



Universidade Federal da Bahia
Instituto de Matemática / Escola Politécnica

Programa de Pós-Graduação em Mecatrônica

**BANCADA PARA ENSAIOS DE
PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO DE
CARBONATO DE CÁLCIO SOB A AÇÃO DO
ULTRASSOM**

Lucas Ramalho Oliveira

TESE DE DOUTORADO

Salvador
8 de Março de 2024

LUCAS RAMALHO OLIVEIRA

**BANCADA PARA ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO E
INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO SOB A AÇÃO DO
ULTRASSOM**

Esta Tese de Doutorado foi apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Mecatrônica da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Mecatrônica.

Orientador: Dr. Iuri Muniz Pepe
Co-orientador: Dr. Luiz Carlos Simões Soares Junior

Salvador
8 de Março de 2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete
Sinay Neves, Escola Politécnica - UFBA.

O48 Oliveira, Lucas Ramalho.

Bancada para ensaios de precipitação e incrustação de carbonato de cálcio sob a ação do ultrassom / Lucas Ramalho Oliveira. – Salvador, 2024.
99f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe.

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Simões Soares Junior.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Mecatrônica,
Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2024.

1. Carbonato de cálcio. 2. Sais inorgânicos - incrustações. 3. Cristais.
4. Ultrassom. I. Pepe, Iuri Muniz. II. Soares Junior, Luiz Carlos Simões.
III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 621.3822

TERMO DE APROVAÇÃO

LUCAS RAMALHO OLIVEIRA

BANCADA PARA ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO SOB A AÇÃO DO ULTRASSOM

Esta Tese de Doutorado foi julgada adequada à obtenção do título de Doutor em Mecatrônica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Mecatrônica da Universidade Federal da Bahia.

Salvador, 8 de Março de 2024



Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe
Universidade Federal da Bahia

Andre Leibsohn Martins

Dr. Andre Leibsohn Martins
Petróleo Brasileiro

Documento assinado digitalmente

 PAULO CESAR MACHADO DE ABREU FARIAS
Data: 20/05/2024 11:48:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Paulo César Machado de Abreu Farias
Universidade Federal da Bahia

DocuSigned by:
Valéria Loureiro da Silva
95EBAC47B6F0449...

Dr. Valéria Loureiro da Silva
Universidade Estadual de Campinas

Carlos Eduardo Rodrigues

Dr. Carlos Eduardo Aguiar Lima Rodrigues
Petróleo Brasileiro

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado a oportunidade de poder me aperfeiçoar profissionalmente e quanto indivíduo através do programa de doutorado em mecatrônica. Agradeço a minha esposa Talita e minha mãe pelo suporte e orações que muito me ajudaram. Agradeço ao meu orientador o Dr. Iuri M. Pepe, que me aceitou como parte integrante do LaPO e sempre me ajudou durante essa caminhada. Ao meu co-orientador o Dr. Luiz Carlos S. Soares Junior, que contribuiu bastante com o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também a Geydison G. Demetino e Ivanoé J. Rodowanski, que contribuíram bastante no desenvolvimento deste projeto. A Leandro R. Teixeira, Juliane G. C. Gomes, Lorena O. L. Soares, Lucas Gomes, Lucas Barbosa, Ivanna Pitanga, Lívia e demais amigos do LaPO, que contribuíram com este projeto ajudando na realização dos experimentos. Ao professor Dr. Marcus Vinicius S. da Silva e pela parceria com o Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica da UFBA (LAMUME). Ao Dr. Vitor P. Ferreira que tem me ajudado. A Petrobras e a Fundação de Apoio à Pesquisa e à Extensão (FAPEX).

“Vós sois o sal da terra;”

—MATEUS (5:13)

RESUMO

Na exploração dos campos de petróleo do pré-sal brasileiro as incrustações carbonáticas são recorrentes e podem ocasionar uma série de prejuízos devido ao bloqueio parcial ou total de alguns elementos da planta como os trocadores de calor, bombas, válvulas e tubulações. A cavitação gerada pelo ultrassom é um método mecânico de limpeza, promissor pois as bolhas de cavitação conseguem remover resíduos orgânicos e inorgânicos como é o caso do carbonato de cálcio. Com a finalidade de compreender melhor os efeitos do ultrassom na incrustação carbonática e possibilitar a criação de novas técnicas de prevenção e limpeza, foi desenvolvida uma bancada de testes modular e instrumentada dedicada ao estudo dos efeitos do ultrassom na precipitação e incrustação do carbonato de cálcio. Neste trabalho foi mostrado o desenvolvimento dos sistemas deste equipamento, o seu funcionamento, a sua calibração, validação e foram realizados testes com a finalidade de avaliar o efeito do ultrassom na formação de incrustação por carbonato de cálcio. Para estudar os efeitos do ultrassom na formação de incrustações de carbonato de cálcio, foram realizados em dois grupos de testes. O primeiro sem irradiação ultrassônica e o segundo, com ultrassom aplicado à reação de formação dos cristais de carbonato de cálcio, em ambos os casos foram utilizados os mesmos parâmetros de processo na Bancada de Teste de Precipitação e Incrustação. Em cada teste de incrustação realizado, foram medidas a condutividade da reação, para analisar o período de indução, a diferença de pressão entre a entrada e a saída do módulo de incrustação, massa incrustada em um corpo de prova, análise de imagens dos cristais feitas no MEV e fases dos cristais produzidos utilizando espectroscopia Raman.

Palavras-chave: Incrustação inorgânica, Carbonato de Cálcio, Cristais, Pré-sal, Ultrassom.

ABSTRACT

In the exploration of Brazilian pre-salt oil fields, carbonate incrustations are recurrent. They can cause a series of losses due to the partial or total blockage of some plant elements such as heat exchangers, pumps, valves, and pipes. Cavitation generated by ultrasound is a promising mechanical cleaning method as the cavitation bubbles provide removers of organic and inorganic residues, such as calcium carbonate. To better understand the effects of ultrasound on carbonate scale and enable the creation of new prevention and cleaning techniques, a modular and instrumented test bench dedicated to studying the effects of ultrasound on the incidence and scale of calcium carbonate was developed. This work showed the development of this equipment's systems, its operation, its specificity, validation, and tests were carried out to evaluate the effect of ultrasound on the formation of calcium carbonate scale. Two groups of tests were carried out to study the effects of ultrasound on the formation of calcium carbonate scale. The first without ultrasonic irradiation and the second, with ultrasound applied to the occurrence of the formation of calcium carbonate crystals, in both cases the same process parameters were used on the Precipitation and Scaling Test Bench. In each fouling test carried out, the induction period was analyzed, obtaining by measuring the conductivity of crystallization occurrence and the pressure difference between the inlet and outlet of the fouling module. The mass embedded in a specimen, analysis of images of crystals taken using SEM, and phases of the crystals produced using Raman spectroscopy.

Keywords: Inorganic scale, Calcium Carbonate, Crystals, Pre-salt, Ultrasound.

SUMÁRIO

Capítulo 1—Introdução	1
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA	2
1.2 PROBLEMA DE PESQUISA	2
1.3 HIPÓTESE	2
1.4 OBJETIVO GERAL	3
1.4.1 Objetivos Específicos	3
1.5 JUSTIFICATIVA	3
1.6 METODOLOGIA	4
Capítulo 2—Revisão Bibliográfica	7
2.1 INCRUSTAÇÕES DE SAIS INORGÂNICOS	7
2.1.1 Supersaturação	7
2.1.2 Reações de Precipitação	8
2.1.3 Nucleação	9
2.2 INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS	9
2.2.1 Período de Indução e Latência	13
2.3 CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA	15
2.3.1 Condutância Equivalente	16
2.4 TUBE BLOCKING TEST	17
2.5 BANCADA DE TESTE DE MURYANTO	19
2.6 CAVITAÇÃO ULTRASSÔNICA	19
2.6.1 Efeitos do Ultrassom na Cristalização	21
Capítulo 3—Materiais e Métodos	23
3.1 BANCADA DE TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO	23
3.1.1 Sistema Hidráulico	25
3.1.2 Sistema de Aquisição de Dados	26
3.1.3 Sistema de Acionamento dos Atuadores	32
3.1.4 Corpo de Prova	32
3.2 METODOLOGIA DE OPERAÇÃO DA BTPI	33
3.3 PROCEDIMENTOS DE CALIBRAÇÃO DOS SENSORES	35
3.3.1 Procedimento de Calibração do Conduvímetero	35
3.3.2 Procedimento de Calibração da Vazão dos Bicos	37
3.3.3 Procedimento de Calibração do Sensor de Pressão	38
3.4 PREPARAÇÃO DOS REAGENTES	39

3.5	TESTE ESTÁTICO DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO	39
3.6	PROTOCOLO DE LIMPEZA DA BANCADA DE TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO	40
3.7	MAPEAMENTO DA ATIVIDADE DE CAVITAÇÃO NO MP ASSISTIDO POR ULTRASSOM	40
3.8	TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO SEM ULTRASSOM	43
3.9	TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO COM ULTRASSOM	43
3.10	TESTE DE LIMPEZA COM ADITIVO QUÍMICO E ULTRASSOM	43
Capítulo 4—Resultados		45
4.1	RESULTADO DO TESTE ESTÁTICO DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO	45
4.2	MAPA DA ATIVIDADE DE CAVITAÇÃO NO MÓDULO DE PRECIPITAÇÃO	47
4.3	RESULTADO DO TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO SEM ULTRASSOM NA BTPI	49
4.4	RESULTADO DO TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO COM ULTRASSOM NA BTPI	52
4.5	RESULTADOS DO TESTE DE LIMPEZA COM ADITIVO QUÍMICO E ULTRASSOM	56
Capítulo 5—Conclusão		59
Apêndice A—TABELA DE SOLUBILIDADE À 25°C		65
Apêndice B—CONDUTÂNCIA EQUIVALENTE DOS ÍONS DILUIDOS À 25°C		67
Apêndice C—IMAGENS DAS AMOSTAS DAS LÂMINAS UTILIZADAS NO MAPEAMENTO DE CAVITAÇÃO DO MÓDULO DE PRECIPITAÇÃO		69
Apêndice D—RESULTADOS DETALHADOS DO TESTE COM E SEM ULTRASSOM NA BTPI		73
D.1	TESTE BTPI SEM ULTRASSOM	74
D.2	TESTE BTPI COM ULTRASSOM	76

LISTA DE FIGURAS

2.1	Diagrama solubilidade – supersolubilidade.	8
2.2	Diagrama dos Tipos de Nucleação.	10
2.3	Estruturas dos cristais de carbonato de cálcio.	10
2.4	Imagem dos cristais de carbonato de cálcio.	11
2.5	Mecanismo de incrustação por carbonato de cálcio.	12
2.6	Mudança logarítmica da atividade iônica do carbonato de cálcio à 25 °C.	13
2.7	Gráfico da abundância dos cristais de $CaCO_3$ na região metaestável em função da temperatura.	13
2.8	Curvas de Des-supersaturação: t_n = período de nucleação; t_{ind} = período de indução; t_{lp} = período latência; C^* = equilíbrio da saturação.	14
2.9	Diagrama ilustrativo do processo de medida da condutividade elétrica em soluções e migração dos íons na solução.	15
2.10	Diagrama da Ponte de Wheatstone.	17
2.11	Diagrama do tube blocking test.	18
2.12	(1) Reservatório contendo solução de $CaCl_2$, (2) Reservatório contendo uma solução de Na_2SO_4 , (3) e (4) bombas, (5) e (6) vasos de equalização, 5A e 6A tubo para controle de nível do reservatório, 5B e 6B válvulas, (7) Seção de Teste, (8) Condutivímetro.	19
2.13	Cavitação estável e transiente.	20
3.1	Diagrama da Bancada de Teste de Precipitação e Incrustação.	24
3.2	Bancada de Teste de Precipitação e Incrustação.	24
3.3	Módulo de Mistura.	25
3.4	a) Vista Frontal do Módulo de Precipitação, b) Vista lateral do MP.	25
3.5	Módulo de Incrustação.	26
3.6	Condutivímetro de cinco canais.	27
3.7	Célula de Condutividade do canal Ch1 e Ch2.	27
3.8	Célula de Condutividade QUIMIS, utilizadas nos canais Ch3, Ch4 e Ch5.	28
3.9	Diagrama das subdivisões das etapas do circuito eletrônico do condutivímetro.	28
3.10	Circuito oscilador do condutivímetro, os rótulos A estão interligados e o K1 representa o primeiro eletrodo da célula de condutividade.	29
3.11	Diagrama do circuito de pré-amplificação e retificação do sinal captado pelo eletrodo K2 da célula de condutividade.	30
3.12	Diagrama funcional do sistema de aquisição de dados.	30
3.13	Placa de aquisição de dados.	31
3.14	Interface gráfica do DataPlotterX5.	31

3.15	Painel de Controle das Bombas e Bicos Injetores.	32
3.16	Gerador de Ultrassom 900 W.	32
3.17	Desenho com as dimensões do corpo de prova em milímetros.	33
3.18	Diagrama da Bancada de Teste de Precipitação e Incrustação com indicação de fluxo das soluções.	34
3.19	Curvas de calibrações dos canais de condutividade Ch3 e Ch4 à 25 °C. . .	36
3.20	Diagrama do leiaute utilizado para o teste estático de precipitação e incrustação dos cristais de carbonato de cálcio.	40
3.21	Desenho em perspectiva do suporte(a) e imagem do suporte com lâmina de alumínio(b).	41
3.22	Imagens dos suportes com a lâmina de alumínio posicionadas no módulo de precipitação na vertical (a) e na horizontal(b).	41
3.23	Imagens das folhas de alumínio com margens(a) e sem bordas (b).	42
3.24	Imagem em tons de cinza da fotografia da folha de alumínio (a) e imagem preto e branco da mesma folha após a limiarização (b).	42
3.25	Placas de trocador de calor instaladas no MP.	44
4.1	Curva de condutividade sem ultrassom na reação de cristalização. A linha verde está posicionada no período de indução que foi de 13,6 minutos. . .	45
4.2	Curva de condutividade com a presença ultrassom na reação de cristalização. A linha verde está posicionada no período de indução que foi de 3,5 minutos.	46
4.3	A cor preta corresponde curva de condutividade sem a presença ultrassom na reação de cristalização e em vermelho a. curva de condutividade com a presença ultrassom na reação de cristalização.	46
4.4	Valores médios de erosão para a lâmina horizontal e vertical.	48
4.5	Soma das áreas erodidas nas lâminas vertical e horizontal.	49
4.6	Média dos gráficos de condutividade antes e depois do MP sem US. . . .	49
4.7	Aumento da pressão no (MI) sem ultrassom na reação de cristalização. .	50
4.8	Incrustação de carbonato de cálcio no MI.	50
4.9	a) Imagem do corpo de prova antes do teste. b) Corpo de prova incrustado no final do teste sem Ultrassom.	51
4.10	Imagens de Cristais de carbonato de cálcio feitas no MEV. A imagem à esquerda feita com o detector SEI e na imagem direita, feita com o detector BEC.	51
4.11	Na imagem à esquerda mostra os mapas das fases de raios X dos cristais de carbonatos de cálcio. No meio destacados mapas $k\alpha$ de Ca, C e O e à direita, o mapa do somatório dos espectros.	52
4.12	Média dos gráficos de condutividade antes e depois do MP em testes com ultrassom.	52
4.13	Diferença de pressão no MI em teste com ultrassom.	53
4.14	A imagem a) representa o módulo de incrustação no início do teste e a imagem b) representa o módulo de incrustação no final do teste.	53

4.15	Cristais de carbonato de cálcio sob efeito de ultrassom. À esquerda, imagem feita no MEV com detector SEI, à direita, imagem feita no MEV com detector BEC.	54
4.16	Na imagem à esquerda mostra os mapas das fases de raios X dos cristais de carbonatos de cálcio. No meio destacados mapas $k\alpha$ de Ca, C e O e à direita, o mapa do somatório dos espectros.	54
4.17	Espectro Raman do carbonato de cálcio. Fase calcita à esquerda. Fase Vaterite à direita.	55
4.18	Decaimento das massas das amostras.	56
4.19	Ajuste da curva de decaimento exponencial para do teste sem ultrassom.	56
4.20	Ajuste da curva de decaimento exponencial para do teste com ultrassom.	57
D.1	a) Representa as curvas de condutividade das amostras antes do Módulo de Precipitação. b) Representa as curvas de condutividade das amostras após do Módulo de Precipitação.	74
D.2	Amostras incrustadas no Módulo de Incrustação	75
D.3	Aumento da pressão no Módulo de Incrustação	75
D.4	a) Representa as curvas de condutividade das amostras antes do Módulo de Precipitação. b) Representa as curvas de condutividade das amostras após do Módulo de Precipitação.	76
D.5	Sem incrustação aparente no Módulo de Incrustação.	78
D.6	Pressão baixa no Módulo de Incrustação	78

LISTA DE TABELAS

3.1	Resultados obtidos para curva de calibração dos canais à 25 °C.	36
3.2	Erros dos canais de condutividade.	37
4.1	Resultados da análise das 3 medidas realizadas para diferentes potências na lâmina horizontal.	47
4.2	Resultados da análise das 3 medidas realizadas para diferentes potências na lâmina vertical.	47
4.3	Área erodida vertical e horizontal.	48
D.1	Períodos de indução das curvas de condutividade das amostras e da média das curvas delas.	74
D.2	Períodos de indução das curvas de condutividade das amostras e da média das curvas delas.	76
D.3	Massa incrustada no corpo de prova.	78

Capítulo

1

Neste capítulo será abordado o problema de pesquisa, hipótese, objetivos, justificativa e metodologia.

INTRODUÇÃO

No ano de 2007 foi anunciada a descoberta de jazidas de petróleo em águas ultra profundas do pré-sal na costa brasileira, estes grandes reservatórios se caracterizam por serem carbonáticos (RICCOMINI; SANT'ANNA; TASSINARI, 2012). Durante o processo de extração do petróleo de reservatórios com esta característica, é comum injetar água do mar para manter a pressão do reservatório (ENDRES; PERRELLI; ARAUJO, 2020). A composição química da mistura entre a água de injeção e a água de formação, favorece a precipitação e incrustação de sais inorgânicos, que podem ser de difícil remoção (RIBEIRO et al., 2013).

As incrustações inorgânicas ocorrem quando há um acúmulo de sais inorgânicos de baixa solubilidade em água nas superfícies internas dos equipamentos de produção de óleo. Estas incrustações podem ocasionar uma série de problemas como o bloqueio parcial ou total de tubulações, danos em bombas, válvulas, trocadores de calor, dentre outros gerando prejuízos, tanto na eficiência dos processos de produção, quanto com o aumento dos gastos e manutenção. São muitos os fatores que podem favorecer a incrustação: (i) fatores termodinâmicos, (ii) reações químicas ligadas a incompatibilidade entre a água de injeção e a água de produção, (iii) presença de gás na água ou óleo e (iv) reações químicas microbiológicas (SANTANA; MANZELA, 2016).

Um dos métodos para a detecção da formação destes cristais é a determinação do período de indução, extraído a partir de uma curva de condutividade em função do tempo.

Quando duas soluções aquosas contendo $CaCl_2$ e Na_2CO_3 são misturadas, os íons dissociados fazem com que a condutividade na solução seja mais alta, a medida em que os cristais de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) se formam, a condutividade diminui com o tempo. No instante em que a nucleação dos cristais se inicia, a redução da condutividade é mais abrupta, desta forma é possível monitorar a formação dos cristais de carbonato

de cálcio (MURYANTO et al., 2014).

A aplicação de ultrassom em uma solução em processo de cristalização pode afetar as propriedades do cristal. A radiação ultrassônica reduz o período de indução e a zona metaestável e aumenta a taxa de nucleação (PRASAD; DALVI, 2020). Devido a esse efeito, são produzidos cristais menores e mais estreitos. A irradiação por ultrassom também pode causar a fragmentação dos cristais já formados pelo efeito de sono-fragmentação ou pelo aumento induzido das colisões (KIM; SUSLICK, 2018).

Neste trabalho é proposto uma bancada de testes modular e instrumentada dedicada ao estudo do efeito do ultrassom na precipitação e incrustação do carbonato de cálcio, em laboratório. Também será abordado, os diversos sistemas que compõem este equipamento, a calibração dos sensores e validação deste equipamento realizando testes dinâmicos de precipitação e incrustação com e sem ultrassom. O conhecimento mais apurado e detalhado das incrustações carbonáticas, que pode ser obtido com o uso da planta proposta, tem por objetivo dar apoio à investigação científica de interesse da indústria do petróleo, com, entre outras, a finalidade de garantir o escoamento de óleo em linhas de produção.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

O tema deste trabalho está delimitado ao desenvolvimento de uma bancada de testes instrumentada e modular para estudos dos efeitos do ultrassom na precipitação e incrustação de cristais de carbonato de cálcio.

1.2 PROBLEMA DE PESQUISA

A incrustação de sais inorgânicos é um problema bastante recorrente na indústria petrolífera. Ela pode ocorrer em diversos elementos de uma planta tais como: tubulações, bombas, trocadores de calor, válvulas, entre outros equipamentos. A incrustação leva ao entupimento das linhas de produção e dos equipamentos de bombeio e de troca de calor, aumentando os gastos com a manutenção corretiva e prejudicando o desempenho da produção. Para controlar a incrustação é necessário compreender melhor os seus mecanismos. Sendo assim, a questão de base deste trabalho é: quais métodos ou ferramentas podem ser desenvolvidos para auxiliar nos estudos e pesquisas sobre incrustações carbonáticas?

1.3 HIPÓTESE

Este estudo pressupõe que o ultrassom pode ser utilizado como ferramenta eficaz de prevenção de incrustação de carbonato de cálcio na indústria petrolífera e que para melhor compreender os mecanismos envolvidos nesse processo, propõe-se o desenvolvimento de uma bancada de testes instrumentada e modular, dedicada a avaliar os efeitos do ultrassom na precipitação e incrustação de cristais de carbonato de cálcio. Acredita-se que essa

abordagem permitirá uma análise mais aprofundada dos mecanismos de formação de incrustações e, conseqüentemente, possibilitará o aprimoramento das técnicas de prevenção e remoção de incrustações em sistemas industriais.

1.4 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma bancada de teste instrumentada e modular, em que seja possível estudar o efeito do ultrassom na precipitação e incrustação inorgânicas de carbonato de cálcio e que também permita testar métodos químicos de prevenção e limpeza destas incrustações.

1.4.1 Objetivos Específicos

Para o desenvolvimento da bancada proposta neste trabalho é necessário o desenvolvimento de uma série de componentes que juntos possibilitam o funcionamento desta.

- a) Desenvolver uma estrutura mecânica modular e de simples manipulação;
- b) Propor uma metodologia para detecção da formação de cristais de carbonato de cálcio baseado na medida de condutividade;
- c) Desenvolver um software supervisor para a bancada de teste de incrustação;
- d) Propor um sistema de injeção para dosar os reagentes;
- e) Desenvolver um módulo, que funcione como um tubo capilar que possibilite a detecção da progressão da incrustação em seu interior e visualização;
- f) Realizar testes estáticos, em vidro (béquer) e dinâmicos, em bancada, para validar o detector de cristais;
- g) Desenvolver um módulo para reação sob ação do ultrassom;
- h) Realizar testes com e sem ultrassom, para avaliar a influência do ultrassom na formação dos cristais de carbonato de cálcio;
- i) Realizar caracterização das estruturas cristalinas formadas e o efeito do ultrassom no processo de precipitação e incrustação.

1.5 JUSTIFICATIVA

A incrustação de sais inorgânicos é um problema recorrente na indústria petrolífera que gera elevados custos com manutenção das instalações de produção de óleo. Esta incrustação acomete diferentes elementos e equipamentos como: tubos, bombas, válvulas, tanques, trocadores de calor, etc (HELAL et al., 2018).

Dentre as diversas incrustações que podem ocorrer na indústria petrolífera, a incrustação por carbonato de cálcio está entre as mais comuns. No combate a esses depósitos

de cristais inorgânicos podem ser usados métodos químicos, mecânicos ou a combinação de ambos. A remoção e o controle químico geralmente produzem superfícies mais limpas, se comparado com a remoção mecânica, porém dependendo dos reagentes utilizados na limpeza pode ocorrer corrosão dos componentes metálicos presentes no sistema de produção de óleo (CASTRO; FERREIRA; GOMES, 2014).

O método mais difundido na prevenção de incrustação consiste na utilização inibidores químicos, que são caros e podem prejudicar o meio ambiente. A cavitação por ultrassom pode ser uma solução mais barata e de menor impacto ambiental pois a implosão das bolhas de cavitação pode remover resíduos sólidos e biológicos (HEATH et al., 2013).

Os perigos associados aos métodos de remoção e controle por injeção química e ao método mecânico de raspagem são incentivos maiores ao desenvolvimento de novas técnicas, porém os equipamentos atuais disponíveis no mercado utilizam a metodologia Dynamic Tube Block Test (TBT) para avaliar a eficiência de inibidores químicos na prevenção de incrustação e para este tipo de equipamento não está previsto a sua utilização para testar métodos mecânicos (SANTOS et al., 2017).

A BTPI (Bancada de Teste de Precipitação e Incrustação) é um equipamento que foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Óticas e vem com proposta de ser uma ferramenta modular para estudo de incrustação carbonática em diferentes condições, permitindo a aplicação de diferentes técnicas de detecção, controle e limpeza de depósito de cristais inorgânicos. Neste equipamento também será possível avaliar o efeito do ultrassom na prevenção de incrustação e na limpeza.

1.6 METODOLOGIA

Este trabalho pode ser dividido nas seguintes etapas:

- a) Pesquisa bibliográfica sobre o processo de incrustação carbonática;
- b) Pesquisa bibliográfica de método para detectar a formação de cristais de carbonato de cálcio e incrustação;
- c) Pesquisa bibliográfica sobre os efeitos do ultrassom na cristalização;
- d) Desenvolvimento da bancada de testes e calibração dos sistemas;
- e) Realização de experimentos para validação dos sistemas a partir da aquisição e coleta de dados;
- f) Realização de experimentos para avaliar a influência do ultrassom na formação de incrustação carbonática em vidro;

- g) Realização de experimentos para avaliar a influência do ultrassom na formação de incrustação carbonática em um sistema dinâmico;
- h) Coletar e analisar os dados experimentais.

Neste capítulo é apresentado o referencial teórico necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INCRUSTAÇÕES DE SAIS INORGÂNICOS

Durante o processo de recuperação do petróleo é injetado água do mar, de aquíferos subterrâneos ou a água produzida recuperada do processo. No reservatório de petróleo também tem água presente. Esta água é chamada de água de formação. Quando essas águas se misturam durante o processo de recuperação, os íons presentes nestas águas favorecem a precipitação e incrustação de sais inorgânicos. (RIBEIRO et al., 2013)

A incrustação de sais inorgânicos pode ser compreendida como a aderência ou depósito de sais inorgânicos em uma superfície. Dentre os sais inorgânicos se pode citar: carbonato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de estrôncio, sulfato de cálcio e etc (ARAI; DUARTE, 2010).

A formação de incrustação pode ocorrer devido à interação entre os íons presentes na água de formação e os íons que podem estar presentes na água de injeção, dando origem a sais inorgânicos como a calcita ($CaCO_3$), a barita ($BaSO_4$), celestita ($SrSO_4$) e gipsita ($CaSO_4$) (ROSA et al., 2015). Dentre diversos fatores que podem influenciar na formação da incrustação, os principais são: concentração da solução, variação do pH da solução, temperatura, pressão, força iônica, fração de gás dissolvido, evaporação da água e reações químicas microbiológicas (RAHARJO et al., 2019).

Para que haja a cristalização e a formação de incrustação é necessário a ocorrência de três fenômenos, que são: supersaturação, nucleação e o tempo de contato (SANTANA; MANZELA, 2016).

2.1.1 Supersaturação

O grau de solubilidade é a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em determinada quantidade de solvente, a uma temperatura definida. Dessa forma, a tem-

peratura é uma grandeza que tem forte influência na solubilidade (CHANG, 2010).

O tipo de solução, quanto ao grau de solubilidade é determinado pela quantidade de soluto presente em uma determinada quantidade de solvente. As soluções podem ser classificadas como insaturadas, saturadas e supersaturadas. Nas soluções insaturadas a quantidade de soluto é menor que o grau de solubilidade. As soluções insaturadas são estáveis e a formação de cristais é inexistente (MULLIN, 2001). As soluções saturadas contêm o máximo de soluto que pode ser dissolvido, a uma dada temperatura, num determinado solvente. As soluções supersaturadas apresentam uma quantidade excessiva de soluto que ultrapassa o grau de solubilidade do solvente, para uma dada temperatura (SILVA; BARP, 2014).

A supersaturação da solução é um fator importante para o processo de cristalização, podendo se apresentar de duas formas: a supersaturação instável e a metaestável. Na forma instável, a probabilidade de ocorrer a cristalização espontânea é maior. Já na forma metaestável, a formação espontânea de cristais é pouco provável, ou mesmo, improvável. A Figura 2.1 ilustra o diagrama típico solubilidade – supersolubilidade em que pode ser observado as regiões estável, metaestável e instável:

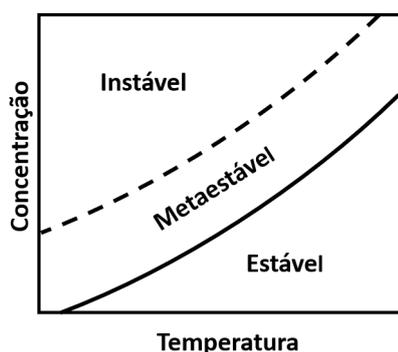


Figura 2.1 Diagrama solubilidade – supersolubilidade.
Fonte: (MULLIN, 2001)

2.1.2 Reações de Precipitação

Em análises químicas, a formação de precipitado a partir de íon em solução e a dissolução dos íons são processos comuns. Nestes procedimentos o equilíbrio heterogêneo é estabelecido entre sólidos iônicos (fase sólida) e íons em solução (fase líquida). A equação de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{[X^+] * [Y^-]}{[XY]} \quad (2.1)$$

Em que K é a constante de equilíbrio iônico, $[X^+]$ e $[Y^-]$ são as concentrações do cátion e do ânion respectivamente e $[XY]$ é a concentração da substância na fase sólida. Como a concentração na fase sólida é constante independentemente da quantidade de sólido presente, a equação resultante é:

$$Ks = [X^+] * [Y^-] \quad (2.2)$$

Na equação 2.2 o termo Ks é chamado de produto de solubilidade e $[X^+][Y^-]$ é o produto iônico. Em soluções saturadas o produto de solubilidade Ks é igual ao produto iônico. Nas soluções insaturadas o produto iônico será menor que o produto de solubilidade. Quando a solução for supersaturada, o produto iônico é maior que o produto de solubilidade e ocorre a precipitação até que os produtos se igualem (BARBOSA, 2014).

Na tabela de solubilidade à 25 °C, disponível no Apendice-A, é possível identificar o produto de solubilidade (Ks) para diversos compostos à 25°C, inclusive para o carbonato de cálcio que é $8,7 \cdot 10^{-9}$ adimensional.

2.1.3 Nucleação

As condições de supersaturação, ou de resfriamento, apesar de serem fundamentais, podem não serem suficientes para ocasionar uma cristalização. Antes que a cristalização ocorra, existem corpos sólidos minúsculos chamados de germes, embriões, núcleos ou sementes, que atuam como o centro da cristalização. A nucleação pode ocorrer espontaneamente ou de forma induzida. O termo, nucleação primária é utilizado quando, ao início do processo de cristalização não havia matéria cristalina (germe) pré-existente na mistura, ou no sistema onde cristais serão formados. Porém, quando núcleos são gerados próximos a germes de cristal pré-existente num sistema supersaturado, é utilizado o termo nucleação secundária (MULLIN, 2001).

De acordo com o diagrama mostrado na Figura 2.2, a nucleação primária pode ser dividida em duas categorias, a homogênea e heterogênea. Na homogênea a nucleação ocorre espontaneamente sem a presença de sementes ou contaminantes no sistema. A nucleação heterogênea é facilitada por contaminantes adicionados propositalmente ou acidentalmente no meio de crescimento de cristais. A nucleação secundária acontece por indução, através da inserção de cristais ou germes de cristais no meio.

2.2 INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS

As incrustações carbonáticas são depósitos de cristais de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) que podem estar presentes em tanques, tubulações, válvulas, dentre outros locais, prejudicando o escoamento e a atuação dos dispositivos (RAHARJO et al., 2019).

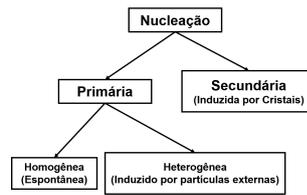


Figura 2.2 Diagrama dos Tipos de Nucleação.
Fonte: (MULLIN, 2001)

Nos reservatórios carbonáticos estão presentes o dióxido de carbono aquoso que acidifica o meio e mantêm o carbonato de cálcio dissolvido. Durante a produção do petróleo, a perda de carga deste processo faz com que o dióxido de carbono aquoso se torne gasoso, favorecendo a precipitação do carbonato de cálcio e consequentemente a incrustação (de Paula Cosmo et al., 2022).

Apesar de usualmente, e por uma questão de simplificação, associa-se o carbonato de cálcio a 3 formas estruturais. Esta variedade cristalina pode se apresentar em 6 formas estruturais diferentes, porém com a mesma composição. Essas formas estruturais são: calcita (trigonal), aragonita (ortorrômbica), vaterita (hexagonal), monohidrocalcita ($CaCO_3, H_2O$, trigonal), ikaita ($CaCO_3, 6H_2O$, monoclinico) e no formato amorfo (ROSA; MADSEN, 2011). Como pode ser observado na Figura 2.3 e 2.4

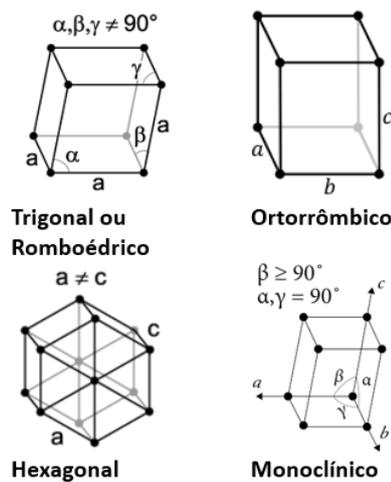


Figura 2.3 Estruturas dos cristais de carbonato de cálcio.
Fonte: (SMITH; HASHEMI, 2013)

A calcita é estável na temperatura ambiente, enquanto a aragonita e vaterita são termodinamicamente instáveis. Assim, a depender das condições, elas podem se transformar em calcita. Este efeito pode ser observado quando há presença de inibidores de

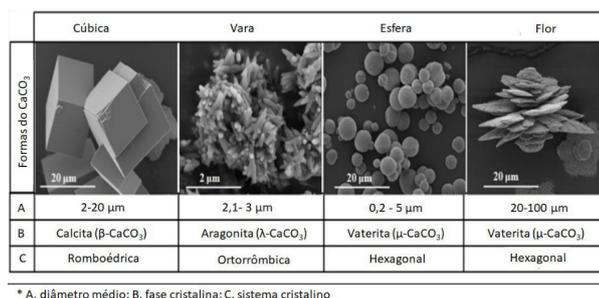


Figura 2.4 Imagem dos cristais de carbonato de cálcio.
Fonte: (SOUZA et al., 2020)

incrustação na solução. Além disso, as diferentes morfologias dos cristais de carbonato de cálcio possuem propriedades diferentes como dureza, densidade, entre outras. Essas diferentes propriedades afetam a tendência de aglomeração e incrustação dos cristais (MURYANTO et al., 2014).

O maior volume de incrustação surge quando as partículas de cristal são formadas por meio de cristalização homogênea e se depositam, camada após camada, nas superfícies criando um obstáculo que leva ao declínio do fluxo. Além disso, as condições supersaturadas do meio de crescimento de cristais levam ao crescente aumento do volume de material incrustado e sua aglomeração. Isso ocorre devido à colisão aleatória de íons com partículas e cristalização devido a nucleação secundária, que ocorre na superfície do, já importante, volume incrustado e aglomerado (RAHARJO et al., 2019).

A precipitação dos cristais termina quando os cristais presentes no sistema formam um cristal que está em equilíbrio com a solução saturada. Na prática, a cristalização está concluída quando os cristais atingem o tamanho necessário para ocorrer a sedimentação. O processo que leva ao equilíbrio é chamado de envelhecimento e pode ocorrer de várias maneiras. Uma das formas é através do crescimento das partículas maiores pela dissolução das partículas menores, este processo é conhecido como coalescência de Ostwald. Um outro mecanismo que atua no equilíbrio cristal-meio é a recristalização, que geralmente ocorrem nos estágios iniciais da formação do precipitado. A coagulação e aglomeração seguidas de sinterização alteram a dispersão inicial do sistema, pela formação de agregados de cristais maiores e mais estáveis (TRUSHINA et al., 2014).

Como mencionado previamente neste texto, a incrustação acontece em etapas: (i) agregação, (ii) nucleação, (iii) crescimento dos cristais e (iv) aglomeração. A agregação ocorre quando os íons de Ca^{+2} e CO_3^{-2} em uma solução supersaturada se combinam em pares formando micro agregados, ou pequenos centros cristalinos, também chamados de embrião, germes ou micronúcleos. Na nucleação (ii), os micro agregados se organizam dando origem aos núcleos dos dos micros cristais. Em seguida, durante a etapa de crescimento (iii), os micro cristais originados na nucleação crescem e se fundem, originando

os macro cristais. Na etapa de aglomeração (iv), os macro cristais se unem devido a colisões espontâneas, resultando em um aumento do volume aglomerado que se deposita em superfícies, camada após camadas, causando a incrustação (AL-ROOMI; HUSSAIN, 2016). Estas etapas podem ser vistas em detalhes na Figura 2.5:

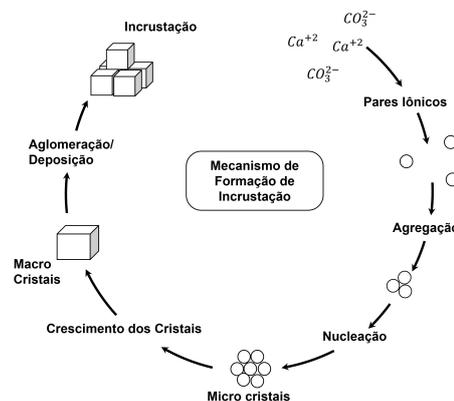


Figura 2.5 Mecanismo de incrustação por carbonato de cálcio.
Fonte: (SAFARI; GOLSEFATAN; JAMIALAHMADI, 2014)

A formação de vaterita ocorre quando o produto da reação que levaria ao carbonato de cálcio amorfo, sofrer ao longo do tempo, uma mudança de estrutura cristalina e termina assumindo a forma de vaterita. Seguindo o gráfico de etapas da Figura 2.6-a, na região instável (à esquerda do gráfico) as nanopartículas de carbonato de cálcio surgem de forma estocástica como um sedimento amorfo para uma dada temperatura da mistura. Em seguida, por conta das forças de auto-organização as nanopartículas tendem a se alinhar ao longo de orientações cristalográficas específicas, resultando em uma mudança de fase pouco cristalina para uma fase cristalina organizada. Desta forma, o $CaCO_3$ cristalino começa a se formar quando o produto de atividade iônica passa pelo ponto de inflexão da curva, Figura 2.6 (a). À medida em que os cristais continuam a precipitar, o estado de supersaturação diminui, fazendo com que a força de nucleação diminua. As nanopartículas formadas começam a se ligar umas às outras de forma cristalográfica, que é termodinamicamente mais estável do que uma distribuição aleatória de fixação. A transformação do carbonato de cálcio amorfo é completada pouco antes da acentuada diminuição da atividade do produto iônico observada à direita do gráfico, neste momento todas as partículas amorfas de carbonato de cálcio desaparecem formando aglomerados estáveis de vaterita com alguns micrômetros de diâmetro (TRUSHINA et al., 2014).

Como apresentado no gráfico da Figura 2.7 o arranjo polimórfico das partículas de carbonato de cálcio em precipitação na zona metaestável sofre grande influência da temperatura. O carbonato de cálcio amorfo se transforma em uma combinação de vaterita e calcita em temperaturas mais baixas entre 14 e 30°C. O polimorfo de vaterita ocorre predominantemente entre 30° e 40°C. Em temperaturas intermediárias de 40°C a 50°C,

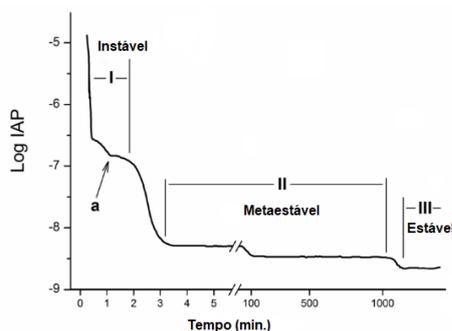


Figura 2.6 Mudança logarítmica da atividade iônica do carbonato de cálcio à 25 °C.
Fonte: (TRUSHINA et al., 2014)

a formação dos três polimorfos é observada. Nas temperaturas superiores a 60°C é formado aragonita (OGINO; SUZUKI; SAWADA, 1987). Mais detalhes podem ser vistos na Figura 2.7.

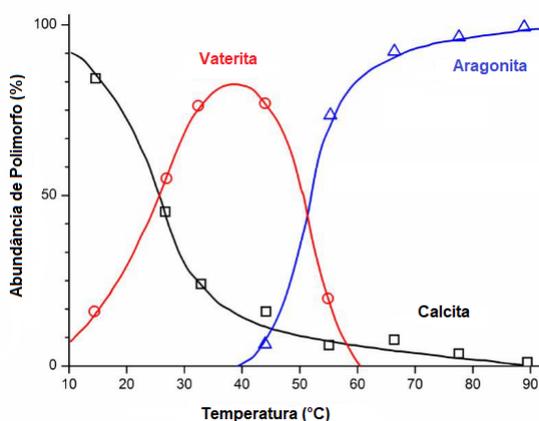


Figura 2.7 Gráfico da abundância dos cristais de $CaCO_3$ na região metaestável em função da temperatura.

Fonte: (OGINO; SUZUKI; SAWADA, 1987)

2.2.1 Período de Indução e Latência

O período de indução é o intervalo de tempo em que os cristais começam a surgir a partir de uma solução supersaturada e é composto por 3 diferentes contribuições: (i) pelo tempo de relaxamento (T_r); ou seja, o tempo necessário para que o sistema atinja uma distribuição quase estacionária de agrupamentos moleculares, (ii) pelo tempo necessário para a formação de um núcleo estável (T_n) e pelo (iii) tempo de crescimento do núcleo até um tamanho detectável (T_g). Sendo assim, o período de indução (t_{ind}), pode ser

escrito conforme a equação 2.3 a seguir (MULLIN, 2001).

$$t_{ind} = T_{tr} + T_n + T_g \quad (2.3)$$

Em alguns sistemas de baixa supersaturação não é observado o Período de Indução, mas outro tempo definido como o tempo de latência, tempo necessário para que os cristais sejam detectados pela primeira vez no sistema. O período de latência é definido como o início de uma mudança significativa no sistema, devido à ocorrência de uma nucleação maciça ou de alguma evidência clara de redução significativa da supersaturação da solução contendo os reagentes que produzem carbonato de cálcio (MULLIN, 2001).

Na Figura 2.8 é mostrada uma curva de des-supersaturação. A supersaturação é criada no tempo zero (ponto A), o ponto B representa o período de indução (t_{ind}) em que os primeiros cristais são detectados. O ponto B' corresponde ao período de nucleação (t_n), marcado pelo surgimento de núcleos de tamanho detectável. Entre os pontos C e B não há grandes mudanças na solução e o ponto C é denominado de tempo de latência (t_{lp}). Na sequência, vem o ponto D, onde ocorre uma redução rápida da supersaturação, nesta etapa há um crescimento significativo no tamanho dos cristais e eles só diminuirão sua taxa de crescimento a partir do ponto E. Neste ponto a solução se tornará saturada entrando na fase de envelhecimento.

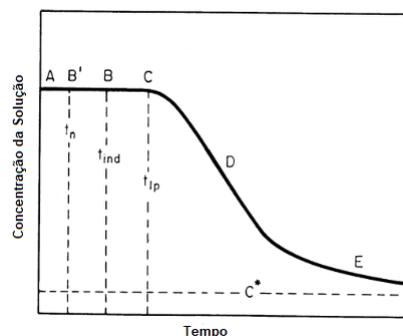


Figura 2.8 Curvas de Des-supersaturação: t_n = período de nucleação; t_{ind} = período de indução; t_{lp} = período latência; C^* = equilíbrio da saturação.

Fonte: (MULLIN, 2001)

O monitoramento da condutividade elétrica de uma solução contendo variedade químicas de interesse possibilita a obtenção do período de indução a partir de dados experimentais, sendo observada a redução da supersaturação no processo de formação de cristais (MURYANTO et al., 2014).

2.3 CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA

A condutividade eletrolítica é a capacidade de uma solução de conduzir corrente elétrica. A intensidade da condutividade depende da natureza dos íons, isto é, carga, tamanho e mobilidade, e da natureza do solvente, como constante dielétrica e viscosidade. A condutividade eletrolítica é o resultado do movimento iônico em um determinado solvente e está relacionado às interações iônicas que ocorrem dentro da solução (SHREINER; PRATT, 2004).

Nas soluções, o fluxo de carga, corrente elétrica, é realizada pelo movimento de cátions e ânions, enquanto nos metais o fluxo de carga se dá pelo movimento de elétrons e lacunas. A capacidade de uma solução conduzir eletricidade depende de uma série de fatores, tais como: concentração dos íons, mobilidade iônica e valência dos íons (DEVEDŽIC, 2006).

A condutividade em soluções pode ser obtida pela medida da corrente elétrica ($I(t)$), entre dois eletrodos imersos em uma solução e submetidos a uma diferença de potencial alternada ($v(t)$), conforme mostrado na Figura 2.9. Durante este processo, a solução atua como um condutor elétrico, os cátions migram para o eletrodo negativo em dado momento, enquanto os ânions migram para o eletrodo positivo neste mesmo momento. Por se tratar de corrente alternada, a cada ciclo os eletrodos serão ora negativos, ora positivos (DEVEDŽIC, 2006).

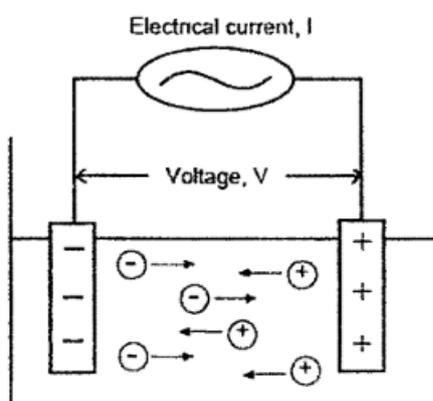


Figura 2.9 Diagrama ilustrativo do processo de medida da condutividade elétrica em soluções e migração dos íons na solução.

Fonte: (DEVEDŽIC, 2006)

A condutividade é normalmente medida em soluções aquosas de eletrólitos, que são substâncias que contêm íons. Bons exemplos de eletrólitos são as soluções de sais iônicos ou de compostos que se ionizam em solução. Os íons formados em solução são responsáveis por conduzir a corrente elétrica. Os eletrólitos incluem sais, ácidos e bases, que podem

ser fortes ou fracos.

Os eletrólitos fortes são substâncias totalmente ionizáveis em solução. Desta forma, quanto maior for a concentração de íons na solução, maior será a concentração do eletrólito adicionado. Os eletrólitos fortes podem ser sólidos iônicos e ácidos fortes, como é o caso do ácido clorídrico. As soluções que contêm eletrólitos fortes conduzem eletricidade porque os íons positivos e negativos podem migrar amplamente de forma independente sob a influência de um campo elétrico (ROSA; GAUTO; GONÇALVES, 2015).

Os eletrólitos fracos são substâncias que não são totalmente ionizáveis em solução. podem ser citados como exemplo: o ácido acético que se dissocia parcialmente em íons de acetato e íons de hidrogênio. Deste modo uma solução de ácido acético contém moléculas e íons em solução. Uma solução de eletrólito fraco pode conduzir eletricidade, mas geralmente não tão bem quanto um eletrólito forte. Isso porque há menos íons para transportar a carga de um eletrodo para o outro (ROSA; GAUTO; GONÇALVES, 2015).

A condutividade de uma solução (σ), pode ser obtida através da equação 2.4. Em que (G) é a condutância e a constante da célula de condutividade (K_{cell}), corresponde a razão (L/A), sendo que, (L) é a distância entre os eletrodos e (A) é a área do eletrodo (NUSSENZVEIG, 2015).

$$\sigma = K_{cell} * G \quad (2.4)$$

Com a finalidade de eliminar a fenômenos de polarização, Kohlrausch em 1874, propôs a utilização da corrente alternada para a determinação da condutividade de forma mais exata. Como o grau de polarização dos eletrodos é função das dimensões dos eletrodos e da frequência aplicada. O uso de frequências mais altas é limitado por efeitos capacitivos (PUNGOR, 2016). Uma vez que, a célula de condutividade, imersa na solução é análoga a um circuito em que estão associados um capacitor em paralelo com um resistor, tendo um comportamento de um filtro passa baixa para determinadas frequências. A frequência de polarização utilizada, pode estar no intervalo entre 100 Hz à 10 kHz, que depende das características geométricas da célula e da região de interesse de condutividade que se pretende medir (SEITZ et al., 2010).

A condutividade pode ser medida indiretamente a partir da resistência e calculada utilizando a equação 2.4. Para obter a resistência desconhecida (R_x) da célula de condutividade, quando estiver imersa na solução, pode ser utilizado uma ponte de Wheatstone, como mostrado no circuito elétrico da Figura 2.10.

2.3.1 Condutância Equivalente

A condutância equivalente (Λ) é um conceito utilizado para facilitar a comparação da condutância das soluções de diferentes eletrólitos e está relacionada com a concentração

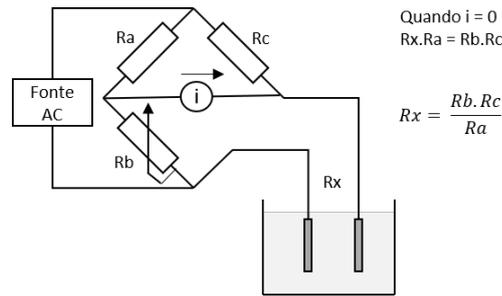


Figura 2.10 Diagrama da Ponte de Wheatstone.
Fonte: (PUNGOR, 2016)

iônica da solução. A condutância equivalente é definida como a condutância de uma solução contendo um equivalente-grama do eletrólito entre dois eletrodos afastados 1 cm um do outro (ROSA; GAUTO; GONÇALVES, 2015).

A condutância equivalente (Λ) pode ser obtida através da equação 2.5, em que a condutividade (σ) é obtida experimentalmente para uma concentração conhecida (c).

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \sigma}{c}, S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1} \quad (2.5)$$

A condutância equivalente total é dada pelo somatório das condutâncias equivalentes individuais dos íons em diluição infinita (λ), conforme a equação 2.6 a seguir:

$$\Lambda^0 = \lambda^+ + \lambda^- \quad (2.6)$$

A tabela disponível no Apêndice B mostra a condutância equivalente para diferentes íons diluídos em água à 25°C.

A condutância equivalente do eletrólito forte cresce com o aumento da concentração devido ao aumento da proporção de íons livres na solução em função de sua concentração. Para os eletrólitos fortes diluídos na solução, a condutância equivalente pode ser expressa empiricamente pela lei da raiz quadrada de Kohlrausch. Essa lei pode ser representada pela equação 2.7, em que (A) é a constante da célula de condutividade:

$$\Lambda = \Lambda^0 - A \cdot \sqrt{c} \quad (2.7)$$

2.4 TUBE BLOCKING TEST

O Dynamic Tube Blocking Test (TBT), ou teste dinâmico de bloqueio do tubo, é o método amplamente utilizado para avaliação da compatibilidade eletroquímica de águas de produção, bem com o teste de inibidores de incrustação. Para realizar o TBT são

preparadas duas soluções salinas de diferentes composições, estas soluções são bombeadas pelas bombas de injeção A e B através de um tubo capilar para um forno onde são pré-aquecidas e misturadas em um conector tipo conector em “T”. Esta mistura resulta em uma solução supersaturada, que circula por um tubo capilar onde a incrustação dos sais inorgânicos se forma. Esta sessão de tubo capilar tem seu diferencial de pressão monitorado, e à medida em que surge a incrustação no tubo capilar há um aumento na perda de carga que é registrada por um sensor de pressão, conectado a um sistema de aquisição de dados. O elemento final da linha formada pelo tubo capilar é uma válvula do tipo back-pressure, que tem a finalidade de manter a pressão interna em um determinado valor pré-estabelecido (SANTOS et al., 2017). Na Figura 2.11 está representado o diagrama do tube blocking test.

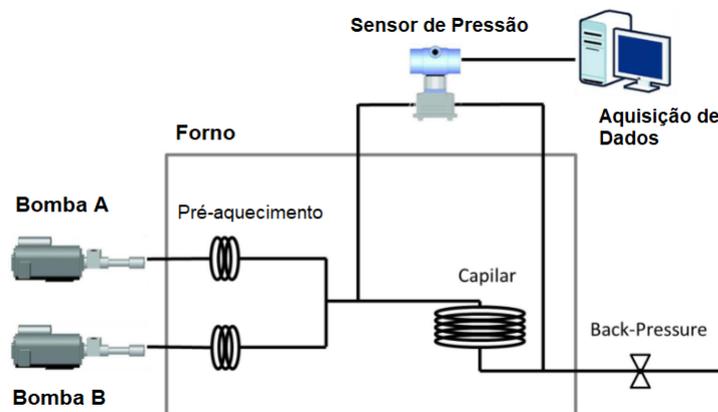


Figura 2.11 Diagrama do tube blocking test.

Fonte: (SANTOS et al., 2017)

Apesar do TBT ser um método amplamente utilizado, as condições de escoamento estabelecidas em um tubo capilar são muito distintas daquelas encontradas nos poços de petróleo. É importante salientar que, para que seja possível realizar testes no TBT, é necessário que haja o bloqueio do tubo capilar. Para que isso ocorra, há a dependência de alguns parâmetros como: a composição das soluções, o comprimento e diâmetro do tubo capilar. Sendo assim, se as composições das soluções não fossem suficientes para um bloqueio do capilar com diâmetro maior, o tempo de espera aumentaria, consequentemente os gastos com os reagentes e os testes poderiam ser inviáveis (OLIVEIRA, 2017). É importante salientar que o TBT é um equipamento voltado para a aplicação de métodos químicos na prevenção de incrustação através da injeção de inibidores. Sendo assim nos equipamentos de TBT, não dispõe de ferramentas que permitam avaliar os efeitos do ultrassom em suas medidas.

2.5 BANCADA DE TESTE DE MURYANTO

Na Figura 2.12, mostra a bancada para testes de incrustação proposta por Muryanto, que é composta de dois reservatórios de aço inox (1 e 2), o primeiro contém uma solução de CaCl_2 e o segundo, uma solução de Na_2SO_4 . Estes reservatórios estão equipados com termostatos para regulação de temperatura. As soluções são bombeadas com a mesma vazão, para os vasos de equalização (5 e 6). Em seguida as soluções reagentes, escoam para a seção de teste (7). Os vasos de equalização são posicionados na parte superior do equipamento, para garantir que o escoamento das soluções seja constante. A seção de teste (7), consiste em uma luva tubular com quatro pares de corpos de prova semianulares inseridos, feitos de bronze, cobre ou aço inox, que serve como uma superfície para incrustação. A luva tem 120 mm de comprimento e 18 mm de diâmetro interno. Cada corpo de prova semianular tem 30 mm de comprimento e 12,5 mm de diâmetro. Antes dos testes, a luva e os corpos de prova são devidamente limpos, secos e pesados. Na seção (8), a reação química de precipitação é monitorada por um condutivímetro, que está instalado após a seção de teste (7). No final de cada teste, os corpos de prova são removidos, secos no forno à $60\text{ }^\circ\text{C}$ e sua massa é pesada. Neste aparato é possível monitorar a reação através da condutividade e medir a incrustação pela variação da massa do corpo de prova antes e após o teste (MURYANTO et al., 2012).

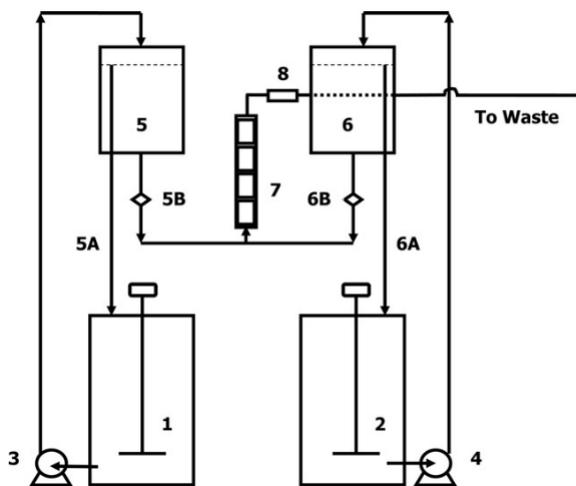


Figura 2.12 (1) Reservatório contendo solução de CaCl_2 , (2) Reservatório contendo uma solução de Na_2SO_4 , (3) e (4) bombas, (5) e (6) vasos de equalização, 5A e 6A tubo para controle de nível do reservatório, 5B e 6B válvulas, (7) Seção de Teste, (8) Condutivímetro.

Fonte: (MURYANTO et al., 2012)

2.6 CAVITAÇÃO ULTRASSÔNICA

O ultrassom (US) é uma onda mecânica de pressão, longitudinal, ainda considerada como onda acústica, mesmo ocupando a faixa de frequências que vai de 15 kHz e 10 MHz.

Quando as ondas de ultrassom atravessam um líquido com amplitude suficiente grande, a parte negativa dessas ondas de pressão, que excede a tensão de ruptura do líquido cria bolhas. As bolhas são normalmente geradas próximas de impurezas pré-existentes (material particulado e/ou gás). Estas bolhas oscilam na cadência dos ciclos de pressão e depressão criados pelo US, crescendo a cada ciclo. Quando as bolhas atingem um tamanho ressonante específico, elas absorvem energia das ondas de ultrassom com muito alta eficiência. O tamanho ressonante depende da frequência do campo de radiação criado pelo ultrassom irradiado, sendo de aproximadamente $170 \mu\text{m}$ para 20 kHz. Como as bolhas não se sustentam sem a absorção de energia, elas se colapsam de forma implosiva após atingir o tamanho ressonante. Este processo é conhecido como cavitação acústica (KIM; SUSLICK, 2018).

Durante a oscilação da bolha, o raio aumenta durante a rarefação e diminui durante a compressão, em um dado ciclo a compressão pode estourar a bolha. O que localmente produz uma pressão de até 500 bar e temperatura de até $5000 \text{ }^\circ\text{C}$ (LAIS et al., 2017).

Como apresentado na Figura 2.13, existem dois tipos de cavitação que podem se formar dentro de um líquido. A primeira é a cavitação estável, onde as bolhas oscilam por um longo período, portanto ao longo de vários ciclos, antes de sua implosão. O segundo tipo é a cavitação transitória, que dura menos de um ciclo e é violenta o suficiente para danificar as superfícies dos materiais em contato com o líquido, isso devido às ondas de choque geradas e às forças cisalhantes que aparecem ato contínuo à implosão (JORDENS et al., 2016).

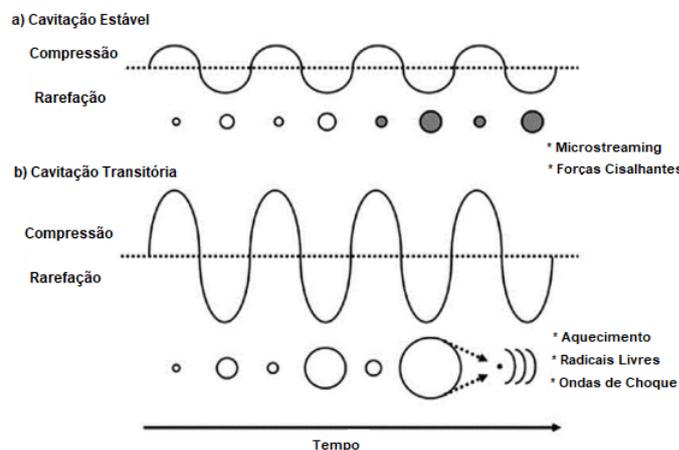


Figura 2.13 Cavitação estável e transiente.

Fonte: (LAIS et al., 2017)

O aumento na potência de ultrassom é capaz de produzir mais bolhas de cavitação, que ao implodir violentamente, podem gerar ondas de choque, micro jatos e turbulências, que podem eventualmente resultar na quebra de partículas existente na solução sonicada, devido a colisões (JORDENS et al., 2016).

2.6.1 Efeitos do Ultrassom na Cristalização

A sonocristalização é a cristalização induzida por ultrassom. Quando ultrassom é irradiado em uma solução supersaturada, ocorre a formação um meio mais turbulento devido as bolhas de cavitação o que resulta na redução do período de indução e, conseqüentemente, há uma aceleração na precipitação de cristais (KIM; SUSLICK, 2018).

A presença do ultrassom reduz a largura da zona metaestável e aumenta a solubilidade do sal de forma moderada, conseqüentemente, o tamanho das partículas serão afetados, assim como sua distribuição e a morfologia dos cristais formados (WAGTERVELD, 2013).

As condições nas quais a formação dos cristais acontece impacta o polimorfo produzido. Os parâmetros do meio de formação com maior impacto na morfologia dos cristais produzidos são: (i) o grau de agitação da solução e (ii) a concentração dos reagentes. Partículas de aragonita em forma de agulha podem ser formadas sem agitação ou com irradiação por ultrassom de baixa potência. Em meio com agitação continuada e altas concentrações de Ca^{2+} é formado tanto calcita com estrutura romboédrica, quanto vaterita, que são cristais irregulares. A aragonita, pode ser preparada usando sonicação com potência mais alta e injeção de CO_2 na reação, que desempenha um papel importante na nucleação e crescimento deste cristal (PRICE et al., 2011).

Neste capítulo será abordado o funcionamento da BTPI, bem como os procedimentos de calibração de seus sensores, validação dos canais de condutividade, protocolo de limpeza e preparação das soluções salinas utilizadas nos testes envolvendo formação dos cristais de carbonato de cálcio e a realização de testes de incrustação na presença de ultrassom.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 BANCADA DE TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO

A bancada de teste de precipitação e incrustação (BTPI) foi desenvolvida com o objetivo de auxiliar o estudo da influência do ultrassom durante a formação da incrustação por carbonato de cálcio em um sistema dinâmico, que permite monitorar variáveis como a condutividade da mistura dos reagentes, a temperatura e a pressão da linha de injeção, em função do tempo. A condutividade e a temperatura da solução são variáveis monitoradas para se obter o período de indução da reação de formação dos cristais de carbonato de cálcio. Pela diferença de pressão é possível inferir sobre a formação de incrustação na linha, uma vez que o acúmulo de carbonato de cálcio em um determinado trecho, resulta no aumento progressivo deste parâmetro. A BTPI pode ser dividida em três subsistemas: (i) o sistema hidráulico, (ii) o sistema de aquisição de dados e (iii) os atuadores.

O sistema hidráulico é composto por dutos de diâmetro interno médio de 5,5 mm. Associadas a estes dutos estão os seguintes elementos: reservatórios para armazenamento das soluções de bicarbonato de sódio (R1) e cloreto de cálcio (R2), o módulo de mistura (MX), o módulo de precipitação (MP) e o módulo de incrustação (MI).

O sistema de aquisição de dados é composto por um condutivímetro de cinco canais analógicos, desenvolvido pelo grupo de instrumentação do LaPO, um sensor de diferença de pressão, um módulo DigiRail 2A para a leitura da temperatura e um software para a aquisição e armazenar os dados.

Os atuadores utilizados na BTPI são: bombas de diafragma (B1 e B2), bombas peristálticas para o bombeio de água e solução de limpeza, bicos injetores (BI-1 e BI-2) e o transdutor ultrassônico (TZ). Mais detalhes podem ser observados na Figura 3.1 e 3.2.

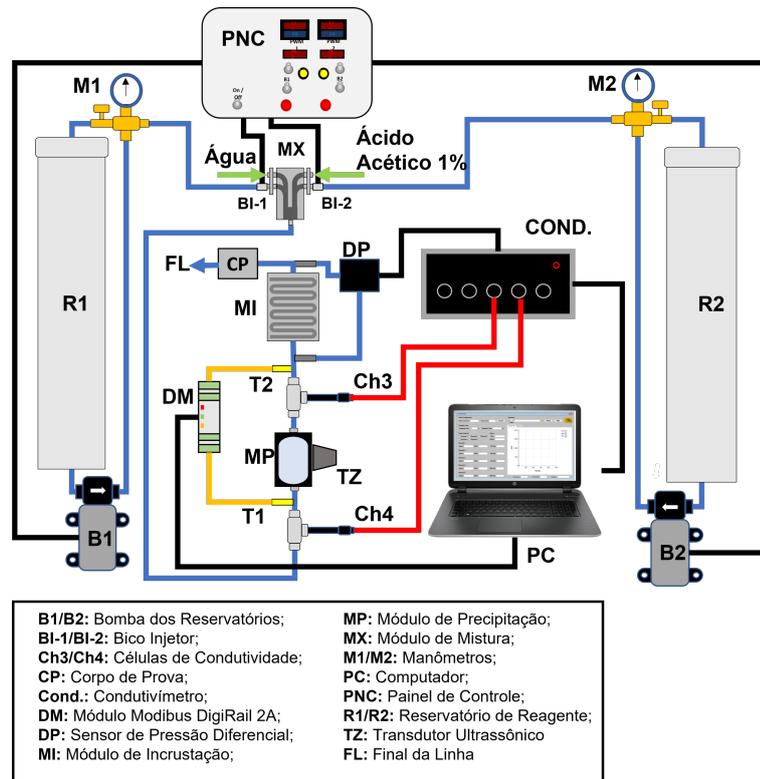


Figura 3.1 Diagrama da Bancada de Teste de Precipitação e Incrustação.
Fonte: Autor, 2023.



Figura 3.2 Bancada de Teste de Precipitação e Incrustação.
Fonte: Autor, 2022.

3.1.1 Sistema Hidráulico

O módulo de mistura (MX) tem a função de misturar a solução de cloreto de cálcio com a solução de bicarbonato de sódio e, ao final de cada teste, permite a injeção da solução de limpeza. Este módulo possui quatro entradas e uma saída. Nas laterais inferiores estão localizados os bicos injetores BI-1 e BI-2, que são responsáveis pela inserção dos reagentes da reação de formação dos cristais de carbonato de cálcio. Nas laterais superiores, estão as entradas das soluções de limpeza, que podem ser água e ácido acético diluído respectivamente. Na parte inferior do módulo, está localizada a saída, que é por onde a mistura escoar. A Figura 3.3 mostra mais detalhes do módulo de mistura:

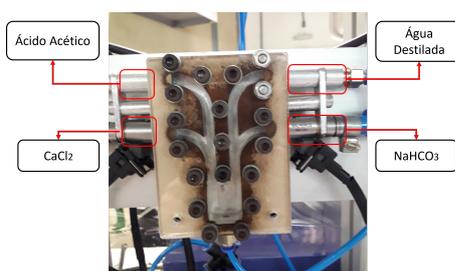


Figura 3.3 Módulo de Mistura.

Fonte: Autor, 2020.

As vazões dos bicos injetores podem ser acionadas e ajustadas no painel de controle da BTPI, que também tem a função de acionar o bombeamento das soluções de limpeza.

O módulo de precipitação da BTPI consiste de uma câmara usinada em alumínio, com volume interno de 100 ml. Na sua frente há uma janela em acrílico transparente que permite observar, a olho nu e em tempo real, a precipitação dos cristais de carbonato de cálcio. Na parte posterior deste módulo há uma placa cega em aço inox que faz o fechamento estanque do módulo. Um transdutor ultrassônico (BJC-4050T- 45HS PZT-4), foi montado nesta chapa e pode ser utilizado em testes de incrustação assistida por ultrassom, ou ainda no auxílio à limpeza deste módulo. Na Figura 3.4 é possível observar a vista frontal e lateral do módulo de precipitação.

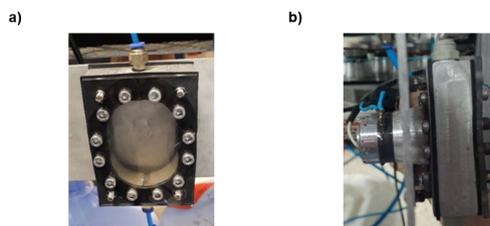


Figura 3.4 a) Vista Frontal do Módulo de Precipitação, b) Vista lateral do MP.

Fonte: Autor, 2020.

O módulo de incrustação (MI) é composto por um bloco maciço de alumínio, onde um canal com um comprimento de 1315 mm e 8 mm² de seção transversal em forma de serpentina, foi usinado, de forma a aumentar o caminho dos reagentes já misturados e assim aumentar o tempo de contato dos reagentes com as paredes deste canal, facilitando a deposição e adesão dos cristais de carbonato de cálcio, ver Figura 3.5. Uma placa transparente, também em acrílico faz o fechamento estanque deste módulo, permitindo a visualização da serpentina. Neste módulo o fluxo é laminar pois o número de Reynolds pode variar de 265, para a vazão de 40 ml/min. e 1192,7, para a vazão de 180 ml/min..



Figura 3.5 Módulo de Incrustação.

Fonte: Autor, 2020.

As bombas de diafragma da BTPI são acionadas por chaves no painel frontal de controle, estas bombas são responsáveis pela pressurização dos bicos injetores e pelo fluxo dos reagentes na linha. As bombas peristálticas são responsáveis por circular água para enxague ou solvente para a limpeza da linha. Os bicos injetores são eletroválvulas utilizadas para controlar a vazão dos reagentes na entrada do módulo de mistura (MX).

3.1.2 Sistema de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados da BTPI é capaz de adquirir simultaneamente dados de 5 canais de condutividade, um canal de temperatura e um canal de pressão diferencial. Este sistema exibe sob forma gráfica a informação do processo usando para tanto uma IHM gerada por um software de aquisição de dados.

A condutividade é uma variável que permite acompanhar a evolução da reação, e permite monitorar a formação dos cristais do carbonato de cálcio. Com a finalidade medir a condutividade durante a reação, foi desenvolvido um condutímetro de cinco canais. Este condutímetro, que na configuração atual da bancada, é parcialmente utilizado medindo

a condutividade antes e depois do MP. Na Figura 3.6 é possível ver o condutivímetro e seus cinco canais.



Figura 3.6 Condutivímetro de cinco canais.

Fonte: Autor, 2020.

O condutivímetro de cinco canais pode ser conectado à dois tipos de células de condutividade. O primeiro tipo foi desenvolvido e montado no LaPO, utilizando eletrodos cilíndricos de aço inox, que são duas hastes de 10 mm de comprimento, 1,9 mm de diâmetro e 2,7 mm distância entre os eletrodos. As células de condutividade dos canais Ch1 e Ch2 são do primeiro tipo e estes canais têm fundo de escala de $20000 \mu\text{S}/\text{cm}$. Ver Figura 3.7.



Figura 3.7 Célula de Condutividade do canal Ch1 e Ch2.

Fonte: Autor, 2020.

O segundo tipo é uma célula comercial, com corpo de vidro e constante de aproximadamente 1, fabricada pela Quimis, ver Figura 3.8. Os eletrodos desta célula são duas placas de platina retangulares e paralelas. Os canais que utilizam este tipo de célula são

os canais Ch3, Ch4 e Ch5. O fundo de escala de condutividade destes canais estão em torno de $9000 \mu\text{S}/\text{cm}$.



Figura 3.8 Célula de Condutividade QUIMIS, utilizadas nos canais Ch3, Ch4 e Ch5.
Fonte: Autor, 2020.

O circuito eletrônico do condutivímetro pode ser dividido em cinco etapas: (i) um circuito oscilador com frequência de trabalho de 330 Hz, (ii) a célula de condutividade, (iii) um pré-amplificador, (iv) um retificador de precisão e (v) a placa de aquisição de dados conectada a um computador pessoal, conforme apresentado na Figura 3.9.

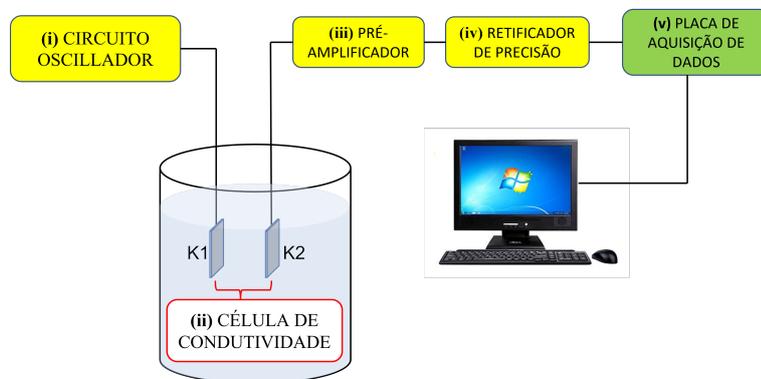


Figura 3.9 Diagrama das subdivisões das etapas do circuito eletrônico do condutivímetro.
Fonte: Autor, 2020.

O circuito oscilador do condutivímetro (i) tem a função de gerar o sinal alternado, que é aplicado nos eletrodos da célula (ii), imersos na solução iônica de interesse.

O circuito do oscilador é baseado no circuito integrado ICL8038, um circuito de ajuste de offset e filtros. O ICL8038 é o componente responsável por gerar o sinal senoidal de excitação do eletrodo, com a frequência de aproximadamente 330 Hz, que é a frequência de trabalho recomendada pelo fabricante desta célula. A Figura 3.10 apresenta o circuito

oscilador em que K1 é a saída para o primeiro eletrodo da célula de condutividade.

Os eletrodos da célula formam um capacitor que transfere o sinal alternado (por efeito pick-up capacitivo) do gerador para a entrada do pré-amplificador (iii). Além de permitir o acoplamento capacitivo, um sinal alternado reduz significativamente o efeito de ataque corrosivo dos eletrodos da célula, se comparado ao que acontece com a aplicação de corrente contínua, aumentando assim, a vida útil dos eletrodos.

Quanto maior a quantidade de íons presentes na solução maior será a condutividade, consequentemente maior será o sinal do eletrodo K2 da célula de condutividade. Como mencionado anteriormente, para detectar os detalhes deste sinal foi necessário um pré-amplificador. Para estabelecer o nível médio de tensão contínua, a partir do sinal senoidal detectado, foi utilizado um retificador de precisão que recebe o sinal do pré-amplificador e retifica este sinal. Em seguida este sinal é integrado em função do tempo. Mais detalhes do circuito pode ser observado na Figura 3.11.

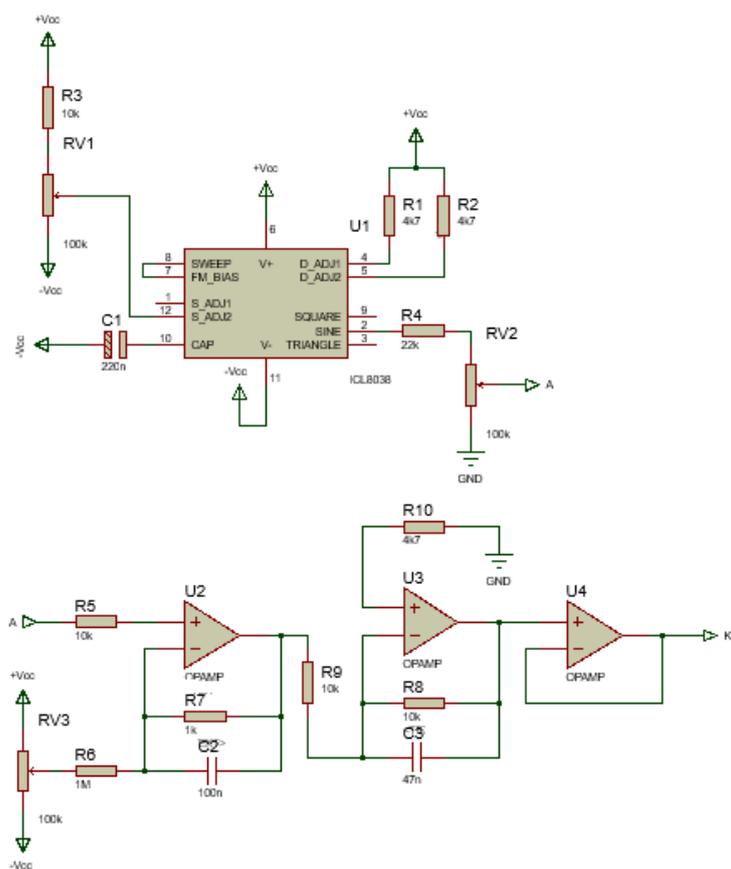


Figura 3.10 Circuito oscilador do condutivímetro, os rótulos A estão interligados e o K1 representa o primeiro eletrodo da célula de condutividade.

Fonte: Autor, 2022.

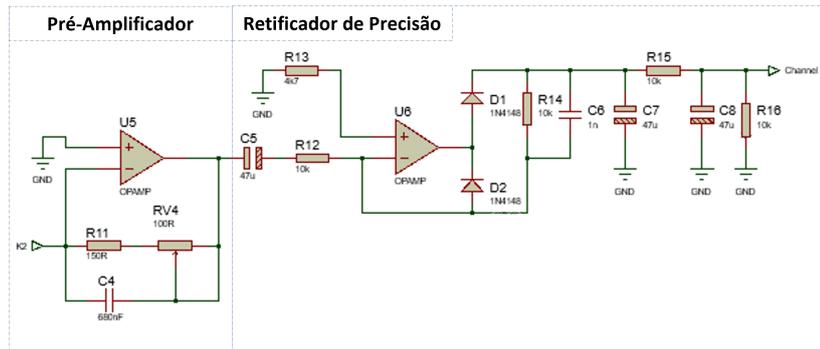


Figura 3.11 Diagrama do circuito de pré-amplificação e retificação do sinal captado pelo eletrodo K2 da célula de condutividade.

Fonte: Autor, 2022.

Com o sistema de aquisição de dados da BTPI, também é possível monitorar a temperatura durante a precipitação dos cristais antes e depois do Módulo de Precipitação. Nestes pontos foram instalados termopares que estão associados a um Condicionador de Sinal da Novus® Digirail-2A, que possui duas entradas analógicas universais e uma saída digital através da interface serial RS485, e utiliza comunicação por comandos Modbus RTU. Em paralelo às leituras de temperatura e condutividade, a BTPI, também permite ao operador monitorar a variação da pressão antes e após o MP. O sensor de pressão utilizado foi o MPX5010 e a leitura de seu sinal analógico de saída é realizada por uma Placa de Aquisição de Dados composta por um microcontrolador da Microchip® modelo PIC 18F4553. Na Figura 3.12 é representado um diagrama de blocos do sistema de aquisição de dados da BTPI.

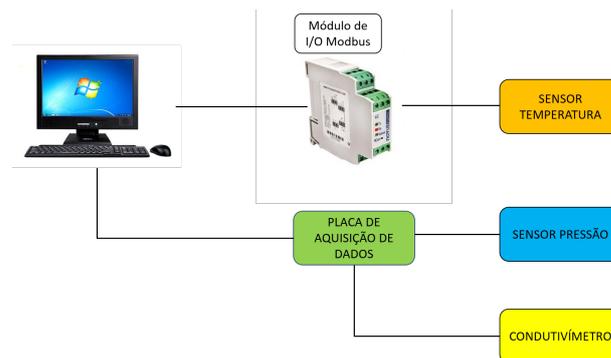


Figura 3.12 Diagrama funcional do sistema de aquisição de dados.

Fonte: Autor, 2020.

O software DataPlotterX5 é um programa dedicado a fazer a aquisição dos dados pertinentes à BTPI, e criar a interface homem-máquina de comando e aquisição de dados desta bancada. Este software foi desenvolvido em linguagem C#. O DataPlotterX5 é uma

versão adaptada de uma linha de programas de aquisição de dados iniciada pela versão DataPlotterX. Este software que foi concebido para ser um software genérico de aquisição de dados, que faz interface com a Placa de Aquisição de Dados do LaPO (Laboratório de Propriedades Óticas), foi desenvolvida pelo Dr. Luiz Carlos Simões Soares Júnior. Esta placa tem capacidade de adquirir dados de até dez canais analógicos, com resolução de 12 bits, sendo que um destes canais é dedicado à leitura de pressão. Esta placa também dispõe de 4 saídas digitais e uma saída de PWM que permite o acionamento de motores DC. Uma foto dessa placa pode vista na Figura 3.13.



Figura 3.13 Placa de aquisição de dados.
Fonte: Autor, 2020.

Por ter boa versatilidade, a Placa de Aquisição de Dados, juntamente com o Data-Plotter, já foram utilizadas em diversas aplicações, como em estudos de energia solar, em projetos de detecção ótica, para fins didáticos e na BTPI.

Como mencionado, o DataPlotterX5 é a versão do DataPlotter dedicada à BTPI. Nesta versão é possível ler os cinco canais analógicos do condutivímetro, um canal do sensor de pressão e dois canais dos sensores de temperaturas, conectados no Condicionador de Sinal Novus Digirail-2A. O software também exibe os dados adquiridos de condutividade e pressão em função do tempo. Nesta versão, assim como na anterior, os dados são salvos em arquivo de extensão (.txt) e o tempo de amostragem da aquisição é definido pelo operador. Mais detalhes da interface homem-máquina do DataPlotterX5 na Figura 3.14.

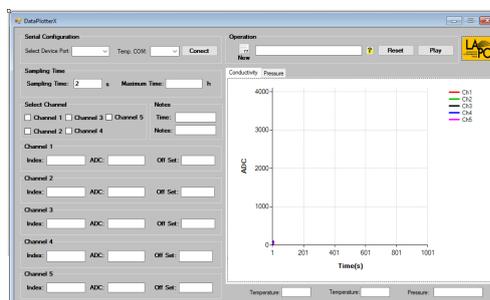


Figura 3.14 Interface gráfica do DataPlotterX5.
Fonte: Autor, 2020.

3.1.3 Sistema de Acionamento dos Atuadores

A Bancada de Teste de Precipitação e Incrustação possui alguns atuadores como: bombas peristálticas, bombas de diafragma, bicos injetores e transdutores ultrassônicos. Para acionar os bicos injetores são usados circuitos de acionamento PWM, vindos de um microcontrolador pic, alocados dentro do painel comando elétrico, que também comporta os outros circuitos de comando das bombas dos tanques de reagentes.

O transdutor de ultrassom montado no fundo do modulo de precipitação é excitado por um gerador de ultrassom, da marca Beijing Ultrasonics®), capaz de suprir até 900 W de potência elétrica. A Figura 3.15 apresenta uma fotografia do painel de comando elétrico da BTPI, enquanto a Figura 3.16 apresenta uma foto do gerador de ultrassom usado neste trabalho.



Figura 3.15 Painel de Controle das Bombas e Bicos Injetores.

Fonte: Autor, 2020.



Figura 3.16 Gerador de Ultrassom 900 W.

Fonte: Autor, 2020.

3.1.4 Corpo de Prova

Na saída do MI da BTPI pode ser instalado um corpo de prova, que é um elemento mecânico usinado em aço carbono com geometria que favorece a incrustação dos cristais de carbonato de cálcio. Esta constrição no final da linha proporciona um diferencial positivo de pressão e representa uma zona de escoamento turbulento, fatores que favorecem a incrustação. Assim, é possível avaliar a quantidade de massa incrustada neste elemento ao final de cada teste. O corpo de prova (a) e as suas dimensões (b) são apresentadas na Figura 3.17.

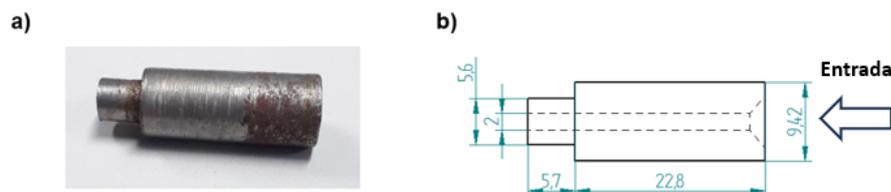


Figura 3.17 Desenho com as dimensões do corpo de prova em milímetros.
Fonte: Autor, 2022.

3.2 METODOLOGIA DE OPERAÇÃO DA BTPI

Antes de começar qualquer teste, as soluções salinas de cloreto de cálcio e bicarbonato de sódio são preparadas, e ficam armazenadas nos tanques R1 e R2, os quais têm capacidade de armazenamento de 15 L cada. As bombas de diafragma B1 e B2 são responsáveis por conduzir as soluções reagentes para os bicos injetores BI-1 e BI-2, localizados no MX. As pressões nos bicos injetores são ajustadas em 3 bar, por válvulas dotadas dos manômetros M1 e M2. Esta, é a pressão de trabalho recomendada pelo fabricante. No painel de controle (PNC) é possível ajustar a vazão de cada bico.

A mistura das soluções salinas é feita no MX e escoam até o MP, tendo sua condutividade medida antes e após este módulo, pelos canais Ch4 e Ch3 respectivamente. Como a medida da condutividade sofre influência da temperatura, sensores de temperatura T1 e T2 foram instalados próximos aos canais de condutividade. Desta forma, é possível compensar a condutividade em função da temperatura, como será discutido posteriormente no procedimento de calibração do condutivímetro.

No MI é possível observar o surgimento de incrustação pelos cristais de carbonato de cálcio, a olho nu. Ao mesmo tempo, é possível medir o aumento gradativo da pressão neste módulo, devido ao estreitamento gradual da serpentina pelo acúmulo de cristais de carbonato de cálcio. Esta pressão é monitorada por um sensor de diferença de pressão (DP). No final da BTPI se encontra o corpo de prova (CP), que é um elemento de geometria e massa conhecida utilizado para avaliar a massa de cristais de carbonato de cálcio incrustados no interior deste elemento. A limpeza da BTPI é feita acionando as bombas peristálticas (BP1 e BP2) no painel. Essas bombas fazem circular as soluções de limpeza, que estão armazenadas nos reservatórios R3 e R4, que pode ser ácido acético e água, respectivamente. Na Figura 3.18 consta o diagrama da BTPI com a indicação do fluxo das soluções.

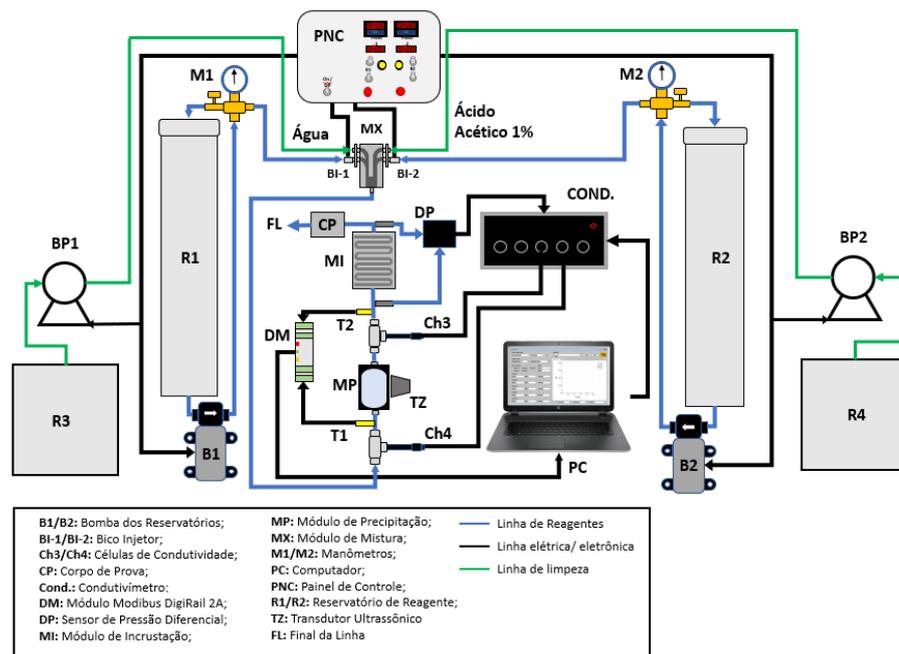


Figura 3.18 Diagrama da Bancada de Teste de Precipitação e Incrustação com indicação de fluxo das soluções.

Fonte: Autor, 2023.

3.3 PROCEDIMENTOS DE CALIBRAÇÃO DOS SENSORES

Nesta sessão são apresentados os procedimentos utilizados para a calibração dos sensores de condutividade e pressão e para a vazão dos bicos injetores utilizados na bancada.

3.3.1 Procedimento de Calibração do Condutímetro

O condutímetro desenvolvido conta com cinco canais analógicos e pode operar com dois tipos de células de condutividade, uma comercial e outra desenvolvida no próprio laboratório. Qualquer que seja o tipo de célula de condutividade, o procedimento de calibração é o mesmo. Nesse processo os canais Ch3 e Ch4 do sistema de aquisição recebem as células comerciais da QUIMIS, cujo valor da constante (K_{cell}), informado pelo fabricante, é aproximadamente 1.

As calibrações dos canais de condutividade foram feitas tendo como base a norma NIST 260-142 em que foi possível realizar a calibração a uma temperatura de 25 °C, utilizando soluções de cloreto de potássio (KCl). Para se obter as curvas de calibração, foi necessário preparar soluções de KCl com diferentes concentrações. A primeira solução preparada tinha a concentração de 0,05 M e a partir desta, foram feitas diversas diluições e obteve-se as soluções com a concentração de 0,045 M, 0,04 M, 0,035 M, 0,03 M, 0,025 M, 0,02 M, 0,015 M e 0,01 M.

A solução de KCl a 0,05 M foi preparada secando cloreto de potássio PA à 110 °C por 2 horas. Em seguida, 3,728 g deste sal foram diluídos em 1 litro de água deionizada (MORITA; ASSUMPÇÃO, 2007). Os valores das condutividades à 25 °C (k_{25}) para as diferentes concentrações (c) foram calculados a partir das condutividades molares equivalentes (Λ_{kcl}) utilizando a equação 3.1 e 3.3 (SHREINER; PRATT, 2004).

$$\Lambda_{kcl} = 149,83 - 95,09 \sqrt{c} + 38,66 c \log c + 183,9 c \quad (3.1)$$

$$\Lambda_{kcl} = \frac{1000 k_{25}}{c} \quad (3.2)$$

Colocando a condutividade (k_{25}) em evidência obtém-se (3.3):

$$k_{25} = \frac{\Lambda_{kcl} c}{1000} \quad (3.3)$$

Como a condutividade é sensível à temperatura, esta pode ser compensada usando a equação (3.4) (HAYASHI, 2004). Nesta expressão k_t é a condutividade para uma dada temperatura, α é o fator de correção térmica ($\alpha = 0,02$) e t é a temperatura da solução.

$$k_{25} = \frac{k_t}{1 + \alpha(t - 25)} \quad (3.4)$$

Vale ressaltar, que a equação 3.4 é uma equação empírica baseada na propriedade em que os valores de resistência e resistividade variam linearmente com a temperatura. Essa

relação pode ser representada pela equação 3.5, em que (ρ) é a resistividade para uma temperatura (T) e (ρ_0) é a resistividade para uma temperatura (T0) e (β) é o coeficiente térmico da resistividade elétrica (BAUER; WESTFALL; DIAS, 2013).

$$\rho - \rho_0 = \rho_0 \cdot \beta(T - T_0) \quad (3.5)$$

O procedimento para a calibração dos canais de condutividade foi realizado em banho-maria, com agitação magnética. Em seguida, as células de condutividade dos canais Ch3 e Ch4 e os sensores de temperaturas T1 e T2 foram mergulhados na solução de calibração. O valor de condutividade lido pelo sistema de aquisição corresponde a um número em contagens de ADC, para que este valor seja convertido em condutividade é necessário a equação de calibração do sistema. Esta equação de calibração dos condutivímetros foi obtida pela medida da condutividade de cada uma das soluções previamente preparadas. De posse dos valores de condutividade teóricos e dos valores medidos pelos canais do condutivímetro, Ch3 e Ch4, apresentados na Tabela 3.1, foi construído o gráfico da Figura 3.19 ao qual foi aplicada uma regressão linear.

Tabela 3.1 Resultados obtidos para curva de calibração dos canais à 25 °C.

Concentração (Mol/L)	Condutividade (uS/cm)	Ch3 (12bits)	Ch4 (12bits)
0,01	1413,868	683	644
0,015	2098,27	1032	980
0,02	2774,931	1384	1295
0,025	3446,101	1663	1562
0,03	4113,320	1960	1792
0,035	4777,736	2216	2050
0,04	5440,249	2561	2314
0,045	6101,588	2815	2606
0,05	6762,366	2987	2792

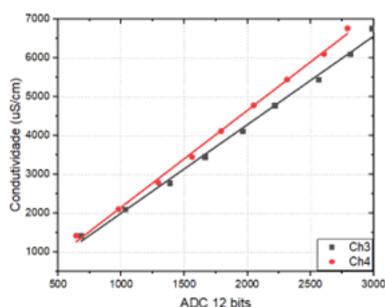


Figura 3.19 Curvas de calibrações dos canais de condutividade Ch3 e Ch4 à 25 °C.

Fonte: Autor, 2022.

As Equações (3.6) e (3.7), foram obtidas pela regressão linear, em que C_{ch3} e C_{ch4} , correspondem a condutividade em $\mu\text{S}/\text{cm}$ e ADCch3 e ADCch4, correspondem aos valores de contagens de ADC lidos nos canais de condutividade.

$$C_{ch3} = 2,2832(\pm 0,055) \text{ ADC}_{ch3} - 285,9354(\pm 113,7948) \quad R^2 = 0,9959 \quad (3.6)$$

$$C_{ch4} = 2,4976(\pm 0,0483) \text{ ADC}_{ch4} - 346,7837(\pm 92,3866) \quad R^2 = 0,9973 \quad (3.7)$$

A Tabela 2 apresenta as discrepâncias entre os valores teóricos de condutividade das soluções, tidas como padrão, e as medidas de condutividade realizadas pelos canais calibrados utilizando os coeficientes obtidos pelas equações (3.6) e (3.7).

Tabela 3.2 Erros dos canais de condutividade.

Concentração (Mol/L)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Ch3 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Erro Ch3 (%)	Ch4 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Erro Ch4 (%)
0,010	1413,9	1273,5	9,9	1261,7	10,8
0,015	2098,3	2070,3	1,3	2100,9	0,1
0,020	2774,9	2874,0	3,6	2887,7	4,1
0,025	3446,1	3511,0	1,9	3554,5	3,1
0,030	4113,3	4189,2	1,8	4129,0	0,4
0,035	4777,7	4773,7	0,1	4773,4	0,1
0,040	5440,3	5561,4	2,2	5432,7	0,1
0,045	6101,6	6141,3	0,7	6162,0	1,0
0,050	6762,4	6534,0	3,4	6626,6	2,0

Os canais Ch3 e Ch4 apresentam um erro médio de 2,8% e 2,4%, respectivamente. Porém o erro foi mais severo para a concentração de 0,01M e correspondem a 9,9% para o Ch3 e 10,8% para o canal Ch4. A partir dos resultados obtidos na calibração é possível observar que as discrepâncias entre os canais são baixas, podendo assim ser considerado que estes canais estão aptos a serem utilizados na BTPI.

3.3.2 Procedimento de Calibração da Vazão dos Bicos

Os bicos injetores são elementos importantes da BTPI, eles são responsáveis pela mistura dos reagentes que formam o carbonato de cálcio. A vazão dos reagentes nos bicos é determinada pelo ajuste do ciclo ativo de abertura dessas válvulas (duty cycle). Isso é garantido por um comando elétrico que controla a largura do pulso de abertura (PWM). Com a finalidade de obter a mesma vazão nos dois bicos injetores, foi necessário fazer curvas de calibração da vazão, em função da largura do sinal elétrico de abertura dos

bicos (sinal de PWM). Este procedimento foi repetido para pressões de 1, 2, 3 e 4 bar.

A calibração foi feita usando os reservatórios de reagentes, limpos e cheios de água. Em seguida, as bombas de saída dos reservatórios foram ligadas por 10 minutos antes do início do procedimento, para que fosse removido o ar da linha. Posteriormente, a pressão na entrada do bico foi ajustada em 1 bar usando os manômetros que equipam os tanques. Durante a calibração da vazão, o módulo de mistura (MX) precisou ser desacoplado da linha. Foram medidas vazões para incrementos de 10 unidades de PWM no bico injetor BI-1. O mesmo procedimento foi realizado com o bico injetor BI-2. Para medir a vazão, foi utilizada uma proveta graduada, que media o volume de água bombeada durante um minuto. O mesmo procedimento foi repetido para as pressões de 2, 3 e 4 bar e obteve-se uma tabela com os dados experimentais da largura do sinal PWM, de comando das válvulas, em função da vazão aferida, para uma pressão de trabalho de 3 bar. As curvas de calibração foram obtidas por regressão linear dos dados experimentais para BI-1 e o BI-2. Onde, BI-1 corresponde ao bico que controla a vazão da solução de cloreto de cálcio e o BI-2 controla a vazão da solução de bicarbonato de sódio.

As Equações (3.8) e (3.9), correspondem às curvas de calibração dos bicos BI-1 e BI-2. As variáveis PWM1 e PWM2, são os valores de largura de pulso (PWM) aplicados aos bicos injetores, enquanto V1 e V2 correspondem às vazões.

$$PWM1 = 0,5235 V1 + 0,0581 \quad R^2 = 0,9998 \quad (3.8)$$

$$PWM2 = 0,5249 V2 - 0,9669 \quad R^2 = 0,9972 \quad (3.9)$$

3.3.3 Procedimento de Calibração do Sensor de Pressão

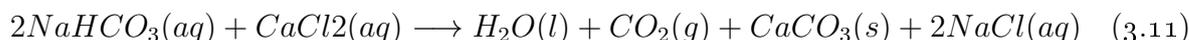
A bancada de teste de precipitação e incrustação é dotada de um sensor de pressão (MPX5010). Esse sensor foi calibrado a partir da pressão da coluna de água aplicada à entrada deste sensor. Para tanto, o sensor foi montado no fundo de um reservatório. O sinal de pressão foi medido em unidade de contagens de ADC, para cada incremento de 0,1 m do nível de água do reservatório.

Para obter a curva de calibração da pressão, foram calculadas as pressões para níveis pré-determinados de coluna de água em unidade de bar. Então, foram aferidos o número de contagens de ADC, correspondente aos diferentes níveis de tensão presentes na saída do sensor MPX5010, quando posto sobre pressão pela coluna de água. A partir destes resultados foi possível fazer uma regressão linear e obter a equação de calibração (3.10).

$$P = 2,8583 \cdot 10^{-5}(\pm 6,67 \cdot 10^{-8})ADC - 0,00563 (\pm 1,07 \cdot 10^{-4}) \quad R^2 = 0,9999 \quad (3.10)$$

3.4 PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

A incrustação por carbonato de cálcio ($CaCO_3$) é produzida pela mistura de duas soluções salinas, em que a primeira é de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e a segunda de cloreto de cálcio di-hidratado ($CaCl_2 + 2H_2O$). Nessa reação, o bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) se dissocia em solução aquosa liberando íons de sódio (Na^+) e bicarbonato (HCO_3^-). O cloreto de cálcio ($CaCl_2$) também se dissocia, liberando íons de cálcio (Ca_2^+) e íons de cloreto (Cl^-). Como resultado desta reação, tem-se a precipitação de cristais brancos e insolúveis de $CaCO_3$, liberação de dióxido de carbono (CO_2) e cloreto de sódio ($NaCl$) aquoso, equação (3.11).



A solução de bicarbonato de sódio é preparada com concentração de 12,6 g/L e a solução de cloreto de cálcio com 7,35 g/L. Estes sais são adicionados em água filtrada, as soluções são mantidas em agitação até que todo o sal seja dissolvido (LOUREIRO et al., 2022). Ao final do preparo as soluções são mantidas em descanso por cinco dias no reservatório da BTPI ou em tanques externos auxiliares.

3.5 TESTE ESTÁTICO DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO

O teste estático de precipitação e incrustação dos cristais de carbonato de cálcio foi realizado para validar o funcionamento do condutivímetro. Além, da observação do comportamento da curva de condutividade durante a formação dos cristais de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) em presença de ultrassom. Neste teste foi utilizado um banho ultrassônico comercial, da marca Quimis® de modelo Q335D, dois canais de condutividade do sistema de aquisição de dados da BTPI, um béquer de cada uma das soluções de bicarbonato de sódio e cloreto de cálcio.

Inicialmente foram coletados 50 mL da solução de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$); com a concentração de 12,6 g/L e 50 mL de cloreto de cálcio di - hidratado ($CaCl_2 + 2H_2O$); com concentração de 7,35 g/L. Em seguida, em um béquer vazio foram misturados os reagentes e a condutividade foi monitorada usando o canal Ch3. Em outro béquer, imerso em um banho ultrassônico, os mesmos 50 mL de reagentes foram misturados e a condutividade da reação foi adquirida pelo canal Ch4. Após uma hora de teste foram obtidas as curvas experimentais e determinados os respectivos períodos de indução. A Figura 3.20 ilustra o leiaute deste experimento.

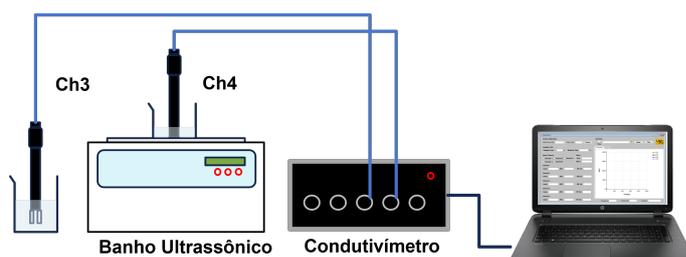


Figura 3.20 Diagrama do leiaute utilizado para o teste estático de precipitação e incrustação dos cristais de carbonato de cálcio..

Fonte: Autor, 2021.

3.6 PROTOCOLO DE LIMPEZA DA BANCADA DE TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO

Após a realização dos testes de precipitação e incrustação na bancada de testes é necessário fazer a limpeza da bancada. Essa limpeza é realizada em três etapas: primeiramente os módulos são desmontados e limpos com água e detergente, em seguida os módulos são montados novamente na bancada e é circulado uma solução de ácido acético à 1%, durante cinco minutos. Por fim, é circulado na bancada de testes água pura durante quinze minutos (JUNIOR et al., 2019).

3.7 MAPEAMENTO DA ATIVIDADE DE CAVITAÇÃO NO MP ASSISTIDO POR ULTRASSOM

A distribuição da atividade de cavitação em banhos ultrassônicos geralmente não ocorre de forma homogênea e uniforme, pelo contrário, o campo de radiação apresenta diferentes intensidades, nos diferentes pontos da geometria do banho. São vários os fatores que podem influenciar na intensidade da cavitação dentro do volume de solvente presente em um banho de ultrassom. A geometria do banho, o arranjo dos transdutores em relação à geometria do banho, o tipo de acoplamento entre os transdutores e o recipiente que contém o banho, a potência elétrica fornecida aos transdutores, a frequência de ultrassom utilizada, são fatores que tem impacto direto sobre a qualidade e intensidade da cavitação produzida. Uma forma simples e bastante utilizada na literatura para se conhecer as regiões onde se tem atividade de cavitação, bem como sua intensidade, é observar esta atividade pela erosão, em folhas de alumínio.

Com intuito de investigar os locais e a intensidade da atividade de cavitação, no interior do módulo de precipitação assistido por US, foi desenvolvido um conjunto de suportes para acomodar pedaços de folhas de alumínio (lâminas) no interior do módulo de mistura. As posições de medição escolhidas foram os eixos horizontal e vertical, na posição mediana de cada eixo. A Figura 3.21 mostra o projeto do suporte e uma imagem do suporte com a lâmina de alumínio já montada nele.

3.7 MAPEAMENTO DA ATIVIDADE DE CAVITAÇÃO NO MP ASSISTIDO POR ULTRASSOM 41

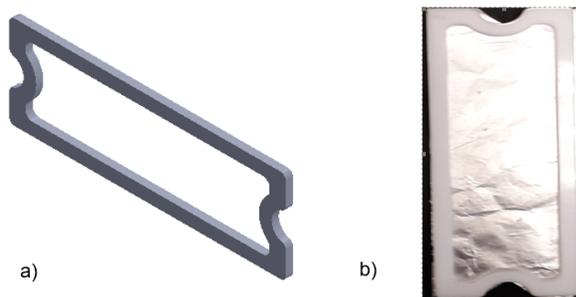


Figura 3.21 Desenho em perspectiva do suporte(a) e imagem do suporte com lâmina de alumínio(b).

Fonte: Autor, 2020.

Para a realização do mapeamento foram feitos dois testes, o primeiro com as lâminas de alumínio posicionadas segundo a posição da mediana vertical e o segundo ao longo da mediana horizontal, como pode ser visto na Figura 3.22. A frequência do gerador de ultrassom foi ajustada em 42,6 KHz e o intervalo de tempo de permanência do gerador ligado foi de 5 minutos. Ao final desse tempo, a lâmina de alumínio era trocada e a potência no gerador incrementada, em seguida era feito o registro fotográfico da erosão. Foram investigados 6 valores de potência, correspondentes à 6, 8, 14, 18, 22 e 26 W. Para cada valor de potência foram realizadas três medidas, este procedimento foi seguido, tanto com as lâminas na vertical, quanto com as lâminas na horizontal.

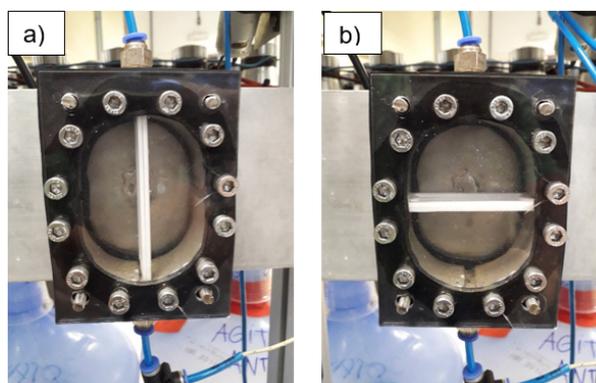


Figura 3.22 Imagens dos suportes com a lâmina de alumínio posicionadas no módulo de precipitação na vertical (a) e na horizontal(b).

Fonte: Autor, 2020.

Com a finalidade de determinar o percentual da área erodida nas lâminas de alumínio, um software de processamento de imagens em Matlab foi desenvolvido por Luiz Carlos Simões Soares Junior. O processamento das imagens ocorreu em três etapas.

Inicialmente, a imagem foi redimensionada para ter 590 pixels de altura por 260 pixels de largura. Também foram realizadas a remoção das bordas da fotografia de modo a eliminar a região que ficavam em contato com o porta-amostra. A Figura 3.23 apresenta a imagem da lâmina antes e após a remoção das bordas:

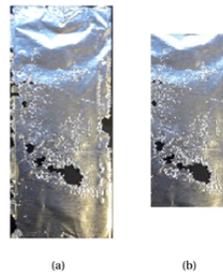


Figura 3.23 Imagens das folhas de alumínio com margens(a) e sem bordas (b).
Fonte: Autor, 2020.

Em seguida a imagem RGB (255,255,255) foi transformada em uma imagem em tons de cinza (256 - 8 bits), para que pudessem ser analisada como uma matriz de (590 x 260). Por fim, foi aplicado um algoritmo de limiarização, transformando a imagem em tons de cinza em uma imagem preto e branca ou matriz de uns e zeros. No processo de limiarização foi utilizado o valor limiar igual a 50. Este valor foi obtido empiricamente através de testes. Assim, os valores menores que 50 foram considerados como 0 e os valores maiores que 50 eram considerados como 1. Desta forma, os números 1 correspondiam às regiões onde havia alumínio e os zeros eram as regiões onde não havia alumínio. Mais detalhes da fotografia da folha de alumínio tratada podem ser vistos na Figura 3.24.

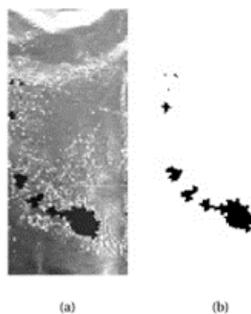


Figura 3.24 Imagem em tons de cinza da fotografia da folha de alumínio (a) e imagem preto e branco da mesma folha após a limiarização (b).
Fonte: Autor, 2020.

O percentual de erosão foi definido como a razão entre o número de pixels pretos e o tamanho da imagem.

3.8 TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO SEM ULTRASSOM

Este teste foi realizado com a finalidade de avaliar o efeito do ultrassom na precipitação e incrustação por carbonato de cálcio. O teste se inicia com a preparação das soluções salinas de bicarbonato de sódio e cloreto de cálcio. A solução de bicarbonato foi preparada com a concentração de 12,6 g/L e 7,35 g/L a do cloreto de cálcio. Após a preparação dos reagentes, os reservatórios R1 e R2, da BTPI, foram abastecidos com estas soluções. Em seguida, as pressões nos bicos injetores foram ajustadas em 3 bar. Este ajuste, foi feito acionando as bombas (B1 e B2), e a pressão foi regulada manualmente em um conjunto válvula – manômetro. No painel de controle o sinal PWM de acionamento dos bicos injetores são ajustados para que a vazão em cada bico seja de 40 mL/min.. Isso significa que, a vazão total no módulo mistura foi de 80 mL/min., que resultou em um tempo de residência de 132 s para os reagentes ao longo do sistema hidráulico. Os valores de PWM utilizados em cada bico injetor para a vazão utilizada no teste foi obtida pela curva de calibração dos bicos injetores.

Neste teste foi obtido o período de indução da reação para formação de cristais de carbonato de cálcio, a partir de curvas de condutividade experimentais antes e após o módulo de precipitação (MP). O aumento da incrustação pode ser constatado pela observação do módulo de incrustação (MI), ou ainda pela curva experimental da diferença de pressão neste módulo e da massa incrustada no corpo de prova, posicionado na extremidade da linha. Também foram realizadas imagens dos cristais no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia Raman, para analisar a geometria e composição dos cristais formados. As amostras dos cristais para serem analisadas no MEV, foram coletadas após o módulo de incrustação e foram preparadas em uma membrana de 0,47 micrometros utilizando a filtragem a vácuo. Em seguida, as amostras foram secas em forno elétrico durante 5 minutos com uma temperatura de 80 °C.

3.9 TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO COM ULTRASSOM

O teste de precipitação e incrustação com ultrassom foi realizado utilizando os mesmos parâmetros do teste sem ultrassom, a diferença e que o transdutor ultrassônico foi acionado de forma contínua e com a frequência de 42,6 kHz e 20 W de potência fornecida pelo gerador. Neste teste, além do período de indução e da diferença de pressão antes e depois do módulo de incrustação (MI), também foi medida a massa cristalina de carbonato de cálcio aderida no corpo de prova. Para caracterização destes cristais também foi feito a espectroscopia Raman e imagens no MEV.

3.10 TESTE DE LIMPEZA COM ADITIVO QUÍMICO E ULTRASSOM

O teste de precipitação e incrustação com ultrassom foi realizado utilizando os mesmos parâmetros do teste sem ultrassom, a diferença e que o transdutor ultrassônico foi acionado de forma contínua e com a frequência de 42,6 kHz e 20 W de potência fornecida pelo

gerador. Neste teste, além do período de indução e da diferença de pressão antes e depois do módulo de incrustação (MI), também foi medida a massa cristalina de carbonato de cálcio aderida no corpo de prova. Para caracterização destes cristais também foi feito a espectroscopia Raman e imagens no MEV.

Para validar a capacidade da BTPI em auxiliar em estudos de limpeza de incrustação combinando um aditivo químico com ultrassom. Foi realizado um teste de limpeza em que se buscou determinar a eficiência da remoção da massa incrustada ao longo do tempo. As amostras deste teste foram placas de trocadores de calor e o material aderido nesta placa era de composição desconhecida, mas como este material veio de uma indústria petroquímica é provável que ele seja uma mistura de compostos orgânicos com inorgânicos. Para realizar este teste, primeiramente foram preparadas as amostras. Esta preparação consiste em cortar a placa do trocador em 2 retângulos com dimensões de 23x57,5 mm, para serem inseridas em um suporte de acrílico dentro do Módulo de Precipitação, que tem a finalidade de manter as placas na vertical e paralelas. Mas antes das placas serem instaladas no MP, as massas são medidas. Na Figura 3.25, a seguir, mostra as amostras das placas instaladas no MP.

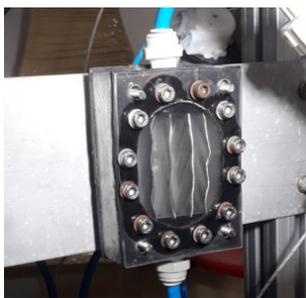


Figura 3.25 Placas de trocador de calor instaladas no MP.

Fonte: Autor, 2023.

Após a instalação das placas no MP foi preparada uma solução de ácido cítrico com concentração de 0,1 M, que foi a solução de limpeza utilizada. Esta solução foi armazenada no reservatório de limpeza R4 da BTPI. Em seguida a bomba da solução de limpeza foi acionada simultaneamente com o gerador de ultrassom. A vazão da bomba foi de aproximadamente 80 ml/min., a potência do transdutor ultrassônico 20w e a frequência de 42,6 kHz. Durante este teste a cada 10 min. o bombeio da solução e o ultrassom era interrompido e as amostras eram removidas do MP e secas para medir a massa ao realizar a medição elas eram instaladas novamente e o sistema era ligado novamente. Este processo é repetido a cada 10 min. até completar uma hora e no final do teste as amostras eram completamente limpas e pesadas, para se obter a curva de perda de massa das amostras. Este teste também foi feito sem ultrassom, com a finalidade avaliar a influência do ultrassom na limpeza.

Neste capítulo será abordado os resultados dos procedimentos de calibração dos sensores, validação dos sistemas da BTPI e os resultados dos testes de incrustação realizados na BTPI com e sem ultrassom.

RESULTADOS

4.1 RESULTADO DO TESTE ESTÁTICO DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO

No teste estático de precipitação e incrustação foi possível validar o funcionamento do condutivímetro, na medição do período de indução da reação de formação dos cristais de carbonato de cálcio. Neste teste foram obtidas duas curvas experimentais de condutividade. A primeira curva foi adquirida pelo canal Ch3, durante a reação de formação dos cristais não havia a presença de ultrassom. A segunda curva foi obtida pelo canal Ch4 medindo a condutividade da mesma reação com irradiação de ultrassom. As curvas de condutividade desse teste podem ser observadas na Figuras 4.1 e 4.2 a seguir:

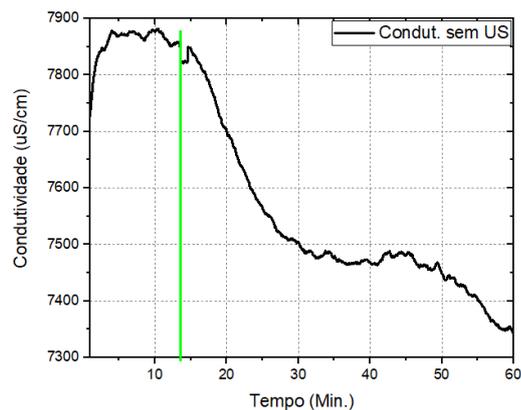


Figura 4.1 Curva de condutividade sem ultrassom na reação de cristalização. A linha verde está posicionada no período de indução que foi de 13,6 minutos.

Fonte: Autor, 2021.

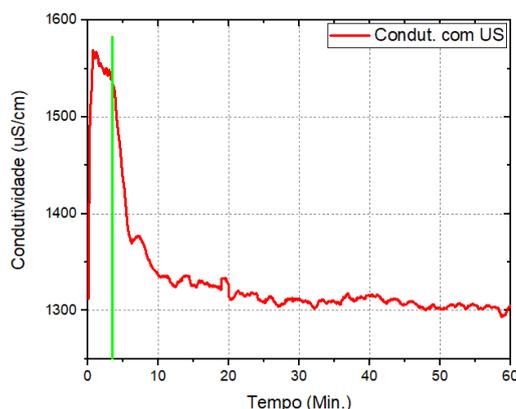


Figura 4.2 Curva de condutividade com a presença ultrassom na reação de cristalização. A linha verde está posicionada no período de indução que foi de 3,5 minutos.

Fonte: Autor, 2021.

O período de indução obtido a partir da curva experimental de condutividade, sem a presença de ultrassom, foi de 13,6 min. Em presença de ultrassom o período de indução foi reduzido para 3,5 min. Evidenciando a ação do ultrassom na fase de nucleação, que proporciona uma aceleração na formação e precipitação dos cristais de carbonato de cálcio. Na Figura 4.3, também fica evidente a diferença nos valores de condutividade entre as duas curvas quando as observamos no mesmo gráfico, que é mais uma constatação da aceleração da nucleação dos cristais.

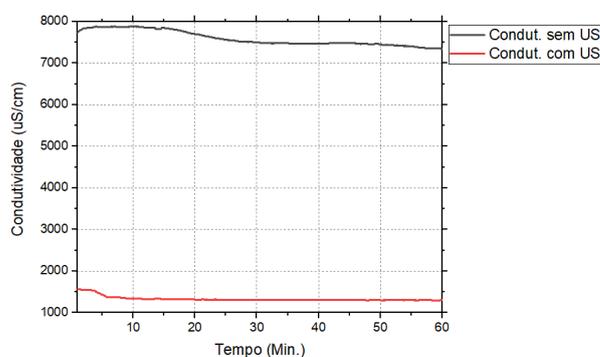


Figura 4.3 A cor preta corresponde curva de condutividade sem a presença ultrassom na reação de cristalização e em vermelho a. curva de condutividade com a presença ultrassom na reação de cristalização.

Fonte: Autor, 2023.

A aceleração da nucleação para este sistema é um indicativo de que a precipitação dos cristais irá ocorrer mais rápido, impactando na sua estrutura e tamanho. O ultrassom fragmenta os cristais, resultando em cristais menores de estrutura hexagonal, que dificulta a incrustação.

4.2 MAPA DA ATIVIDADE DE CAVITAÇÃO NO MÓDULO DE PRECIPITAÇÃO

A Tabela 4.1 e Tabela 4.2 apresentam os resultados obtidos para as erosões percentuais das lâminas de alumínio na posições medianas horizontal e vertical do modulo de precipitação, para as potências de 6, 8, 14, 18, 22 e 26 W. Como as lâminas horizontal e vertical apresentam área útil de 900 e 1260 mm² respectivamente, estes valores foram utilizados para calcular o percentual da área erodida. As imagens destas amostras podem ser observadas no Apêndice C.

Tabela 4.1 Resultados da análise das 3 medidas realizadas para diferentes potências na lâmina horizontal.

Área útil da lâmina 900 mm ²					
Potência do US	Medida			Erosão Média	Erosão Absoluta
(W)	1	2	3	(%)	(mm ²)
6	0,1258	0,278	0,7126	0,3721	3,3492
8	0,0243	1,0745	0,9002	0,6663	5,997
14	1,2278	2,3055	2,332	1,9551	17,5959
18	4,6232	3,605	2,2074	3,4785	31,3068
22	6,3518	11,8818	9,5763	9,27	83,4297
26	10,6551	9,584	7,6425	9,2939	83,6448

Tabela 4.2 Resultados da análise das 3 medidas realizadas para diferentes potências na lâmina vertical.

Área útil da lâmina 1260 mm ²					
Potência do US	Medida			Erosão Média	Erosão Absoluta
(W)	1	2	3	(%)	(mm ²)
6	0	0	0,4743	0,1581	1,9921
8	0,6670	3,8492	2,0303	2,1822	27,4953
14	5,7541	5,3851	5,4569	5,532	69,7036
18	5,9063	6,0884	4,942	5,6456	71,1341
22	5,8062	4,3452	3,03	4,3938	55,3619
26	5,3031	8,4309	7,5573	7,0971	89,4235

Os gráficos da Figura 4.4 apresentam a relação entre a erosão média percentual e a potência de ultrassom aplicada no transdutor. Neste gráfico é possível observar que há uma tendência média de crescimento da área erodida à medida que a potência do ultrassom aumenta.

Apesar da tendência de aumento da erosão, com o aumento da potência, para a potência de 22 W, na lâmina vertical, a área percentual erodida foi menor que os valores apresentados para as potências de 14 e 18 W. No entanto, comportamento oposto é

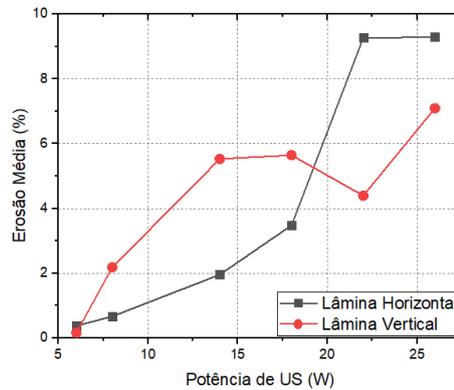


Figura 4.4 Valores médios de erosão para a lâmina horizontal e vertical.
Fonte: Autor, 2023.

apresentado para o percentual de erosão horizontal, cuja área percentual erodida para a potência de 22 W foi praticamente o mesmo que o obtido para a potência de 26 W.

A Tabela 4.3 apresenta as áreas erodidas para as lâminas horizontal e vertical bem como a soma delas. Os dados desta tabela foram utilizados para gerar o gráfico da Figura 4.5. Nesta Figura é possível observar uma tendência linear no comportamento da área erodida. Tal comportamento evidencia que o campo de ultrassom modifica seu perfil de ação com o aumento da potência.

Tabela 4.3 Área erodida vertical e horizontal.

Potência (W)	Área erodida (mm ²)		
	Horizontal	Vertical	Soma
6	3,3	2	5,3
8	6	27,5	33,5
14	17,6	69,7	87,3
18	31,3	71,1	102,4
22	83,4	55,4	138,8
26	83,6	89,4	173,1

Os resultados obtidos confirmam a eficiência do módulo desenvolvido. Percebe-se que mesmo para baixas potências a cavitação ainda é capaz de erodir a lâmina de alumínio.

4.3 RESULTADO DO TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO SEM ULTRASSOM NA BTPI49

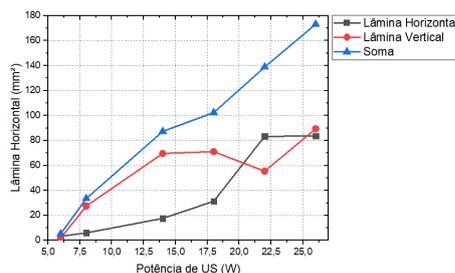


Figura 4.5 Soma das áreas erodidas nas lâminas vertical e horizontal.
Fonte: Autor, 2023.

4.3 RESULTADO DO TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO SEM ULTRASSOM NA BTPI

Na Figura 4.6, podem ser vistos os resultados do monitoramento da nucleação dos cristais de carbonato de cálcio, que é marcado pelo período de indução das curvas de condutividade para ambas as posições de interesse no cenário sem sonicação. No teste de precipitação e incrustações sem ultrassom percebeu-se que o período médio de indução antes do módulo de precipitação (MP), medida pelo canal de condutividade Ch4 foi de 32,33 minutos. Na posição após o MP o período de indução dura 6,03 minutos, medido pela célula de condutividade no Ch3. Como a posição monitorada pelo canal Ch4 está na parte inferior da BTPI, o período de indução é mais longo. Assim como os valores de condutividade são maiores quando comparados às medições do canal Ch3. Valores baixos de condutividade mostram um consumo de íons livres responsáveis pela reação de formação de cristais de carbonato de cálcio. Mais detalhes podem ser observados no Apendice D.

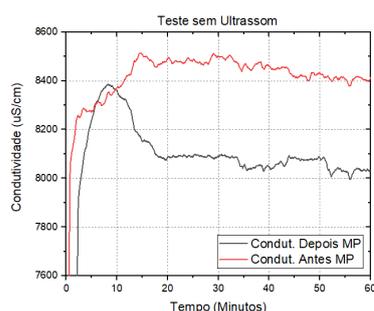


Figura 4.6 Média dos gráficos de condutividade antes e depois do MP sem US.
Fonte: Autor, 2023.

Ainda neste teste foi monitorado o diferencial de pressão no modulo de incrustação (MI), apresentado na Figura 4.7. Neste gráfico é observado um aumento de pressão no MI, devido à redução de sua seção transversal, causado pelo acúmulo e adesão de cristais

de carbonato de cálcio, ver Figura 4.8. No gráfico de pressão da Figura 4.7 pode-se notar uma queda de pressão no instante de 50 minutos, este fenômeno ocorre devido ao fluxo de partículas arrastadas de CaCO_3 removidas por abrasão mecânica do material agregado da parede do MI.

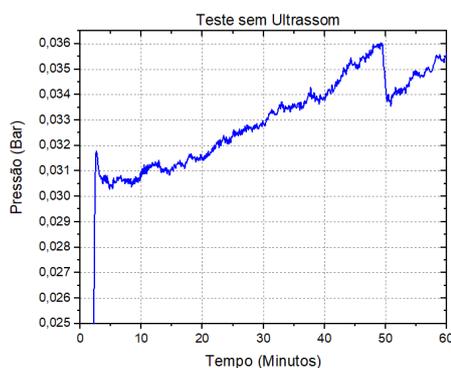


Figura 4.7 Aumento da pressão no (MI) sem ultrassom na reação de cristalização.
Fonte: Autor, 2023.

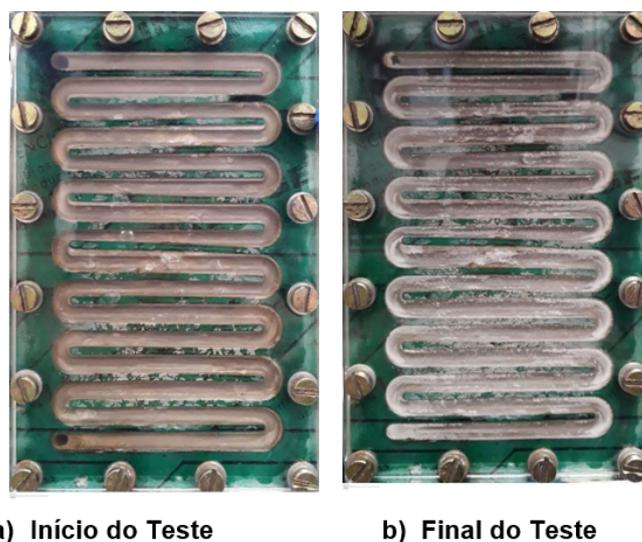


Figura 4.8 Incrustação de carbonato de cálcio no MI.
Fonte: Autor, 2023.

A massa média aderida no corpo de prova, posicionado após o módulo de incrustação (MI), foi de 6,7 (+/-1,5) mg. Na Figura 4.9, a seguir mostra uma imagem da incrustação no corpo de prova incrustado no final do teste.

Os cristais de carbonato de cálcio no teste sem ultrassom apresentam formato estrutural predominantemente romboédrico, característico da calcita (BRAGG; CHAPMAN,

4.3 RESULTADO DO TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO SEM ULTRASSOM NA BTPI51

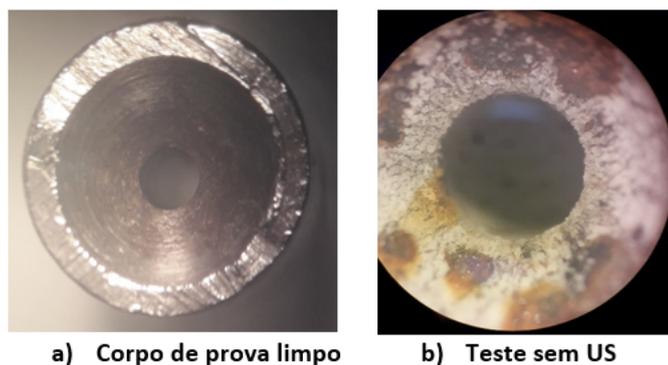


Figura 4.9 a) Imagem do corpo de prova antes do teste. b) Corpo de prova incrustado no final do teste sem Ultrassom.

Fonte: Autor, 2023.

1924). Esta estrutura foi confirmada pela imagem no MEV na Figura 4.10, e por espectroscopia Raman (ver na próxima seção). As arestas médias dos cristalitos variam de 3 a 6 μm . Estas medições foram realizadas utilizando o software de análise de imagem AZtec 3.3 SP1 da Oxford Instruments. Ambas as imagens usam detector de elétrons secundários (SEI) e detector de elétrons retroespalhados (BEC), mostrando que o material é uniforme e confirmando a formação de calcita com fase cristalina.

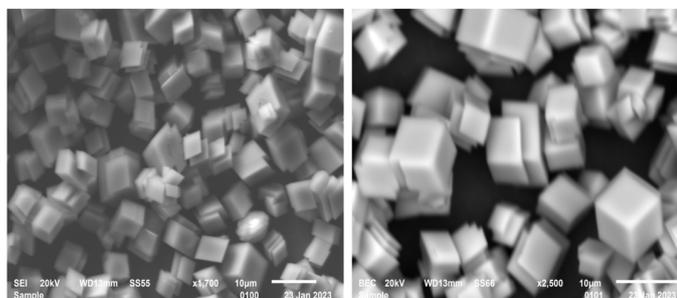


Figura 4.10 Imagens de Cristais de carbonato de cálcio feitas no MEV. A imagem à esquerda feita com o detector SEI e na imagem direita, feita com o detector BEC.

Fonte: Autor, 2023.

A análise EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) confirma a composição química dos cristais de carbonato de cálcio. O mapa da soma dos espectros, na Figura 4.11, mostram os picos de emissões de raios X dos elementos químicos que compõem o CaCO_3 , NaCl e outros contaminantes que não participam da reação como cobre, silício e paládio.

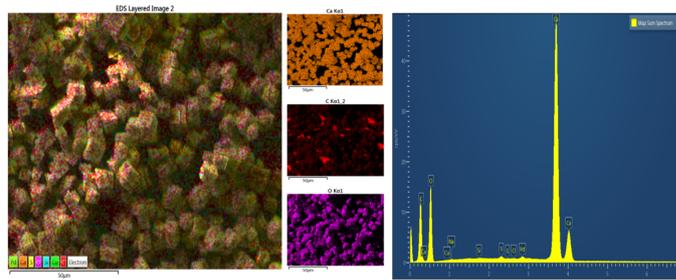


Figura 4.11 Na imagem à esquerda mostra os mapas das fases de raios X dos cristais de carbonatos de cálcio. No meio destacados mapas $K\alpha$ de Ca, C e O e à direita, o mapa do somatório dos espectros.

Fonte: Autor, 2023.

4.4 RESULTADO DO TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO COM ULTRASSOM NA BTPI

No teste com ultrassom a diminuição do valor da condutividade foi bem mais abrupta e acentuada quando comparada ao teste sem sonicação conforme apresentado na Figura 4.12. Após o módulo de precipitação (MP), o período de indução obtido pela análise da curva experimental de condutividade do canal Ch3, foi de aproximadamente 2 minutos. Isso ocorre porque a cavitação atua na cristalização reduzindo a largura da zona metaestável e o tempo de indução, aumentando as taxas de nucleação, diminuindo o tamanho das partículas e a aglomeração dos cristais (PRASAD; DALVI, 2020). Mais detalhes podem ser vistos no Apêndice D.

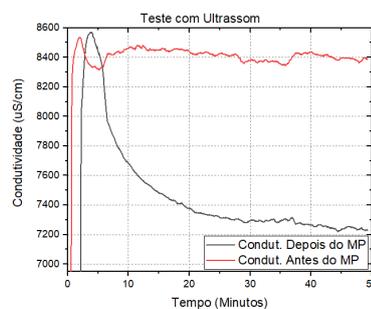


Figura 4.12 Média dos gráficos de condutividade antes e depois do MP em testes com ultrassom.

Fonte: Autor, 2023.

A pressão diferencial no módulo de incrustação (MI) permaneceu baixa, pois o ultrassom evita a formação de incrustação, conforme mostrado na Figura 4.13. As imagens da Figura 4.14, mostram o MI antes e depois do teste, a olho nu não foi possível observar incrustação. Por outro lado, pequenos particulados, transportados pelo fluxo, podem ser percebidos quando o ultrassom é aplicado durante o teste.

4.4 RESULTADO DO TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO COM ULTRASSOM NA BTPI53

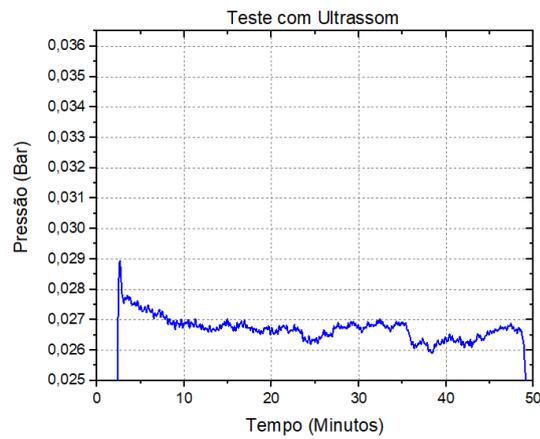
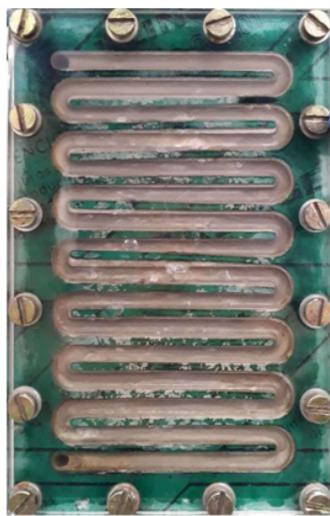
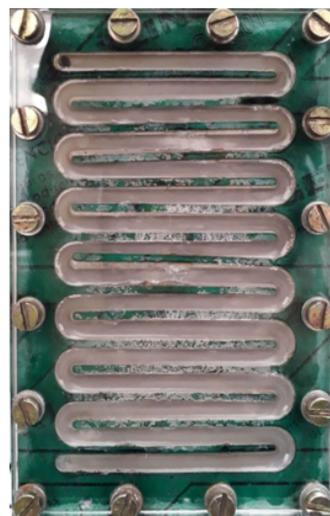


Figura 4.13 Diferença de pressão no MI em teste com ultrassom.
Fonte: Autor, 2023.



(a) Início do Teste



(b) Final do Teste

Figura 4.14 A imagem a) representa o módulo de incrustação no início do teste e a imagem b) representa o módulo de incrustação no final do teste.

Fonte: Autor, 2023.

A massa depositada no corpo de prova foi em média de 2 mg. A forma e o tamanho dos cristais de carbonato de cálcio mudaram sob o efeito do ultrassom, devido à ocorrência de sonofragmentação e cavitação, como pode ser observado nas imagens do MEV mostradas na Figura 4.15. A morfologia predominante dos cristais de carbonato de cálcio foi a vaterita; com tamanho médio entre as bordas de $1,48 \mu\text{m}$. A predominância na formação do polimorfo vaterita sob a ação ultrassom já foi relatada por outros autores (LUO et al., 2021); (KOJIMA; YAMAGUCHI; NISHIMIYA, 2010).

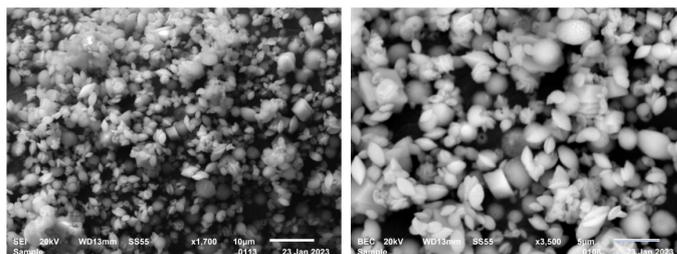


Figura 4.15 Cristais de carbonato de cálcio sob efeito de ultrassom. À esquerda, imagem feita no MEV com detector SEI, à direita, imagem feita no MEV com detector BEC.

Fonte: Autor, 2023.

Como mostrado anteriormente, a análise EDS confirma a composição do carbonato de cálcio. O mapa da soma dos espectros, na Figura 4.16, mostram os picos de emissões de raios X dos elementos químicos que compõem o CaCO_3 , NaCl e outros contaminantes que não participam da reação como cobre, silício e paládio.

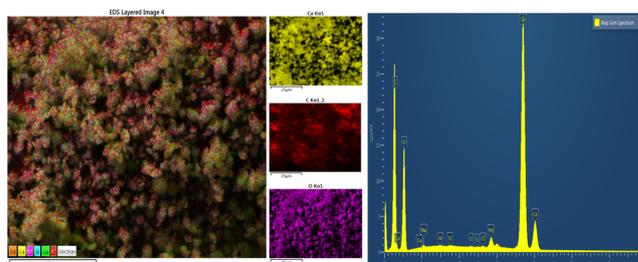


Figura 4.16 Na imagem à esquerda mostra os mapas das fases de raios X dos cristais de carbonatos de cálcio. No meio destacados mapas $k\alpha$ de Ca, C e O e à direita, o mapa do somatório dos espectros.

Fonte: Autor, 2023.

Na espectroscopia Raman, o carbonato de cálcio apresenta duas regiões características na faixa analisada que podem ser utilizadas para distinguir as diferentes fases deste polimorfo. A primeira região, abaixo de 400 cm^{-1} é identificada como *lattice mode*, que são modos de vibração inerentes as células unitárias (NAKAMOTO et al., 1957). A segunda região, acima de 400 cm^{-1} , apresenta modos de vibração, inerentes as vibrações internas da molécula identificadas como *symmetrical stretching* e *in-plane bending*

4.4 RESULTADO DO TESTE DE PRECIPITAÇÃO E INCRUSTAÇÃO COM ULTRASSOM NA BTPI55

(alongamento simétrico e flexão no plano). Cada fase de polimorfo identificada neste trabalho (calcita e vaterita) apresentam picos em diferentes faixas, permitindo uma clara discriminação. Na Figura 4.17 (a), a calcita apresenta dois picos na região **lattice mode**, localizados em 155 cm^{-1} e 279 cm^{-1} , e outros dois picos localizados em 715 cm^{-1} e 1085 cm^{-1} devido à flexão no plano e ao estiramento simétrico, respectivamente. Na Figura 4.17 (b), a vaterita apresenta picos na região **lattice mode** em 109 cm^{-1} , 265 cm^{-1} e 300 cm^{-1} . Acima de 400 cm^{-1} , podem ser observados dois picos atribuídos à flexão no plano, localizados em 739 cm^{-1} e 749 cm^{-1} . Dois outros picos, devido ao estiramento simétrico, são percebidos em 1075 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} , o que permite diferenciar completamente essas duas fases de carbonato de cálcio (DONNELLY et al., 2017).

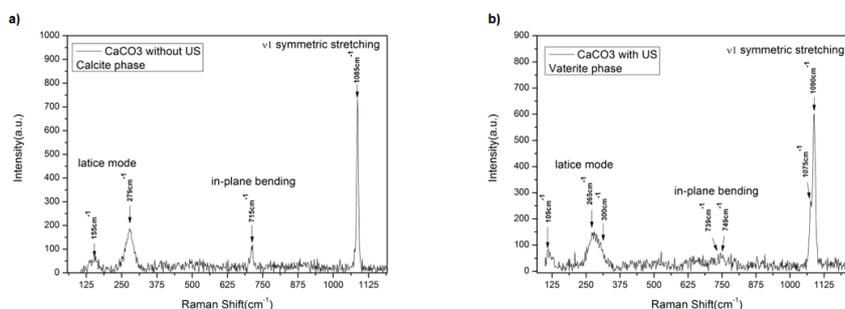


Figura 4.17 Espectro Raman do carbonato de cálcio. Fase calcita à esquerda. Fase Vaterite à direita.

Fonte: Autor, 2023.

Portanto, a influência do ultrassom é notável quando se comparam os dois testes de incrustação. Ao analisar os gráficos de condutividade em ambos os testes, é possível perceber que o ultrassom reduz o período de indução de 6,03 para aproximadamente 2 minutos. Nos gráficos de pressão diferencial não foi observado aumento de pressão quando o ultrassom foi aplicado durante a reação de formação de cristais de carbonato. Esta observação corrobora com o fato de que nenhuma incrustação foi detectada a olho nu dentro do módulo de incrustação (MI). Além disso, a massa incrustada coletada no corpo de prova, teve redução de aproximadamente 70% em comparação com o cenário sem sonicação. Este resultado poderia ser ainda melhor se a vazão for reduzida e a potência do ultrassom aumentada. Isso implicaria no aumento do tempo de exposição ao ultrassom, o que aceleraria ainda mais a nucleação dos cristais e aumentaria a sonofragmentação, além de inibir de forma mais eficiente o aparecimento de incrustações. Finalmente, os resultados das espectroscopias Raman e MEV mostraram que o ultrassom alterou as fases polimórficas de calcita para vaterita, evidenciando redução do tamanho da borda de 6 para $1,48\text{ }\mu\text{m}$.

4.5 RESULTADOS DO TESTE DE LIMPEZA COM ADITIVO QUÍMICO E ULTRASSOM

Os testes de limpeza das amostras de placas dos trocadores de calor, foram realizados em dois grupos com duas amostras (A1 e A2), o primeiro foi utilizado a solução de limpeza sem ultrassom e o segundo, a solução de limpeza e ultrassom. Em ambos os testes, a concentração da solução de ácido cítrico foi de 0,1 M e vazão de 80 ml/min..

A Figura 4.18, representa o decaimento da massa incrustada nas amostras. No teste com ultrassom o decaimento da massa das amostras foram bem mais acentuado do que nas amostras do teste sem ultrassom.

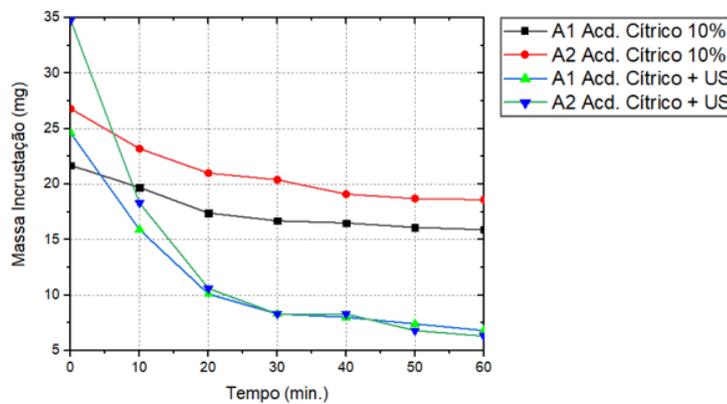


Figura 4.18 Decaimento das massas das amostras.
Fonte: Autor, 2023.

Os dados experimentais de ambos os testes, foram ajustadas para uma equação de decaimento exponencial. Como pode ser visto na Figura 4.19 e 4.20.

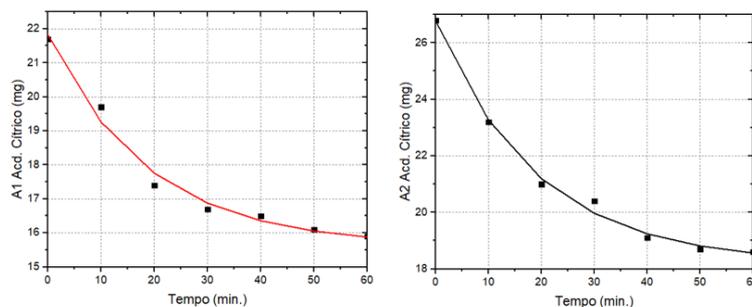


Figura 4.19 Ajuste da curva de decaimento exponencial para do teste sem ultrassom.
Fonte: Autor, 2023.

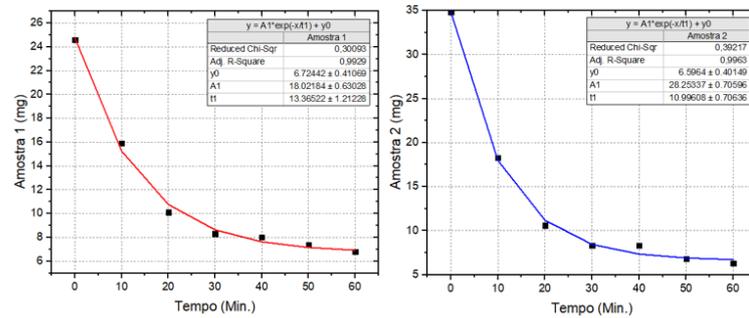


Figura 4.20 Ajuste da curva de decaimento exponencial para do teste com ultrassom.
Fonte: Autor, 2023.

No teste sem ultrassom, a partir do ajuste exponencial, resultou nas seguintes equações do decaimento das massas. Em que Ma_1 e Ma_2 são as massas aderidas e t é o tempo.

$$Ma_1 = 6,195 \cdot e^{(-t/18,68732)} + 15,62911 \quad R^2 = 0,9793 \quad (4.1)$$

$$Ma_2 = 8,5652 \cdot e^{(-t/19,00143)} + 18,19918 \quad R^2 = 0,9793 \quad (4.2)$$

Para o teste com ultrassom as equações obtidas foram (4.3) e (4.4). Em que, MCa_1 e MCa_2 , são as massas incrustadas nas amostras e t é o tempo.

$$MCa_1 = 18,021 \cdot e^{(-t/13,3652)} + 6,7244 \quad R^2 = 0,9929 \quad (4.3)$$

$$MCa_2 = 28,2533 \cdot e^{(-t/10,996)} + 6,5964 \quad R^2 = 0,9963 \quad (4.4)$$

Um parâmetro importante para a análise da eficiência dos métodos de limpeza é a constante de decaimento das equações (4.1),(4.2),(4.3) e (4.4). Essa constante é o denominador do “-t”. Quanto menor for essa constante, mais rápido é o decaimento da massa, ou seja; a limpeza é mais eficiente. Para o teste sem ultrassom a constante de decaimento foi de 18,687 para a amostra A1 e 19,001 para a amostra A2. No teste com ultrassom a constante de decaimento foi de 13,36 para a amostra A1 e aproximadamente 11 para a amostra A2. Sendo assim ao realizar uma média e comparar os resultados a constante de decaimento entre os testes. O ultrassom foi mais eficiente pois a constante de decaimento foi 35,36 % menor. Além disso, o ultrassom combinado com a solução de ácido cítrico foi capaz de remover 73,13 % de toda sujeira das amostras. No teste sem ultrassom essa remoção foi de apenas 29 %.

Neste capítulo será abordado a conclusão deste trabalho.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram abordados os diversos aspectos do desenvolvimento de uma bancada de teste modular e instrumentada, destinada ao estudo de precipitação e incrustação de sais inorgânicos, como o carbonato de cálcio sobre efeito de ultrassom.

Para que a nucleação dos cristais de carbonato de cálcio fosse monitorada, foi desenvolvido um condutivímetro em que os valores de condutividade eram armazenados ao longo do tempo em um software especialmente desenvolvido. Este condutivímetro possui 5 canais, porém foram utilizados apenas 2 canais deles (Ch4 e Ch3). Os demais canais de condutividade não foram utilizados. Os canais do condutivímetro foram devidamente calibrados utilizando soluções padrão de KCl. Para validar o funcionamento do condutivímetro foram feitas reações de formação de cristais de carbonato de cálcio em béqueres com e sem presença de ultrassom. Em seguida, foram obtidos o período de indução da formação dos cristais de carbonato de cálcio, valendo: 13,6 minutos para o teste sem ultrassom, e 3,5 minutos com ultrassom. Desta forma, os canais instalados foram validados para o monitoramento deste tipo de reação química. Além das curvas de calibração de condutividade também foram levantadas a curva de calibração do sensor de pressão diferencial, localizado no módulo de incrustação, e as curvas de vazão dos bicos injetores do módulo de mistura. Com o objetivo de avaliar a atividade de cavitação no interior do módulo de precipitação foram inseridas lâminas de alumínio, montadas em um suporte de acrílico, na posição mediana horizontal e vertical do módulo de precipitação. Essas lâminas eram erodidas pela cavitação geradas a partir de diferentes valores de potência de ultrassom. Sendo assim, mesmo para uma potência mínima de 6 W foi possível constatar erosão das lâminas dentro do módulo de precipitação, o que confirmou sua eficiência. Após a validação de cada subsistema da BTPI, foram realizados estudos para avaliar a influência do ultrassom na formação dos cristais de carbonato de cálcio de forma dinâmica.

A partir das curvas de condutividade monitoradas após o módulo de precipitação, foi possível observar que a presença do ultrassom reduziu o período de indução de 6,03 para

aproximadamente 2 min. Mostrando uma aceleração da nucleação dos cristais. Comparando os gráficos de pressão diferencial no módulo de incrustação (MI), observou-se que a pressão hidráulica nos testes sem ultrassom aumentou significativamente em função do tempo, quando comparado com o teste sob sonicação. Este aumento de pressão foi devido ao estreitamento da seção transversal do MI, causado pelo acúmulo de incrustação. Durante o teste com ultrassom, a pressão permaneceu baixa e nenhuma incrustação foi visível a olho nu.

Portanto o ultrassom modificou o tamanho, a forma e a fase dos cristais de carbonato de cálcio, evitando o aparecimento de incrustações aglomeradas. Os espectros Raman possibilitaram constatar a formação das fases cristalinas de calcita e vaterita.

Como trabalhos futuros a BTPI pode ser utilizada para estudar incrustações causadas por outros tipos de sais inorgânicos e auxiliar no desenvolvimento de ferramentas ultrassônicas para prevenir incrustações em processos petroquímicos industriais e no desenvolvimento de novas técnicas de limpeza, que podem combinar o ultrassom e inibidores químicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-ROOMI, Y. M.; HUSSAIN, K. F. Potential kinetic model for scaling and scale inhibition mechanism. *Desalination*, Elsevier, v. 393, p. 186–195, 2016.
- ARAI, A.; DUARTE, L. R. Estudo da formação de incrustações carbonáticas. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de. *Elements of Physical Chemistry*. W. H. Freeman, 2012. ISBN 9781429287326. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=IAAkMAEACAAJ>.
- BARBOSA, G. P. *Química Analítica: Uma Abordagem Qualitativa e Quantitativa*. [S.l.]: Saraiva Educação SA, 2014.
- BAUER, W.; WESTFALL, G. D.; DIAS, H. *Física para universitários: óptica e física moderna*. [S.l.]: Bookman Editora, 2013.
- BRAGG, W. L.; CHAPMAN, S. Theoretical calculation of the rhombohedral angle of crystals of the calcite type. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 106, n. 738, p. 369–377, 1924.
- CASTRO, B. B.; FERREIRA, S. S.; GOMES, J. A. C. *Influência de Inibidores de Corrosão na Dissolução de Incrustações Carbonáticas*. [S.l.]: INTERCORR, 2014.
- CHANG, R. Química geral: conceitos essenciais. 4^o. *Porto Alegre, AMGH Editora Ltda*, 2010.
- de Paula Cosmo, R. et al. Modeling and validation of the co₂ degassing effect on caco₃ precipitation using oilfield data. *Fuel*, v. 310, p. 122067, 2022. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236121019438>.
- DEVEDŽIC, V. *Semantic web and education*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006.
- DONNELLY, F. et al. Synthesis of caco₃ nano-and micro-particles by dry ice carbonation. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 53, n. 49, p. 6657–6660, 2017.
- ENDRES, L.; PERRELLI, D. C.; ARAUJO, B. C. S. de. Risk assessment and management of mineral scale in a production well with selective completion-case study in santos basin pre-salt. 2020.

HAYASHI, M. Temperature-electrical conductivity relation of water for environmental monitoring and geophysical data inversion. *Environmental monitoring and assessment*, Springer, v. 96, n. 1, p. 119–128, 2004.

HEATH, D. et al. The use of the cavitation effect in the mitigation of caco 3 deposits. *Journal of Mechanical Engineering/Strojniški Vestnik*, v. 59, n. 4, 2013.

HELAL, A. A. et al. Influence of magnetic fields on calcium carbonate scaling in aqueous solutions at 150 c and 1 bar. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 509, p. 472–484, 2018.

JORDENS, J. et al. Sonofragmentation: effect of ultrasound frequency and power on particle breakage. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 16, n. 11, p. 6167–6177, 2016.

LABORATORY BENCH FOR CARBONATE SCALING TESTS, (Rio Pipeline Conference Exposition 2019).

KIM, H. N.; SUSLICK, K. S. The effects of ultrasound on crystals: Sonocrystallization and sonofragmentation. *Crystals*, MDPI, v. 8, n. 7, p. 280, 2018.

KOJIMA, Y.; YAMAGUCHI, K.; NISHIMIYA, N. Effect of amplitude and frequency of ultrasonic irradiation on morphological characteristics control of calcium carbonate. *Ultrasonics sonochemistry*, Elsevier, v. 17, n. 3, p. 617–620, 2010.

LAIS, H. et al. Advancements in fouling removal using high power ultrasonics for industrial applications. In: IEEE. *2017 IEEE International Conference on Industrial and Information Systems (ICIIS)*. [S.l.], 2017. p. 1–6.

Large Scale Pipe Flow Experiments for the Evaluation of Non-Chemical Solutions for Calcium Carbonate Scaling Inhibition and Control, Day 2 Thu, May 26, 2022 de *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition*, (SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, Day 2 Thu, May 26, 2022). D021S006R002 p. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/209476-MS>.

LUO, X. et al. Sonochemical synthesis of vaterite-type calcium carbonate using steamed ammonia liquid waste without additives. *ACS omega*, ACS Publications, v. 6, n. 37, p. 23846–23854, 2021.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos*. [S.l.]: Editora Blucher, 2007.

MULLIN, J. *Crystallization*. Butterworth-Heinemann, 2001. (Chemical, Petrochemical & Process). ISBN 9780750648332. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=Gh2DngEACAAJ>.

- MURYANTO, S. et al. Calcium carbonate scale formation in pipes: effect of flow rates, temperature, and malic acid as additives on the mass and morphology of the scale. *Procedia Chemistry*, Elsevier, v. 9, p. 69–76, 2014.
- MURYANTO, S. et al. Development of a versatile laboratory project for scale formation and control. *Education for Chemical Engineers*, Elsevier, v. 7, n. 3, p. e78–e84, 2012.
- NAKAMOTO, K. et al. Infrared spectra of metallic complexes. iv. comparison of the infrared spectra of unidentate and bidentate metallic complexes. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 79, n. 18, p. 4904–4908, 1957.
- NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica: Eletromagnetismo (vol. 3)*. [S.l.]: Editora Blucher, 2015.
- OGINO, T.; SUZUKI, T.; SAWADA, K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 51, n. 10, p. 2757–2767, 1987.
- OLIVEIRA, A. R. C. d. Avaliação de métodos de seleção de anti-incrustantes fosfonatados para reservatórios de petróleo. 2017.
- PRASAD, R.; DALVI, S. V. Sonocrystallization: monitoring and controlling crystallization using ultrasound. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 226, p. 115911, 2020.
- PRICE, G. J. et al. Composition of calcium carbonate polymorphs precipitated using ultrasound. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 11, n. 1, p. 39–44, 2011.
- PUNGOR, E. *Oscillometry and Conductometry: International Series of Monographs on Analytical Chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2016.
- RAHARJO, S. et al. Controlling of calcium carbonate scale deposition on the piping system with laminar flow and in the presence of citric acids. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2019. v. 1150, n. 1, p. 012058.
- RIBEIRO, F. A. d. L. et al. Pca: uma ferramenta para identificação de traçadores químicos para água de formação e água de injeção associadas à produção de petróleo. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 36, p. 1281–1287, 2013.
- RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; TASSINARI, C. C. G. Pré-sal: geologia e exploração. *Revista USP*, 2012.
- ROSA, C. M. d. et al. Comportamento de reagentes inibidores de incrustação aplicados na perfuração de poços de petróleo. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 20, p. 514–522, 2015.
- ROSA, S.; MADSEN, H. E. L. Kinetics of mass crystallization of calcium carbonate at 25, 30 and 37° c. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 318, n. 1, p. 99–102, 2011.

SAFARI, M.; GOLSEFATAN, A.; JAMIALAHMADI, M. Inhibition of scale formation using silica nanoparticle. *Journal of dispersion science and technology*, Taylor & Francis, v. 35, n. 10, p. 1502–1510, 2014.

SANTANA, C. J.; MANZELA, A. Incrustações inorgânicas em campos do pré-sal. *Revista de Engenharias Da Faculdade Salesiana*, v. 4, p. 22–31, 2016.

SANTOS, H. L. et al. A physical model for scale growth during the dynamic tube blocking test. In: OTC. *Offshore Technology Conference Brasil*. [S.l.], 2017. p. D011S003R003.

SEITZ, S. et al. Traceability of electrolytic conductivity measurements to the international system of units in the sub ms m⁻¹ region and review of models of electrolytic conductivity cells. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 55, n. 22, p. 6323–6331, 2010.

SHREINER, R.; PRATT, K. Standard reference materials: primary standards and standard reference materials for electrolytic conductivity. *NIST special publication*, v. 260, p. 142, 2004.

SILVA, E. L.; BARP, E. Química geral e inorgânica princípios básicos, estudo da matéria e estequiometria. *São Paulo Erica*, 2014.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. [S.l.]: Amgh Editora, 2013.

SOUZA, E. de F. et al. Obtenção de vaterita estabilizada para aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos. *Revista Tecnologia e Tendências*, v. 11, n. 1, p. 138–148, 2020.

TRUSHINA, D. B. et al. Caco3 vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 45, p. 644–658, 2014.

WAGTERVELD, R. M. Effect of ultrasound on calcium carbonate crystallization. 2013.

Apêndice

A

TABELA DE SOLUBILIDADE À 25°C

Composto	Fórmula	K_{ps}	Composto	Fórmula	K_{ps}
hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	$1,0 \times 10^{-33}$	fluoreto de chumbo(II)	PbF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
sulfeto de antimônio	Sb_2S_3	$1,7 \times 10^{-93}$	iodato de chumbo(II)	$Pb(IO_3)_2$	$2,6 \times 10^{-13}$
carbonato de bário	$BaCO_3$	$8,1 \times 10^{-9}$	iodeto de chumbo(II)	PbI_2	$1,4 \times 10^{-8}$
fluoreto de bário	BaF_2	$1,7 \times 10^{-6}$	sulfato de chumbo(II)	$PbSO_4$	$1,6 \times 10^{-8}$
sulfato de bário	$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$	PbS	PbS	$8,8 \times 10^{-29}$
sulfeto de bismuto	Bi_2S_3	$1,0 \times 10^{-97}$	fosfato de amônio e magnésio	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \times 10^{-13}$
carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$8,7 \times 10^{-9}$	carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$1,0 \times 10^{-5}$
fluoreto de cálcio	CaF_2	$4,0 \times 10^{-11}$	fluoreto de magnésio	MgF_2	$6,4 \times 10^{-9}$
hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$5,5 \times 10^{-6}$	hidróxido de magnésio	$Mg(OH)_2$	$1,1 \times 10^{-11}$
sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$2,4 \times 10^{-5}$	cloreto de mercúrio(I)	Hg_2Cl_2	$2,6 \times 10^{-18}$
iodato de cromo(III)	$Cr(IO_3)_3$	$5,0 \times 10^{-6}$	iodeto de mercúrio(I)	Hg_2I_2	$1,2 \times 10^{-28}$
brometo de cobre(I)	$CuBr$	$4,2 \times 10^{-8}$	sulfeto de mercúrio(II), preto	HgS	$1,6 \times 10^{-52}$
cloreto de cobre(I)	$CuCl$	$1,0 \times 10^{-6}$	sulfeto de mercúrio(II), vermelho	HgS	$1,4 \times 10^{-53}$
iodeto de cobre(I)	CuI	$5,1 \times 10^{-12}$	hidróxido de níquel(II)	$Ni(OH)_2$	$6,5 \times 10^{-18}$
sulfeto de cobre(I)	Cu_2S	$2,0 \times 10^{-47}$	brometo de prata	$AgBr$	$7,7 \times 10^{-13}$
iodato de cobre(II)	$Cu(IO_3)_2$	$1,4 \times 10^{-7}$	carbonato de prata	Ag_2CO_3	$6,2 \times 10^{-12}$
oxalato de cobre(II)	CuC_2O_4	$2,9 \times 10^{-8}$	cloreto de prata	$AgCl$	$1,6 \times 10^{-10}$
sulfeto de cobre(II)	CuS	$1,3 \times 10^{-36}$	hidróxido de prata	$AgOH$	$1,5 \times 10^{-8}$
hidróxido de ferro(II)	$Fe(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-14}$	iodeto de prata	AgI	8×10^{-17}
sulfeto de ferro(II)	FeS	$6,3 \times 10^{-18}$	sulfeto de prata	Ag_2S	$6,3 \times 10^{-51}$
hidróxido de ferro(III)	$Fe(OH)_3$	$2,0 \times 10^{-39}$	hidróxido de zinco	$Zn(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-17}$
brometo de chumbo(II)	$PbBr_2$	$7,9 \times 10^{-5}$	sulfeto de zinco	ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$
cloreto de chumbo(II)	$PbCl_2$	$1,6 \times 10^{-5}$			

Fonte: (ATKINS; PAULA, 2012).

Apêndice

B

**CONDUTÂNCIA EQUIVALENTE DOS ÍONS
DILUIDOS À 25°C**

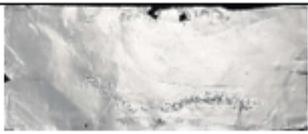
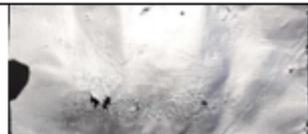
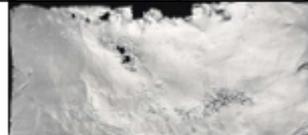
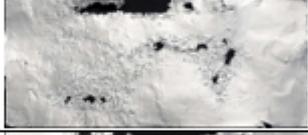
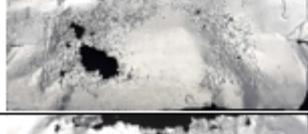
Cations	Scm2 mol ⁻¹	Anions	Scm2 mol ⁻¹
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.3 (199.2)*
Li ⁺	38.7	F ⁻	55.4
Na ⁺	50.1	Cl ⁻	76.4
K ⁺	74.5 (73.5)*	Br ⁻	78.1
Rb ⁺	77.8	Z ⁻	76.8
Ag ⁺	61.3	NO ₃ ⁻	71.4
NH ₄ ⁺	73.4	ClO ₃ ⁻	64.6
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	53.1	ClO ₄ ⁻	67.4
$\frac{1}{3}$ Al ³⁺	63.0	IO ₄ ⁻	54.5
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	59.5	HSO ₄	52.0
$\frac{1}{2}$ Fe ²⁺	54.0	MnO ₄	61.0
$\frac{1}{3}$ Fe ³⁺	68.4	CN ⁻	82.0
$\frac{1}{2}$ Ni ²⁺	53.0	HCO ₃ ⁻	44.5
$\frac{1}{2}$ Cu ²⁺	53.6	HCOO ⁻	54.6
$\frac{1}{2}$ Zn ²⁺	52.8	CH ₃ CO ₂ ⁻	40.9
$\frac{1}{2}$ Ba ²⁺	63.6	C ₂ H ₃ CO ₂ ⁻	35.8
$\frac{1}{3}$ La ³⁺	69.6	$\frac{1}{2}$ CO ₃ ²⁻	59.3 (69.3)*
$\frac{1}{2}$ Hg ²⁺	63.6	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	79.8
$\frac{1}{2}$ Pb ²⁺	39.4	$\frac{1}{3}$ PO ₄ ³⁻	80.0

Fonte: (DEVEDŽIC, 2006).

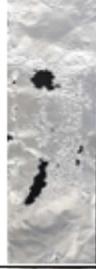
Apêndice

C

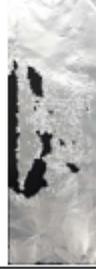
**IMAGENS DAS AMOSTAS DAS LÂMINAS
UTILIZADAS NO MAPEAMENTO DE CAVITAÇÃO
DO MÓDULO DE PRECIPITAÇÃO**

Lâmina Horizontal			
Potência de Ultrassom (W)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
6			
8			
14			
18			
22			
26			

Fonte: (Autor,2023).

Lâmina Vertical			
Potência de Ultrassom (W)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
6			
8			
14			

Fonte: (Autor,2023).

Lâmina Vertical			
Potência de Ultrassom (W)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
18			
22			
26			

Fonte:

(Autor,2023).

Apêndice

D

**RESULTADOS DETALHADOS DO TESTE COM E
SEM ULTRASSOM NA BTPI**

D.1 TESTE BTPI SEM ULTRASSOM

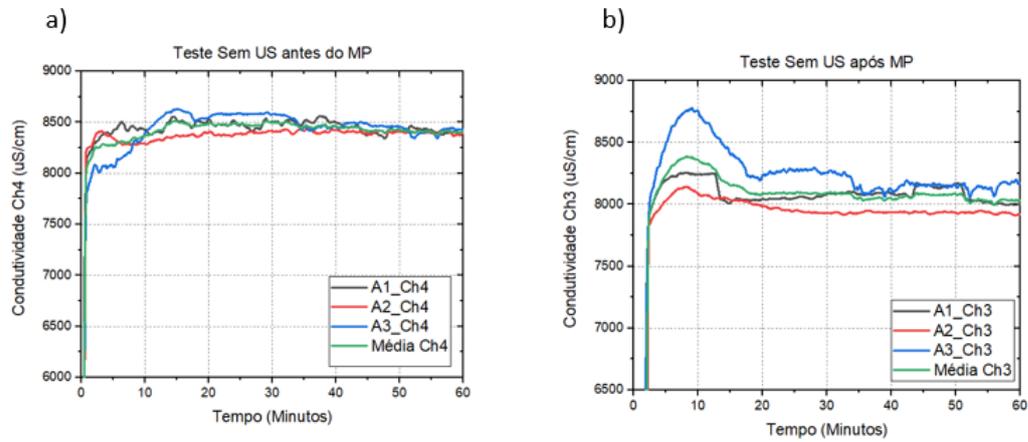


Figura D.1 a) Representa as curvas de condutividade das amostras antes do Módulo de Precipitação. b) Representa as curvas de condutividade das amostras após do Módulo de Precipitação.

Fonte: (Autor,2023).

Tabela D.1 Períodos de indução das curvas de condutividade das amostras e da média das curvas delas.

3*Sem Ultrassom	Período de Inução (Minutos)							
	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média das Curvas	
	Ch3	Ch4	Ch3	Ch4	Ch3	Ch4	Ch3	Ch4
	10,24	38,37	6,17	35,58	8	33,13	6,03	32,33

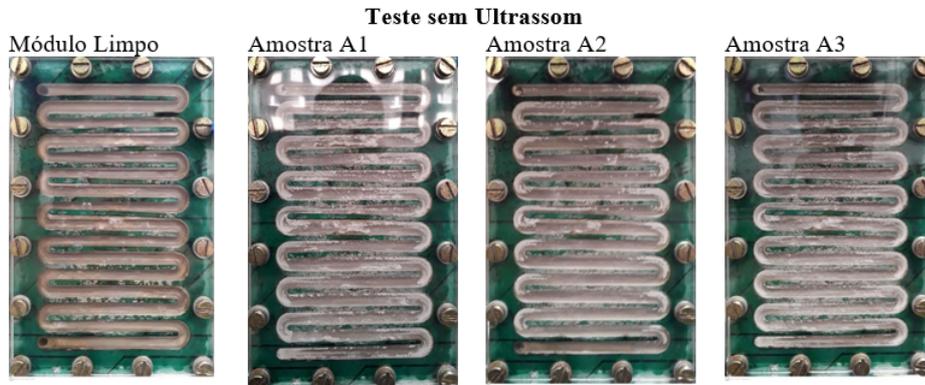


Figura D.2 Amostras incrustadas no Módulo de Incrustação
Fonte: (Autor,2023).

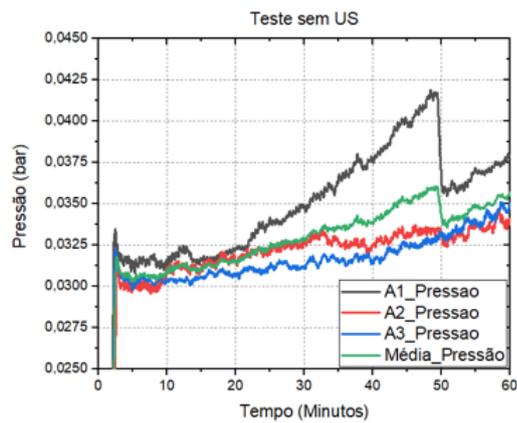
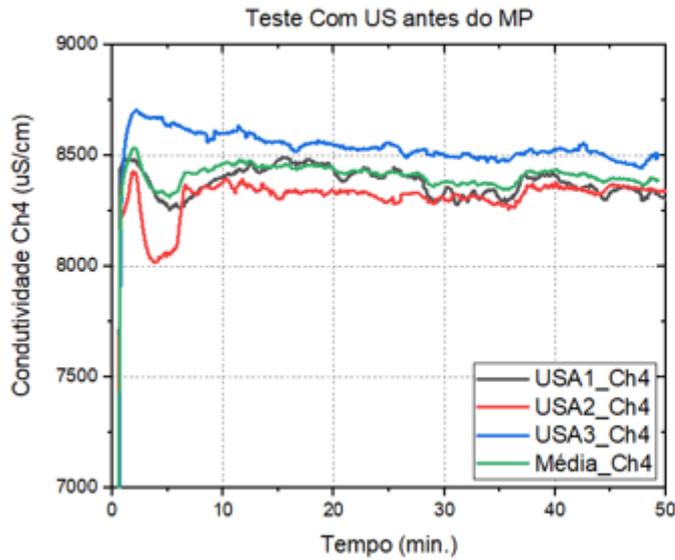


Figura D.3 Aumento da pressão no Módulo de Incrustação
Fonte: (Autor,2023).

D.2 TESTE BTPI COM ULTRASSOM

a)



b)

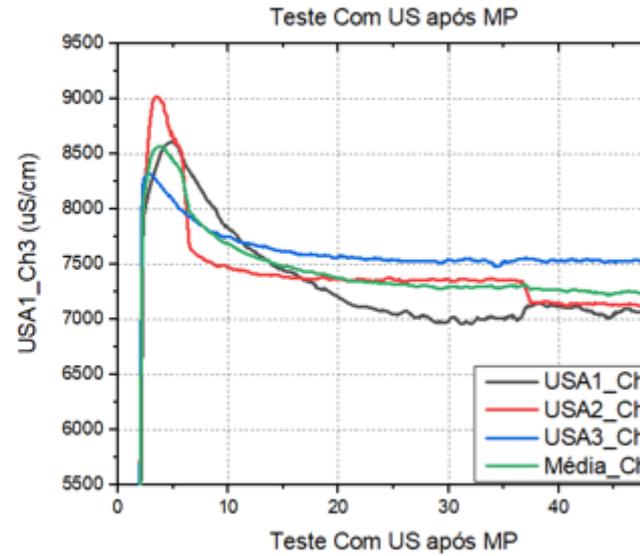


Figura D.4 a) Representa as curvas de condutividade das amostras antes do Módulo de Precipitação. b) Representa as curvas de condutividade das amostras após do Módulo de Precipitação.

Fonte: (Autor, 2023).

Tabela D.2 Períodos de indução das curvas de condutividade das amostras e da média das curvas delas.

3*Com Ultrassom	Período de Inução (Minutos)						2*Média das Curvas	
	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Ch3	Ch4
	Ch3	Ch4	Ch3	Ch4	Ch3	Ch4		
	3,02	1,37	1,69	1,43	0,97	1,45	2	2



Figura D.5 Sem incrustação aparente no Módulo de Incrustação.
Fonte: (Autor,2023).

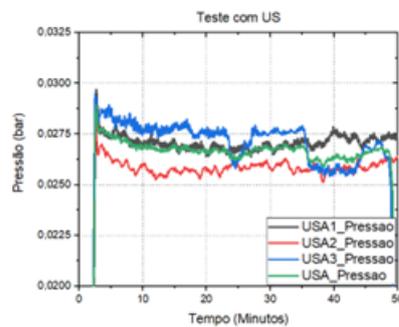


Figura D.6 Pressão baixa no Módulo de Incrustação
Fonte: (Autor,2023).

Tabela D.3 Massa incrustada no corpo de prova.

	Massa Incrustada no Corpo de Prova (mg)			
	A1	A2	A3	Média
Sem Ultrassom	6	6	8	6,7
Com Ultrassom	3	-1	4	2



TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO DIGITAL NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFBA

1 Identificação do tipo de documento

Tese Dissertação Monografia Trabalho de Conclusão de Curso

2 Identificação do autor e do documento

Nome completo: Lucas Ramalho Oliveira

CPF: 029.332.345-30

Telefone: 71-996137330 e-mail: lucasengmeca@gmail.com

Programa/Curso de Pós-Graduação/Graduação/Especialização: PPGM - Programa de Pós-graduação em Mecatrônica

Título do documento: Bancada para Ensaio de Precipitação e Incrustação de Carbonato de Cálcio Sob a Ação do Ultrassom

Data da defesa: 08 / 03 / 2024

3 Autorização para publicação na Biblioteca Digital da UFBA

Autorizo com base no disposto na Lei Federal nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998 e na Lei nº 10.973, de 2 de dezembro de 2004, a Universidade Federal da Bahia (UFBA) disponibilizar gratuitamente sem ressarcimento dos direitos autorais, o documento supracitado, de minha autoria, na Biblioteca Digital da UFBA para fins de leitura e/ou impressão pela Internet a título de divulgação da produção científica gerada pela Universidade.

Texto completo Texto parcial

Em caso de autorização parcial, especifique a (s) parte(s) do texto que deverão ser disponibilizadas:

Salvador, BA, 09 / 07 / 2024 Lucas Ramalho Oliveira
Local Data Assinatura do (a) autor (a) ou seu representante legal

4 Restrições de acesso ao documento

Documento confidencial? Não

Sim Justifique: _____

Informe a data a partir da qual poderá ser disponibilizado na Biblioteca Digital da UFBA:

__/__/__ Sem previsão

Assinatura do Orientador: _____ (Opcional)

O documento está sujeito ao registro de patente? Não

Sim

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim

Não

Preencher em três vias. A primeira via deste formulário deve ser encaminhada ao Sistema de Bibliotecas da UFBA/Biblioteca Central; a segunda deve ser enviada para a Biblioteca de sua Unidade, juntamente com o arquivo contendo o documento; a terceira via deve permanecer no Programa de Pós-Graduação para o registro do certificado de conclusão do Curso.

Universidade Federal da Bahia
Sistema de Biblioteca da UFBA
Grupo Técnico da Biblioteca Digital da UFBA