

## 5 Medidas de Concentração

### 5.1. Comentários Gerais

No decorrer deste trabalho três metodologias para determinação das concentrações dos fluidos foram utilizadas: Análises químicas, condutivímetro e sensor de fibras ópticas. Na análise química utilizou-se da Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para determinação dos cátions, e titulação com nitrato de prata para análise dos cloretos. Nos ensaios fora da célula de difusão, utilizou-se medidas de condutividade para estimativa da concentração das soluções. O equipamento utilizado, as calibrações e os resultados obtidos são apresentados neste capítulo.

Entretanto, durante a realização de um ensaio, a célula de difusão é fechada e submetida a altas pressões tornando impossível a retirada de amostras de fluido para análise química ou para medidas de condutividade, já que qualquer retirada de fluido durante o ensaio provoca uma variação de pressão, perturbando, assim, o sistema. Desta forma, um novo tipo de sensor utilizando fibra óptica foi desenvolvido e adaptado ao equipamento. Este sensor é capaz de suportar altas pressões, não reagir com as soluções salinas utilizadas e monitora a variação de concentração, em tempo real, durante o ensaio de difusão.

Na descrição do sensor de fibra óptica, primeiramente são apresentados os conceitos básicos utilizados na medida de variação de concentração salina utilizando a técnica do refratômetro óptico. Em seguida, apresenta-se um breve histórico do desenvolvimento deste equipamento com a versão atualmente utilizada e as calibrações realizadas. Logo em seguida apresentam-se os ensaios realizados dentro e fora da célula de difusão seus resultados e conclusões. E por último, algumas conclusões gerais, sugestões para trabalhos futuros, melhorias no equipamento e procedimentos de ensaio e usos potenciais para o sensor de fibras ópticas.

## 5.2. Medidas de Concentração Utilizando o Condutivímetro

### 5.2.1. Equipamento e Metodologia Utilizada

O equipamento utilizado neste trabalho além de medir a condutividade elétrica e a salinidade de uma solução, também pode fazer leituras de pH e potencial redox, utilizando para isso diferentes sondas (Figura 5. 1 (b)). Estas sondas são conectadas a uma leitora de dados, modelo MultiLine P3 pH/LF (Figura 5. 1 (a)), leve, de fácil operação e que pode armazenar até 120 conjunto de dados. Detalhes mais específicos das sondas e do equipamento utilizado podem ser obtidos em Rabe (2003).



Figura 5. 1 – (a) Leitora de dados eletroquímicos e (b) Sondas utilizadas

A sonda de medição de condutividade elétrica e salinidade (sonda TetraCon 325), além de ser constituída por quatro eletrodos (dois de corrente e dois de voltagem), possui também um sensor de temperatura. A condutividade elétrica de uma solução é a medida da capacidade que esta solução possui de conduzir uma corrente elétrica. Quando se aplica uma voltagem nos pares do eletrodo da sonda, os cátions migram para o eletrodo negativo e os ânions para o eletrodo positivo, sendo a corrente gerada, medida e associada à concentração salina da solução.

### 5.2.2. Ensaio de Calibração

Utilizando-se o equipamento apresentado anteriormente, realizou-se ensaios de calibração para obter a relação entre a condutividade elétrica e a concentração da solução salina para dois diferentes sais. Este ensaio consiste em determinar a condutividade elétrica de concentrações conhecidas da solução de interesse e, por regressão linear, obter a equação que governa o processo. Nesta pesquisa todas as concentrações utilizadas são dadas em porcentagem em peso.

As calibrações realizadas para soluções de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e formiato de sódio ( $\text{NaCOOH}$ ) são apresentadas nas Figuras 5.2 e 5.3. Os resultados foram melhores ajustados por meio de uma equação de terceiro grau, onde obteve-se excelentes coeficientes de correlação. Verifica-se que a condutividade não varia muito para soluções com concentração superior a 25 % de  $\text{NaCOOH}$  e apresenta um valor máximo de 125 mS/cm. Comparando-se a calibração do  $\text{NaCOOH}$  com a calibração do  $\text{CaCl}_2$ , observa-se valores de condutividade maiores para este último (194 mS/cm). Desta forma, se numa solução houver uma mistura de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaCOOH}$ , uma pequena concentração de  $\text{CaCl}_2$  pode fornecer um elevado valor de condutividade. Mostrando que o  $\text{CaCl}_2$  influencia muito mais no valor da condutividade elétrica que o  $\text{NaCOOH}$ .

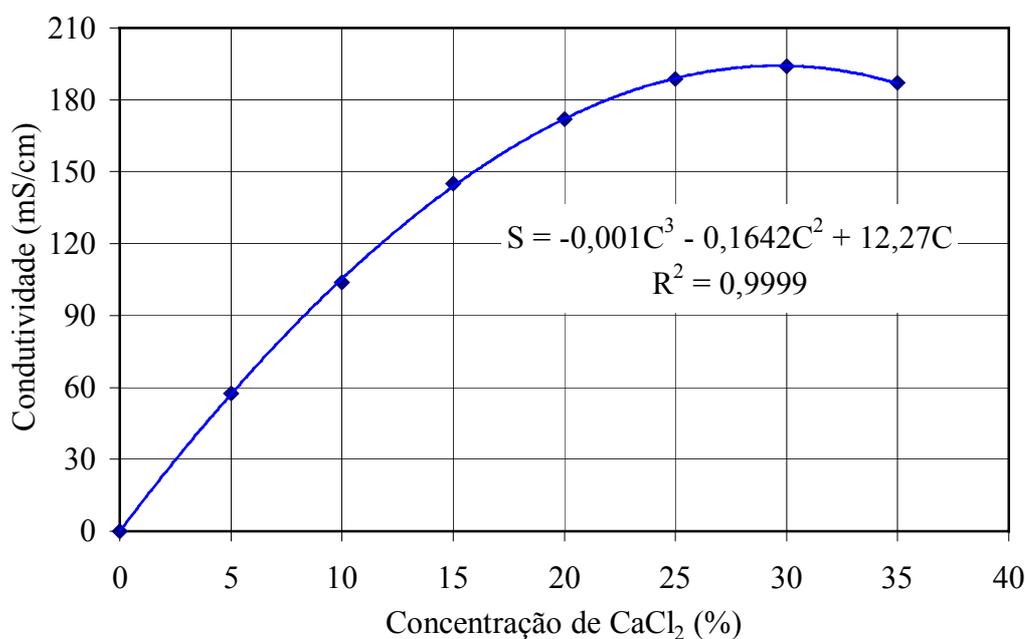


Figura 5. 2 – Curva de calibração do condutivímetro para o  $\text{CaCl}_2$

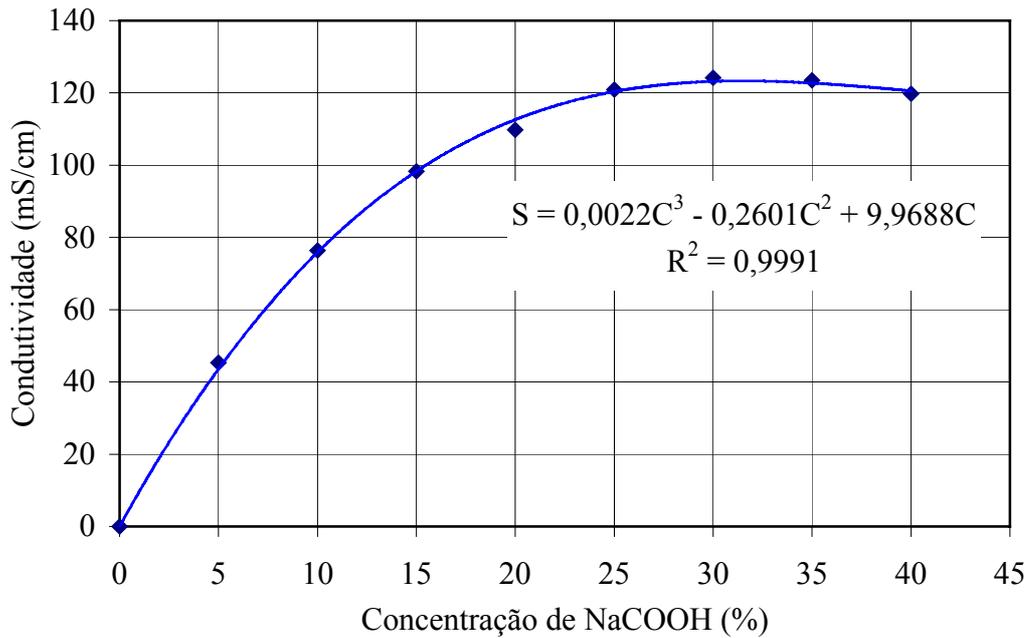


Figura 5. 3 – Curva de calibração do condutivímetro para o NaCOOH

### 5.3. Medidas de Concentração Utilizando a Fibra Óptica

#### 5.3.1. Equipamento e Metodologia Utilizada

A metodologia empregada para medição da concentração salina foi utilizada por Stampa (1999) no Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Nessa metodologia, a determinação da concentração salina de um líquido é baseada numa relação entre a mesma e o índice de refração da solução, obtido através do uso de uma fibra óptica imersa no líquido. A Figura 5. 4 apresenta o circuito óptico básico utilizado.



Figura 5. 4 – Sistema óptico básico

Neste circuito, a luz emitida pelo LED (Diodo Emissor de Luz), de potência  $P_0$ , é dirigida a um acoplador de duas entradas e duas saídas. Por uma dessas saídas, uma parte da luz, de potência  $P_r$ , chega a um fotodetector, dito de referência do circuito óptico, e o restante da luz chega à extremidade da fibra que se encontra imersa no fluido de interesse. A luz refletida na interface fibra-fluido, de intensidade  $P_s$ , retorna pela fibra, passa pelo acoplador e é então detectada por outro fotodetector. As relações entre essas grandezas são definidas pelas seguintes expressões:

$$P_s = C_1 R_1 P_0 \quad (5.1)$$

$$P_r = C_2 P_0 \quad (5.2)$$

onde  $C_1$  e  $C_2$  são constantes que incluem perdas e razões de acoplamento existentes no acoplador óptico.

Para se obter o índice de refração do fluido, inicialmente, utiliza-se a razão entre as eqs. 5.1 e 5.2 para eliminar o termo  $P_0$  e substituir a razão entre as constantes  $C_1$  e  $C_2$ , por uma outra constante  $K_1$  que diz respeito ao acoplador. Desta forma, chega-se a eq. 5.3. O segundo passo consiste na determinação desta constante que é obtida utilizando-se a refletividade de um meio de índice conhecido e pouco suscetível a perturbações, como a água por exemplo. Dessa forma, o valor da constante  $K_1$  é determinada pelas leituras das potências de referência ( $P_r$ ) e do sinal refletido pela fibra óptica imersa neste meio conhecido ( $P_s$ ). O coeficiente de refletividade ( $R_{1\text{conhecido}}$ ) deste meio é obtido pela eq. 5.4 onde  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração do líquido (água = 1,333) e da fibra (1,476), respectivamente.

$$K_{1\text{Determinado}} = \frac{P_s / P_r}{R_{1\text{Conhecido}}} \quad (5.3)$$

$$R_{1\text{conhecido}} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (5.4)$$

Com a constante de acoplamento do sistema ( $K_1$ ) determinada, a fibra pode ser imersa em qualquer outro fluido e a refletividade ( $R_1$ ) do mesmo obtida pela eq. 5.5, enquanto o índice de refração ( $n$ ) do fluido é obtido pela eq. 5.6 apresentada abaixo.

$$R_1 = \frac{P_s / P_r}{K_{1\text{Determinado}}} \quad (5.5)$$

$$n = \left[ 1,476 \frac{(1 - \sqrt{R_1})}{(1 + \sqrt{R_1})} \right] \quad (5.6)$$

Em seu trabalho, Stampa (1999) apresenta a eq. 5.7 que leva em consideração a variação do índice de refração com a temperatura (T). Entretanto, em trabalho mais recente, Caetano (2001) mostra que esta variação é desprezível para as condições em que a fibra está sendo utilizada nesta pesquisa. Caetano *op. cit.* também realizou ensaios para avaliar a variação do índice de refração com a pressão, já que durante os ensaios o líquido nos reservatórios está sujeito a grandes variações de pressão, concluindo que o efeito da mesma também pode ser considerado desprezível.

$$n = \left[ 1,2 \cdot 10^{-5} (T - 21) + 1,476 \frac{(1 - \sqrt{R_1})}{(1 + \sqrt{R_1})} \right] \quad (5.7)$$

A relação entre o índice de refração e a concentração da solução salina deve ser obtida por meio de ensaios de calibração. Em seu trabalho, Stampa *op. cit.* mediu a variação do índice de refração de soluções de  $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  em função tanto da concentração quanto da temperatura. Caetano *op. cit.* realizou ensaios em três sais inorgânicos comumente utilizados na indústria petrolífera ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  e  $\text{NaCl}$ ). No presente trabalho foram realizados ensaios em cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e formiato de sódio ( $\text{NaCOOH}$ ).

### 5.3.2. Ensaio de Calibração

O desenvolvimento do sensor à base de fibras ópticas consumiu muito tempo e dedicação até se chegar à versão atual. Os trabalhos começaram em 2000, utilizando a técnica do refratômetro óptico cujo sistema básico era constituído de uma fonte, um LED, um acoplador e dois fotodetectores de características diferentes. As calibrações realizadas com este sistema foram animadoras, mas os ensaios com folhelho na câmara de difusão não foram bem sucedidos devido à grande variação da razão entre o sinal recebido (Ps) e o sinal de referência (Pr). Decidiu-se então investir na técnica de redes de Bragg, porém, esta metodologia apresentou algumas dificuldades operacionais que inviabilizaram a sua utilização na célula de difusão. Devido a estas dificuldades optou-se novamente por usar a técnica do refratômetro óptico, desta vez utilizando um equipamento chamado

Power Meter que possui dois fotodetectores idênticos. Este novo sistema que garante uma razão constante entre os sinais, apresentou bons resultados e passou a ser utilizado nos ensaios posteriores.

Todo o desenvolvimento do trabalho citado no parágrafo acima está muito bem documentado na dissertação de mestrado apresentada na PUC-Rio pelo Eng. Luis de Almeida Carlos Caetano, intitulada “Estudo Experimental do Processo de Difusão em Folhelhos Usando Fibra Óptica” (Caetano, 2001).

Apesar dos bons resultados obtidos continuou-se a investir na melhoria do sistema de fibra óptica. O passo seguinte foi substituir o Power Meter por outro sistema que garantisse uma boa estabilidade do sinal, isto porque o Power Meter é um equipamento muito caro e projetado para realizar tarefas mais nobres. Por esta razão o Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio projetou um novo sistema adequado às necessidades do ensaio, que apresentou uma excelente estabilidade das leituras.

A Figura 5. 5 apresenta uma foto do equipamento desenvolvido. O sistema emprega fontes de banda larga, filtros, e fotodetectores idênticos, o que propicia uma excelente estabilidade da razão entre o sinal lido ( $P_s$ ) e o de referência ( $P_r$ ). Estas variações foram menores que 0,5 % (Kato, 2001) nos testes preliminares e se mantiveram nos ensaios com folhelhos. A fibra óptica utilizada nos ensaios é do tipo monomodo (um modo de propagação da luz) e possui 125 mm de diâmetro externo.

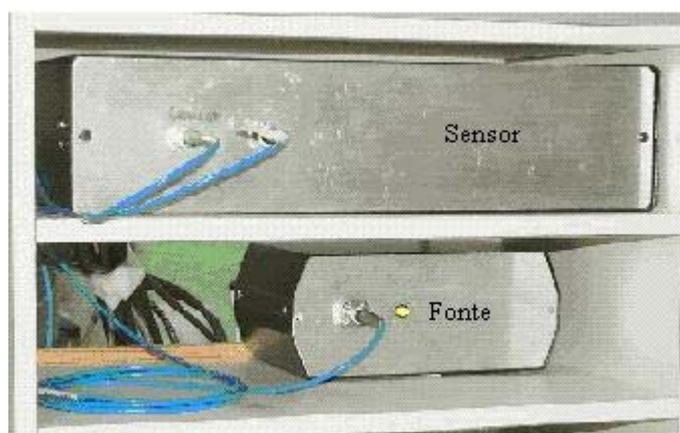


Figura 5. 5 – Novo equipamento para medida de concentração

Outra modificação importante foi a realizada na ponta do sensor que é inserido no reservatório inferior da câmara de difusão. Anteriormente, utilizava-se

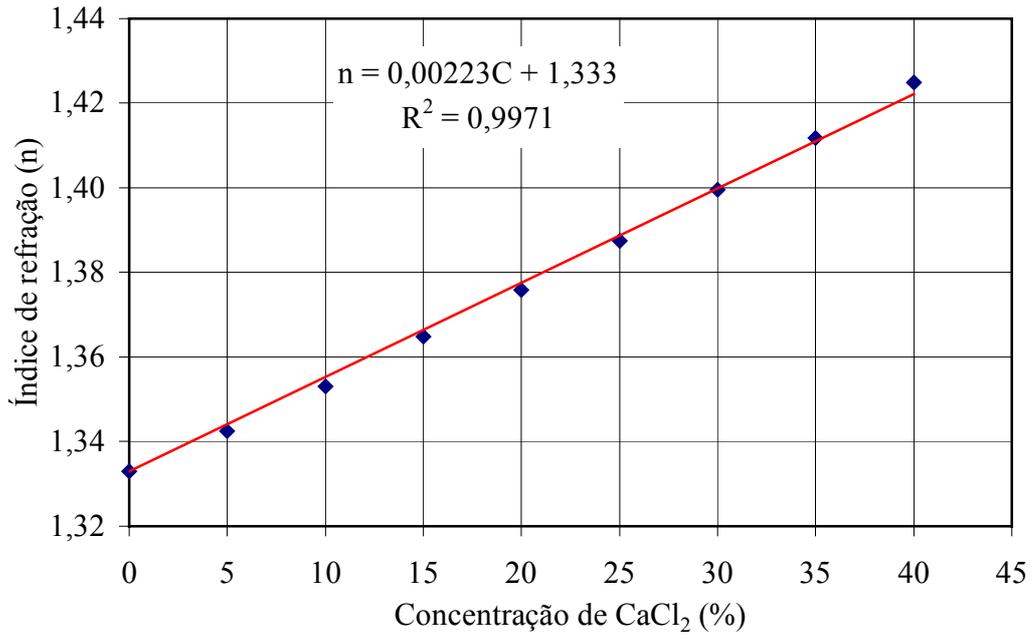
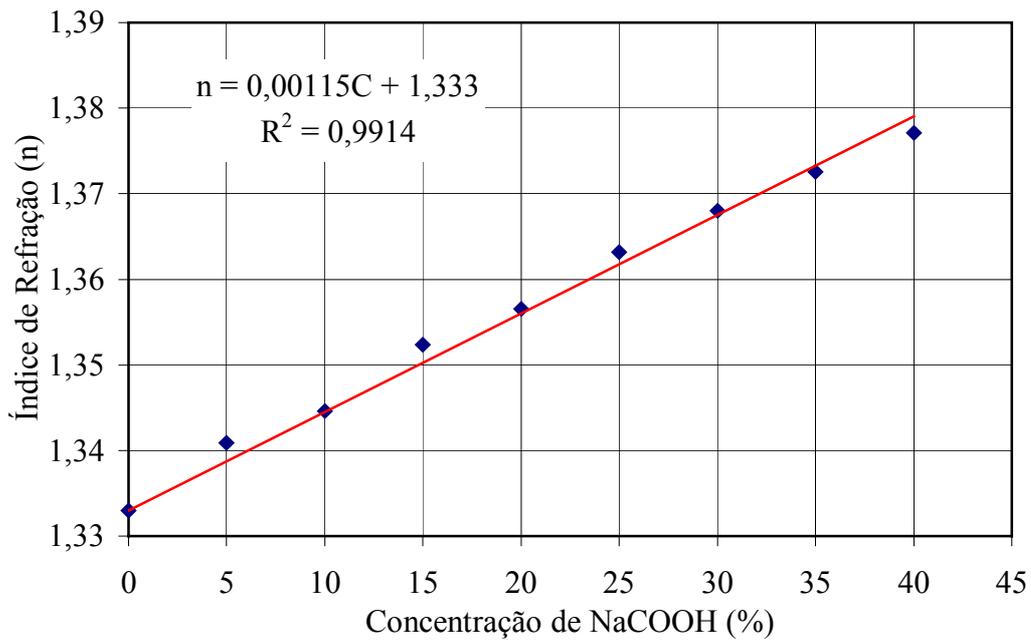
uma fibra óptica cortada perpendicularmente a seu eixo e protegida por um tubo de aço inoxidável que impedia a limpeza da ponta da mesma. A nova configuração utiliza ao invés do tubo de aço inoxidável, uma proteção plástica que permite a limpeza da ponta da fibra a cada ensaio. A Figura 5. 6 apresenta este sensor instalado no reservatório inferior da câmara de ensaios.



Figura 5. 6 – Novo sensor utilizado no reservatório inferior

Utilizando-se este novo sistema, realizou-se ensaios de calibração para obter a relação entre o índice de refração e a concentração da solução salina para dois diferentes sais. Este ensaio consiste em determinar o índice de refração para concentrações conhecidas da solução de interesse e, por regressão linear obter a equação que governa o processo.

Estes ensaios foram realizados para soluções de  $\text{CaCl}_2$  e em três calibrações diferentes apresentaram a mesma equação governante, uma das quais é apresentada na Figura 5. 7. A Figura 5. 8 apresenta a curva de calibração para uma solução de formiato de sódio  $\text{NaCOOH}$ . Nestas calibrações os resultados mostram uma variação linear do índice de refração com a concentração e uma pequena dispersão dos pontos, o que pode ser verificado através do coeficiente de correlação da reta ( $R^2=0,9971$  e  $0,9914$ ).

Figura 5. 7 – Variação do índice de refração com a concentração de  $\text{CaCl}_2$ Figura 5. 8 – Variação do índice de refração com a concentração de  $\text{NaCOOH}$

## 5.4. Ensaio Realizados

### 5.4.1. Ensaio com Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$ )

A Figura 5. 9 apresenta a curva de crescimento de concentração dada pela fibra óptica para o CP32. O sensor de fibra óptica estimou uma concentração de  $\text{CaCl}_2$  em torno de 4,0 %, enquanto a análise química realizada no fluido do reservatório inferior apresentou uma concentração de 0,15 % de  $\text{CaCl}_2$  e uma concentração total ( $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{CaCl}_2$ ) de 1,07%. Como estes resultados não foram satisfatórios, em função da grande diferença entre as concentrações obtidas, dois (2) diferentes ensaios foram programados para avaliar a fibra óptica dentro e fora da célula de difusão, de forma a validar a sua utilização no monitoramento da variação da concentração de sais.

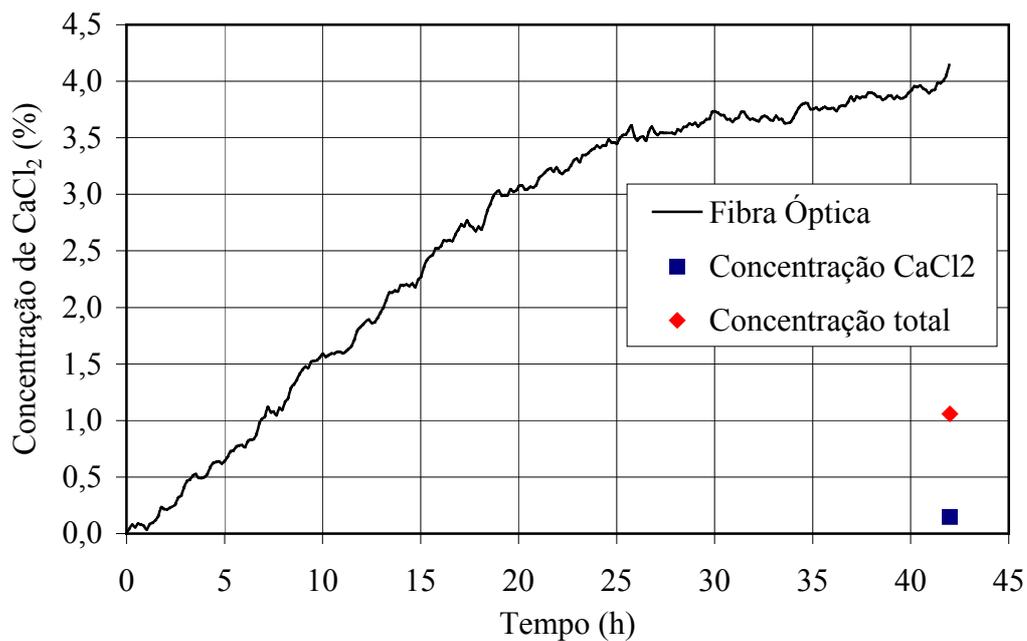


Figura 5. 9 – Variação da concentração de sais no reservatório inferior (CP32)

Para avaliar a fibra óptica fora da célula de difusão foi utilizado o aparato experimental apresentado na Figura 5. 10 onde uma amostra de solo residual é compactada em um “niple” de pvc que posteriormente é conectado a dois joelhos que servem de reservatórios. No reservatório a jusante colocou-se uma solução com concentração de 35 % de  $\text{CaCl}_2$  e no reservatório a montante colocou-se

água. De forma a monitorar o transporte de íons por difusão colocou-se no reservatório de montante o sensor de fibra óptica e o condutivímetro.



Figura 5. 10 – Esquema do equipamento utilizado no ensaio de difusão em solo residual

A Figura 5. 11 apresenta a variação da concentração em função do tempo no reservatório de montante ao longo do ensaio que transcorreu por seis dias. Entre o segundo e quinto dia do ensaio, observa-se que as medidas de concentração obtidas pelo sensor à base de fibras ópticas e o condutivímetro não apresentaram concordância satisfatória, o que foi alcançado ao final do sexto dia onde as concentrações de 5,27 % e 5,51 % de  $\text{CaCl}_2$  foram obtidas pela fibra óptica e condutivímetro, respectivamente.

Ao fim do ensaio, coletou-se o fluido presente no reservatório e realizou-se uma análise química por titulação com nitrato de prata para determinação da concentração de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). De posse da concentração de  $\text{Cl}^-$ , realizou-se uma análise estequiométrica obtendo-se uma concentração de 5,46 % de  $\text{CaCl}_2$ . Com base na proximidade dos resultados da concentração de  $\text{CaCl}_2$  obtida por três metodologias diferentes, conclui-se que a fibra óptica apresenta um bom funcionamento em ensaios fora da célula de difusão. Um ensaio similar ao apresentado acima foi realizado por Caetano *op. cit.* em um corpo de prova de arenito chegando-se à mesma conclusão.

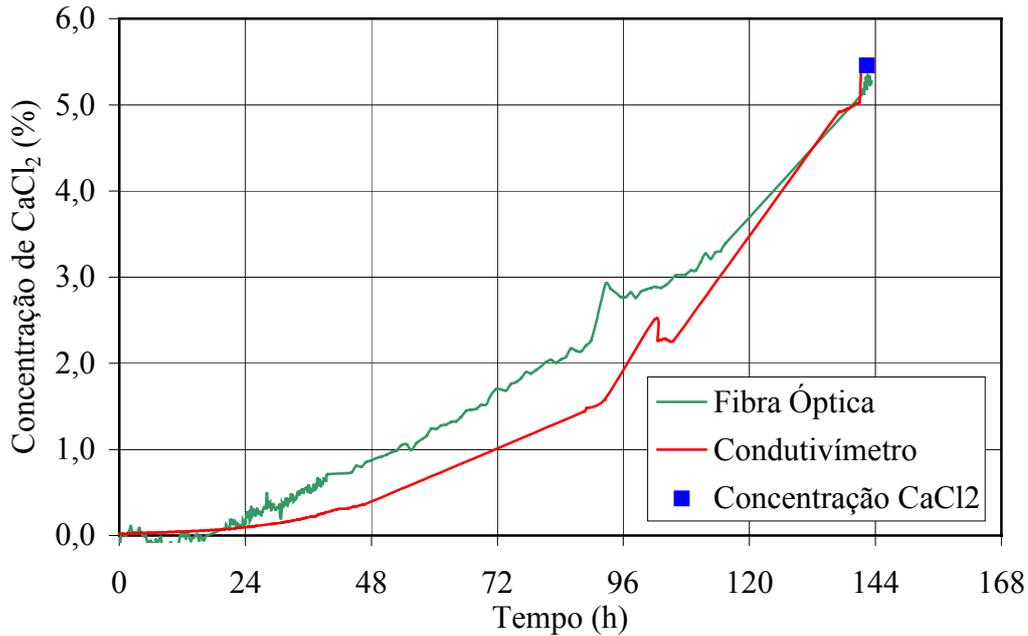


Figura 5. 11 – Variação da concentração de sais no ensaio com solo residual

Um segundo ensaio foi realizado dentro da célula de difusão num corpo de prova de alumínio, o qual possui um furo central de modo a permitir o contato entre os reservatórios de topo e base. A fibra óptica foi utilizada para monitorar a variação de concentração de  $\text{CaCl}_2$  no reservatório da base, inicialmente saturado com água. Como fluido de circulação no reservatório de topo utilizou-se uma solução idêntica à do ensaio anterior com concentração de 35 % de  $\text{CaCl}_2$ . A Figura 5. 12 apresenta a variação da concentração de  $\text{CaCl}_2$  em função do tempo obtida pela fibra óptica. Como o ensaio foi realizado dentro da câmara não foi possível a utilização do condutivímetro para monitorar em tempo real a variação da concentração salina.

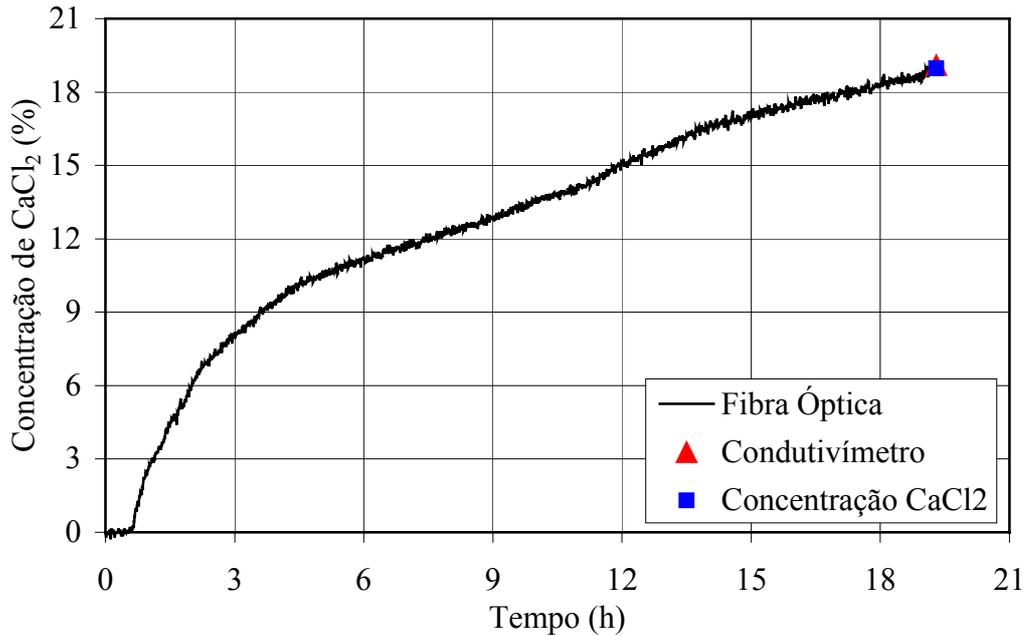


Figura 5. 12 – Variação da concentração de sais no ensaio com alumínio vazado

O ensaio transcorreu por aproximadamente 20 horas, e ao final a fibra óptica estimou uma concentração de 19,01 % de CaCl<sub>2</sub>. Concluído o ensaio, o fluido presente no reservatório da base foi coletado e por meio do condutivímetro estimou-se uma concentração de 19,09 % de CaCl<sub>2</sub>. A análise química realizada estimou uma concentração de 18,98 % de CaCl<sub>2</sub>. Em função da boa concordância entre os resultados obtidos, verificou-se o bom funcionamento da fibra óptica e concluiu-se que é possível também a utilização deste sensor dentro da câmara de ensaios.

Considerando o sucesso obtido nos dois ensaios realizados anteriormente, decidiu-se então utilizar este sensor nos ensaios do CP33 e CP15. A Figura 5. 13 apresenta a variação de concentração de sais em função do tempo medida pelo sensor para o CP33. Nesta figura também são apresentadas as medidas de concentração total obtidas pela análise química e pelo condutivímetro e a medida de concentração de CaCl<sub>2</sub> obtida pela análise química. Embora os resultados obtidos para a concentração total apresentem boa concordância entre si, diferem bastante daquele obtido pela fibra óptica (0,27 %). Resultados discordantes se repetiram no ensaio com o CP15, colocando novamente em dúvida a eficiência da fibra óptica na medida de concentração salina em ensaios com folhelhos.

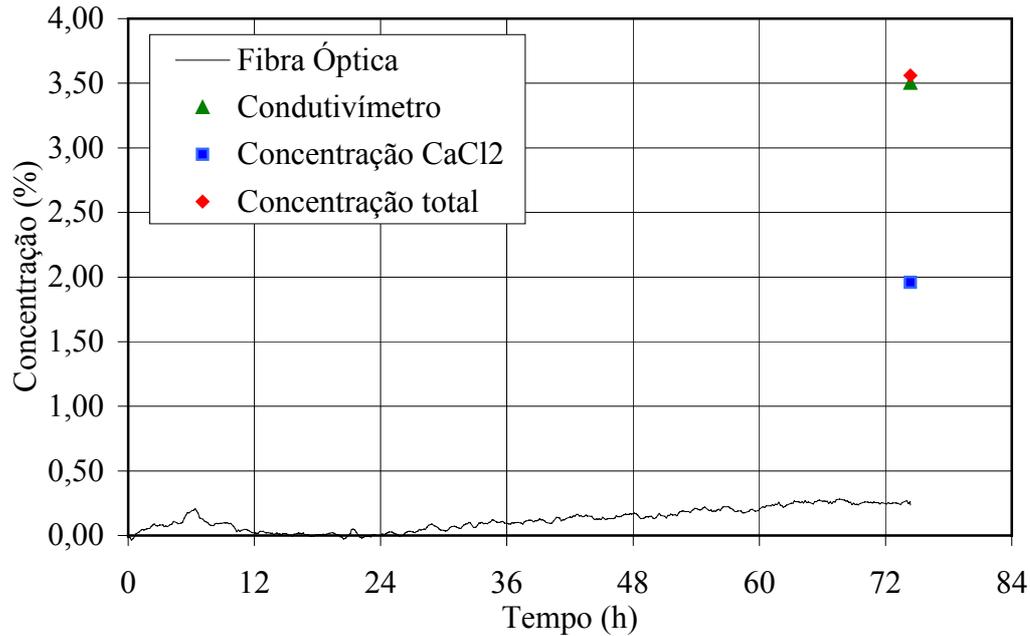


Figura 5. 13 – Variação da concentração de sais no reservatório inferior (CP33)

Após a realização destes ensaios supôs-se que as discrepâncias entre as leituras observadas nos ensaios com folhelho pudessem ser devido a sólidos em suspensão no fluido do reservatório inferior. Desta forma, resolveu-se realizar um teste para checar o efeito que sólidos em suspensão podem provocar nas medidas da fibra óptica.

Para realização deste ensaio primeiro definiu-se uma solução padrão de  $\text{CaCl}_2$  com concentração de 27,4 %. Foram colocados 25 ml desta solução em quatro diferentes tubos plásticos e realizadas as medidas de concentração utilizando o sensor de fibra óptica. Após as medidas feitas em cada um dos tubos de ensaio, diferentes massas de folhelho foram dissolvidas simulando diferentes quantidades de sólidos em suspensão. A Figura 5. 14 apresenta os tubos plásticos com as respectivas massas de folhelho acrescentadas às soluções. Posteriormente, as soluções foram agitadas e as suas concentrações determinadas utilizando o sensor de fibras ópticas.

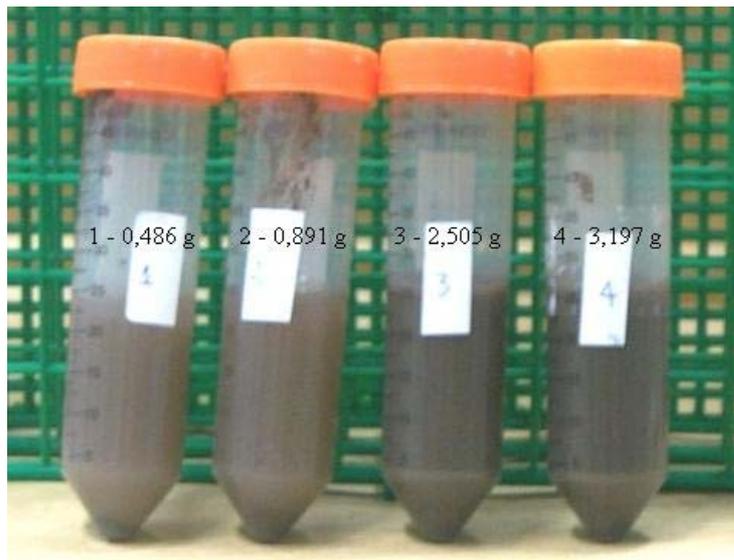


Figura 5. 14 – Tubos plásticos com o folhelho em suspensão

Logo em seguida, os tubos plásticos foram levados para uma centrífuga onde foi feita a separação entre as fases líquida e sólida, a qual foi realizada em 15 minutos a uma rotação de 3000 rpm. Por fim, o material foi retirado da centrífuga e novamente as concentrações das soluções determinadas pela fibra óptica. A Figura 5. 15 apresenta os tubos após a centrifugação.

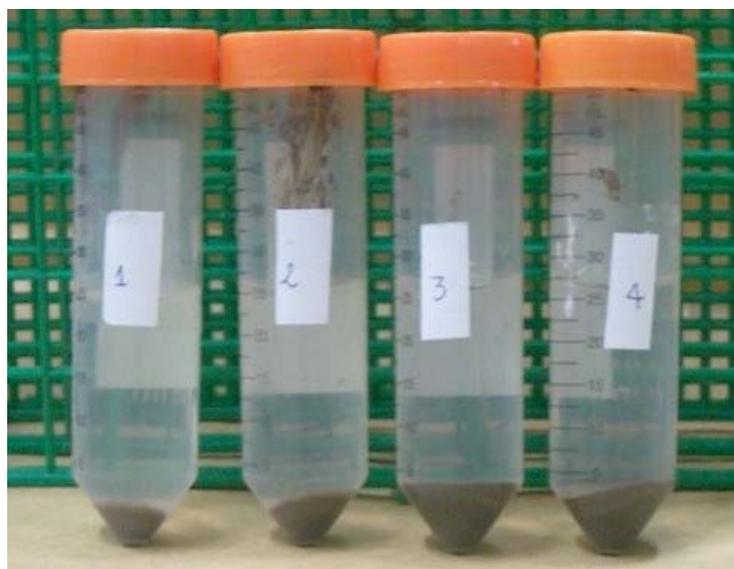


Figura 5. 15 – Tubos plásticos com o folhelho após a centrifugação

A Tabela 5. 1 apresenta os valores de concentração medidos nos tubos plásticos com a solução pura, a solução com sólidos em suspensão, a solução após a centrifugação, e além disso, o erro entre as medidas realizadas. Observa-se nas medidas das soluções com sólidos em suspensão que realmente existe uma

redução da concentração com o aumento dos sólidos em suspensão, mas o erro entre as medidas não passou de 4,51 % enquanto que nas medidas das soluções puras verifica-se um erro de 7,58 %, ou seja, a concentração de  $\text{CaCl}_2$  variou 2 % em relação à concentração inicial adotada (27,4 %). Desta forma, pode-se concluir que os sólidos em suspensão podem até interferir nas leituras da fibra óptica mas não são a principal razão para explicar as discrepâncias entre as medidas de concentração verificadas nos ensaios com folhelho.

Tabela 5. 1 – Valores de concentração obtidos para cada tubo plástico

Tubo	Solução pura	Solução com sólidos em suspensão	Solução após a centrifugação	Erro em %
1	28,74	28,02	28,33	2,57
2	26,79	27,96	28,01	4,39
3	26,66	26,77	27,56	3,32
4	27,52	27,73	27,20	1,92
Erro em %	7,58	4,51	4,09	

Após ter-se verificado que a presença de sólidos em suspensão no fluido do reservatório inferior pouco interferem nas medidas da fibra óptica, efetuou-se uma nova calibração da fibra óptica que foi utilizada nos três ensaios seguintes. A Figura 5. 16 apresenta a variação da concentração em função do tempo medida pela fibra óptica para o ensaio no CP35.

Observa-se uma boa aproximação entre as leituras realizadas pela fibra óptica, pelo condutivímetro e a concentração total obtida por análise química. Este comportamento também foi verificado por Caetano *op. cit.* no ensaio do CP26 onde a concentração de  $\text{CaCl}_2$  obtida pela fibra óptica (2,98 %) é mais próxima da concentração total (3,06 %) do que da concentração de  $\text{CaCl}_2$  (1,68 %) obtidas pela análise química.

Isto acontece porque a curva de calibração da fibra óptica é obtida para uma solução pura de  $\text{CaCl}_2$ , e como verificado pelas análises químicas, o fluido presente no reservatório inferior nos ensaios com folhelho possui vários cátions como o Na, K e Mg que também modificam o índice de refração da solução. Esta observação também explica os bons resultados obtidos em solo residual fora da célula de difusão (Figura 5. 11) e em alumínio dentro da célula de difusão (Figura 5. 12), pois nestes ensaios o fluido onde o sensor de fibra óptica estava medindo concentração continha somente  $\text{CaCl}_2$ .

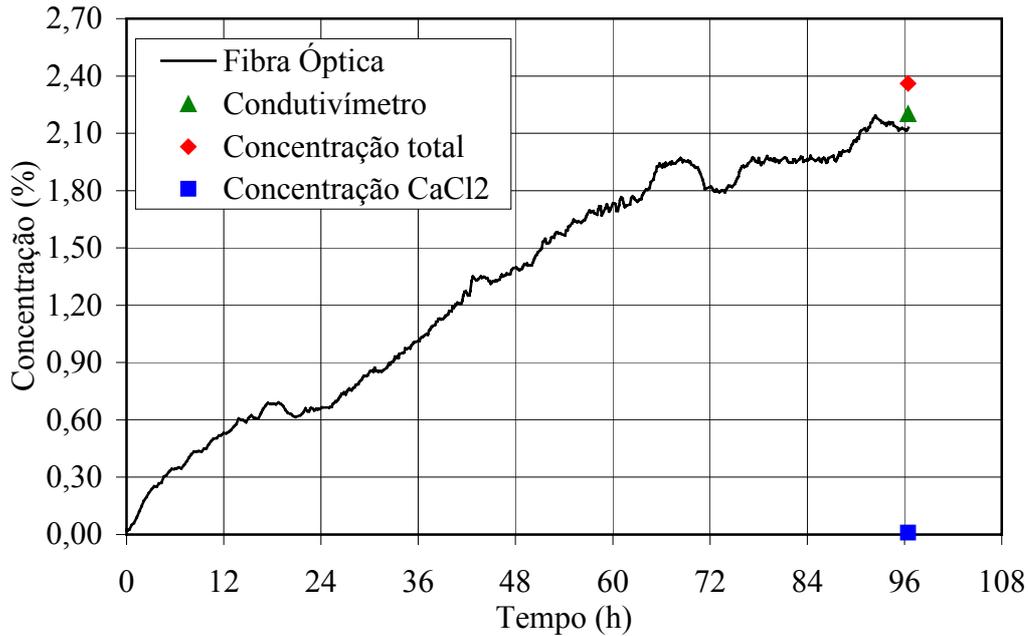


Figura 5. 16 – Variação da concentração ao longo do ensaio (CP35)

Os ensaios seguintes realizados no CP36 e CP37, não apresentaram resultados satisfatórios. As análises após estes ensaios indicaram que as medidas realizadas pela fibra óptica no início do ensaio quando o reservatório inferior estava preenchido com água pura, apresentaram um aumento da razão entre  $P_s$  e  $P_r$  em relação à razão verificada na calibração para água pura. A razão entre estas leituras só deveria variar com a mudança do índice de refração provocada por variação da concentração salina.

Ensaio de cultura realizados no fluido do reservatório inferior apresentaram uma grande quantidade de microorganismos. Ensaio específicos não foram realizados mas acredita-se que estes microorganismos podem criar um filtro biológico na face da fibra óptica e alterar a medida de concentração realizada. Uma outra possibilidade é a contaminação da ponta da fibra por alguma molécula do óleo mineral que é utilizado como fluido confinante nos ensaios dentro da célula de difusão. Isto pode ocorrer se não for realizada uma limpeza cuidadosa do reservatório inferior antes de se iniciar os ensaios.

#### 5.4.2. Ensaio com Formiato de Sódio (NaCOOH)

Um ensaio foi realizado no CP34 utilizando como fluido de circulação no topo do corpo de prova uma solução 40 % de formiato de sódio (NaCOOH). A

Figura 5. 17 apresenta a variação da concentração obtida pela fibra óptica ao longo do ensaio no CP34 e também a concentração dada pelo condutivímetro e as concentrações total e de  $\text{CaCl}_2$  obtidas pela análise química ao final do ensaio. Observa-se uma diferença entre o valor da concentração obtida pelo condutivímetro e o da concentração total dada pela análise química. Isto acontece, primeiro porque na análise química a concentração dos sais orgânicos não foi medida mas somente a concentração dos sais inorgânicos, e também, porque, como visto no item 5.2.2, os sais inorgânicos aumentam o valor da condutividade da solução. Se ao invés da equação de calibração do  $\text{NaCOOH}$  fosse utilizada a equação obtida para o  $\text{CaCl}_2$ , a conversão da condutividade medida pelo condutivímetro (31,7 mS/cm) forneceria uma concentração de 2,68 %, valor este mais próximo daquele obtido pela fibra óptica.

A presença dos sais inorgânicos no reservatório inferior, comprovada pela análise química, também interferem na medida de concentração da fibra óptica que foi determinada considerando a curva de calibração para uma solução pura de  $\text{NaCOOH}$ . Desta forma torna-se difícil e imprudente comparar os valores de concentração obtidos neste ensaio.

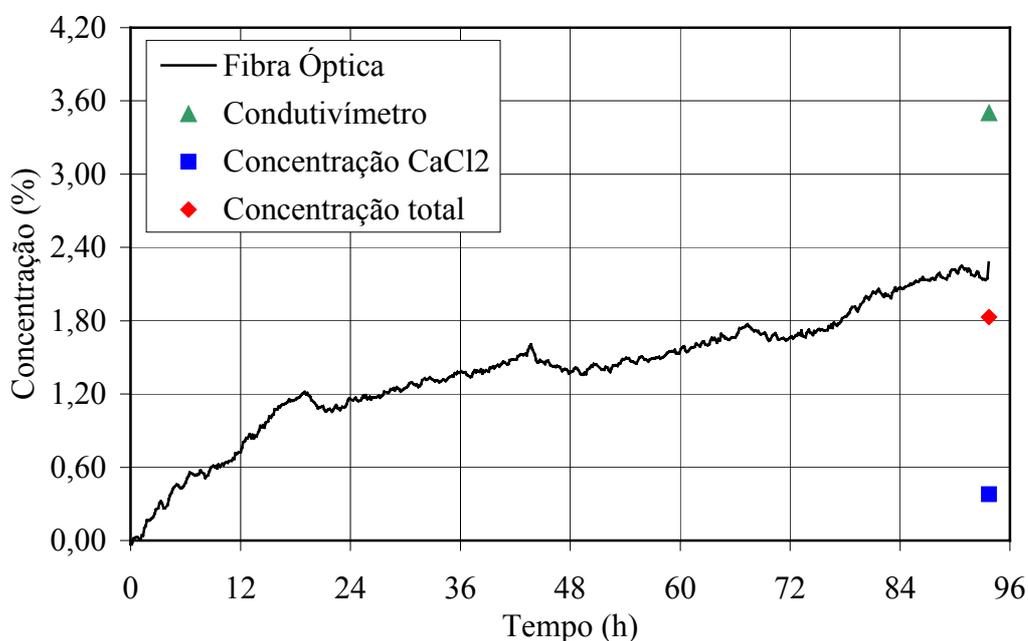


Figura 5. 17 – Variação da concentração ao longo do ensaio (CP34)

Outra possível fonte de erro nas medidas de concentração utilizando a fibra óptica é a existência de picos sistemáticos de 24 em 24 horas verificada também

em outros ensaios e que pode ser observada nas Figuras 5.16 e 5.17. Suspeita-se que estes picos estejam possivelmente relacionados a interferências elétricas, visto que foram constatadas oscilações na rede elétrica provocadas por equipamentos que consomem muita energia ou de partida rápida.

Um ensaio específico para avaliar esta hipótese foi realizado ligando e desligando o ar condicionado da sala de ensaios. A Figura 5. 18 apresenta a variação da razão e da temperatura ao longo deste ensaio onde observou-se uma variação de 2,42 % na razão entre os sinais Ps e Pr. Neste ensaio fica difícil dizer se a queda da razão é função da variação da corrente elétrica provocada pela entrada em funcionamento do ar condicionado ou se é devido a queda de temperatura provocada por ele. Entretanto, nota-se uma queda brusca da razão nas três vezes em que o ar condicionado foi ligado. Uma forma simples, entretanto cara, de se evitar estas interferências é a utilização de uma linha de alimentação elétrica específica para a instrumentação do laboratório.

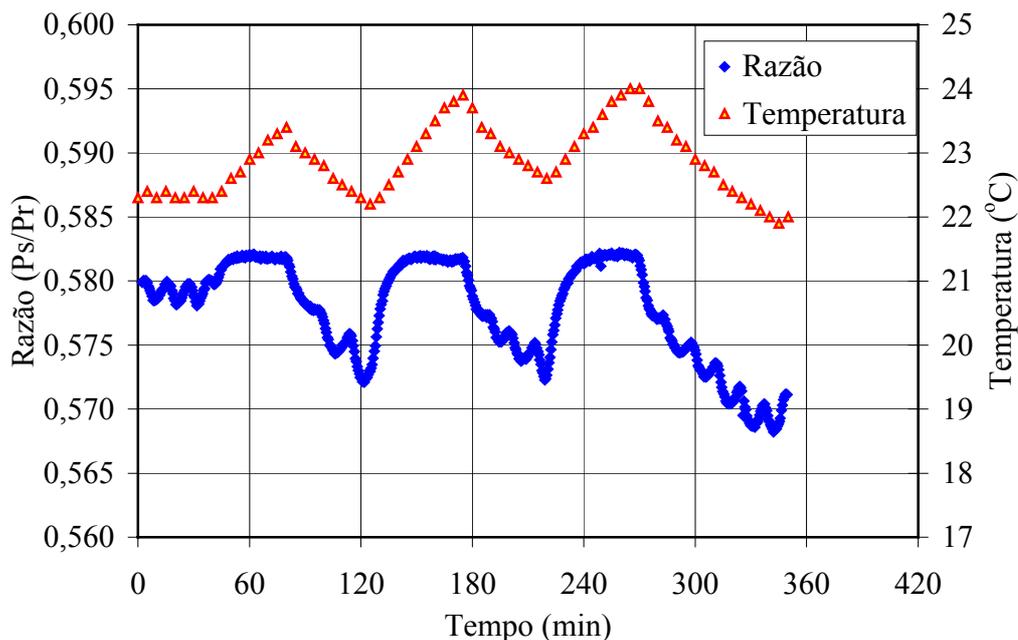


Figura 5. 18 – Variação da razão dos sinais da fibra óptica em função do tempo e da temperatura

A Figura 5. 19 apresenta variações da razão e da temperatura para um ensaio realizado num corpo de prova de celofane dentro da célula de difusão. Neste ensaio o ar condicionado permaneceu ligado o que garantiu pouca variação da temperatura, entretanto verifica-se oscilações regulares da razão provocadas pelo

ligar e desligar do compressor do ar condicionado. A variação da razão devido a este efeito é menor que 0,5 % e portanto considerada desprezível. Entretanto, constatou-se no ensaio apresentado a seguir que esta razão varia com a temperatura e isto pode ter influenciado os resultados dos ensaios com folhelho.

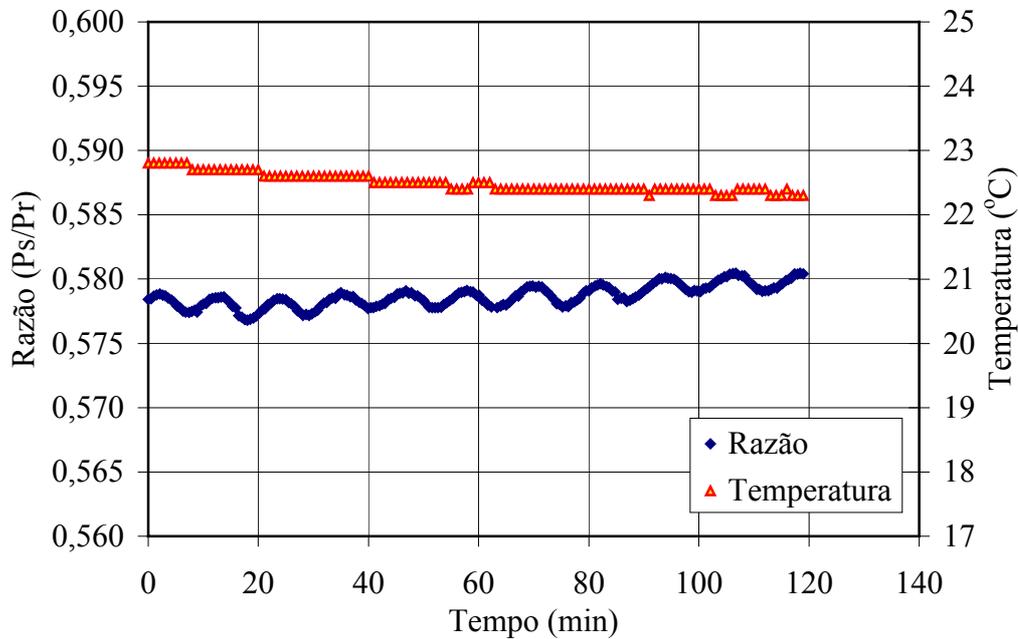


Figura 5. 19 – Variação da razão dos sinais da fibra óptica em função do tempo e da temperatura para ensaio com celofane na célula de difusão

De forma a avaliar o efeito da temperatura na razão dos sinais da fibra óptica, realizou-se um ensaio onde o condutímetro e a fibra óptica foram imersos num becker com uma solução de concentração conhecida. A Figura 5. 20 apresenta a variação da razão (Ps/Pr) e da temperatura no decorrer deste ensaio, onde verifica-se que qualquer oscilação da temperatura provoca variação na razão. Esta variação seria considerada aceitável se fosse menor que 0,5 %, entretanto, a razão entre os sinais variou 2,86 % para uma variação de 3,4 °C na temperatura, o que corresponde a 0,80 % de  $\text{CaCl}_2$  que certamente é inaceitável, já que se pretende medir concentrações de aproximadamente 4 % nos ensaios em folhelhos.

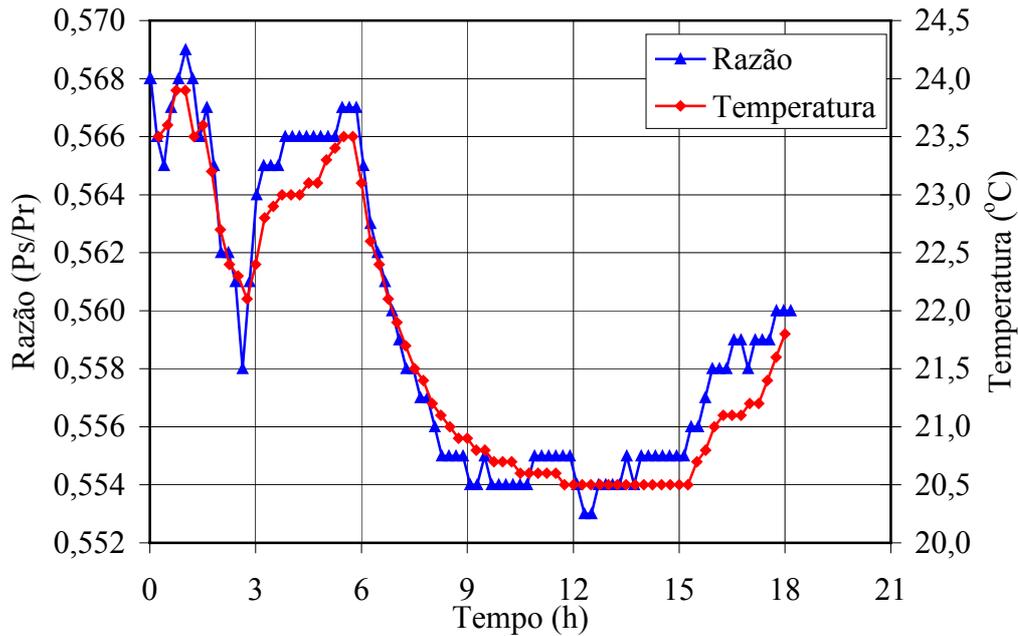


Figura 5.20 – Variação da razão (Ps/Pr) em função do tempo e da temperatura

Conclui-se destes ensaios que a variação de temperatura na sala de testes introduz erros nas medidas de concentração. Suspeita-se que algum componente eletrônico do sensor de fibras ópticas não se encontre funcionando perfeitamente, já que estes foram anteriormente testados apresentando bons resultados. Desta forma, uma verificação dos componentes eletrônicos foi realizada no equipamento e novas calibrações são apresentadas na seção seguinte. Segundo Valente (2003) a nova versão do equipamento, que ainda não está disponível, é dotada de um controlador termoeletrônico que reduz os efeitos da variação de temperatura.

### 5.5. Reavaliação da Fibra Óptica e do Condutivímetro

Após a avaliação dos componentes eletrônicos do equipamento, realizada pela equipe do Laboratório de Transdutores do Departamento de Engenharia Mecânica, novos ensaios de calibração foram realizados. Nesta nova campanha, foram realizadas calibrações simultâneas para soluções de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$  utilizando tanto a fibra óptica quanto o condutivímetro.

Nos ensaios realizados com folhelho na célula de difusão, verificou-se no fluido presente no reservatório inferior concentrações menores que 5 % em peso,

entretanto, este foi o menor valor de concentração adotado nas calibrações anteriormente realizadas (Figura 5. 7). Sendo assim, nesta nova calibração, valores abaixo de 5 % foram adotados de forma a verificar se existe uma equação geral que possa ser utilizada para qualquer solução salina.

As Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam, respectivamente, além dos valores de temperatura (T), índice de refração (n) e condutividade obtidos nas calibrações, os valores de molalidade, concentrações em peso (C) e atividade química ( $A_{fp}$ ) adotados para as soluções de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$ . Os valores da atividade química para as concentrações adotadas são apresentadas por Robinson & Stokes (1959), para uma temperatura de 25 °C. Desta forma, tomou-se o cuidado de controlar a temperatura na sala de ensaios e medir a temperatura da soluções durante as calibrações realizadas.

Tabela 5. 2 – Valores adotados e obtidos para a calibração do  $\text{CaCl}_2$

<b><math>\text{CaCl}_2</math></b>					
Molalidade	C (%)	$A_{fp}$	T	n	Condutividade
0,000	0,000	1,000		1,333	0,000
0,400	4,251	0,981	25,1	1,344	65,000
0,500	5,258	0,976	25,1	1,346	76,900
0,600	6,243	0,970	25,0	1,349	88,400
0,700	7,209	0,964	25,0	1,351	100,700
0,800	8,155	0,958	25,1	1,353	111,300
1,600	15,080	0,899	25,0	1,372	173,900
2,000	18,165	0,862	25,1	1,379	189,200
2,500	21,720	0,809	25,0	1,390	202,000
2,995	24,948	0,750	25,1	1,400	205,000
3,796	29,642	0,650	25,3	1,413	196,500
4,990	35,642	0,500	25,2	1,431	162,100

Tabela 5. 3 – Valores adotados e obtidos para a calibração do NaCl

NaCl					
Molalidade	C (%)	A <sub>fp</sub>	T	n	Condutividade
0,000	0,000	1,000		1,333	0,000
0,300	1,723	0,990	25,2	1,336	29,800
0,600	3,388	0,980	25,2	1,339	54,700
0,900	4,997	0,970	25,2	1,342	77,100
1,000	5,522	0,967	25,0	1,343	84,500
1,200	6,554	0,960	25,1	1,345	98,100
1,600	8,551	0,946	25,3	1,348	123,400
2,200	11,393	0,924	25,5	1,355	164,400
2,800	14,063	0,901	25,3	1,358	183,400
3,600	17,382	0,869	25,2	1,364	210,000
4,400	20,455	0,834	25,5	1,368	225,000
5,200	23,307	0,798	25,3	1,375	242,000
5,800	25,316	0,769	25,3	1,379	251,000

Tabela 5. 4 – Valores adotados e obtidos para a calibração do KCl

KCl					
Molalidade	C (%)	A <sub>fp</sub>	T	n	Condutividade
0,000	0,000	1,000		1,333	0,000
0,300	2,188	0,990	24,8	1,336	35,700
0,600	4,282	0,981	24,8	1,339	67,900
0,700	4,960	0,978	24,9	1,340	80,300
0,800	5,628	0,974	25,0	1,341	89,700
1,000	6,938	0,968	25,1	1,343	108,400
1,200	8,212	0,962	25,1	1,345	127,700
1,800	11,831	0,943	25,1	1,350	184,700
2,200	14,090	0,930	25,2	1,353	216,000
2,800	17,269	0,910	25,4	1,357	264,000
3,400	20,222	0,890	25,2	1,362	303,000
4,000	22,971	0,870	25,5	1,366	347,000
4,600	25,536	0,850	25,3	1,370	378,000

A Figura 5. 21 apresenta a calibração das soluções de CaCl<sub>2</sub>, NaCl e KCl utilizando a fibra óptica. Pode-se observar que cada solução salina possui uma curva própria e diferenciada, mesmo para baixos valores de concentração. A

Figura 5. 22 apresenta as curvas de calibração obtidas com o condutivímetro, onde observa-se que para valores abaixo de 10 % pode-se adotar uma mesma equação para as três soluções utilizadas. A equação obtida é apresentada no gráfico da Figura 5. 23.

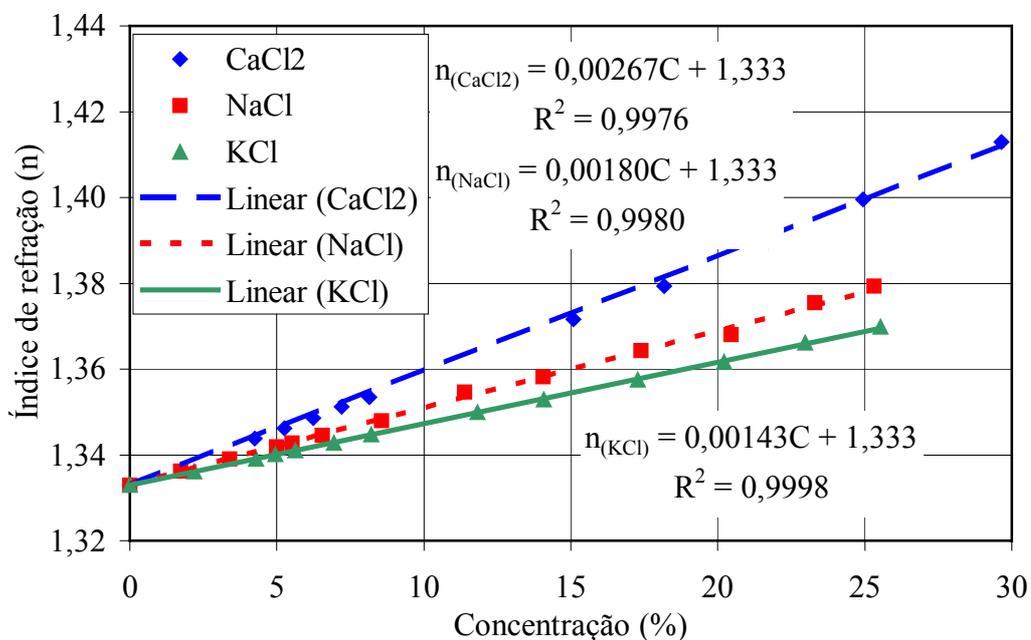


Figura 5. 21 – Variação do índice de refração com a concentração para o  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$

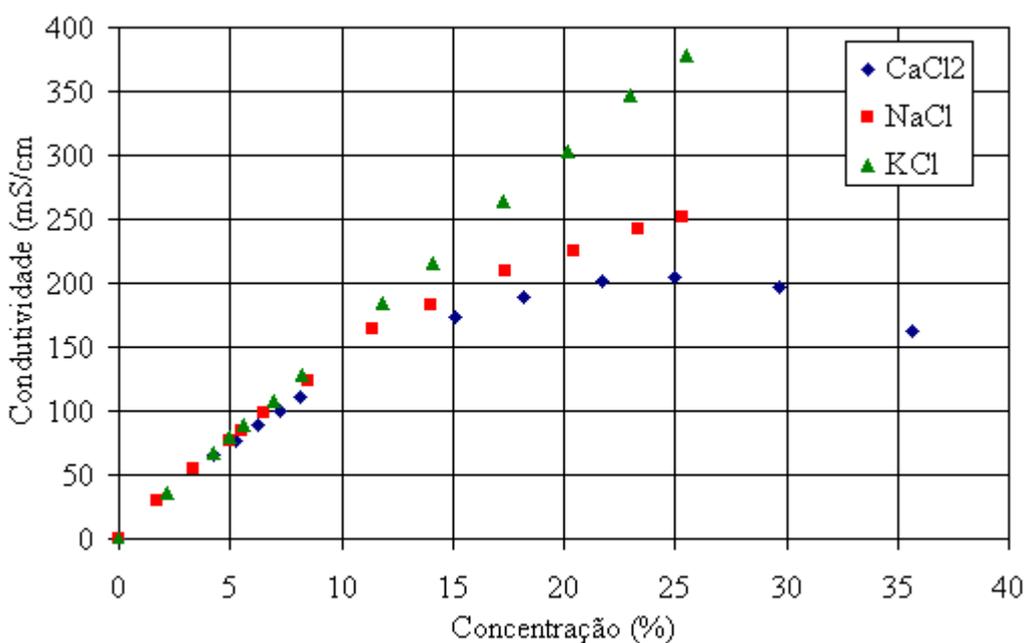


Figura 5. 22 – Variação da condutividade com a concentração para o  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$

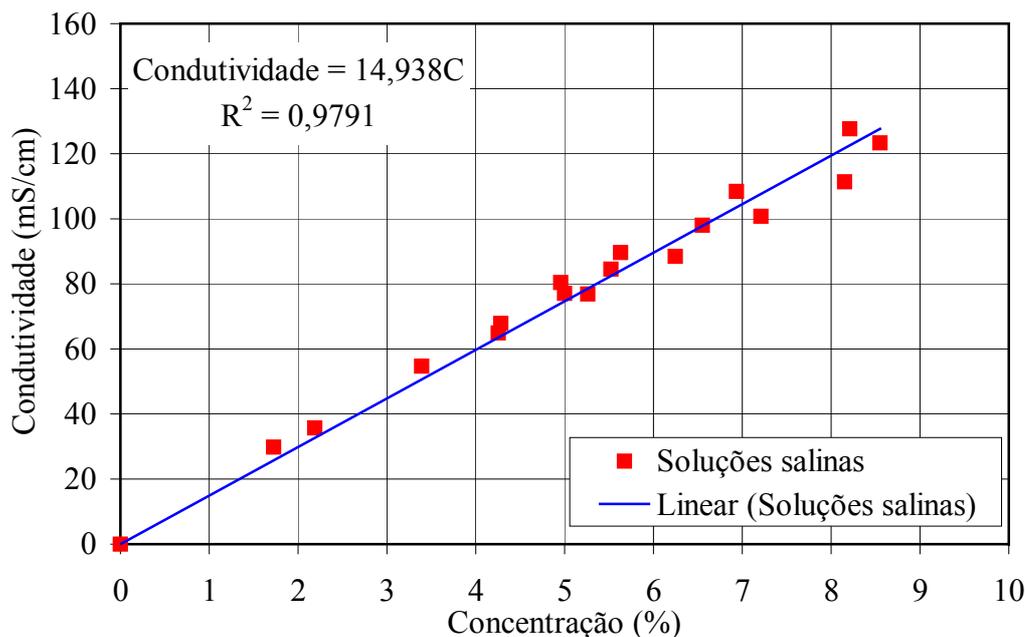


Figura 5. 23 – Variação da condutividade com a concentração para qualquer solução salina

Em função destas calibrações e dos resultados obtidos nos ensaios já realizados, pode-se concluir que para ensaios em folhelhos, onde verifica-se no reservatório inferior (de medida) vários íons a diferentes concentrações, a medida de concentração utilizando-se fibra óptica, não se mostra apropriada, mesmo para baixos valores de concentração. Isto porque cada solução salina possui uma curva de calibração própria.

As calibrações realizadas com o condutímetro mostram que para pequenas concentrações (< 10%), pode-se adotar uma única curva de calibração para todas as soluções salinas. Esta é a razão pela qual observa-se nos ensaios realizados em folhelhos, uma boa concordância entre as medidas realizadas pelo condutímetro e a análise química total. Infelizmente, ainda não se dispõe de tecnologia para utilizar esta técnica dentro da célula de difusão, entretanto, abre-se uma nova linha de pesquisa para trabalhos futuros.

Como verificou-se que não é adequado associar o índice de refração com a concentração, fez-se uma tentativa de associá-lo com a atividade química da solução. Desta forma, gráficos de condutividade e índice de refração em função da atividade química foram construídos e apresentados a seguir.

Os gráficos das Figuras 5.24 e 5.25 apresentam, respectivamente, a variação do índice de refração e da condutividade das soluções com a atividade química. Observa-se na Figura 5. 24 que para atividades maiores que 0,9 pode-se obter uma única curva de calibração para o KCl e o NaCl, mas o CaCl<sub>2</sub> apresenta um comportamento diferente, necessitando de uma curva de calibração específica. Desta forma, pode-se concluir que no ensaio com folhelho o uso do índice de refração para estimativa da atividade química das soluções também não se mostra apropriada.

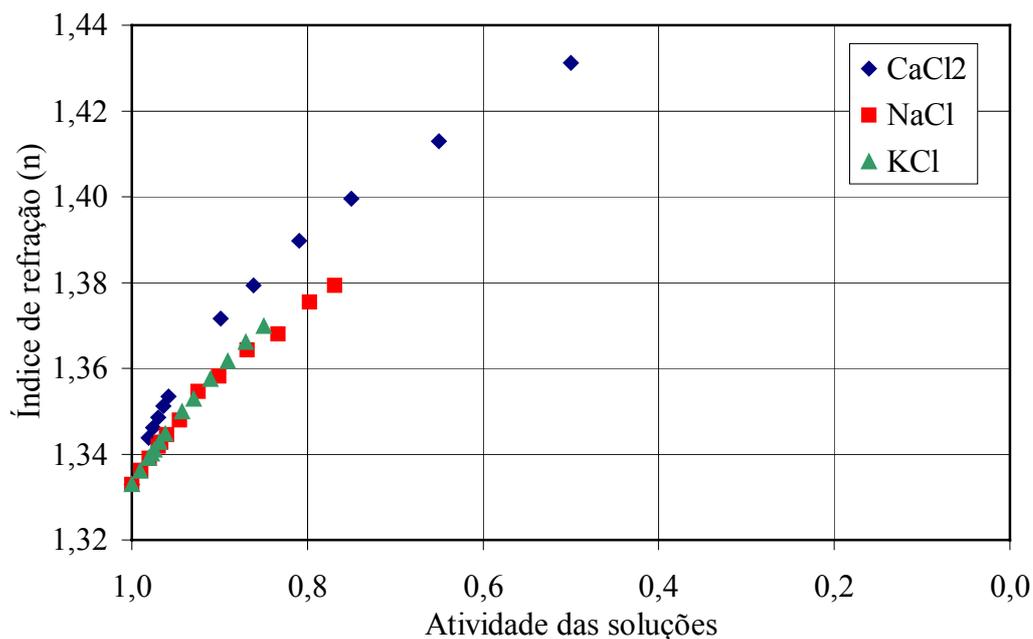


Figura 5. 24 – Variação do índice de refração com a atividade para o CaCl<sub>2</sub>, NaCl e KCl

A Figura 5. 25 mostra as curvas de calibração da condutividade das soluções em função da atividade, onde verifica-se comportamentos diferenciados para cada solução. A Figura 5. 26 apresenta somente o trecho com atividade acima de 0,9, onde observa-se que existe para cada solução salina uma curva de calibração específica. Pode-se, assim, concluir que a estimativa da atividade das soluções utilizando a condutividade também é inadequada para os ensaios com folhelhos.

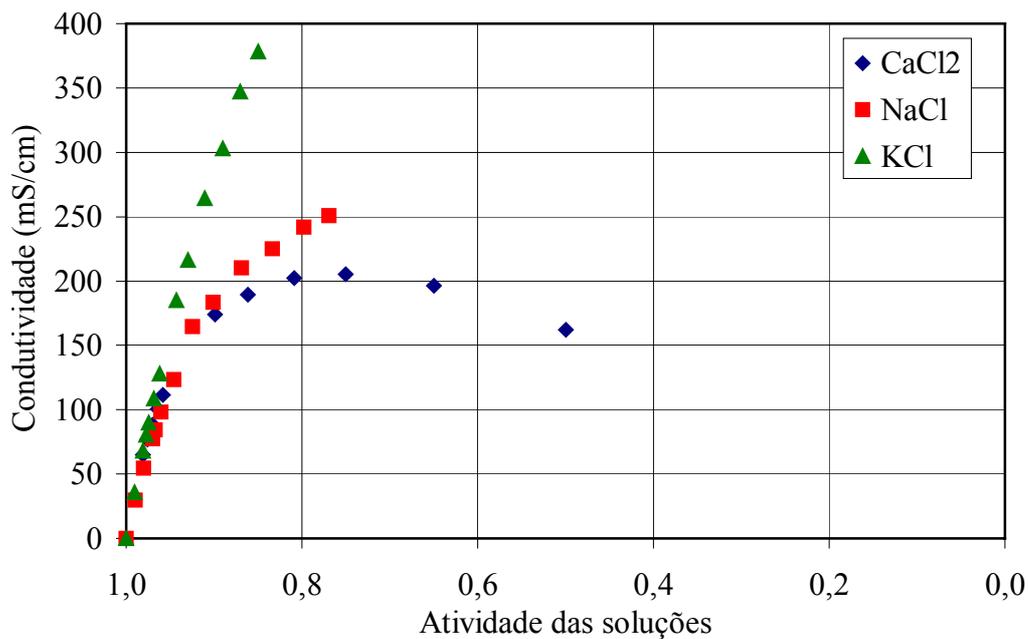


Figura 5. 25 – Variação da condutividade com a atividade para o CaCl<sub>2</sub>, NaCl e KCl

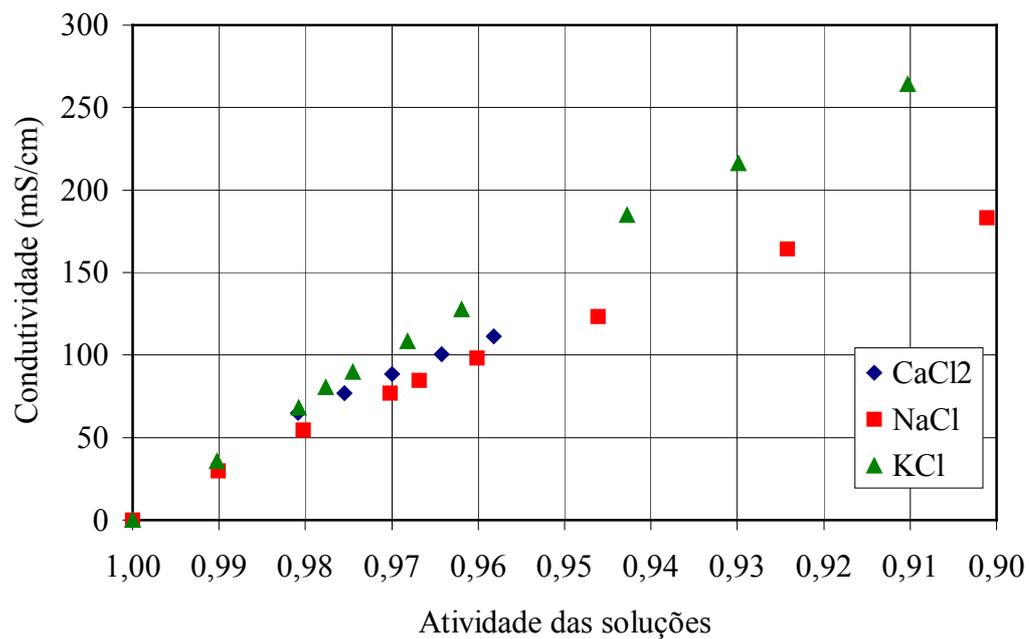


Figura 5. 26 – Variação da condutividade com a atividade para atividades maiores que 0,9

## 5.6. Conclusões

O medidor de concentração salina à base de fibra óptica se apresenta como uma ferramenta poderosa no monitoramento em tempo real da variação de concentração salina em ensaios submetidos a altas pressões. Entretanto, algumas melhorias como uma alimentação elétrica mais estável, controle de temperatura na sala de ensaios e a retirada da fibra óptica para limpeza e recalibração ao final de cada ensaio podem permitir a obtenção de melhores resultados.

Os ensaios realizados com a fibra óptica em solo residual fora da célula de difusão e em ensaios com alumínio dentro da mesma, mostraram que a fibra óptica é robusta e adequada para medidas de concentração de  $\text{CaCl}_2$  mesmo sob altas pressões. Entretanto, verifica-se que nos ensaios em folhelhos as medidas de concentração são influenciadas pela presença de outros íons, como o K, Na, Ba, Sr, etc., no fluido do reservatório inferior. Desta forma, a fibra óptica fornece resultados da variação de concentração total e não especificamente de  $\text{CaCl}_2$ , o que dificulta a sua utilização em ensaios com folhelhos.

Um ensaio onde o medidor de concentração salina à base de fibra óptica pode ser muito útil, é em ensaios de coluna que são realizados à pressão atmosférica e com sais específicos. Nestes ensaios pode-se obter o coeficiente de difusão para diferentes sais através de “liners” argilosos ou mesmo folhelhos (Barone *et al.* 1990), medindo-se a variação de concentração dos fluidos presentes nos reservatórios.

Os ensaios de calibração utilizando o condutivímetro mostraram que para soluções a pequenas concentrações (<10 %) pode-se utilizar uma curva de calibração única, obtendo-se desta forma, uma medida da concentração total da solução que pode ser comparada aos valores obtidos pela análise química. Infelizmente, ainda não se dispõe de tecnologia para utilizar esta técnica dentro da célula de difusão, ficando esta tarefa como uma sugestão para trabalhos futuros.

As calibrações realizadas para se tentar correlacionar o índice de refração e a condutividade com a atividade química das soluções não se mostraram adequadas, mesmo para altos valores de atividade.