37,6	0,2
07:22	00:06	37,6	0,4
07:47	00:07	37,1	0,2
08:10	00:03	37,2	0,8
08:30	00:00	36,8	0,7
08:56	00:02	36,4	0,8
09:21	00:01	36,4	0,5
10:02	00:06	36,1	0,2

Fonte: Elaboração própria

Analisando todos os testes simultaneamente, tem-se que as misturas usando a água de injeção com concentração de inibidor com 5 ppm e 25 ppm apresentam condutividade muito próxima, com menos de 0,4 mS/cm de diferença na maior parte da curva. Há uma diferença clara apenas na última média apresentada pela mistura FW-SW25. Com isso, é difícil determinar de forma categórica qual é a melhor concentração de inibidor, dentre 5 ppm e 25 ppm, de acordo com a condutivimetria. Cabe ressaltar se o efeito esperado pela presença do inibidor não for maior com a maior concentração, indica-se por motivos econômicos utilizar a menor concentração que garanta o efeito desejado.

Já a mistura da água de formação com a água de injeção contendo 50 ppm do inibidor apresentou os valores de condutividade ao longo do tempo mais próximos dos resultados observados na mistura de salmouras sem a presença de inibidor, o que não era esperado. Ainda,

durante toda a análise, a mistura sem inibição apresentou o resultado de menor condutividade, indicando maior precipitação como o esperado.

Assim, conclui-se que os testes de condutividade foram capazes de determinar a formação de precipitados de sulfato, logo, foram capazes de acompanhar a formação de incrustação inorgânica nas condições estipuladas.

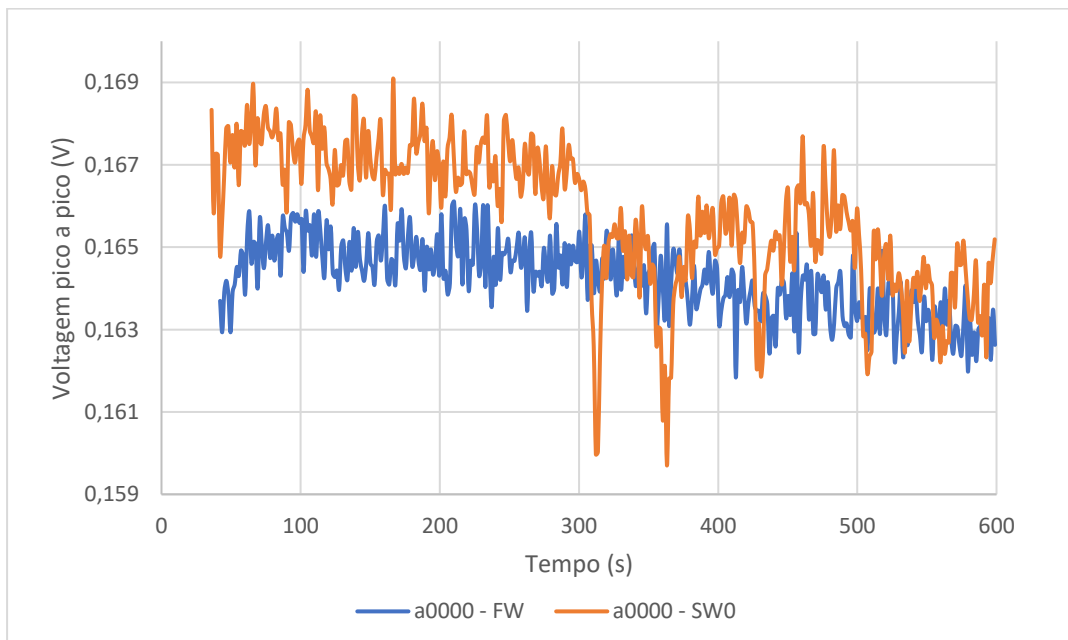
Além disso, o método se mostrou eficaz para observar a ação do inibidor de incrustação (PAPEMP) na mistura de salmouras. Simultaneamente, possibilitou analisar que a maior concentração de inibição, em 50 ppm de PAPEMP, apresentou os piores resultados de condutividade em termos de valores médios. É possível que isso seja uma interferência da adição em excesso de inibidor, podendo ser estudado no futuro.

4.5 ESPECTROSCOPIA ACÚSTICA E TAMANHO DE PARTÍCULA

Os testes de espectroscopia acústica foram realizados apenas para a mistura FW com SW0. Ademais, o teste em triplicata foi feito apenas para o transdutor de 20 MHz.

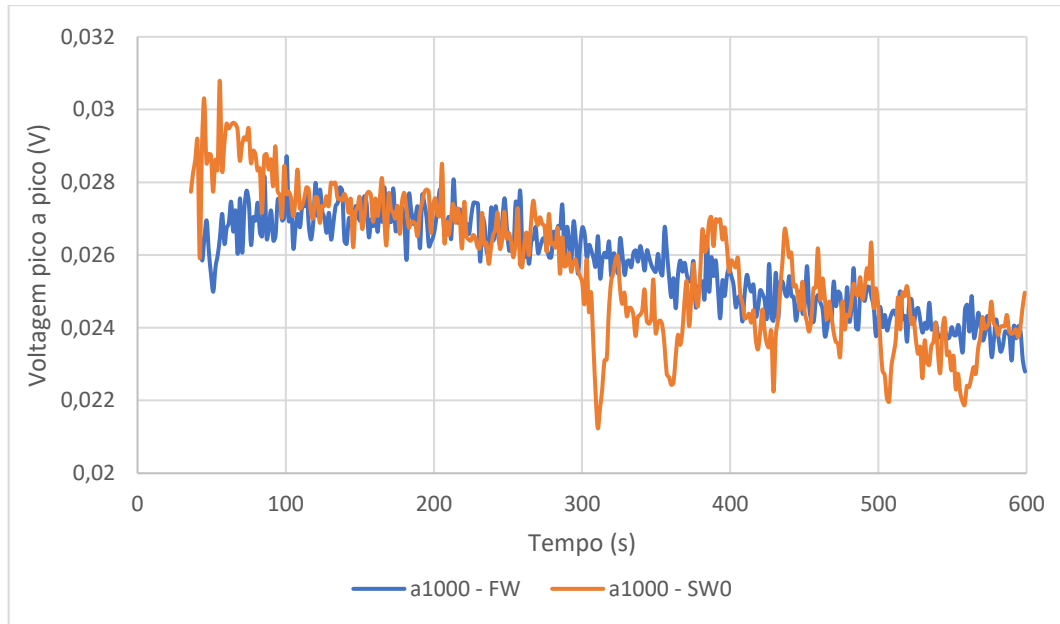
Os resultados dos testes com as salmouras antes das misturas para a voltagem pico a pico e velocidade de propagação estão dispostos nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11.

Figura 4.8 – Voltagem pico a pico do pulso a0000 no teste em branco



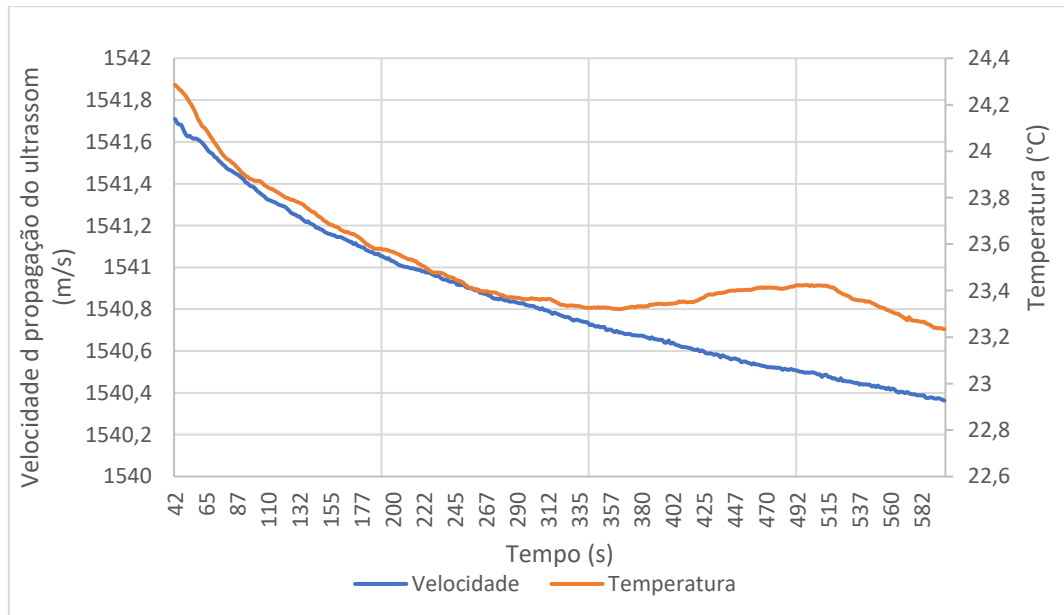
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.9 – Voltagem pico a pico do pulso a1000 no teste em branco



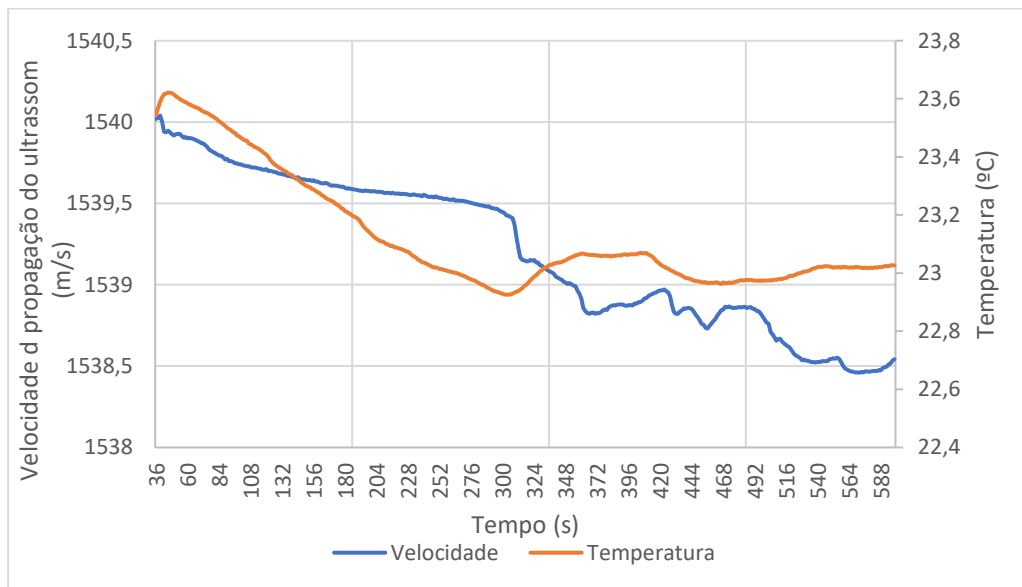
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.10 – Velocidade de propagação e temperatura da água de formação no teste em branco



Fonte: Elaboração própria

Figura 4.11 – Velocidade de propagação e temperatura da água de injeção sem inibidor no teste em branco



Fonte: Elaboração própria

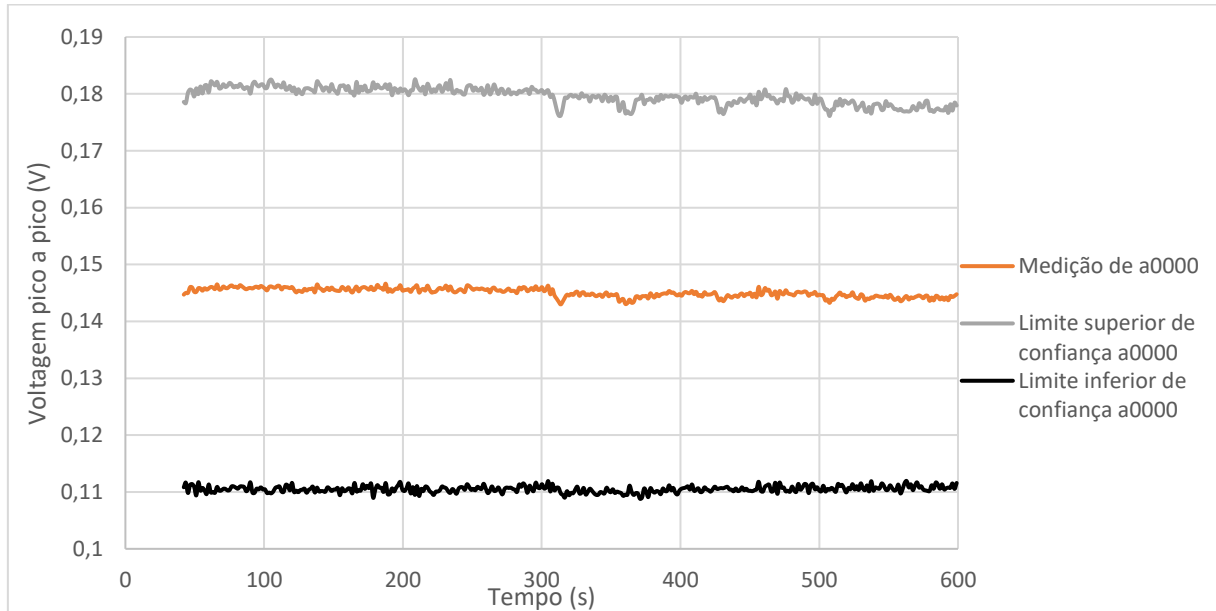
Inicialmente, analisando os testes em branco, nota-se que, em a0000, há uma tendência de ruído de constância, apesar de flutuações esporádicas; não há tendência. Enquanto isso, para o a1000, há uma tendência de queda constante. Sobreposições espúrias nos sinais podem ser uma explicação. Para a velocidade, consegue-se analisar que a velocidade varia com a temperatura, seguindo a sua diminuição.

Sendo o ultrassom uma técnica sensível, a variação no ruído pode ser causada pela alteração de temperatura. Além disso, como o sistema estava montado acima da bancada, existe a possibilidade de interações com o ar e de movimentos na bancada realizados por outros analistas ter provocando interferências. A aparição de bolhas também é uma possível fonte desse problema.

Ademais, tem-se que a correlação entre a temperatura e a velocidade não é perfeita, pois há uma possível heterogeneidade na amostra. Como dito previamente, a falta de controle da temperatura e apenas o seu monitoramento dificultam conclusões acuradas a seu respeito.

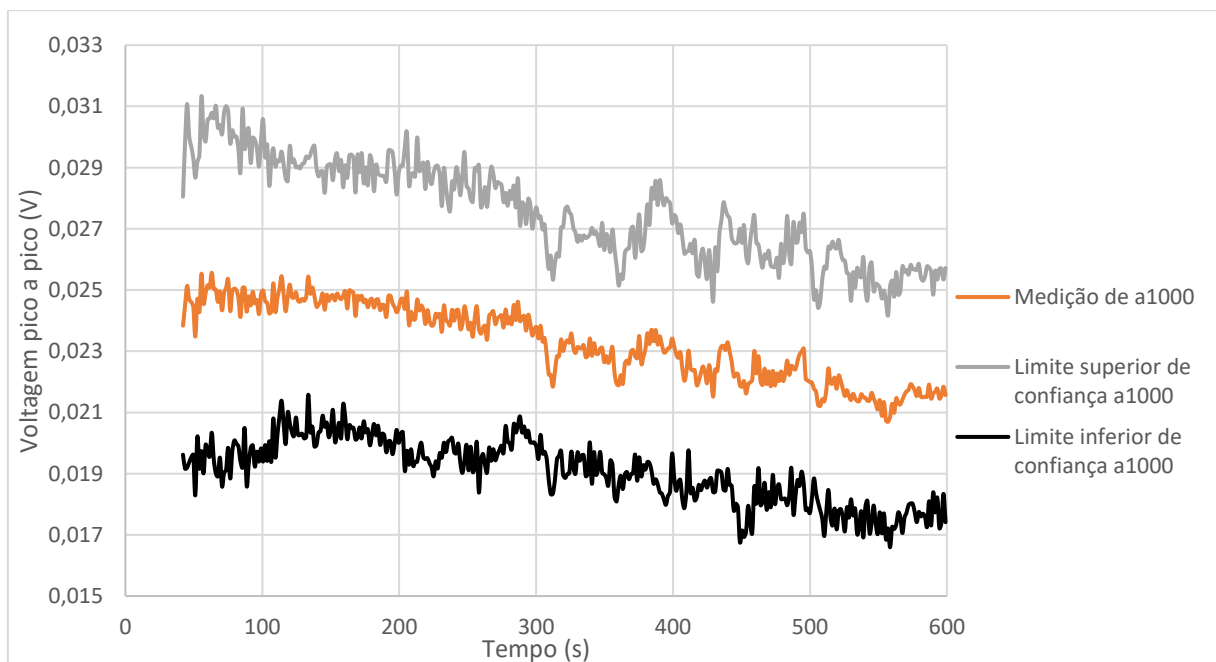
Nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, são apresentados os resultados para testes com mistura e com transdutores de frequência nominal 20 MHz.

Figura 4.12 – Média da voltagem pico a pico do pulso a0000 e desvio padrão para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 20 MHz



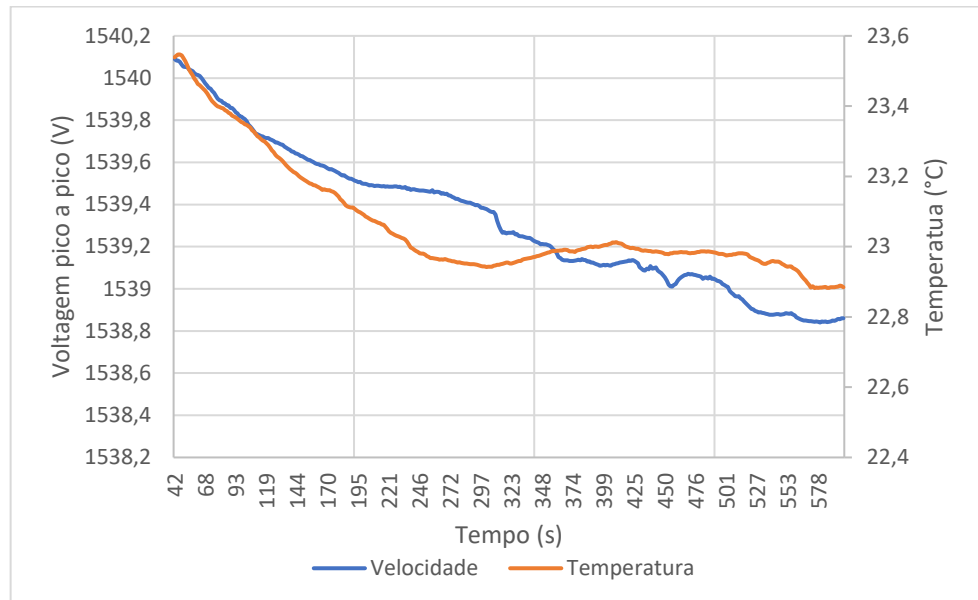
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.13 – Média da voltagem pico a pico do pulso a1000 e desvio padrão para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 20 MHz



Fonte: Elaboração própria

Figura 4.14 – Média da velocidade de propagação e temperatura para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 20 MHz



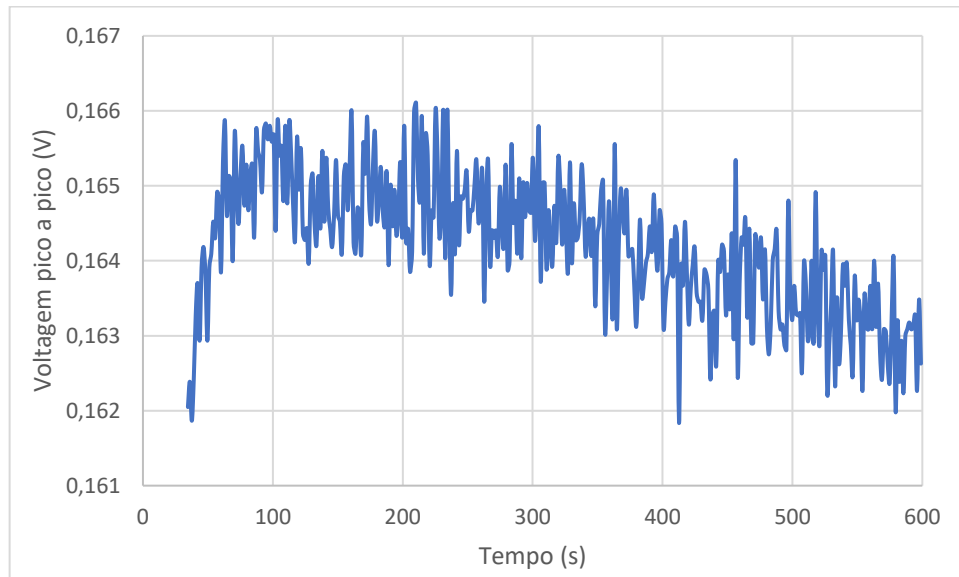
Fonte: Elaboração própria

Para os resultados obtidos com os transdutores de 20 MHz, nota-se que os valores de amplitude obtidos para a0000 e a1000 apresentaram um alto desvio padrão, sendo ele em torno de 24% do valor obtido. Para a0000 24% representa em torno de 0,035 V e, para a1000, representa em torno de 0,002 V. Não foi observada mudança de amplitude buscada quando se detecta formação de sólidos.

Essa conclusão foi indicada pelos gráficos mantendo o mesmo comportamento observado nos testes em branco. O mesmo pode ser dito para a velocidade, que apresentou uma tendência similar ao teste em branco ao acompanhar a temperatura, sem uma diferença clara entre o teste em branco e o teste com mistura, não conseguindo, em um momento inicial, isolar o efeito da formação de *scale*.

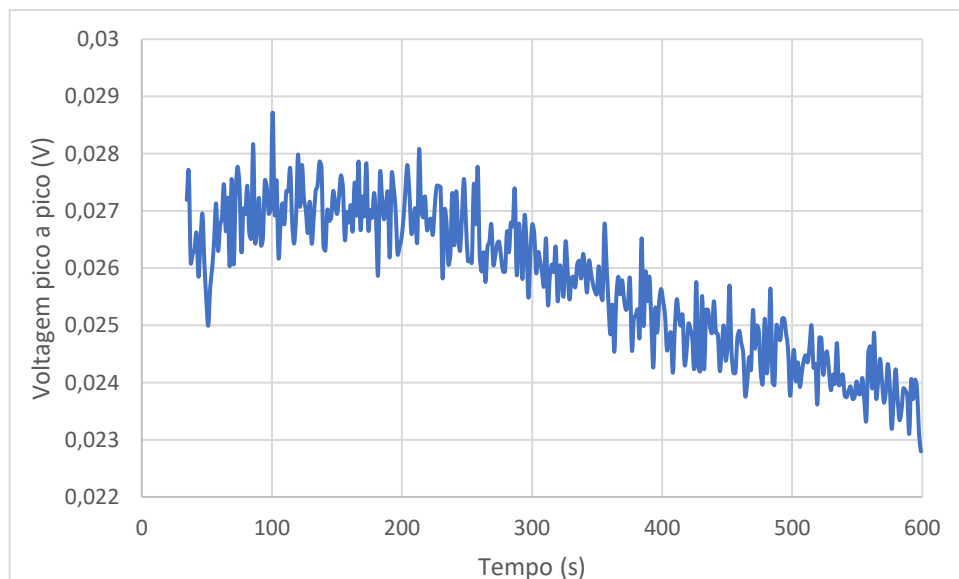
Com isso, torna-se importante discutir possíveis causas para essa limitação na detecção. Entre as possíveis causas, cita-se a possibilidade da frequência de emissão ser baixa em relação a um tamanho de partícula pequeno. Ao aumentar a frequência de emissão, é possível detectar partículas de tamanhos menores e, por isso, testes foram realizados com transdutores de frequências nominais de 50, apresentados nas Figuras 4.15 a 4.17, e 100 MHz, apresentados nas Figuras 4.18 a 4.20.

Figura 4.15 – Voltagem pico a pico do pulso a0000 para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 50 MHz



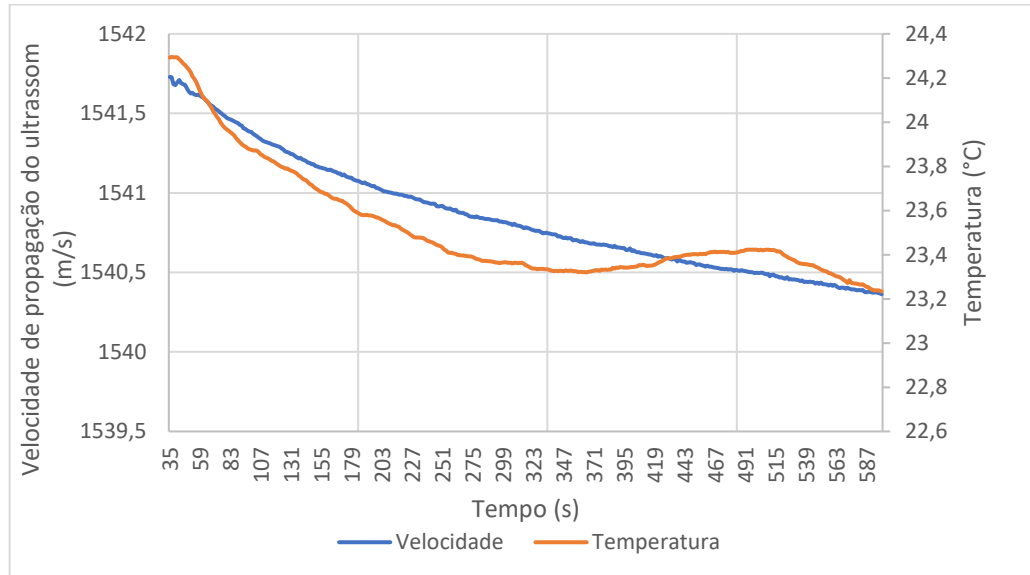
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.16 – Voltagem pico a pico do pulso a1000 para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 50 MHz



Fonte: Elaboração própria

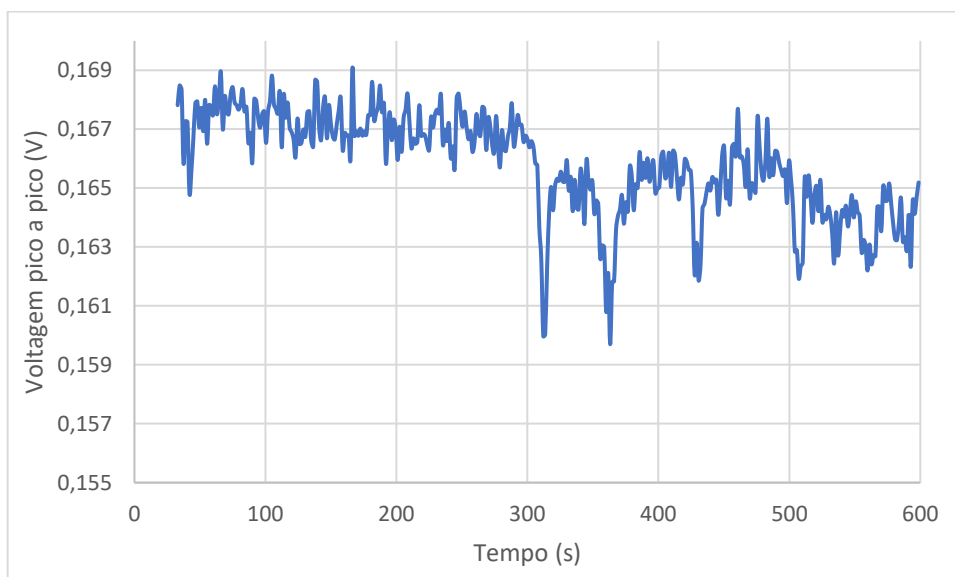
Figura 4.17 – Velocidade de propagação e temperatura para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 50 MHz



Fonte: Elaboração própria

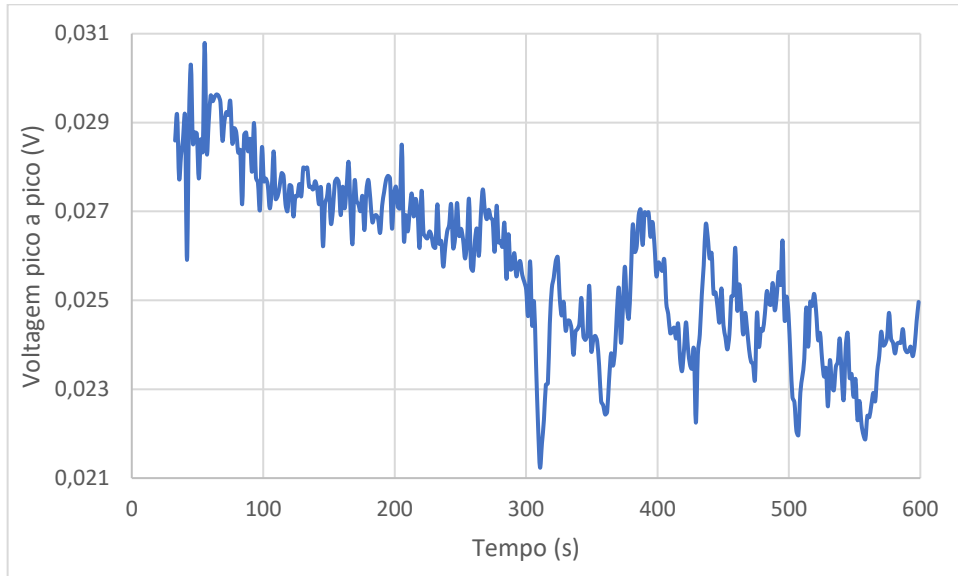
Para os resultados obtidos para os transdutores de 50 MHz, nota-se que os resultados, assim como para 20 MHz, seguiram a tendência do branco. Portanto, também foram incapazes de identificar a formação de incrustação inorgânica a partir da metodologia estabelecida no presente trabalho e observando a voltagem pico a pico e a velocidade no domínio temporal.

Figura 4.18 – Voltagem pico a pico a0000 para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 100 MHz



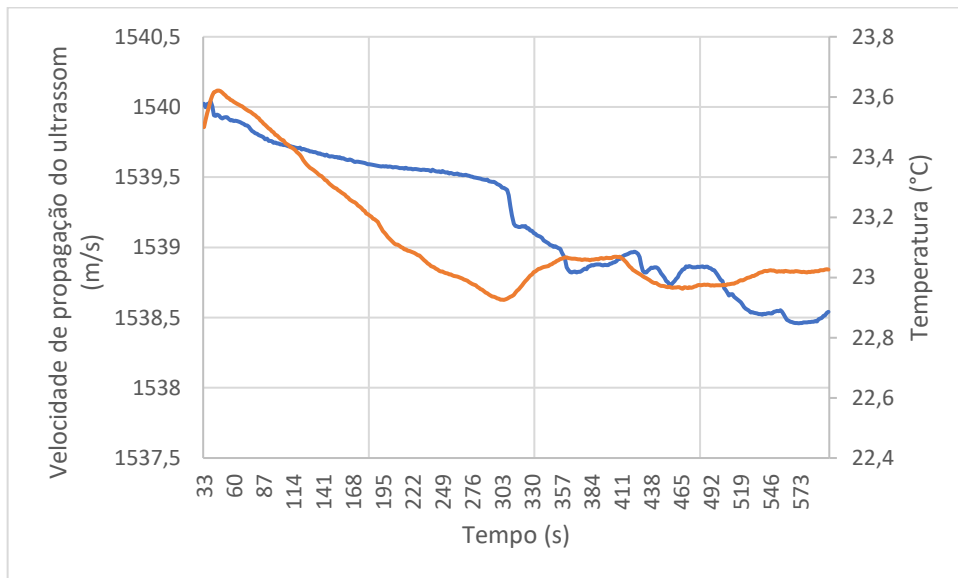
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.19 – Voltagem pico a pico a1000 para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 100 MHz



Fonte: Elaboração própria

Figura 4.20 – Velocidade e temperatura para teste de mistura de água de formação e água de injeção sem inibidor com transdutores de frequência nominal de 100 MHz



Fonte: Elaboração própria

Para os resultados obtidos para os transdutores de 100 MHz, nota-se que os resultados com mistura, assim como para 20 e 50 MHz, seguiram a tendência do branco. Portanto, também foram incapazes de identificar a formação de incrustação inorgânica segundo a metodologia

estabelecida no presente trabalho e observando a voltagem pico a pico e a velocidade no domínio temporal.

Cabe ressaltar que, para os transdutores de 100 MHz, o resultado não foi tão adequado quanto para os transdutores de 20 MHz e 50 MHz. O gel acoplante utilizado é adequado para as medições e o sistema foi testado para garantir que os transdutores estavam bem presos e não se desalinhariam durante o experimento. Entretanto, a ausência do suporte de impressão 3D gera resultados com maior quantidade de pulsos de interesse com sobreposições, impedindo a análise adequada dos resultados. Mesmo assim os testes foram realizados, pois, caso houvesse uma diferença significativa entre os pulsos da mistura e do branco no domínio temporal, seria possível detectar a incrustação.

Com isso, resumindo de forma objetiva e clara, os testes de ultrassom não foram capazes de determinar a formação de incrustação inorgânica. Devido aos resultados da mistura sem inibidor, não foram realizados os testes com inibidores. Dessa forma, é possível hipotetizar alguns limitantes dos testes em detectar incrustação inorgânica.

A medida de ultrassom é sensível ao tamanho de partícula. Quando uma onda realiza seu trajeto, é possível que uma partícula pequena, em relação ao tamanho de onda, não seja detectada, pois não possui tamanho suficiente para interagir significativamente com essa onda (RIEBEL e LOFFLER, 1989). Assim, seria necessário utilizar maiores frequências, pois são capazes de detectar partículas menores.

Assim, de forma a melhor compreender o sistema em estudo, o equipamento “LS I3 320 Series Particle Size Analyzer”, pertencente ao LabCFD, da marca *Beckman Coulter*, foi utilizado para verificar o tamanho de partícula que estava sendo formada e confirmar a hipótese. Os resultados são discutidos, por simplicidade, majoritariamente a partir das medianas de tamanho.

Devido à forma que as misturas reagem, formando uma solução turva, o equipamento estava medindo obscurecências acima de 12%, sendo elas 15%, 16%, 17% e 18% para as misturas de 0 ppm, 5 ppm, 25 ppm e 50 ppm de PAPEMP, respectivamente. Cabe ressaltar que a obscurecência representa um valor da turbidez da amostra; uma amostra muito turva afeta a leitura pois há um excesso de interferências para que o feixe do equipamento refrate (BECKMAN COULTER, 2010).

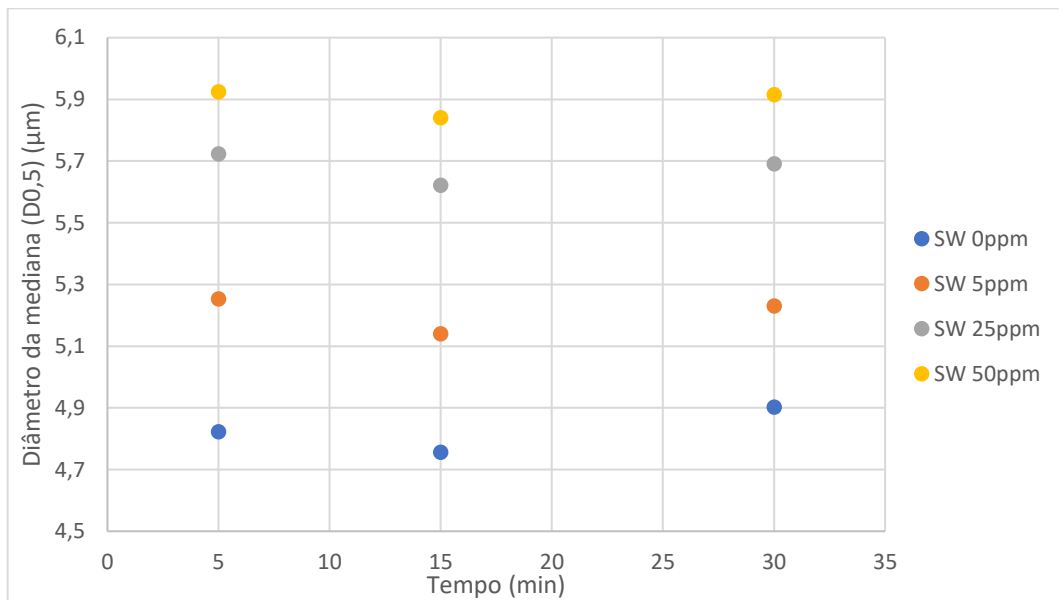
Além disso, destaca-se que o equipamento é indicado para misturas estáticas, ou seja, que não estão no processo de reação. Essa é uma limitação importante, pois os valores de tamanho são medidos durante o período de 1 minuto e um resultado é obtido a partir da média desses

valores. Portanto, ao iniciar a medição em 5 minutos, os resultados obtidos são a média de tamanho entre 5 e 6 minutos.

Mesmo ocorrendo a extrapolação do uso, os resultados foram aproveitados, mas com a consideração/conhecimento de que os resultados nesse uso extrapolado são maiores que os reais (BECKMAN COULTER, 2010).

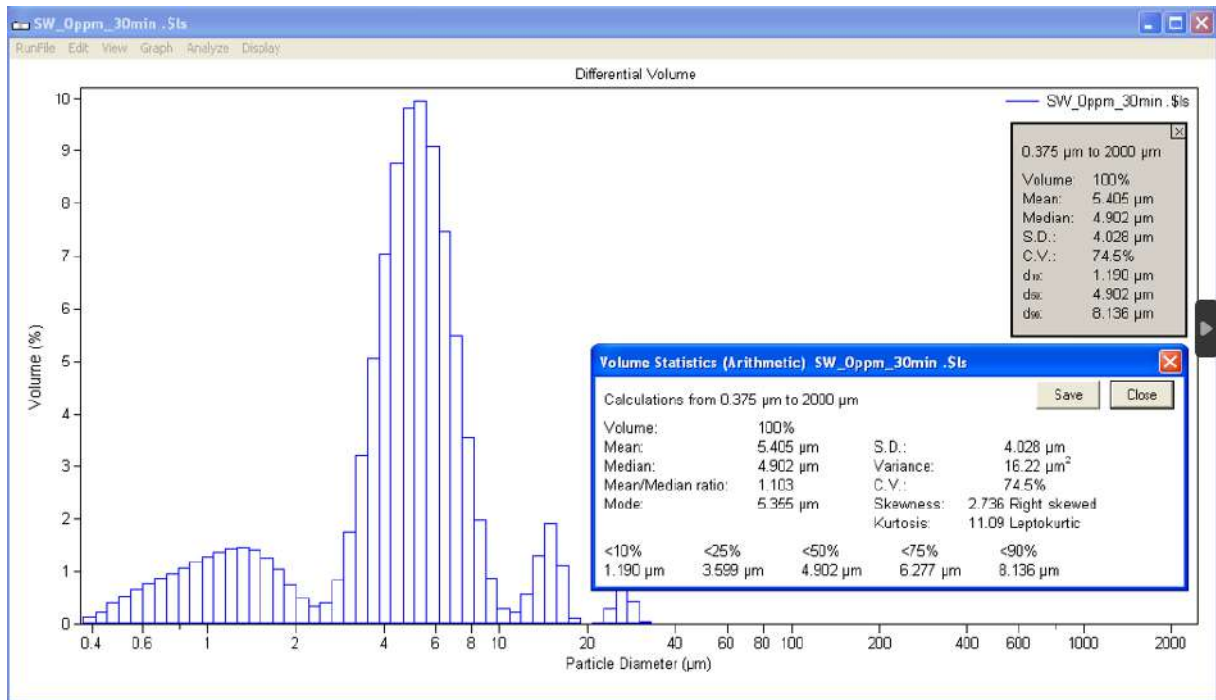
Os valores de medianas são apresentados na Figura 4.21, que indica o valor em micrômetros das partículas ao longo da curva do tempo para as medições em 5, 15 e 30 minutos. Além deles, as Figuras 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25 indicam a distribuição de tamanho de partícula na medição final de 30 minutos.

Figura 4.21 – Medianas de tamanho de partícula em micrômetros ao longo do tempo



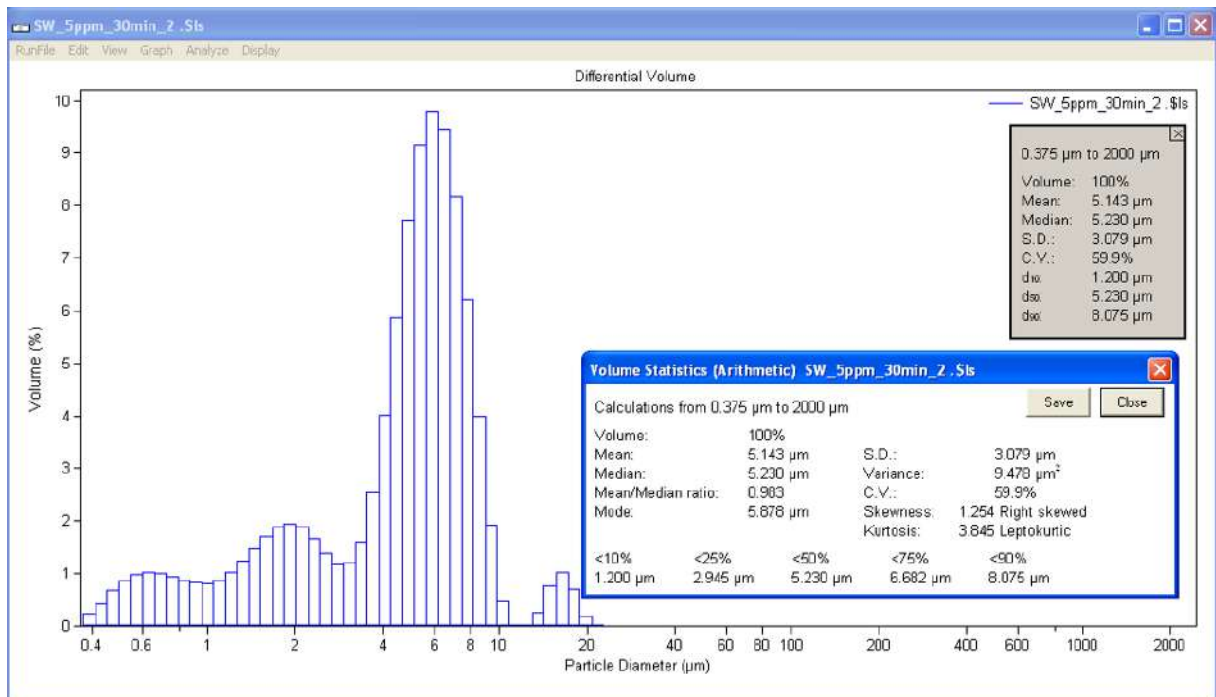
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.22 – Distribuição do tamanho de partícula para mistura FW-SW0 após decorridos 30 minutos



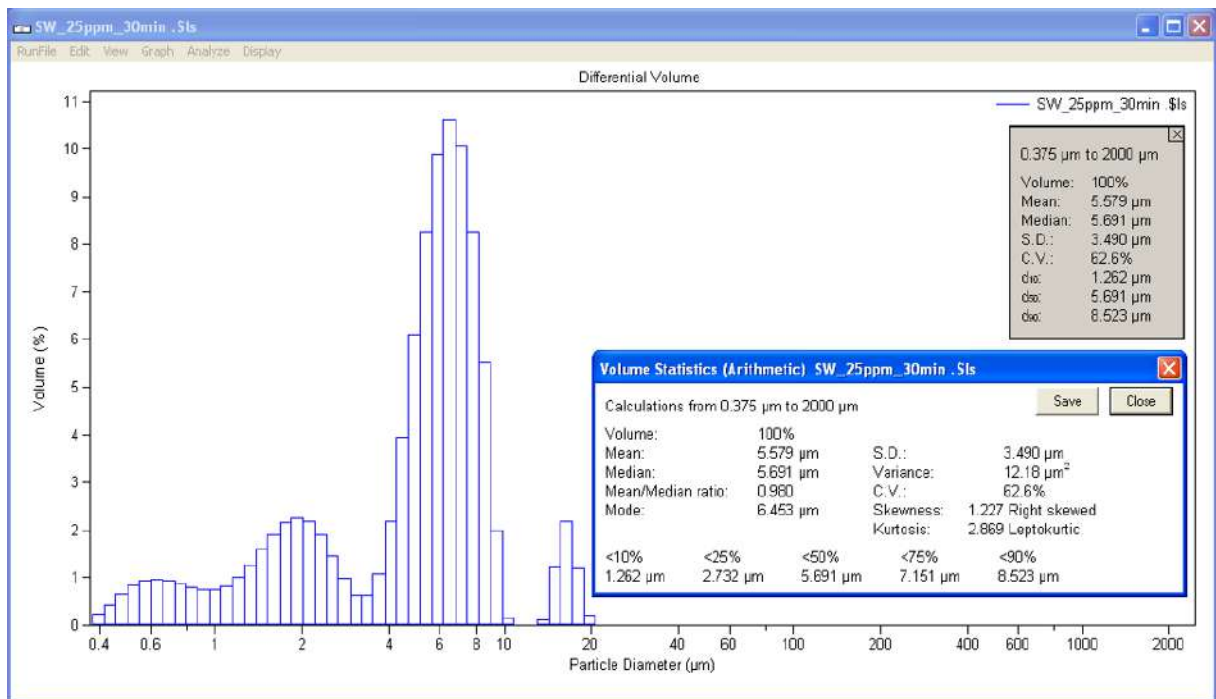
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.23 – Distribuição do tamanho de partícula para mistura FW-SW5 após decorridos 30 minutos



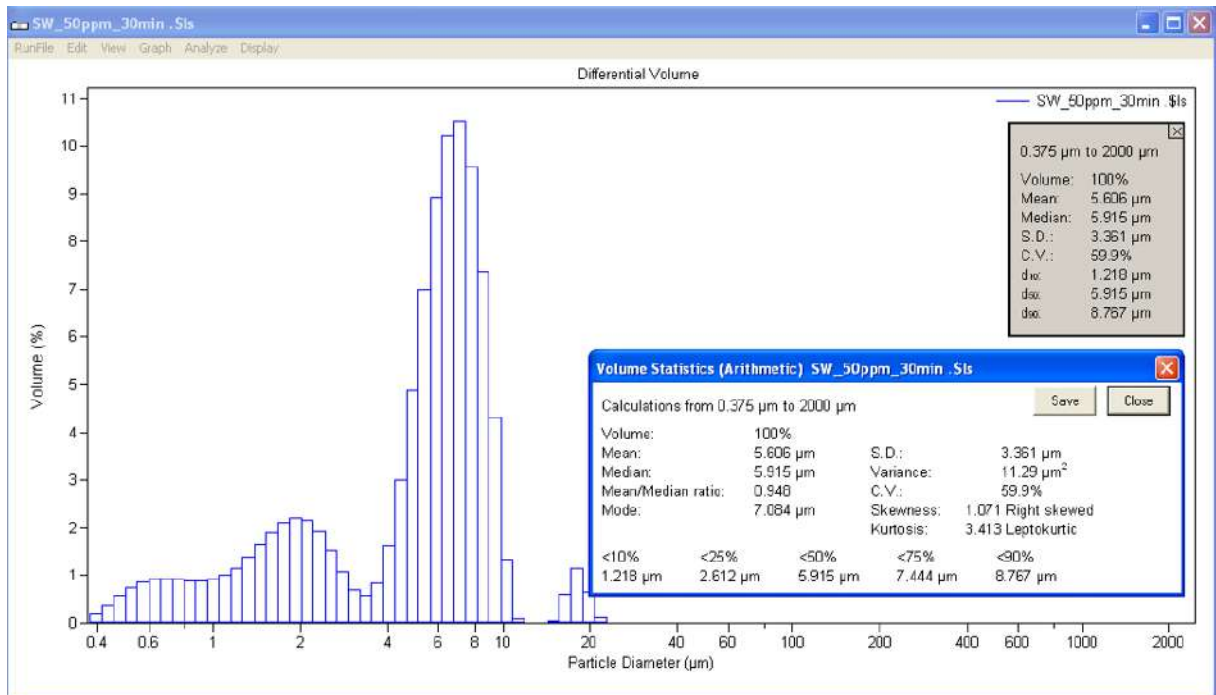
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.24 – Distribuição do tamanho de partícula para mistura FW-SW25 após decorridos 30 minutos



Fonte: Elaboração própria

Figura 4.25 – Distribuição do tamanho de partícula para mistura FW-SW50 após decorridos 30 minutos



Fonte: Elaboração própria

A mediana obtida indica qual é o valor que está exatamente no meio de um conjunto de dados, quando eles estão ordenados. Ou seja, para SW0, em 5 minutos, metade das partículas possui 4,8 μm de diâmetro ou menos. Contudo, das Figuras 4.22 a 4.25, destaca-se distribuição multimodal de tamanhos, que compromete a representatividade do conjunto apenas pela mediana.

Realizando uma análise da distribuição de partícula, tem-se pontos com diâmetro elevado, entretanto eles podem ser associados à alta obscurecência das misturas, ultrapassando os limites do medidor. Nota-se que nenhuma das misturas possui uma mediana maior que 6 micrômetros.

A partir do tamanho medido, é possível utilizar a equação (1) para estimar a frequência de emissão que poderia detectar a formação de incrustação. Na equação de comprimento de onda, é possível determinar o tamanho de partícula mensurável por um sistema. Isso ocorre pois o tamanho da onda deve ser da mesma grandeza que o tamanho da partícula. Logo, para velocidade de propagação do meio aproximada de 1540 m/s e frequência nominal do emissor de 20 MHz., o valor de λ seria aproximadamente 75 μm , enquanto isso, temos valores de tamanho de partícula de 5,5 μm em média.

Assim, pode-se concluir que o teste de ultrassom com 20 MHz não detectaria esse precipitado. Analogamente, para os transdutores de frequência nominal de 50 MHz e 100 MHz seriam necessários, aproximadamente, cristais de tamanho de 30 μm e 15 μm , ou seja, possivelmente não detectariam cristais de valor próximo de 5,5 μm .

Para que fosse possível realizar a detecção, é possível realizar o cálculo de forma contrária, com λ igual a 5,5 μm e velocidade igual a 1540 m/s. Ao realizar esse cálculo, estima-se que um detector de frequência próxima a 250 MHz deve ser utilizado. Contudo, transdutor de tal frequência não está disponível, no momento, para ser usada no sistema.

Destaca-se que, mesmo tendo a análise de tamanhos sido feita *a posteriori*, os testes de ultrassom ainda seriam recomendáveis com os transdutores disponíveis visto que, mesmo que as partículas não sejam detectadas diretamente, mudanças na composição do líquido decorrentes da cristalização ainda poderiam ser percebidas.

4.6 DISCUSSÃO GERAL E COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS

O *bottle test* tem como objetivo principal verificar se a inspeção visual é capaz de identificar se a presença de inibidores de incrustação, em diferentes concentrações, levaria a alterações na aparência das soluções e/ou na velocidade de mudanças na mesma. Da forma como o experimento foi conduzido, observou-se que a aparência entre a mistura sem inibidor e

com inibidor ficou muito similar, com poucas diferenças em tempos específicos. Também não foi possível identificar nem tampouco quantificar sólidos decantados no fundo dos tubos.

Analisando os resultados para a turbidimetria, tem-se que os valores de turbidez das misturas de salmouras sem a presença de inibidor de incrustação do tipo PAPEMP e com a presença do mesmo em diferentes concentrações são muito diferentes, sendo o valor médio de turbidez com a menor concentração de inibidor quase metade do valor sem a presença do inibidor.

Para a condutivimetria, os resultados sem inibição e com inibição foram mais próximos que na turbidimetria. Mesmo assim, ainda indicaram a importância de adicionar os inibidores à solução, por meio de resultados melhores com a sua presença. Entretanto, para este método, foi necessário um tratamento de dados por tempos diferentes de obtenção nas medidas nas réplicas. A partir dele, foi possível realizar uma análise objetiva dos resultados de condutividade obtidos.

Com o ultrassom, o sistema não detectou a formação de incrustação inorgânica. Um teste em triplicata com o sistema montado com cubeta de 30 mm e emissor de frequência nominal de 20 MHz foi realizado e, além dele, testes exploratórios com transdutores de frequência nominal de 50 MHz e de 100 MHz também foram feitos. Nenhum dos três trouxe resultados que permitiam detectar a formação de cristais, portanto especulou-se como um possível motivo para o resultado insatisfatório uma frequência baixa da onda aplicada em relação ao tamanhos das partículas dispersas.

Dessa forma, pode-se comparar os métodos a partir das suas limitações e resultados obtidos. Ao analisar as barreiras de cada método, tem-se que o *bottle-test* é o mais limitado, com limites abrangendo a interferência luminosa, visibilidade das fotos, intervalo de captura e marcações nos tubos. A turbidimetria é o processo menos limitado, sendo ela apenas pelo equipamento, que pode possuir um limite de NTU a ser medida. A condutivimetria possui limitações advindas do equipamento, que pode possuir um limite de medição, e pela limpeza do medidor que é um procedimento humano e, portanto, de difícil reprodutibilidade. Para o presente estudo, o ultrassom foi limitado pelo equipamento e pelo tempo de reação, que impedia o controle de temperatura.

Para a análise visual, por ocorrer dentro de um sistema/equipamento, a turbidimetria e o ultrassom não permitiram analisar a evolução da formação de incrustação inorgânica. No entanto, o *bottle-test* permitiu a visualização da evolução do *scale* e a condutivimetria, apesar de não ser o objetivo principal, por ser realizada em um béquer translúcido, permitiu o acompanhamento visual da formação de *scale*.

Para a análise quantitativa da formação de *scale*, tem-se que o *bottle-test* não traz valores numéricos. O ultrassom, no presente estudo e metodologia, não trouxe resultados que permitissem distinguir amostras. Por fim, tanto a turbidimetria quanto a condutivimetria tiveram sucesso em uma análise numérica da formação de incrustação inorgânica a partir dos gráficos comparativos entre testes em branco e com mistura. Apesar disso, ressalta-se que o grau de sucesso dos dois métodos foi diferente.

A turbidimetria foi mais adequada para a diferenciação entre as misturas com e sem presença de inibidor, pois evidenciou uma maior diferença nos resultados de NTU ao inserir o PAPEMP na mistura. Enquanto isso, a condutivimetria apresentou uma menor faixa de erro a partir do seu desvio padrão, permitindo uma análise e comparação entre as diferentes concentrações de inibidores.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discussões realizadas, pode-se analisar e concluir quais metodologias atingiram as metas estabelecidas e qual é a mais adequada, além de estabelecer possíveis estudos futuros. Inicialmente, na Figura 5.1, destacam-se três objetivos desse trabalho e se cada metodologia foi capaz de alcançá-los.

Figura 5.1 – Metodologias e objetivos alcançados

	<i>Bottle-Test</i>	Turbidimetria	Condutivimetria	Ultrassom
Detecção da Incrustação Formada	✓	✓	✓	✗
Diferença pela presença de inibidor	✗	✓	✓	✗
Diferença pela concentração de PAPEMP	✗	✗	✓	✗

Fonte: Elaboração própria

Através da Figura 5.1, é possível identificar que o *bottle-test*, a turbidimetria e a condutivimetria se mostraram metodologias adequadas no que diz respeito a identificação da formação da incrustação inorgânica. A turbidimetria e a condutivimetria também permitiram identificar a diferença observada devido a presença de inibidor de incrustação, mas apenas a condutivimetria conseguiu distinguir entre as diferentes concentrações de PAPEMP utilizadas.

A condutivimetria foi a metodologia que teve maior êxito em atingir os objetivos estabelecidos. Com isso, no presente estudo, a condutivimetria foi considerada como a melhor metodologia de detecção da formação de incrustação inorgânica.

Entre os principais problemas enfrentados, para o *bottle-test*, ressaltam-se a interferência luminosa na câmara escura, a graduação dos tubos atrapalhando a medição, a limitação de tempo dos equipamentos e os testes sem triplicata. Para a turbidimetria, cita-se o resultado do teste em branco para SW50 ligeiramente maior que os outros e a alta variabilidade dos resultados. Para a condutivimetria, a limpeza do medidor. Para o ultrassom e medição do tamanho de partícula, tem-se a frequência utilizada na tentativa de detecção pelo domínio temporal e a obscurência elevada na medição dos tamanhos de partícula respectivamente.

Com isso, uma série de sugestões de estudos futuros foi estipulada, baseada nos problemas enfrentados.

5.1 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

Entre os estudos futuros sugeridos neste trabalho, tem-se:

- Com o objetivo de determinar se o PPEMP afeta as medições de NTU, realizar testes de turbidimetria com água destilada com diferentes concentrações de inibidor.
- Com o objetivo de entregar resultados mais distinguidos entre si e com menos interferência, projetar e construir câmara escura para a obtenção de fotos com menos interferência luminosa.
- Com o objetivo de determinar o tamanho médio dos cristais formados nesse experimento, testar a determinação do tamanho de partícula por microscopia óptica.
- Testes de ultrassom com transdutores de maiores frequências com o objetivo de determinar se é possível identificar a cristalização com diferentes transdutores.
- Realizar estudos com ultrassom no domínio da frequência com o objetivo de identificar se esse domínio é capaz de detectar a formação de incrustação inorgânica.
- Simular, de fato, o ambiente de injeção de água, incluindo parâmetros como controle da temperatura e da pressão na simulação com o objetivo de ter resultados mais fiéis à realidade.

6 REFERÊNCIAS

ADEYANJU, O. A.; OYEKUNLE, L. O., Experimental study of wax deposition in a single phase sub-cooled oil pipelines. In: SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. OnePetro, 2013.

ALVES, M. F. de S., Investigação da caracterização de fluidos complexos por espectroscopia ultrassônica. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2020.

AMIRI, N., SHATERABADI, M., REZA, K. K., CHIZARI, M., A Comprehensive Review on Design, Monitoring, and Failure in Fixed Offshore Platforms. *Journal of Marine Science and Engineering*. 2021.

AMJAD, Z, LANDGRAF, R. T., PENN, J. L., Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale inhibition by PAA, PAPEMP, and PAA/PAPEMP blend. *Int. J. Corros. Scale Inhib*, v. 3, n. 1, p. 35-47, 2014.

AMJAD, Z., Performance of phosphonates as copper (II) ions stabilization agents for industrial water systems. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, v. 4, n. 1, p. 75-84, 2015.

ANDRADE, A.R. de., Hidratos no âmbito da perfuração: histórico, mecanismos de inibição e técnicas para análises de hidrato. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica), Pontifícia Universidade Católica. 2009.

BARAKA-LOKMANE, S.; SORBIE, K. S., Effect of pH and scale inhibitor concentration on phosphonate-carbonate interaction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 70, n. 1-2, p. 10-27, 2010.

BECKMAN COULTER. LS 13 320 Manual Features. Beckman Coulter, 2010.

BOWLER, A. L.; POUND, M. P.; WATSON, N. J., A review of ultrasonic sensing and machine learning methods to monitor industrial processes. *Ultrasonics*, v. 124, p. 106776, 2022.

CARVALHO, S.P. de., Obtenção de copolímeros iônicos e a sua avaliação na inibição de incrustação inorgânica na indústria de petróleo. Tese (Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2017.

COUTO, J. L. V. do., Turbidez. UFFRJ Limnologia, 2023. Disponível em: <http://www.ufrj.br/institutos/it/de/acidentes/turb.htm#:~:text=A%20turbidez%20%C3%A9%20a%20medida,uma%20apar%C3%Aancia%20turva%20%C3%A0%20mesma.>, Acesso em: 23 set. 2023.

CRUZ, A.A.; DOSSI, F.C.A.; SALAZAR-BANDA, G.R., new measurement technique for monitoring inorganic scale deposition. *J Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 45, 438 , 2023.

DAÁS, A. A., Utilização do Roadmap para verificar tendências relacionadas à minimização da incrustação de carbonato de cálcio em sistemas de produção e exploração de óleo e gás. 2021. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

DANTAS, A. P. T., Efeitos da adição de surfactantes na interação água-óleo de formações características do pré-sal brasileiro. Dissertação (Mestrado) Pós-Graduação em Engenharia Civil, COPPE. 2018.

DEL GROSSO, V. A., MADER, C. W., Speed of Sound in Pure Water. *J. Acoust. Soc. Am.*, 52 (5B): 1442–1446. 1972

Guia Completo para Medição de Turbidez na Água. Digital Waters, 2023. Disponível em: <https://www.digitalwater.com.br/guia-medicao-de-turbidez-na-agua/>. Acesso em: 12 de dezembro de 2023.

ERANY, R., A study of scale and scaling potential during high salinity and low salinity waterflooding. Dissertação de Mestrado. Universidade de Stavenger, Noruega. 2016.

FINK, J., Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids. Gulf Professional Publishing, 2021.

FROHBERG, P.; ULRICH, J. Single-frequency ultrasonic crystallization monitoring (UCM): Innovative technique for in-line analyzing of industrial crystallization processes. *Organic Process Research & Development*, v. 19, n. 1, p. 84-88, 2015.

IRMANN-JACOBSEN, T. B., Flow Assurance-A system perspective. MEK4450 Offshore Technology Course, universitet i Oslo, Matematisk Institutt, 2012.

JORDAN, M. M.; AFONSO, M.; SILVA, D.; FEASEY, N. D., Meeting the flow assurance challenges of deepwater developments: from capex development to field start up. In: SPE North Africa Technical Conference and Exhibition. SPE, 2008.

KAN, A.T., DAI, Z., TOMSON, M.B. The state of the art in scale inhibitor squeeze treatment. *Pet. Sci.* 17, 1579–1601. 2020

KRAEMER, Aline Dahleni et al. Investigação e simulação da profundidade de corte da tecnologia de hidrodemolição para perfuração em condições tipicamente presentes no pré-sal. Projeto de fim de curso (Graduação em Engenharia de Controle e Automação), Universidade Federal de Santa Catarina. 2016.

KUMAR, N., *Comprehensive Physics. Class XII.* New Delhi: Laxmi Publication, 2003.

LEMOS JUNIOR, L. C. de, Plataforma para a detecção de incrustação utilizando o método do impacto do martelo e a tecnologia ZigBee. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Universidade Federal de Campina Grande. 2011.

LIU, D., Research on performance evaluation and anti-scaling mechanism of green scale inhibitors by static and dynamic methods. Dissertação (Doutorado em Materiais Mecânicos) Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Metiers, 2011.

LOHR, K. R.; ROSE, J. L., Ultrasonic guided wave and acoustic impact methods for pipe fouling detection. *Journal of food engineering*, v. 56, n. 4, p. 315-324, 2003.

LOWRIE, W.; FICHTNER, A., *Fundamentals of geophysics, Third Edition.* Cambridge university press, 2020.

LYALL, E.; MOUGIN, P.; WILKINSON, D., In situ ultrasonic spectroscopy study of the nucleation and growth of copper sulfate pentahydrate batch crystallized from supersaturated aqueous solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 43, n. 16, p. 4947-4956, 2004.

MACEDO, R. G. M. de A., Avaliação da carboximetilquitosana como inibidor de incrustação e corrosão em poços de petróleo. Dissertação (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2016.

MADY, M. F., BAYAT, P., KELLAND, M. A., Environmentally friendly phosphonated polyetheramine scale inhibitors—Excellent calcium compatibility for oilfield applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 21, p. 9808-9818, 2020.

MADY, M. F., KELLAND, M. A., Review of Nanotechnology Impacts on Oilfield Scale Management. *A CS Applied Nano Materials*. 2020

MEHL, A., Estudo de equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO₂ supercrítico. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009.

MIKAEL, W., AN INTRODUCTION TO THE OFFSHORE BASICS – Fire safety of a drillship, Drilling Rig Unit (DRU). Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica), Turku University of Applied Sciences. 2014.

MILLERO, F. J., VINOKUROVA, F., FERNANDEZ, M., HERSHEY, J. P., PVT properties of concentrated electrolytes. VI. The speed of sound and apparent molal compressibilities of NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, and MgSO₄ solutions from 0 to 100 C. *Journal of solution chemistry*, 16, 269-284. 1987.

MODERN PUMPING TODAY. Controlling Scale Deposits in Waterlines. 2014. Disponível em: < <https://modernpumpingtoday.com/controlling-scale-deposits-in-waterlines/>>. Acesso em 19 de dezembro de 2023.

MORAIS, J. M. de, OLIVEIRA, J. M. de, O SETOR DE PETRÓLEO NO BRASIL E OS IMPACTOS DO PROJETO DE LEI NO 3.178/2019 NO PRÉ-SAL. Nota técnica N° 98, IPEA. 2022.

MOUGIN, P.; WILKINSON, D.; ROBERTS, K. J., In situ measurement of particle size during the crystallization of l-glutamic acid under two polymorphic forms: influence of crystal habit on ultrasonic attenuation measurements. *Crystal growth & design*, v. 2, n. 3, p. 227-234, 2002.

PERTIG, D.; BUCHFINK, R.; PETERSEN, S.; STELZER, T.; ULRICH, J., In-line analyzing of industrial crystallization processes by an innovative ultrasonic probe technique. *Chemical Engineering & Technology*, v. 34, n. 4, p. 639-646, 2011.

Pré-sal Bacia de Santos. Petrobras, 2023. Disponível em: <<https://comunicabaciadesantos.petrobras.com.br/pre-sal-bacia-de-santos>>. Acesso em: 2 de setembro de 2023.

Polyamino polyether methylene phosphonic acid. Aquapharm India, 2023. Disponível em: <<https://aquapharm-india.com/polyamino-polyether-methylene-phosphonic-acid/>>. Acesso em: 10 de dezembro de 2023.

RAHMAN, F., Calcium sulfate precipitation studies with scale inhibitors for reverse osmosis desalination. *Desalination*, v. 319, p. 79-84. 2013.

REIS, M. I. P.; da SILVA, F. C.; ROMEIRO, G. A.; ROCHA, A. A.; FERREIRA, V. F., Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 1, p. 2-13, 2011.

RIEBEL, U., LÖFFLER, F., The fundamentals of particle size analysis by means of ultrasonic spectrometry. *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 6, n. 1-4, p. 135-143, 1989.

ROLF, J., CAO, T., HUANG, H., BOO, C., LI, Q., ELIMELECH, M., Inorganic Scaling in Membrane Desalination: Models, Mechanisms, and Characterization Methods. *Environ. Sci. Technol.* 2022.

ROSA, K.R., BEZERRA, M.C., FONTES, R.A., PONZIO, E.A., ROCHA, A.A., Study of thermal stability of scale inhibitors and its impact on processing plants. In: SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition. SPE, 2016.

ROSE, J. L., A baseline and vision of ultrasonic guided wave inspection potential. *J. Pressure Vessel Technol.*, v. 124, n. 3, p. 273-282, 2002.

ROSS, S., Introduction to Probability and Statistics for Engineers and Scientists. [S.l.]: Elsevier. p. 32 – 33. 2004

SANNI, O.; CHARPENTIER, T.; KAPUR, N.; NEVILLE, A., Study of surface deposition and bulk scaling kinetics in oilfield conditions using an in-situ flow rig. In: NACE CORROSION. NACE, 2015. p. NACE-2015-5916.

SANTANA, C. J.; MANZELA, A. A., Incrustações Inorgânicas em Campos do Pré-Sal. *Revista de Engenharias Da Faculdade Salesiana*, v. 4, p. 22-31, 2016.

SHAFIEE, S.; TOPAL, E., An econometrics view of worldwide fossil fuel consumption and the role of US. Energy policy, v. 36, n. 2, p. 775-786, 2008.

SILVA, J. J. da., Desenvolvimento de técnicas de detecção de incrustação utilizando métodos não invasivos. Dissertação (Doutorado em Engenharia Eletrica), Universidade Federal de Campina Grande. 2008.

SILVA, J. J. da., Desenvolvimento de uma plataforma para detecção de incrustação em dutos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrica), Universidade Federal de Campina Grande. 2005.

SILVA, J. N. C. da, Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos, Água e Dióxido de Carbono. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2011.

SOUSA, A. M.; RIBEIRO T. P.; PEREIRA M. J.; MATOS H. A., Review of the Economic and Environmental Impacts of Producing Waxy Crude Oils. Energies, v. 16, n. 1, p. 120, 2022.

TELES, D. R. S.; AZEVEDO, A. E. G.; SANTOS, C. P. L., Caracterização isotópica de águas de formação hipersalinas de um campo de petróleo da Bacia do Recôncavo, Brasil. Revista Brasileira de Geofísica, v. 28, p. 291-301, 2010.

THEYAB, M. A., Fluid flow assurance issues: literature review. SciFed Journal of Petroleum, v. 2, n. 1, p. 1-11, 2018.

Upstream: Production and Exploration. Library of Congress, 2023. Disponível em: <<https://guides.loc.gov/oil-and-gas-industry/upstream>>. Acesso em: 11 de janeiro de 2024.

VAZIRIAN, M.M.; CHARPENTIER, T. V. J.; PENNA, M. D. O., Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 137, p. 22-32, 2016.

VAZQUEZ, O., FURSOV, I., MACKAY, E., Automatic Optimisation of Oilfield Scale Inhibitor Squeeze Treatment Designs. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2016.

VIDAL, L. A., Estudo sobre as incrustações inorgânicas nos campos de petróleo. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo), Universidade Federal Fluminense. 2015.

ZHANG, S., SHANG, L., ZHOU, L., LV, Z., Hydrate Deposition Model and Flow Assurance Technology in Gas-Dominant Pipeline Transportation Systems: A Review. *Energy Fuels*. 2022

APÊNDICE A – Descrição da Metodologia para Formulação das Águas

O presente apêndice apresenta o passo a passo seguido para o processo de formulação das águas utilizadas no trabalho.

Passo 1: Calcular, para cada solução e volume, qual a massa de cada sal seria necessária adicionar para formulá-la. Primeiro, fez-se o cálculo para os íons que estavam presentes em apenas um dos sais, sendo eles potássio, magnésio, cálcio, bário, estrôncio e sulfato. Depois desse balanceamento, fazer a correção para o sódio e o cloreto a partir do NaCl.

Passo 2: Pesar a massa calculada de todos os sais em balança de precisão.

Passo 3: Diluir individualmente cada sal com água deionizada.

Passo 4: Transferir quantitativamente os sais na ordem indicada pela Tabela A1 diretamente ao balão volumétrico por meio de bastão de vidro. Realizar pelo menos 2 lavagens com água deionizada em cada recipiente de medida para garantir a transferência total dos sais pesados.

Tabela A1 – Sais por ordem de adição

Ordem de adição	
1°.	NaCl
2°.	KCl
3°.	MgCl ₂ .6H ₂ O
4°.	CaCl ₂ .2H ₂ O
5°.	SrCl ₂ .6H ₂ O
6°.	Na ₂ SO ₄
7°.	BaCl ₂ .2H ₂ O

Fonte: Elaboração própria

Passo 5: Se a água formulada possuir inibidor, deve-se determinar a sua concentração em ppm e, a partir da sua relação massa/massa de 19,2%, calcular a massa a ser adicionada.

Passo 6: Com micropipeta, adicionar o inibidor a um béquer e pesar o conteúdo até alcançar a massa calculada. Em seguida, adicionar o inibidor ao balão volumétrico.

Passo 7: Avolumar o balão volumétrico e transferir para frasco âmbar de volume adequado e armazenar em geladeira.

Passo 8: Uma hora antes de realizar experimentos, retirar as amostras da geladeira para alcançar uma temperatura ambiente.

APÊNDICE B – Descrição da Metodologia para *Bottle-Test*

O presente apêndice apresenta o passo a passo seguido para os testes *Bottle-Test* utilizados no trabalho.

Passo 1: Separar 50mL de cada amostra (cada água) em um béquer e realizar as misturas dentro de frascos de centrífuga por meio de bastão de vidro, iniciando a contagem do tempo com o cronômetro.

Passo 2: A cada intervalo de tempo, observar o aspecto da amostra e registrar em caderno a aparência com base na turbidez (Límpida, Ligeiramente Turva, Turva, Partículas em Suspensão e Precipitado (com decantação visível)).

Passo 3: Capturar imagens através de câmera de celular. Como forma de melhorar a qualidade da imagem, desligar as luzes do ambiente e tirar as fotos apenas com o *flash* da câmera.

APÊNDICE C – Descrição da Metodologia para Turbidimetria

O presente apêndice apresenta o passo a passo seguido para o processo de turbidimetria utilizado no trabalho.

Passo 1: Limpar externamente a cubeta com pano específico utilizando 1 gota de silicone nessa limpeza.

Passo 2: Separar 15 mL das salmouras a serem testadas em provetas de 25 mL.

Passo 3: Misturar por meio de bastão de vidro dentro da cubeta e iniciar o cronômetro.

Passo 4: Limpar externamente a cubeta novamente, mas, dessa vez, sem a gota de silicone, e inserir a cubeta no equipamento.

Passo 5: Iniciar as medições em modo contínuo e anotar os resultados e tempos para os quais foram obtidos. A primeira medição ocorre no primeiro intervalo de 10 segundos após o processo de limpeza ser encerrado e, até 4 minutos, mede-se de 10 em 10 segundos. Após 4 minutos, mede-se de 20 em 20 segundos até completar 10 minutos.

Passo 6: Descartar adequadamente as amostras analisadas encerrado o experimento e limpar as cubetas internamente por imersão em ácido clorídrico 15% m/m por 15 minutos. Em seguida, deve-se rinsar as cubetas com água destilada e secar.

APÊNDICE D – Descrição da Metodologia para Condutivimetria

O presente apêndice apresenta o passo a passo seguido para o processo de condutivimetria utilizado no trabalho.

Passo 1: Realizar os testes em branco para todas salmouras com 50 mL de volume em um único béquer.

Passo 2: Separar 25mL de cada amostra em provetas de 25mL e, em um terceiro béquer vazio, inserir o medidor de condutividade.

Passo 3: Por meio de bastão de vidro, misturar as águas dentro do béquer vazio, que contém o medidor, e iniciar o cronômetro.

Passo 4: Iniciar as medidas em *set-point*, marcando os tempos e valores obtidos.

Passo 5: Limpar o medidor, a cada medição, por meio de pissete com água deionizada acima de um béquer de 1000 mL para garantir que a mistura de salmouras não será contaminada com vazamentos de água deionizada e não terá sua concentração alterada.

APÊNDICE E – Descrição da Metodologia para Ultrassom

O presente apêndice apresenta o passo a passo seguido para os testes com ultrassom realizados no trabalho. Inicialmente, descreve-se o processo com uso de transdutores de frequência nominal 20 e 50 MHz.

Passo 1: Montar o sistema com os equipamentos: suporte obtido por impressão 3D, pulsador/receptor DPR500, pulsador remoto RP-L2, placa de aquisição RazorMAX CSE161G2 integrada a PC, e 2 transdutores de frequência nominal 20 MHz ou 50 MHz.

Passo 2: Inserir acoplante acústico no suporte obtido por impressão 3D; foi utilizada água deionizada.

Passo 3: Inserir cubeta de passo 30 mm no sistema, garantindo que não há bolhas entre a cubeta e o sistema de emissão/captação de sinais.

Passo 4: Alinhar os transdutores utilizando água deionizada dentro da cubeta. Após alinhado, essa água deve ser descartada.

Passo 5: Separar 5 mL de cada amostra em provetas e misturar por meio de bastão de vidro em um béquer e iniciar o cronômetro.

Passo 6: Verter o conteúdo do béquer na cubeta pelas paredes, garantindo que não haverá a formação de bolhas.

Passo 7: Iniciar o programa de medição acústica em MatLab e aguardar os resultados.

Para o teste realizado com transdutores de frequência nominal de 100 MHz, os passos 1, 2 e 3 sofreram alteração, conforme:

Passo 1*: Montar o sistema com os equipamentos: pulsador/receptor DPR500 e pulsador remoto RP-L2, placa de aquisição RazorMAX CSE161G2 integrada a PC, 2 transdutores de frequência nominal 100 MHz, mas que são acoplados diretamente na cubeta utilizada, sem estrutura 3D, que, atualmente, só está disponível para os transdutores de 20 e 50 MHz.

Passo 2*: Aplicar, como acoplante acústico, gel de ultrassom diretamente nos transdutores.

Passo 3*: Inserir a cubeta de 10mm entre os transdutores e, com auxílio de garras, prender os transdutores à cubeta.

APÊNDICE F – Descrição da Metodologia para Tamanho de Partícula

O presente apêndice apresenta o passo a passo seguido para o processo de determinação de tamanho de partícula utilizado no trabalho.

Passo 1: Separar 60mL de cada água em béqueres de 100mL.

Passo 2: Misturar as duas águas que serão estudadas em um béquer de 250mL e iniciar o cronômetro.

Passo 3: Inserir os 120 mL da mistura no sistema de medição apenas com a configuração de *De-bubble* ligada.

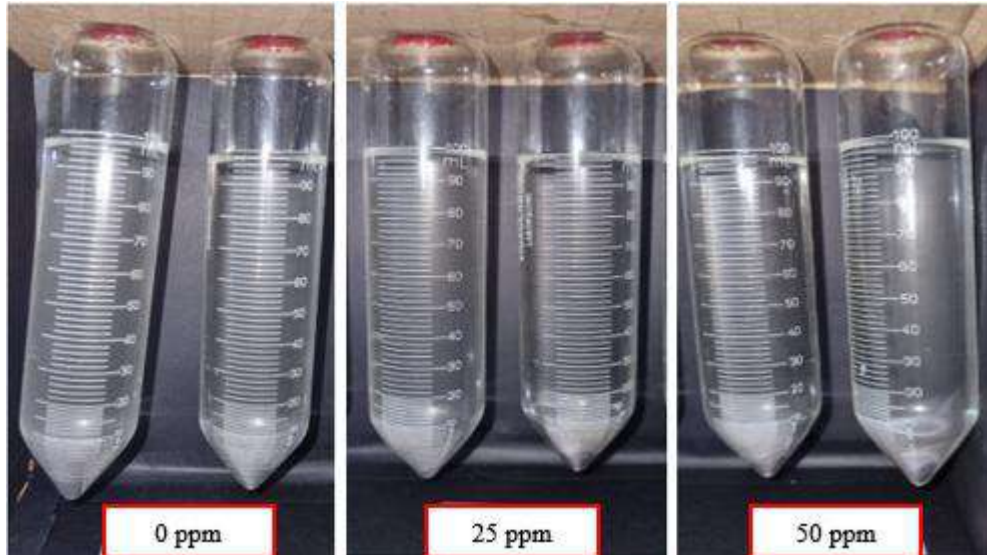
Passo 4: Iniciar a captação de resultados aos 5 minutos, 15 minutos e 30 minutos.

Passo 5: Limpar o sistema rinsando com água deionizada cinco vezes.

APÊNDICE G – Imagens durante o experimento de *Bottle-Test*

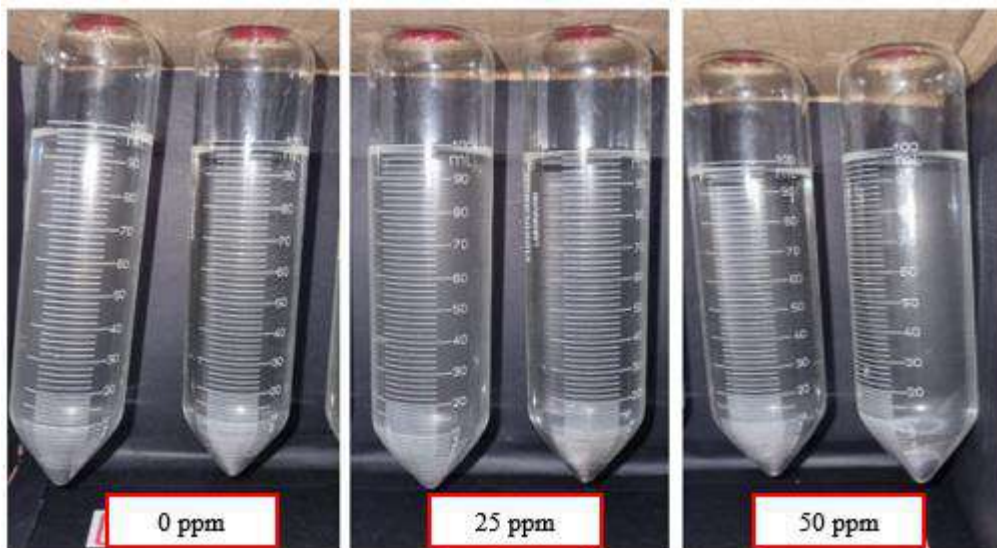
O presente apêndice apresenta as fotos do *Bottle-Test* nos tempos indicados.

Figura G1 – *Bottle-Test* após 1 minuto

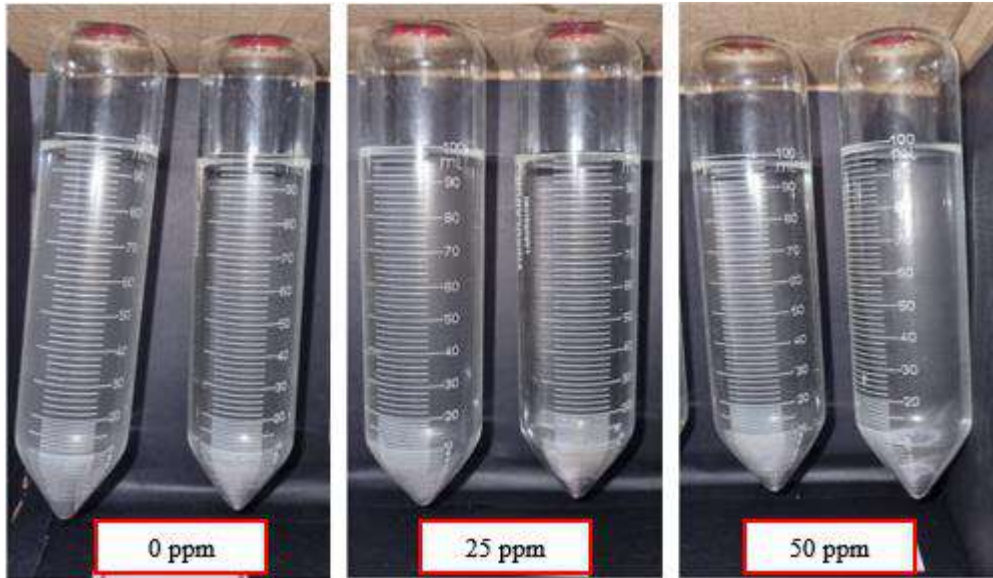


Fonte: Elaboração Própria

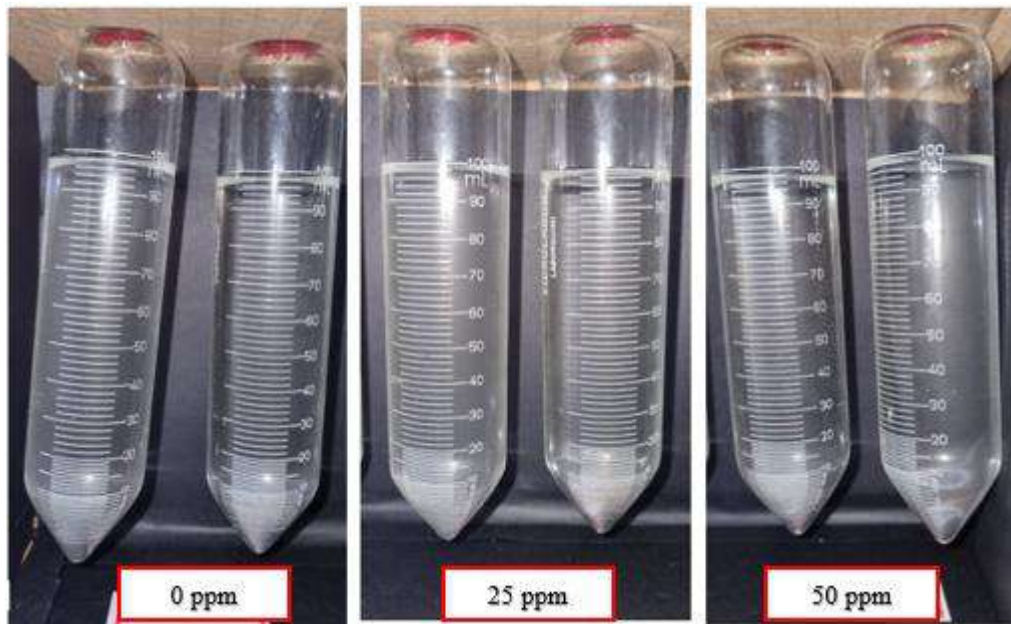
Figura G2 – *Bottle-Test* após 2 minutos



Fonte: Elaboração Própria

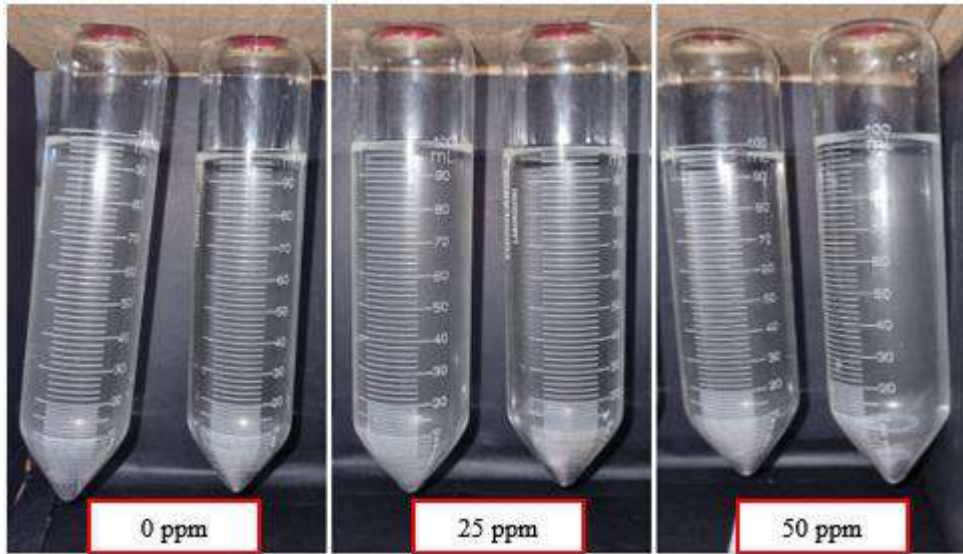
Figura G3 – *Bottle-Test* após 3 minutos

Fonte: Elaboração Própria

Figura G4 – *Bottle-Test* após 4 minutos

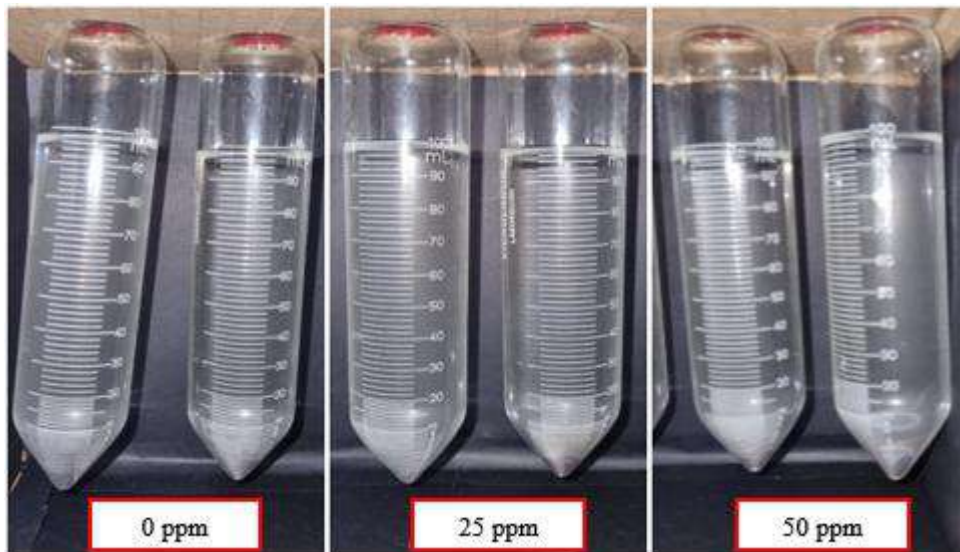
Fonte: Elaboração Própria

Figura G5 – *Bottle-Test* após 5 minutos



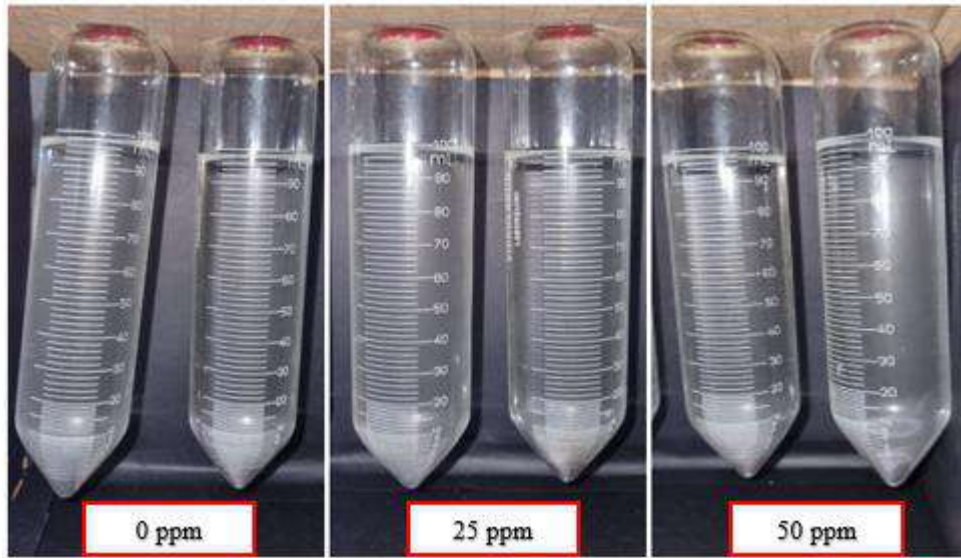
Fonte: Elaboração Própria

Figura G6 – *Bottle-Test* após 6 minutos



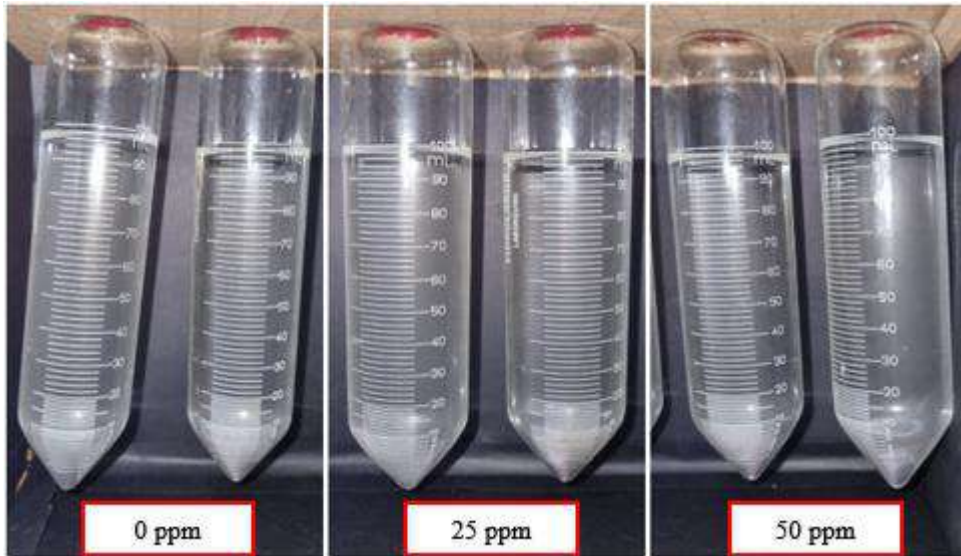
Fonte: Elaboração Própria

Figura G7 – Bottle-Test após 7 minutos



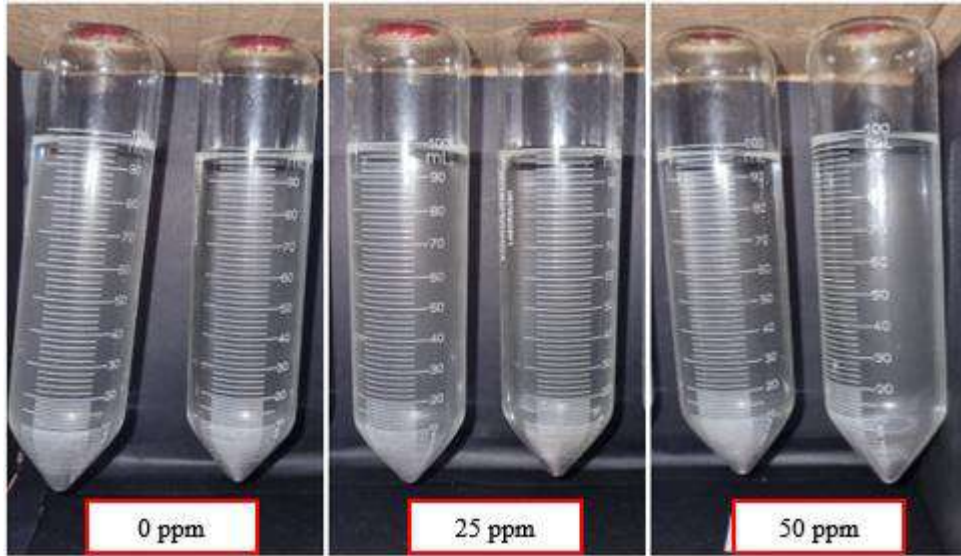
Fonte: Elaboração Própria

Figura G8 – Bottle-Test após 8 minutos



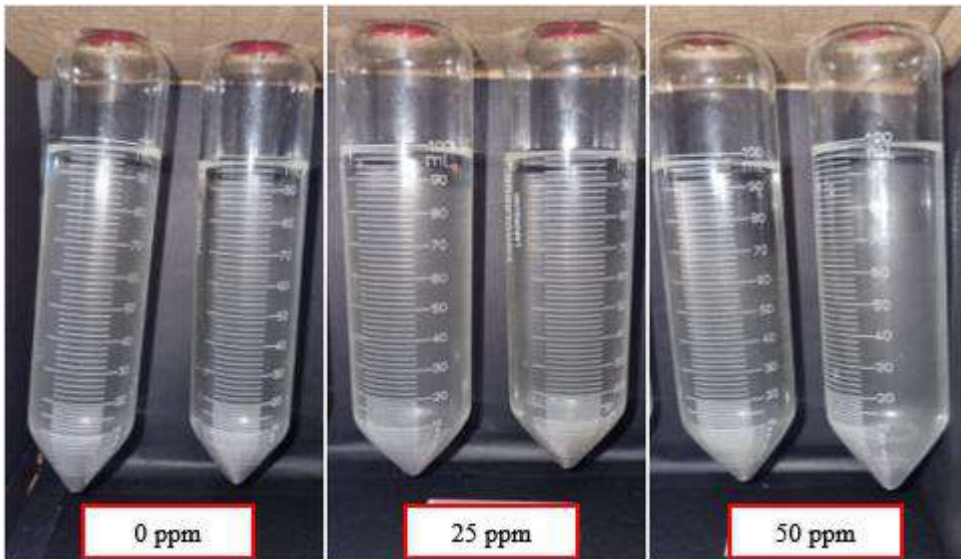
Fonte: Elaboração Própria

Figura G9 – *Bottle-Test* após 9 minutos



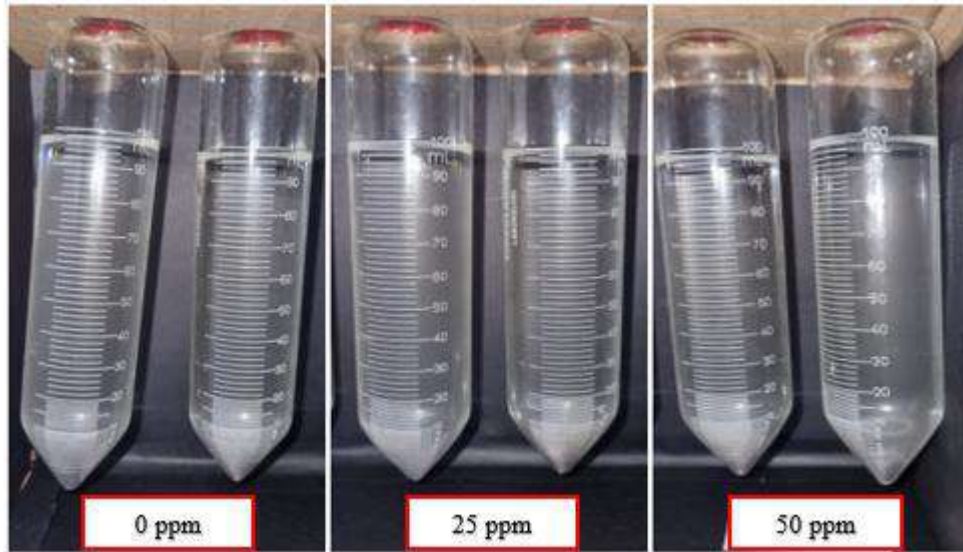
Fonte: Elaboração Própria

Figura G10 – *Bottle-Test* após 10 minutos



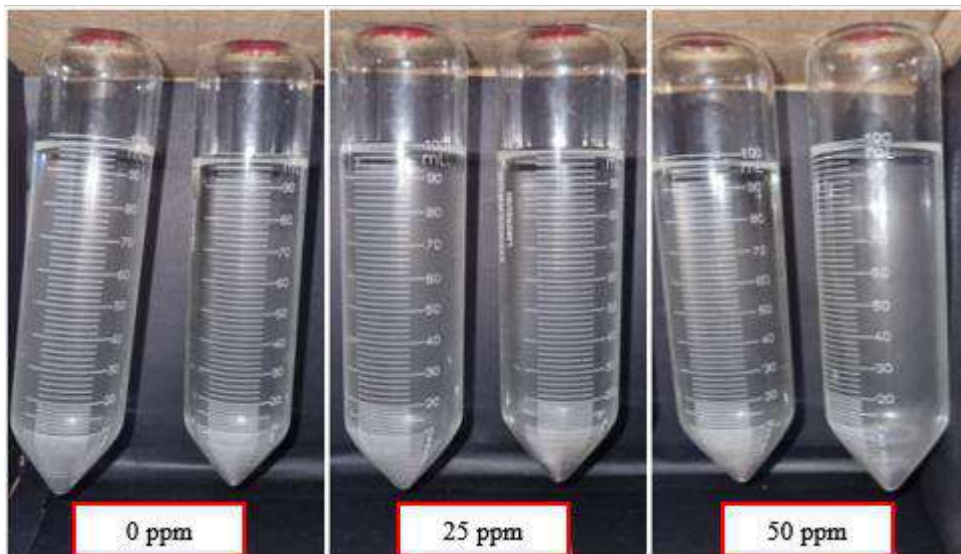
Fonte: Elaboração Própria

Figura G11 – *Bottle-Test* após 11 minutos



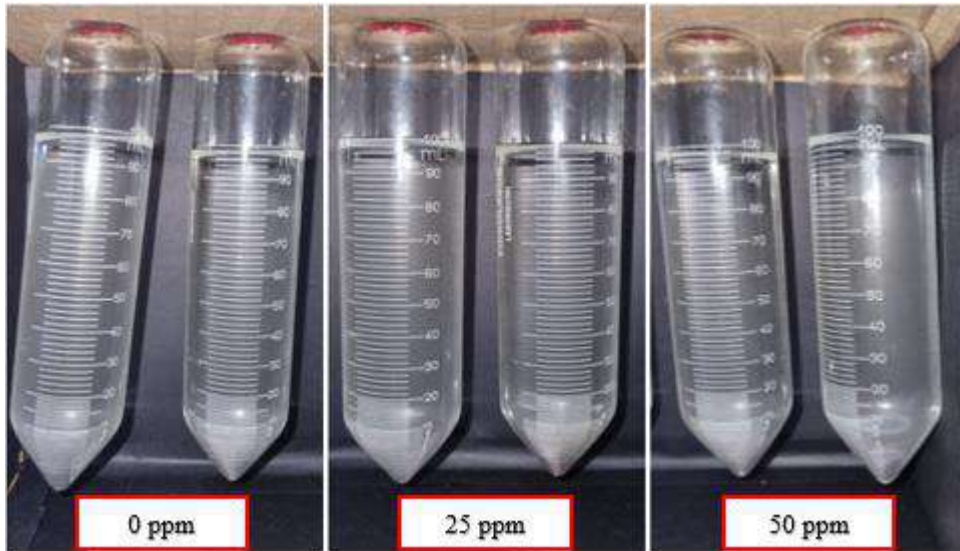
Fonte: Elaboração Própria

Figura G12 – *Bottle-Test* após 12 minutos



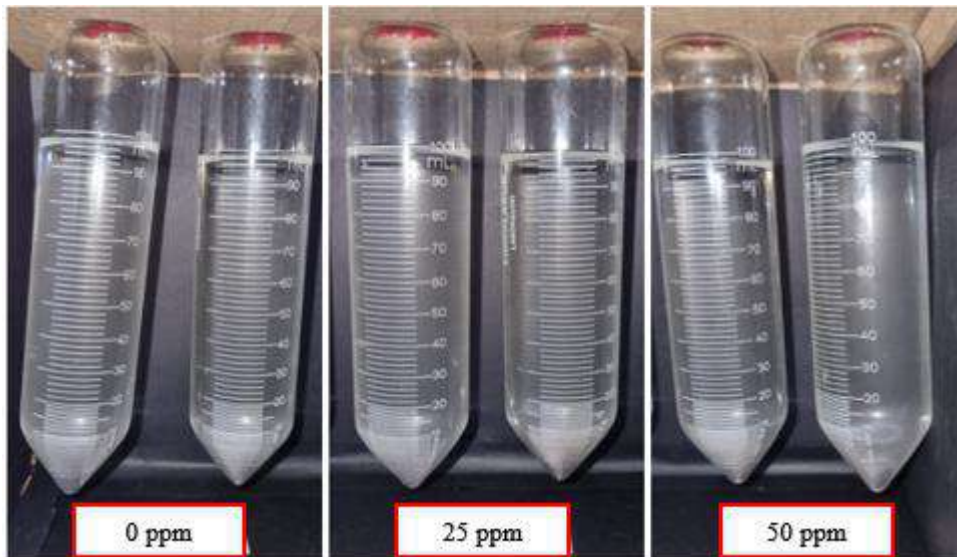
Fonte: Elaboração Própria

Figura G13 – *Bottle-Test* após 13 minutos

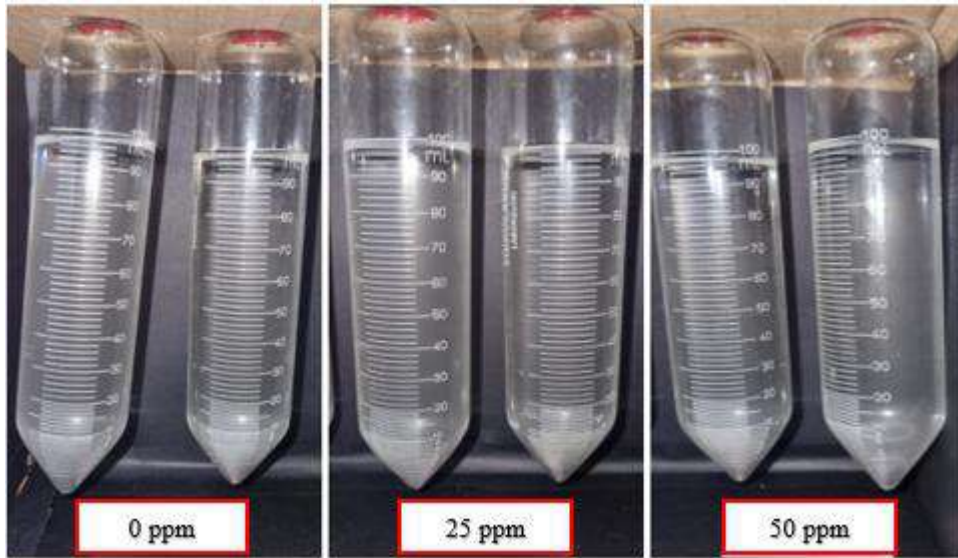


Fonte: Elaboração Própria

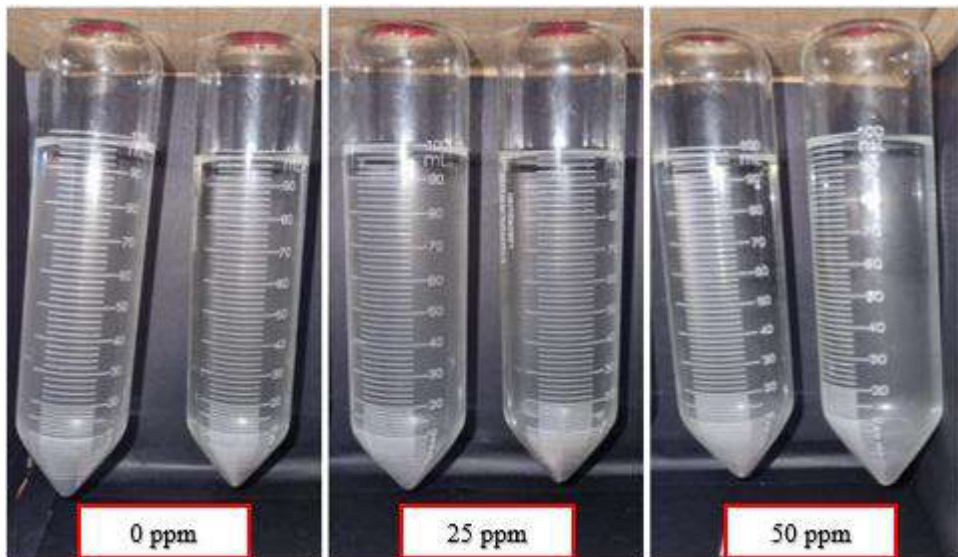
Figura G14 – *Bottle-Test* após 14 minutos



Fonte: Elaboração Própria

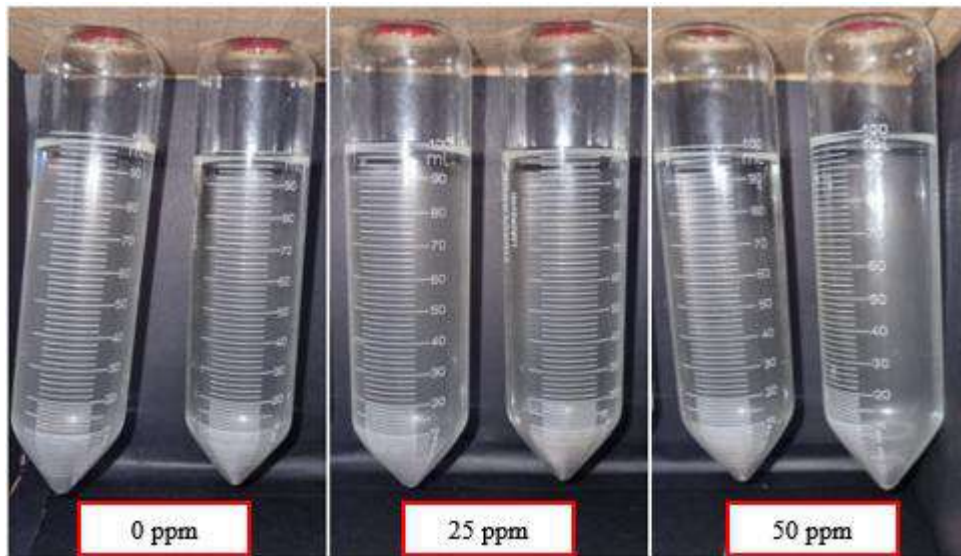
Figura G15 – *Bottle-Test* após 15 minutos

Fonte: Elaboração Própria

Figura G16 – *Bottle-Test* após 20 minutos

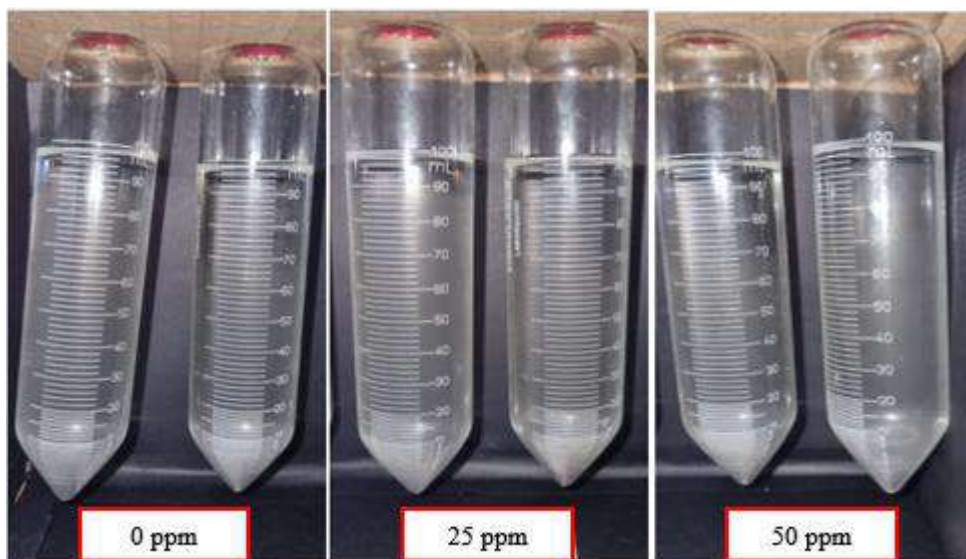
Fonte: Elaboração Própria

Figura G17 – *Bottle-Test* após 25 minutos



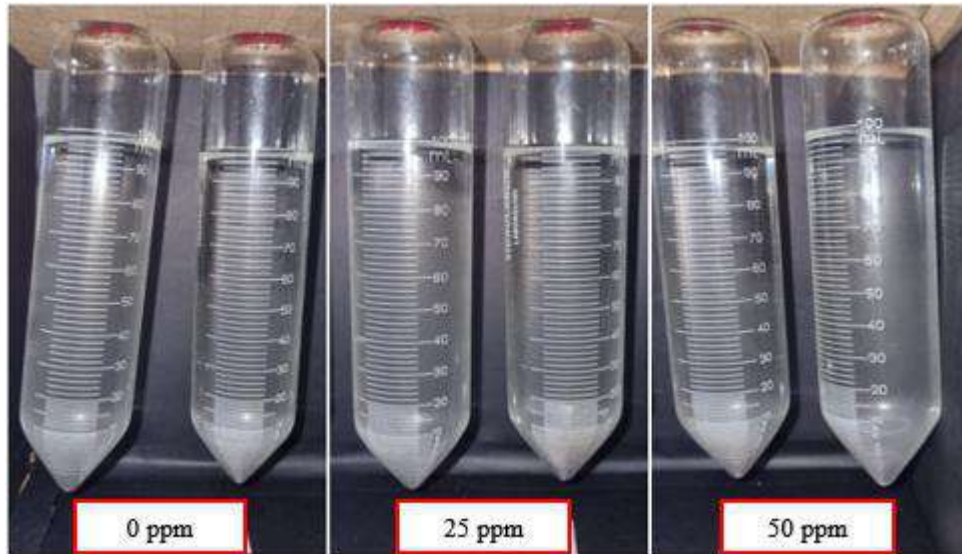
Fonte: Elaboração Própria

Figura G18 – *Bottle-Test* após 30 minutos



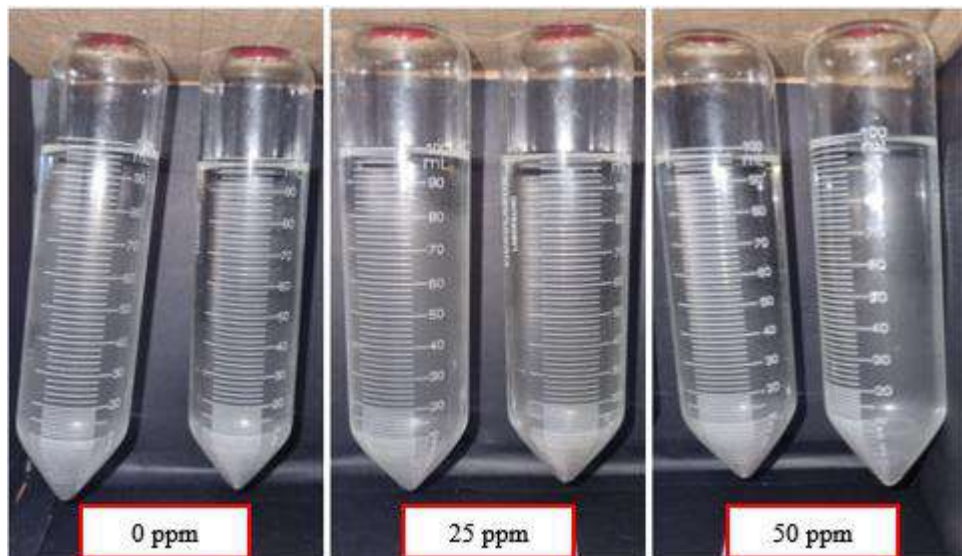
Fonte: Elaboração Própria

Figura G19 – *Bottle-Test* após 40 minutos

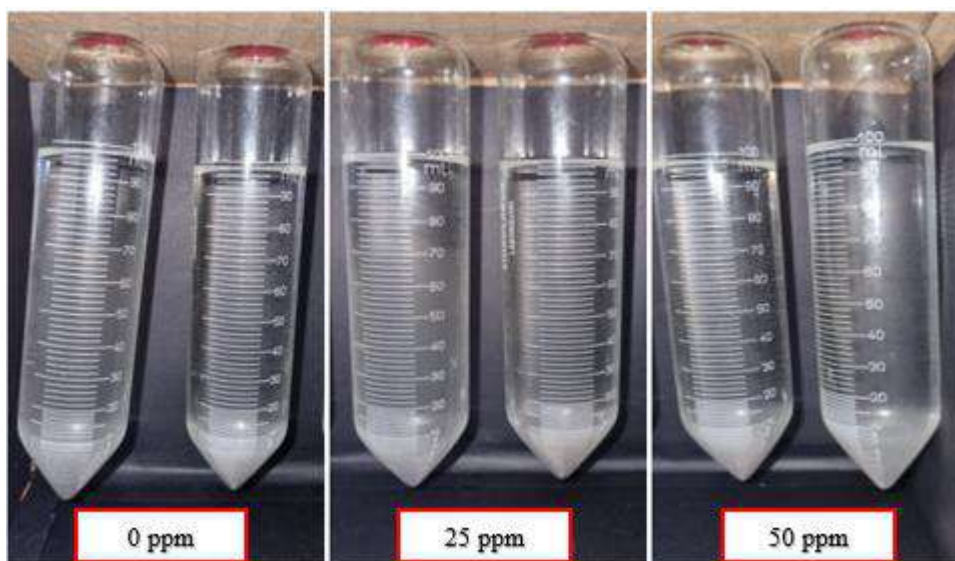


Fonte: Elaboração Própria

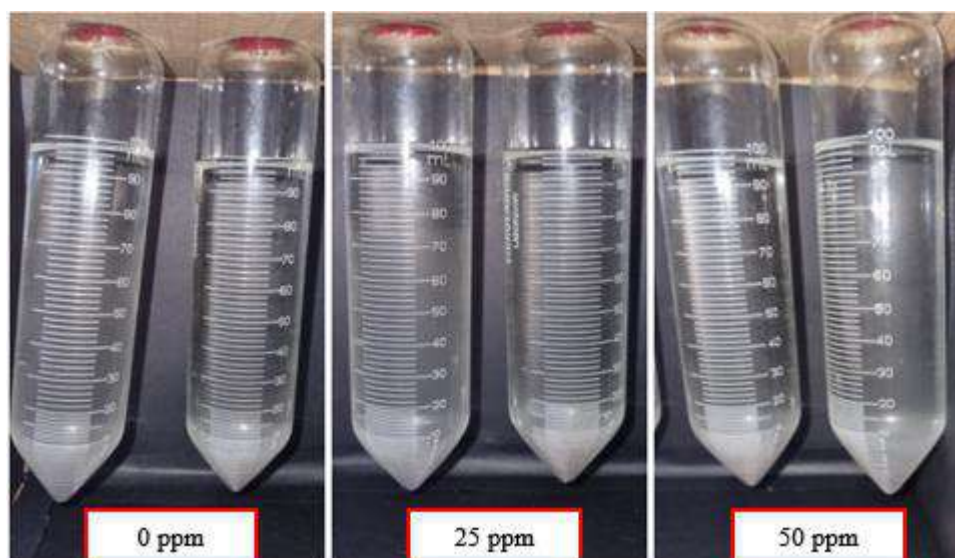
Figura G20 – *Bottle-Test* após 50 minutos



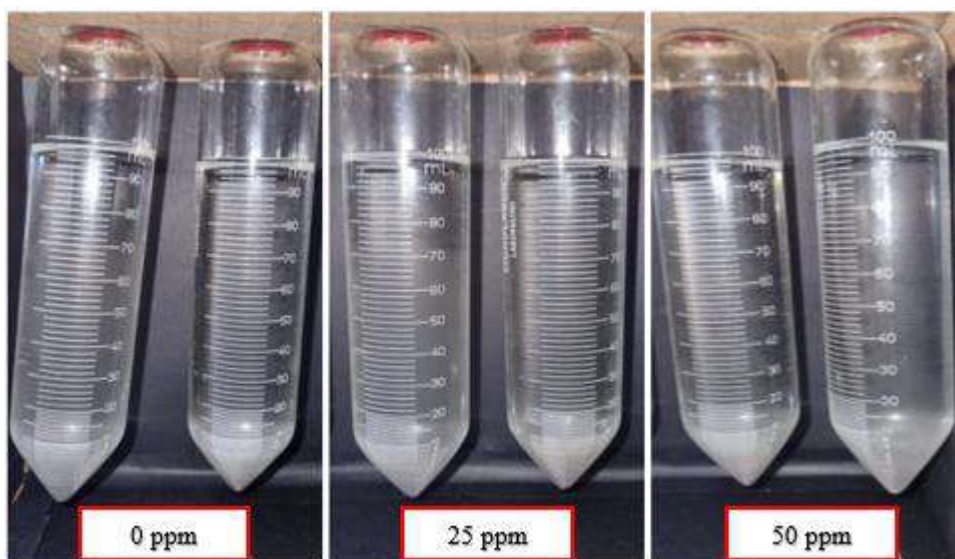
Fonte: Elaboração Própria

Figura G21 – *Bottle-Test* após 60 minutos

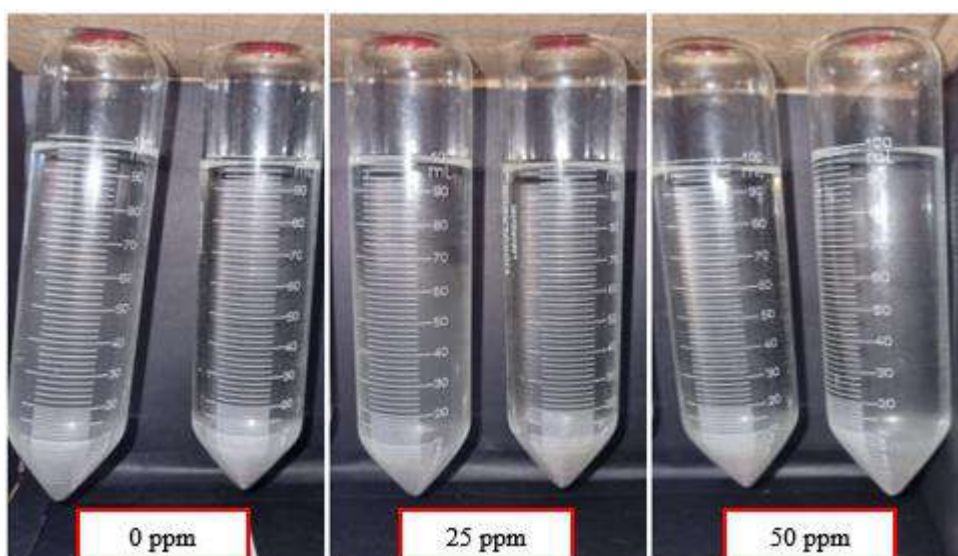
Fonte: Elaboração Própria

Figura G22 – *Bottle-Test* após 5 horas

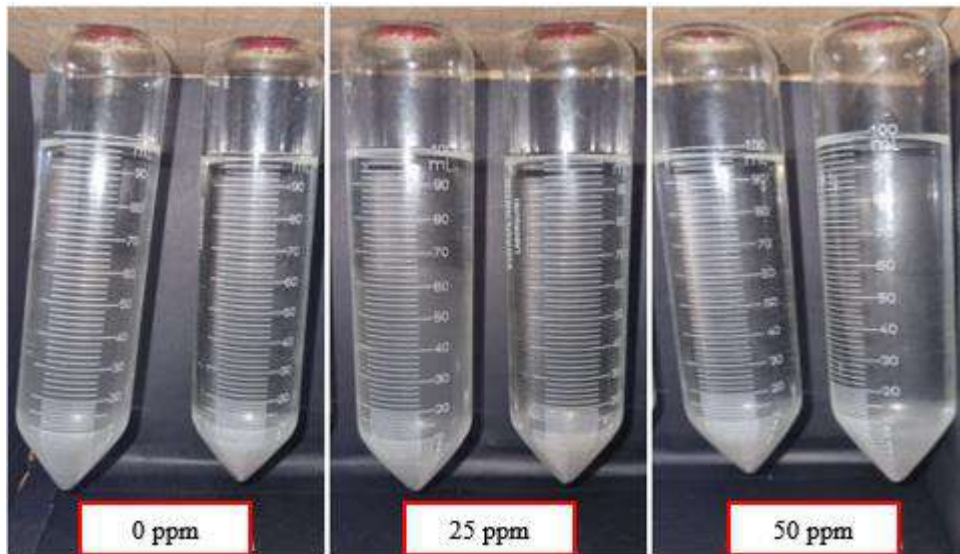
Fonte: Elaboração Própria

Figura G23 – *Bottle-Test* após 21 horas

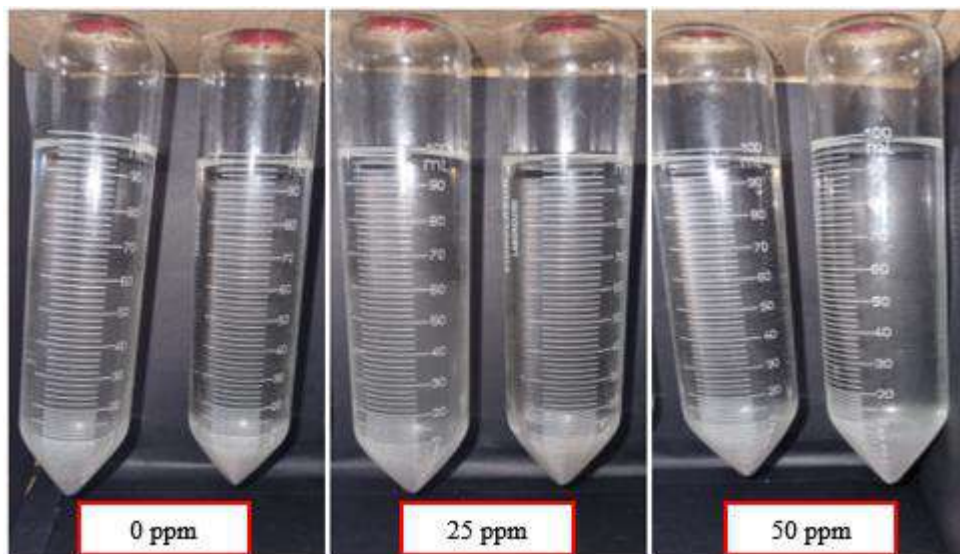
Fonte: Elaboração Própria

Figura G24 – *Bottle-Test* após 25 horas

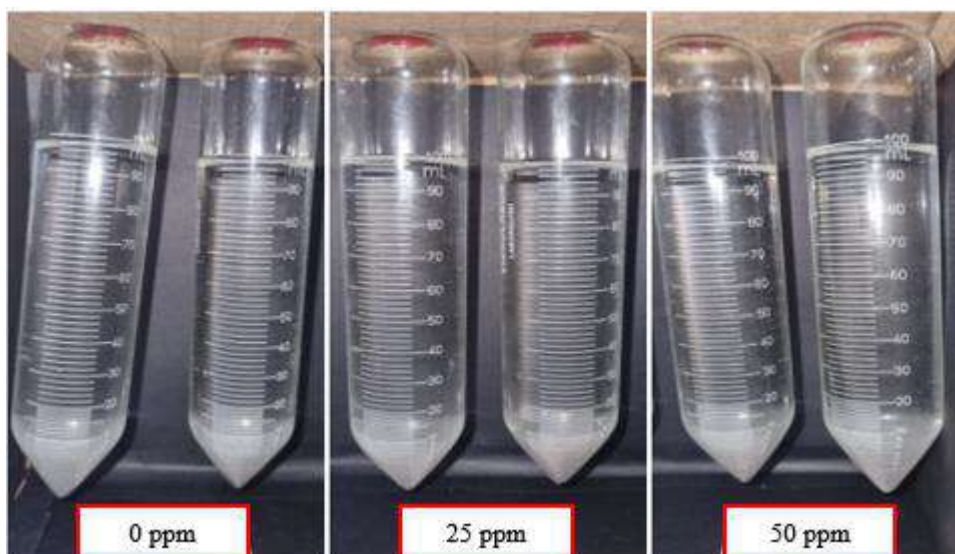
Fonte: Elaboração Própria

Figura G25 – *Bottle-Test* após 29 horas

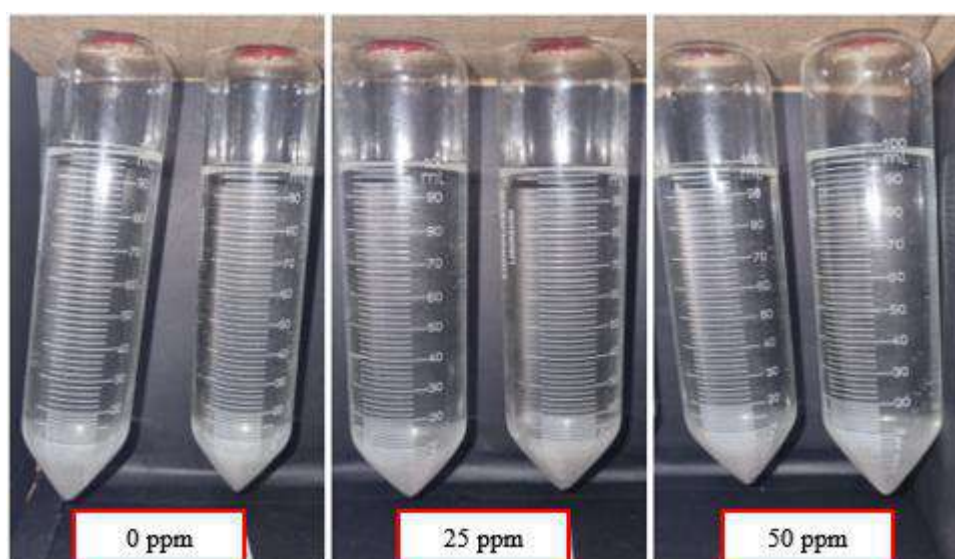
Fonte: Elaboração Própria

Figura G26 – *Bottle-Test* após 45 horas

Fonte: Elaboração Própria

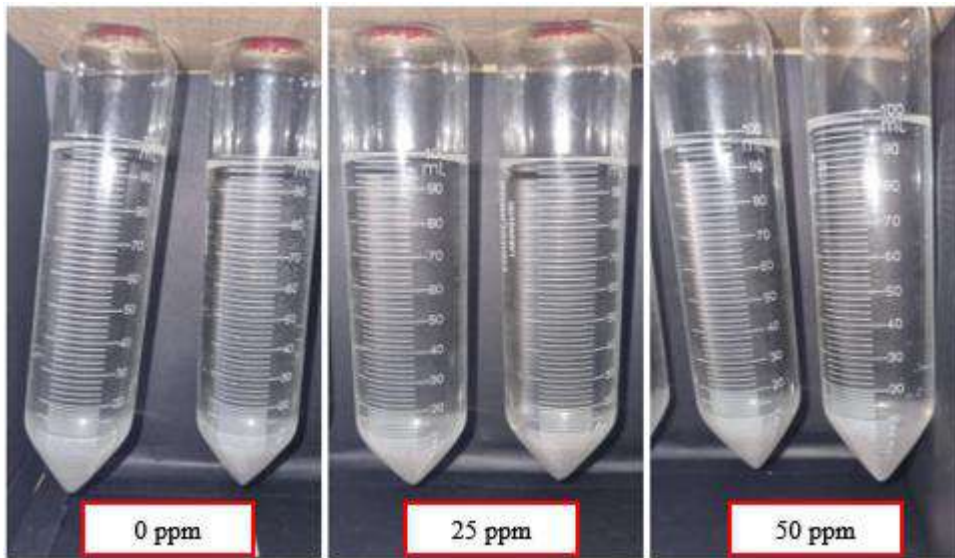
Figura G27 – *Bottle-Test* após 49 horas

Fonte: Elaboração Própria

Figura G28 – *Bottle-Test* após 53 horas

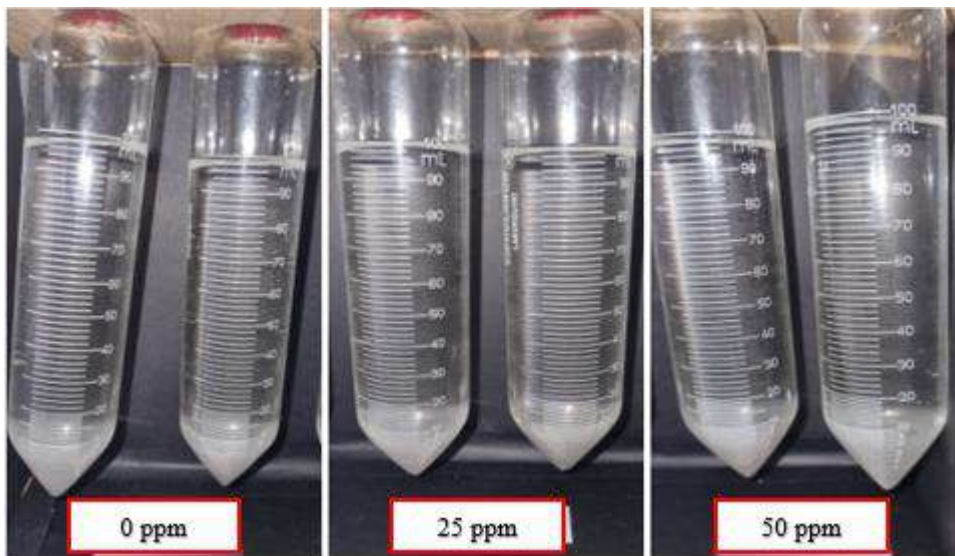
Fonte: Elaboração Própria

Figura G29 – *Bottle-Test* após 69 horas



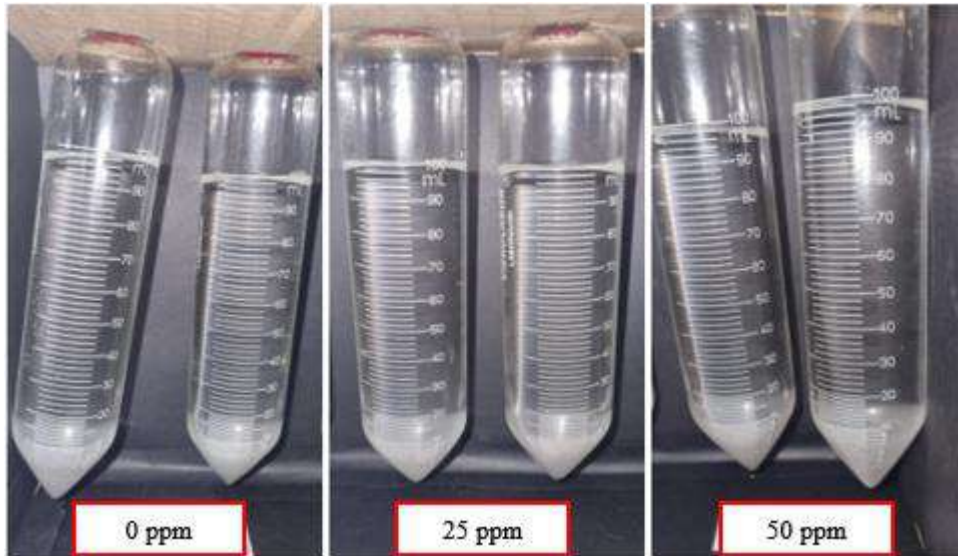
Fonte: Elaboração Própria

Figura G30 – *Bottle-Test* após 73 horas



Fonte: Elaboração Própria

Figura G31 – *Bottle-Test* após 77 horas



Fonte: Elaboração Própria