

3

Sensoriamento de pH de Soluções Aquosas

3.1.

Introdução

O potencial de hidrogênio — pH — é um parâmetro que indica o grau de acidez ou alcalinidade de um meio aquoso. Alterações do pH do meio podem resultar em processos indesejáveis, como a corrosão. A corrosão metálica é fortemente influenciada pelo valor do pH do meio na presença de água. Metais solúveis em ácidos revelam uma alta taxa de corrosão em meios com pH inferior a 4. Metais como o Cobre e o Zinco também são afetados pela corrosão na faixa de valores de pH acima de 8. Apenas os metais nobres não são afetados pelo pH do meio [16]. Em poços de petróleo, em particular, a corrosão metálica de instalações e equipamentos pode ser altamente influenciada pelo pH das águas de formação ou injeção, entre outros fatores. A presença de oxigênio, assim como de gases ácidos (tipicamente H_2S e CO_2) e microorganismos, exercem influência direta no valor do pH dessas soluções [13,17]. Também influenciam a taxa de corrosão outros parâmetros como: a pressão e a temperatura, que regem reações químicas no fundo do poço; e a velocidade do fluxo de fluidos e a presença de material sólido, que desencadeiam erosão e podem gerar fenômenos de corrosão-erosão [17].

A corrosão em equipamentos e instalações de petróleo e gás leva ao desgaste prematuro de tubulações, peças e equipamentos, acarretando em falhas na operação e necessidade de interrupções para inspeção e reparos, processos que são altamente prejudiciais à economia desta atividade. Ademais, a dispersão de poluentes decorrente de falhas em tubulações provocadas pela corrosão é altamente danosa ao meio ambiente. Por esta razão, atividades do ramo do petróleo e gás estão sujeitas à legislação específica sobre instalação e operação de equipamentos para produção e comercialização de produtos potencialmente prejudiciais ao meio ambiente.

Por outro lado, técnicas de controle da corrosão de poços de petróleo baseadas na estabilização do pH podem permitir uma maior segurança na operação dos poços e uma maior sobrevivência dos mesmos [18]. Sendo assim, é de grande interesse e importância, tanto economicamente, quanto para a segurança das operações e, conseqüentemente, proteção do meio ambiente, que se possa determinar, ainda que indiretamente, a taxa de corrosão em poços de petróleo, de forma contínua e permanente.

Existem diversos métodos de monitoração da corrosão metálica, dentre os quais, métodos diretos, como os que empregam cupons de perda de massa, sondas de resistência elétrica ou assinatura de campo, e métodos indiretos que, através da monitoração de dados operacionais, permitem a inferência da taxa de corrosão do meio através de modelos [13]. Não existem técnicas capazes de detectar todas as condições associadas à corrosão, nem todos os tipos de corrosão. A escolha da técnica deve levar em conta a localização dos pontos de medição e a frequência de aquisição.

As atividades de pesquisa nesta direção iniciaram-se no LFSO em 2003, através de colaboração com o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello (CENPES) da Petrobras. Das soluções propostas, a que obteve mais sucesso foi a técnica que emprega hidrogéis sensíveis ao pH, cuja variação de volume conseqüente de alterações do pH do meio é transformada em deformação da rede de Bragg, permitindo trazer a informação do pH do meio para o domínio óptico. Dois trabalhos acadêmicos, dois artigos técnicos, e um relatório de patente foram produzidos [19-22]. O trabalho discutido neste capítulo dá seqüência às atividades desenvolvidas desde então, produzindo resultados que caracterizam a resposta dos hidrogéis sensíveis ao pH na faixa de valores entre 3 e 6, e em algumas condições típicas de operação nos poços, a saber, pressões de até 5 000 psi, presença de óleo na água, e presença de íons em concentrações características das águas de formação. O trabalho também compreende o projeto e a caracterização de novos mecanismos de transdução que possam oferecer uma resolução de 0,1 unidade na medida do pH.

Nos próximos itens deste capítulo, será discutida a técnica de sensoriamento do pH desenvolvida nesta dissertação, que utiliza hidrogéis sensíveis ao pH.

3.2. Hidrogéis sensíveis ao pH

O hidrogel é constituído por uma cadeia polimérica e por um líquido que a circunda e permeia. As propriedades do hidrogel dependem fortemente das interações entre seus componentes e o meio externo. Os hidrogéis podem ser sensíveis a diferentes fatores, tais como temperatura, luz, campos elétricos e magnéticos, pH, e concentrações salinas. Os grupos ligados às cadeias são os responsáveis pelos fenômenos de variação de sua resposta. Drásticas mudanças no estado do hidrogel podem ser resultado de pequenas alterações nas condições externas do entorno onde está o hidrogel. [23]

3.2.1. Princípio Básico de Funcionamento

Os hidrogéis podem ser utilizados em uma variedade de aplicações por sua capacidade de aumentar ou diminuir de volume em função de estímulos externos [24-27]. O sistema PVA/PAA, constituído por uma mistura com ligações cruzadas dos polímeros poli(ácido-acrílico) —PAA— poli(álcool-vinílico) —PVA, possuem grupos carboxila ligados à sua cadeia polimérica, sua dissociação quando em meios aquosos libera íons H^+ [25,26]. Na presença de solução básica, ou seja, pH alto, o que significa pequena quantidade de íons de H^+ na solução, ocorre uma migração destes íons da cadeia polimérica para a solução. Com isto, a cadeia fica negativamente carregada, ocorrendo repulsão eletrostática e um conseqüente aumento nas dimensões do polímero. Simultaneamente, ocorre a migração de cátions atraídos para o interior do hidrogel juntamente com moléculas de água [26]. O equilíbrio se estabelece quando a pressão osmótica exercida pelo fluxo de íons é contrabalanceada pela força restauradora exercida pela cadeia polimérica. Isto é mostrado esquematicamente na Figura 3.1

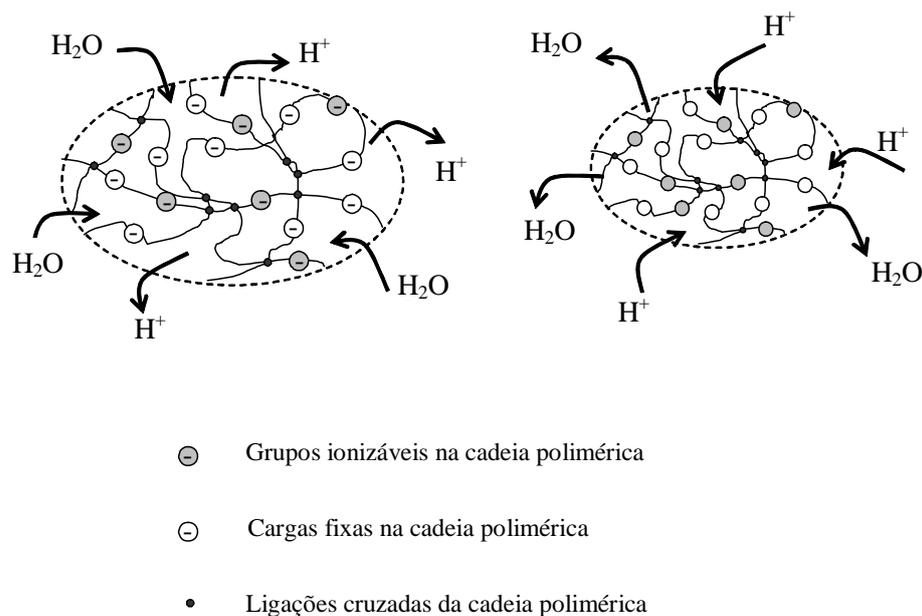


Figura 3.1 - Esquema ilustrativo da variação de volume de um hidrogel sensível ao pH

3.3. Obtenção do Hidrogel PVA/PAA

No início das atividades envolvendo o hidrogel para aplicação em conjunto com as redes de Bragg para medição de pH, encontrou-se que o sistema composto por uma mistura com ligações cruzadas dos polímeros poli(ácido-acrílico) —PAA— e o polímero poli(álcool-vinílico) —PVA— pode apresentar grandes variações de suas dimensões na faixa de valores de pH de nosso interesse, que vai de 3 até 6 [19].

Dependendo da formulação do sistema PAA/PVA e do método empregado em sua obtenção, podem-se encontrar efeitos desprezíveis de histerese [27]. Além disto, os polímeros componentes resistem a temperaturas de até 100°C sem se deteriorar. Por estas razões, decidiu-se utilizar o sistema PAA/PVA como hidrogel sensível ao pH a ser acoplado à fibra óptica contendo a rede de Bragg [19]. Inicialmente, os polímeros PAA e PVA foram sintetizados em laboratório. Este trabalho foi desenvolvido no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), pela Dra. Danays M. González e pelo engenheiro químico Fabio Pereira Ribeiro PUC-Rio, sob a orientação do professor Marcos Lopez Dias, do IMA-UFRJ. Após diversas tentativas frustradas de se obter um bloco consistente do hidrogel, optou-se pela sua obtenção na forma de filme com espessuras da ordem

de um décimo de milímetro. Com o intuito de aprimorar a homogeneidade da espessura do filme, aumentar sua resistência mecânica ao manuseio e viabilizar seu emprego nos transdutores mecânicos, foram adquiridos PAA e PVA comerciais e implementados novos métodos de produção do hidrogel: o estiramento do polímero e a incorporação de agentes químicos que permitissem uma maior reticulação do sistema polimérico. Considera-se ainda, a possibilidade de irradiação dos filmes [28].

O método de fabricação atualmente utilizado pelo engenheiro químico Marcus Vinicius Duarte nas dependências do CENPES permite a geração de um polímero sem bolhas, com maior resistência mecânica ao manuseio e um fator de inchamento razoável quando comparado com os outros filmes anteriormente produzidos.

É possível observar na figura 3.2 que um filme de PAA/PVA é sensível ao pH do meio. A figura mostra o filme sob três condições: seco, hidratado em solução tampão de pH 3, e hidratado em solução tampão de pH 6. Observa-se um aumento nas dimensões da amostra pela hidratação e pela alteração do valor de pH da solução.

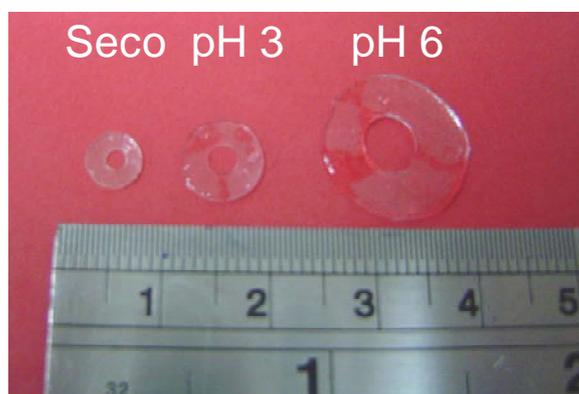


Figura 3.2 - Filmes de PAA/PVA sob 3 condições: seco, em pH 3, e em pH 6.

Foram produzidos catorze (14) filmes poliméricos (Tabela 3.1), variando-se a proporção de PAA e PVA na mistura, a espessura, o estiramento durante a secagem, a inclusão de formaldeído na mistura, teor de água, e a gramatura dos filmes. Os dados de teor de água e gramatura dos polímeros, que devem influenciar suas propriedades de inchamento, podem ser obtidos a partir dos dados de massa e área dos filmes.

Em uma avaliação preliminar, todos os filmes foram caracterizados quanto a sua resistência ao manuseio, fator importante para garantir a confiabilidade do sensor e a reprodutibilidade dos resultados. Dos quatorze (14) filmes produzidos, os filmes que apresentaram melhores resultados referentes à resistência ao manuseio foram: 002, 009, 013 e 014. Desta forma, serão apresentados resultados da caracterização apenas de estes filmes. Os dois filmes contendo formaldeído (013 e 014) foram os que apresentaram resistência ideal ao manuseio, além de ter relativa uniformidade em sua espessura e não apresentar bolhas.

Tabela 3.1 - Característica dos diferentes filmes de produzidos.

Filme	Composição		Espessura (mm)	Estiramento	Formaldeído	Teor de Água (%)	Gramatura (g/cm ²)
001	50%	50%	0,235	não	não	- *	147
002	50%	50%	0,12	não	não	4,5	102
002.1	50%	50%	0,115	não	não	- *	- *
003	50%	50%	0,177	não	não	- *	126
004	50%	50%	0,09	não	não	9,1	75
005	50%	50%	0,092	sim	não	- *	- *
006	50%	50%	0,125	não	não	9,6	116
006.1	50%	50%	0,05	sim	não	- *	- *
007	50%	50%	0,105	não	não	- *	- *
008	50%	50%	- *	não	sim	- *	- *
009	50%	50%	0,24	não	não	9,6	272
010	50%	50%	0,15	não	não	7,8	156
011	70%	30%	0,15	não	não	5,4	183
013	50%	50%	0,25	não	sim	9,5	231
014	50%	50%	0,26	não	sim	9,9	289

O símbolo - * indica parâmetros que não foram medidos.

3.4. Caracterização dos filmes PAA/PVA

O presente estudo teve como objetivo determinar a variação das dimensões dos filmes e seu tempo de resposta, assim como verificar se exibem histerese nas variações de suas dimensões em diversos ciclos de pH na faixa de interesse. Para a realização dos testes, foram cortadas amostras secas de filme em quadrados de área igual a (1×1) cm e em discos com diâmetro igual a 5 mm. As amostras dos filmes foram hidratados em solução tampão com pH 3 e submetidos a uma análise qualitativa da possibilidade de manuseio e resistência dos mesmos. Em seguida,

as amostras foram submetidas a uma sucessão de ciclos em soluções tampão, assim como em água de formação.

Na literatura, diversos trabalhos mencionam a existência de histerese em polímeros sensíveis ao pH, assim como em particular para o sistema PAA/PVA [29-32]. A magnitude da histerese na faixa de valores de pH em que acontece depende da composição e da forma de preparo do hidrogel. As razões para a existência deste efeito não são totalmente compreendidas na literatura e estão fora do escopo deste trabalho procurar determiná-las. Entretanto, é importante notar novamente que um rigoroso controle no processo de fabricação do sistema polimérico é necessário.

3.4.1. Métodos de caracterização

A caracterização dos filmes foi realizada mediante a medição da variação relativa da área ou da massa. A medição da massa só foi realizada para filmes cuja textura não fosse pegajosa, o que permitia a sua devida manipulação sem danificá-los.

Inicialmente, realizamos avaliações em soluções tampão. Os testes para a caracterização consistem em deixar a amostra de hidrogel a ser analisada imersa em uma solução tampão com pH 3 durante 24 horas. Este intervalo de tempo é necessário para que a amostra alcance o equilíbrio químico interno do polímero, ou seja, para não se ter mais variações de volume. Uma vez alcançado o equilíbrio, o filme é retirado da solução, e se procede à medição de área ou massa. Após a medição, o filme é novamente imerso durante 24 horas, desta vez, em uma solução tampão com pH 4. O filme é retirado da solução e, mais uma vez, mede-se o parâmetro de interesse. Este processo é repetido para soluções de pH 5 e 6.

3.4.1.1. Caracterização por variação de área

Para avaliar a variação de área, utilizamos diversas amostras dos polímeros com dimensões laterais de ($L_1 \times L_2$). Mediram-se as laterais das amostras com um paquímetro, mas não foi possível medir a espessura das amostras, pois, além de serem finas (0,1 mm), tinham textura gelatinosa. No entanto, consideramos que o aumento da espessura da amostra como sendo relacionado ao seu aumento da

área. O instrumento utilizado foi um paquímetro de resolução igual a 0,01 mm. A incerteza de medição foi determinada como sendo 0,5 mm, bem maior que a resolução do paquímetro, devido à textura do hidrogel, que dificultava a medição. A textura gelatinosa do hidrogel impedia a medição com baixa incerteza, pois foi necessário evitar apertá-lo com o paquímetro.

Uma vez obtidas as áreas para todos os valores de pH de nossa faixa de interesse (pH 3, pH 4, pH 5 e pH 6), foi utilizada a equação 3.1 para determinar o fator de inchamento da área do filme submetido ao pH 3 (I_A),

$$I_A = \frac{A_{pH} - A_{pH3}}{A_{pH3}} \quad (3-1)$$

onde A_{pH3} é a área do filme em pH 3 (usado como referência), e A_{pH} corresponde à área do filme no pH em questão.

3.4.1.2. Caracterização por variação de massa

Conforme mencionado, não foi possível medir a espessura das amostras. Considerando que o aumento da massa da amostra hidratada esta relacionada ao aumento do volume da amostra, propomos que uma forma de caracterizar o aumento de sua espessura é medir o aumento da massa.

Para avaliar a variação relativa de massa, repetiu-se o procedimento de imersão descrito no início deste item, tomando-se o cuidado de retirar o polímero da solução de pH com o auxílio de uma peneira e eliminar o excesso de solução com um lenço de papel antes de pesar as amostras. A balança utilizada oferece incerteza de 0,5% na medição da massa.

Uma vez obtidas as massas para todos os valores de pH de nossa faixa de interesse (pH 3, pH 4, pH 5 e pH 6), foi utilizada a equação 3.2 para determinar o fator de aumento da massa em relação à massa do filme submetido ao pH 3.

$$I_M = \frac{M_{pH} - M_{pH3}}{M_{pH3}} \quad (3-2)$$

Onde M_{pH3} é a massa do filme no pH 3 (usado como referência), e M_{pH} corresponde à massa do filme no pH em questão.

Após fazermos as avaliações sob pressão ambiente, fizemos avaliações de filmes imersos nas soluções tampão a 5 000 psi (34 473 800 Pa).

Além das avaliações em solução tampão, também fizemos avaliações da resposta dos polímeros em água de formação, soluções aquosas com diferentes íons, e óleo a pressão e temperatura constantes.

Apesar dos resultados obtidos com a técnica de variação relativa de massa serem promissores, esta técnica é mais difícil de se utilizar, uma vez que só pode ser realizada para filmes cuja textura não é pegajosa.

A seguir, apresentamos resultados obtidos com os filmes 002, 009, 013 e 014 com as técnicas de variação de área e massa. Focou-se principalmente na técnica de variação da área devido ao motivo acima.

3.4.2. Resposta em solução tampão

A Figura 3.3 mostra resultados típicos dos fatores de inchamento da área como função do pH de amostras de filme 002, 009, 013, e 014 em solução tampão. Neste experimento foram realizados imersões sucessivas em soluções tampão de pH 3, pH 4, pH 5 e pH 6, e em seguida, imersões sucessivas em soluções tampão de pH 6, pH 5, pH 4 e pH 3. Como pode ser observado na figura, a dependência da resposta do hidrogel em função do valor do pH é não-linear. Os resultados para os filmes 002, 013, e 014, apresentam um comportamento parecido. Observe que o fator de inchamento da área é maior na faixa de valores de pH 4 a pH 6.

Observa-se na tabela 2.1, que, dos filmes que não contêm formaldeído em sua formulação (002 e 009), o que possui maior fator de inchamento é o que possui maior espessura e maior teor de água (009). O teor de água depende do tempo de secagem e uma vez que a secagem é responsável pela formação das ligações cruzadas na cadeia polimérica é possível que um maior fator de inchamento seja obtido com o menor número de ligações cruzadas. Para a presente aplicação é interessante que o fator de inchamento seja o maior possível. Seria por tanto, de se esperar, que o filme, 009 fosse mais adequado aos nossos

propósitos. Entretanto, este filme, dentre os 4 aqui analisados foi o que apresentou pior resistência ao manuseio. De fato, é necessário estabelecer-se um compromisso entre o fator de inchamento e resistência do filme. Neste sentido, os melhores resultados foram atingidos com os filmes 013 e 014, os quais foram obtidos com adição de formaldeído, que induz a formação de maior número de ligações cruzadas.

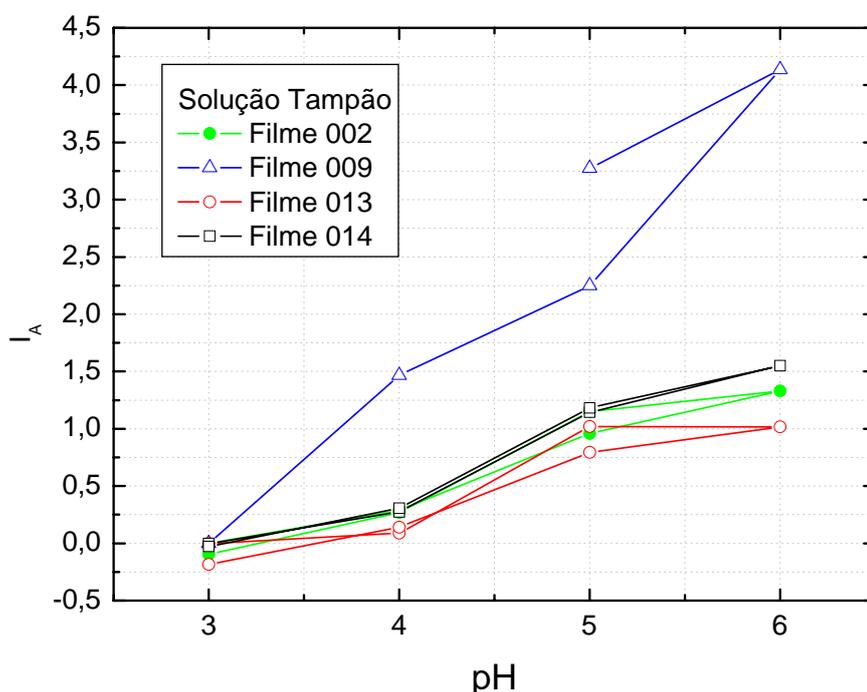


Figura 3.3 - Fatores de inchamento da área para os filmes 002, 009, 013, e 014 hidratados em solução tampão de diferentes valores de pH.

O fator de inchamento da área para cada tipo de polímero pode ser diferente, mesmo para diferentes amostras de um mesmo filme. A Figura 3.4 mostra o fator de inchamento da área para três amostras do filme 013. As medições foram realizadas simultaneamente, sob as mesmas condições. Os resultados indicam que algumas amostras de polímero apresentam maior histerese que outras. As variações aqui observadas são inerentes ao processo de fabricação dos filmes, portanto, um rígido controle do processo de fabricação deve ser observado.

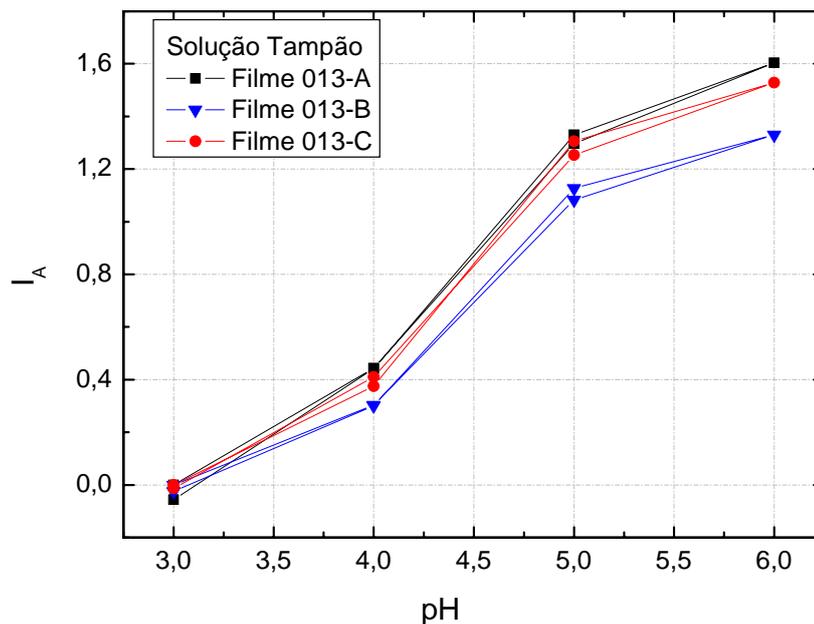


Figura 3.4 – Fator de inchamento da área para amostras de polímero 013 imersas em solução tampão.

A figura 3.5 mostra um resultado típico dos fatores de aumento da massa em função do pH de uma amostra do filme 013 em solução tampão. Neste experimento foram realizadas imersões sucessivas em soluções tampão de pH 3, pH 4, pH 5 e pH 6, e em seguida, imersões sucessivas em soluções tampão de pH 6, pH 5, pH 4 e pH 3. Como pode ser observado na figura, o resultado é parecido com o resultado obtido pela caracterização do inchamento da área. O valor I_M não pode ser comparado diretamente ao de I_A , pois o primeiro compreende também a variação da espessura da amostra com a mudança de pH.

Seja qual for o método de caracterização do hidrogel, observa-se que sua resposta no ciclo de pH que vai de 3 para 6 nunca é igual à obtida no ciclo que vai de 6 para 3. Esta observação é mais patente nas curvas da Figura 3.3.

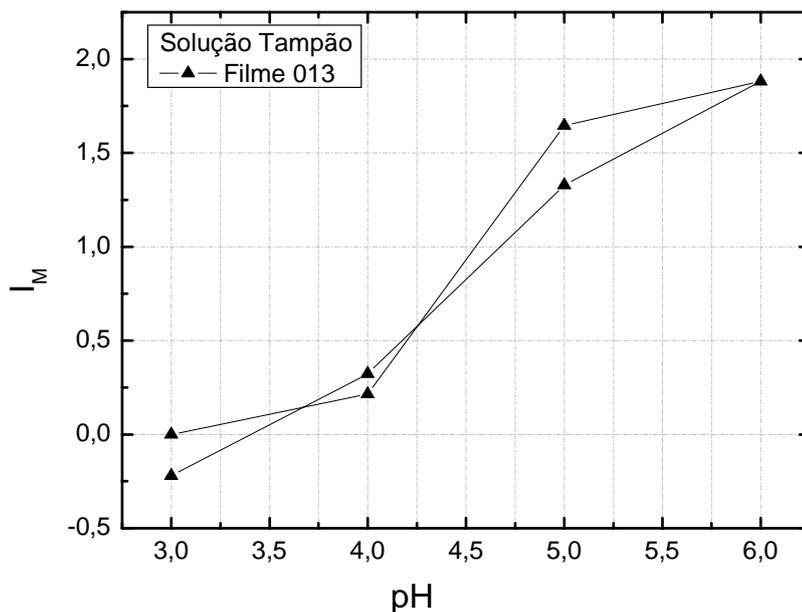


Figura 3.5 - Fatores de inchamento da massa para o filme 013 hidratado em solução tampão de diferentes valores de pH.

3.4.3. Resposta em água de formação

A aplicação principal para o sensor em desenvolvimento visa o sensoriamento do pH em poços de petróleo depletados ou de injeção, onde se tem a presença de soluções denominadas água de formação.

As águas de formação são constituídas por uma série de íons, sendo possível que ao menos alguns dos íons exerçam influência no processo de variação de volume do hidrogel, esta influencia se dando a traves de uma blindagem das repulsões eletrostáticas na cadeia polimérica, com conseqüente redução do fator de inchamento. A Tabela 3.2 mostra as concentrações utilizadas dos componentes encontradas na água de formação do campo Espadarte. Este campo, aberto pela Petrobras em 1994, localiza-se na Bacia de Campos, à cerca de 110 km da costa e tem profundidades variando de 750 m a 1500 m. A tabela mostra que as concentrações de Sr^{+2} , Mg^{+2} , e Ba^{+2} são muito menores que a concentração de Ca^{+2} , que por sua vez é inferior à de Na^{+} . É possível que o efeito deste último seja dominante no processo de inchamento.

Tabela 3.2 - Concentrações típicas dos íons presentes na água de formação do campo Espadarte.

Composição solução (mg/l)	
Na ⁺	34000
K ⁺	510
Ca ⁺²	3200
Mg ⁺²	440
Ba ⁺²	120
Sr ⁺²	570
Cl ⁻	64055
Br ⁻	199

Para avaliar um método de medição de pH, é necessário comparar a resposta dos hidrogéis para solução tampão e água de formação. O gráfico apresentado na Figura 3.6 compara o fator de inchamento de área de uma amostra do filme 013 imersa em amostras de água de formação e soluções tampão de pH diferentes. O comportamento do filme 014 é parecido (não mostrado).

Pode-se ver no gráfico que o comportamento do hidrogel é diferente quando imerso em solução tampão e água de formação. A resposta à imersão em solução tampão é maior, sendo que o valor máximo do fator de inchamento de área em água de formação é mais de quatro (4) vezes menor que o valor máximo do fator de inchamento de área em solução tampão. O gráfico também mostra que houve uma histerese maior quando os hidrogéis foram imersos em água de formação.

Os resultados também mostram que, diferentemente que para as soluções tampões, as amostras imersas em água de formação apresentam um inchamento de área maior para valores de pH menores. A explicação para este resultado ainda não é conhecida.

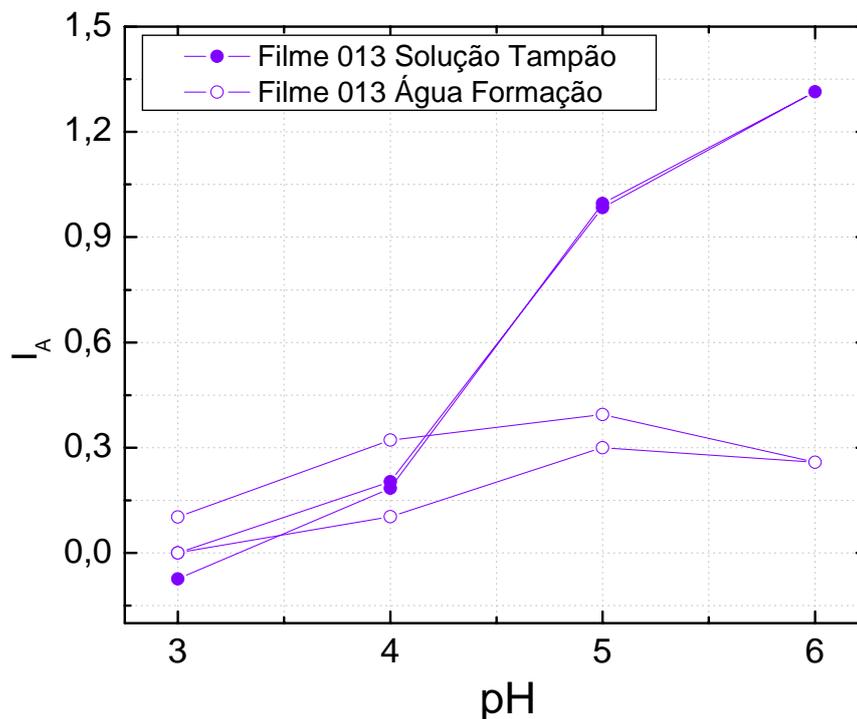


Figura 3.6 - Fatores de aumento de área do filme 013 em solução tampão (símbolos fechados) e em água de formação (símbolos abertos).

Prosseguindo com a comparação da resposta dos hidrogéis para solução tampão e água de formação, comparamos os maiores fatores de inchamento dos hidrogéis para diferentes valores de pH. A Tabela 3.3 mostra esta comparação para os hidrogéis 002, 009, 013 e 014 imersos água de formação (I_{AF}) e de solução tampão (I_{ST}). Observa-se que a tendência de redução do fator de inchamento da área é maior para valores de pH entre 4 e 6. Os filmes 013 e 014 mostram o comportamento mais desejável, pois têm a maior resposta em água de formação, objeto de interesse final do sensoriamento de pH desenvolvido nesta dissertação.

Tabela 3.3 - Comparação dos maiores fatores de inchamento da área para os filmes 002, 009, 013 e 014 imersos em água de formação (I_{AF}) e solução tampão (I_{ST}).

Filme	Fatores de Inchamento em Relação à Área		
	I_{ST}	I_{AF}	I_{ST}/I_{AF}
013	1,3	0,3	4,3
014	1,2	0,27	4,4
002	1,7	0,25	6,8
009	4,0	0,17	23,5

Os resultados discutidos acima indicam que os filmes 013 e 014 apresentaram comportamentos satisfatórios para a caracterização por inchamento de área.

3.4.3.1. Resposta em soluções com diferentes íons

Conforme visto, o fator de inchamento da área dos hidrogéis imersos em água de formação é menor que o fator de inchamento da área dos hidrogéis quando imersos em solução tampão. Tendo como objetivo identificar quais dos íons presentes na água de formação exercem maior influência nesta redução, foram preparadas sete (7) soluções aquosas de cloreto de sódio contendo, cada qual, diferentes sais, de modo que a concentração do íon divalentes do sal dissociado (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , e Sr^{+2}) seja igual à concentração relativa do mesmo na água de formação. As formulações das soluções preparadas podem ser encontradas na Tabela 3.4. Foram preparadas duas soluções de cada uma das 7 soluções na tabela, uma com pH 3 e outra com pH 6, somando no total 14 soluções.

Tabela 3.4 - Formulações das soluções contendo íons que estão presentes na água de formação do poço da Petrobrás Espadarte.

# Solução	Concentração (g/L)				
	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	BaCl ₂	SrCl ₂
1	86,4	-	-	-	-
2	86,4	11,7	-	-	-
3	86,4	-	3,7	-	-
4	86,4	-	-	0,2	-
5	86,4	-	-	-	1,7
6	86,4	1,0	-	-	-
7	86,4	6,0	-	-	-

Foram tomadas sete (7) diferentes amostras do filme 010, que tem as mesmas características do filme 002. Primeiramente, cada amostra foi hidratada em uma das 7 soluções com pH 3 durante uma semana. Após esta hidratação, suas dimensões laterais foram medidas. Em seguida, os filmes foram imersos durante uma semana na solução correspondente de pH 6, e mais uma vez, suas dimensões foram medidas. Finalmente, os filmes foram imersos durante uma semana na solução correspondente de pH 3.

Tabela 3.5 – Dados do experimento com diferentes amostras do polímero 010 em soluções contendo diferentes íons

I _A							
pH	NaCl	CaCl ₂ ^{alta}	MgCl ₂	BaCl ₂	SrCl ₂	CaCl ₂ ^{baixa}	CaCl ₂ ^{média}
3	0	0	0	0	0	0	0
6	-0,02±0,07	0,17±0,10	0,07±0,07	0,05±0,08	0,08±0,09	0,07±0,08	0,06±0,08
3	-0,06±0,07	-0,04±0,08	-0,10±0,06	-0,11±0,07	-0,03±0,08	-0,08±0,07	-0,11±0,07

Os resultados revelam que o fator de inchamento também é muito inferior nestas soluções aquosas do que em soluções tampão, mostrando fatores de inchamento até mais baixos que os observados na água de formação, que contém todos os íons estudados. As pequenas diferenças observadas nos fatores de inchamento poderiam ser atribuídas às diferenças nas respostas para as diferentes

amostras do filme 010, e os resultados aqui obtidos com uma e outra solução dificilmente podem ser diferenciados. Como todas as soluções aquosas apresentaram um baixo fator de inchamento de área, não foi possível diferenciar se algum dos íons divalentes é mais significativamente responsável pelo baixo fator de inchamento da área da água de formação. Portanto, é possível que o baixo fator de inchamento da água de formação seja devido a algum íon não estudado ou algum outro componente não considerado. Uma outra possível explicação para este resultado é que a influência da alta concentração de NaCl pode ser dominante.

3.4.4. Resposta na Presença de Óleo

Normalmente, a água de formação presente nos poços pode estar misturada com óleo. Por este motivo, investigamos a influência do óleo na capacidade dos hidrogéis na medição do pH de uma solução. Para tanto, uma amostra do filme 002 foi utilizada para avaliar a resposta do polímero em solução tampão após ser inserido em óleo. Inicialmente, a amostra do filme foi hidratada em solução tampão com pH 3 por 7 dias. Após a hidratação, mediu-se as dimensões laterais do filme. Em seguida, a amostra foi colocada em óleo durante 4 dias, e suas dimensões foram novamente medidas. Finalmente, a amostra foi imersa durante 3 dias numa solução tampão de pH 3, e suas dimensões medidas. O mesmo processo foi realizado com soluções tampão de pH 6 (4 dias – 3 dias – 4 dias), após o qual foi repetido o processo para solução tampão de pH 3 (4 dias – 4 dias – 3 dias).

A Tabela 3.6 mostra os valores obtidos para o fator de inchamento nas diferentes soluções. Muito embora o pH seja um parâmetro relativo a soluções aquosas, representamos também os resultados obtidos nos ciclos em óleo.

Tabela 3.6 - Fator de inchamento do polímero 002 como função do pH de soluções tampão para ciclos pH 3– óleo–pH 3 e pH 6–óleo–pH6.

Tempo (dias)	Solução	I _A
7	pH 3	0,00±0,06
4	óleo	0,04±0,06
3	pH 3	-0,02±0,06
4	pH 6	1,70±0,15
3	óleo	1,39±0,13
4	pH 6	1,90±0,15
4	pH 3	0,00±0,06
4	óleo	0,07±0,07
3	pH 3	-0,07±0,06

Observa-se uma pequena diferença no fator de inchamento de área antes e depois da imersão em óleo. Para a solução tampão de pH 3 a diferença no fator de inchamento antes e depois da imersão no óleo foi de 0,02 (1º ciclo) e 0,07 (2º ciclo), e para a solução tampão de pH 6 a diferença no fator de inchamento antes e depois da imersão no óleo é 0,2. Esta variação encontra-se dentro das margens de erro da medição da área da amostra e dentro das flutuações observadas nos diferentes ciclos de pH. Estes resultados indicam que o óleo não influencia a capacidade dos hidrogéis na medição do pH da solução tampão. Deste resultado, concluímos que, provavelmente, o óleo presente nos poços não influenciará a medição do pH da água de formação.

Vale a pena observar que houve escurecimento do hidrogel devido ao acúmulo superficial de óleo, conforme pode ser observado na imagem mostrada na Figura 3.7. Como este tipo de hidrogel não tem afinidade com hidrocarbonetos, o escurecimento da amostra é provavelmente um efeito de acúmulo superficial de óleo e não afeta o comportamento do filme na medição de pH. São necessários testes de maior duração para investigar se o acúmulo de óleo afetaria o comportamento do filme.

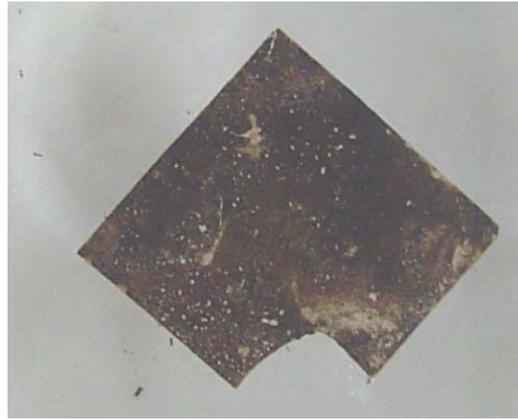


Figura 3.7 – Fotografia do filme 002 após imersão em óleo.

3.4.5. Resposta Após Pressurização

Como um dos requisitos para o sensor de pH a fibra óptica em desenvolvimento é que ele possa operar a pressões tão altas quanto 5 000 psi (34 473 800 Pa), foi realizado um teste preliminar pressurizando-se uma amostra de hidrogel, de modo a avaliar seu efeito sobre a estrutura e a resposta do gel.

Uma amostra do filme 002 foi hidratada em solução tampão com pH 3, a pressão ambiente, por duas (2) semanas. Suas dimensões foram medidas a pressão ambiente, antes e após a pressurização, para verificar eventuais danos às suas propriedades de inchamento. Em seguida, a amostra foi inserida em uma câmara de pressão contendo solução tampão com pH 3, e nela levamos a amostra a 5000 psi por uma semana. Após este período as dimensões da amostra foram medidas. O processo foi repetido em solução tampão com pH 6. A Tabela 3.7 apresenta os fatores de inchamento de área (I_A) correspondentes em função do pH.

Pode-se observar que a pressurização da amostra a 5000 psi por uma semana não alterou suas propriedades de inchamento, medidas a pressão ambiente. A textura do filme também não foi alterada.

Deste resultado, concluímos que submissão à alta pressão não afeta a capacidade de medição do pH dos hidrogéis. No entanto, as propriedades de inchamento do hidrogel a alta pressão não foram avaliadas neste experimento. Para saber se a alta pressão presente nos poços de petróleo afetaria a medição de pH, seria necessário pressurizar uma amostra de filme e medir seu fator de inchamento de área nestas condições.

Tabela 3.7 Dados do experimento com polímero 002 em soluções tampão com pH 3 e 6 pressurizada a 5000 psi

Tempo (dias)	pH	Pressão (psi)	I_A
7	3	14	0,00±0,04
8	3	5000	-0,06±0,06
2	3	14	0,02±0,06
6	6	5000	1,72±0,15
4	3	14	-0,13±0,05

3.4.6. Tempo de resposta

O tempo de resposta do sensor é afetado principalmente pelo tempo de resposta da variação de volume do sistema PVA/PAA. Um conhecimento prévio do tempo de resposta do hidrogel nos permite ter uma estimativa do tempo de resposta do sensor. Para isto, foram realizadas medições do fator de aumento de massa de uma amostra do filme 013. Inicialmente, hidratou-se a amostra numa solução tampão de pH3 durante um (1) dia. A amostra foi então imersa numa solução tampão de pH 6 por um período de dois (2) dias, durante o qual mediu-se o fator de aumento de massa de tempos em tempos. É possível representar os dados experimentais obtidos por uma curva exponencial, como mostrado na Figura 3.8. A expressão da curva é: $I_m = 2,05 - 2,09e^{\frac{-t}{0,03}}$ onde se obtém um tempo de resposta de 43 minutos. Este tempo de resposta foi considerado razoável para medições de pH em poços de petróleo.

Deve-se notar que esse é o tempo característico de resposta do sistema ao passar de pH 3 para pH 6, e que o tempo característico de resposta depende dos valores de pH em questão, conforme ficará claro mais adiante, quando mostraremos resultados obtidos com os transdutores. Por enquanto, vale a pena mencionar apenas que ordem de grandeza do tempo de resposta é a mesma para as diferentes amostras.

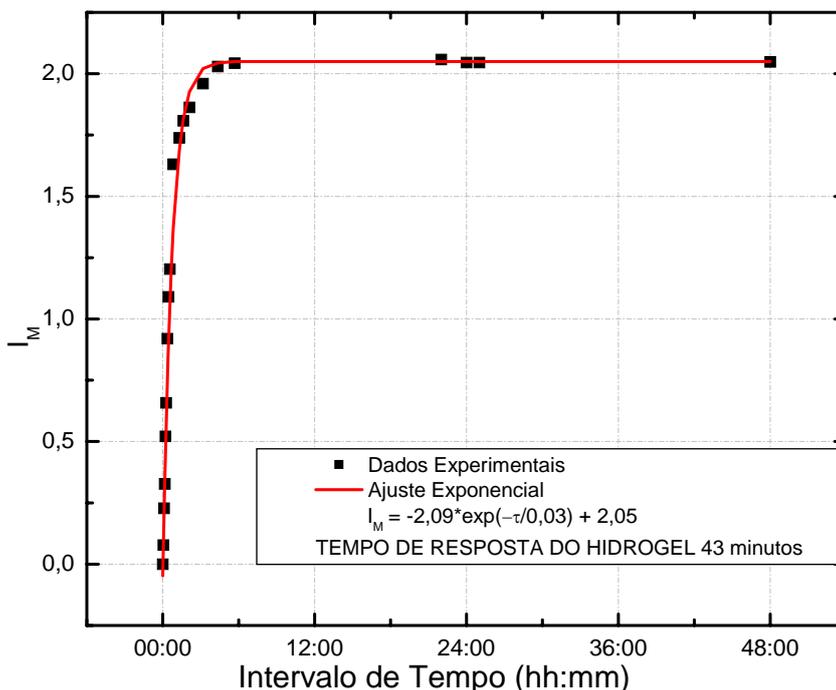


Figura 3.8 - Ajuste exponencial para o tempo de resposta do hidrogel 013 quando levado de uma solução tampão cm pH 3 a outra com pH 6.

3.5. Mecanismos Transdutores

Para o desenvolvimento da técnica de sensoriamento do pH empregando redes de Bragg, foram projetados, construídos e testados diferentes mecanismos transdutores que produzem uma deformação na rede de Bragg a partir da variação do volume do hidrogel pela alteração do pH da solução na qual está imerso.

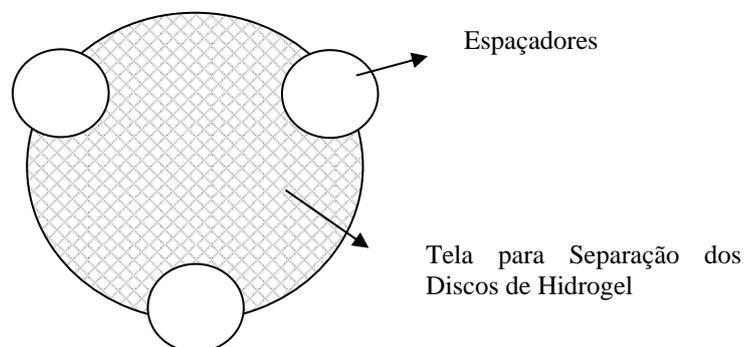
Para o projeto das dimensões dos transdutores foram levados em conta resultados anteriores que mostraram que uma força com magnitude da ordem de 0,1 N pode atuar sobre um sistema transdutor quando a ele são acoplados filmes de PAA/PVA ao se passar de uma solução tampão com pH 3 para outra com pH 6 [19,33].

3.5.1. Configuração Básica

A configuração básica dos transdutores compreende dois compartimentos: um no qual é acomodado o hidrogel sensível ao pH, e outro onde é instalada a fibra óptica contendo a rede de Bragg. O acoplamento mecânico entre o hidrogel e a fibra óptica é garantido pela presença do mecanismo transdutor. Nas próximas seções será feita uma descrição de cada mecanismo proposto.

Conforme descrito anteriormente, o sistema polimérico PAA/PVA é obtido na forma de filme, com espessuras que podem assumir valores desde 0,15 mm até 0,25 mm antes da hidratação. O filme é previamente hidratado em pH 3 e cortado na forma de discos com cerca de 0,5 cm de diâmetro. No compartimento reservado ao hidrogel, os discos são empilhados uns sobre os outros. Para que a hidratação dos discos não seja prejudicada pela compactação dos mesmos, o que aumentaria o tempo de resposta do sistema, cada hidrogel é separado do seguinte empregando-se dois discos de tela de aço malha # 70 (possui fios com diâmetro de 0,1 mm separados por 0,26 mm) e espaçadores que atualmente são constituídos por discos de Teflon, conforme mostrado no desenho da Figura 3.9. O compartimento no qual é acomodada a pilha de discos de hidrogel é vazado de forma a permitir a entrada de fluido.

Vista Superior



Vista Lateral

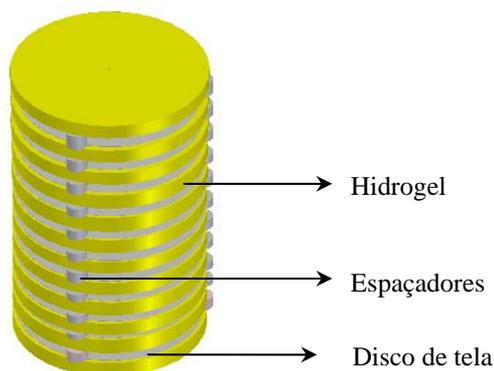


Figura 3.9 - Representação esquemática do sistema empregado na separação dos discos de hidrogel utilizando telas de aço e espaçadores em Teflon.

Em algumas configurações, um cilindro feito em tela de aço é utilizado para confinar espacialmente os discos de hidrogel no interior do corpo do dispositivo, como indicado na Figura 3.10. Nesta configuração, os espaçadores em Teflon tocam o cilindro de tela envoltória, conforme ilustrado, mantendo o alinhamento horizontal do conjunto de discos.

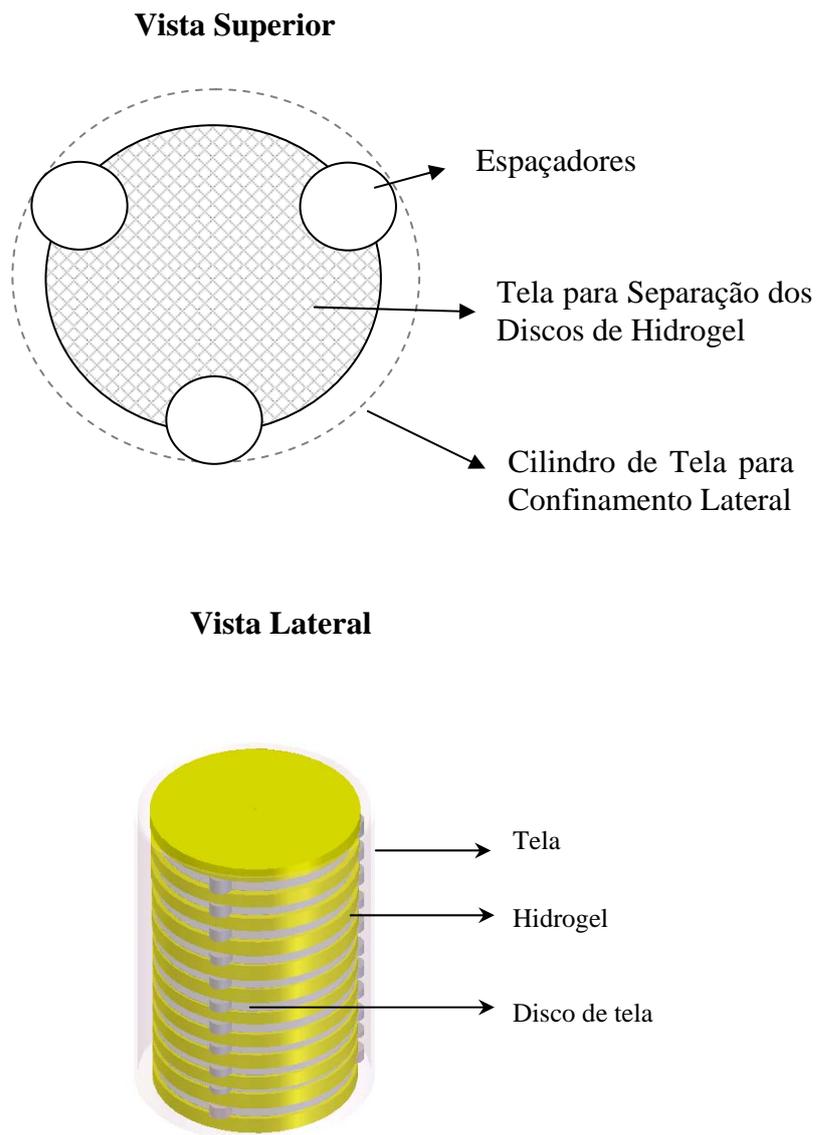


Figura 3.10 - Representação esquemática do sistema empregado no confinamento lateral da pilha de discos de hidrogel empregando cilindro de tela.

Em outras configurações, os discos de hidrogel são empilhados tendo uma haste em aço como guia, a qual é fixada ao corpo do transdutor e através da qual são transpassados os discos de hidrogel e suas respectivas telas espaçadores (figura 3.11).

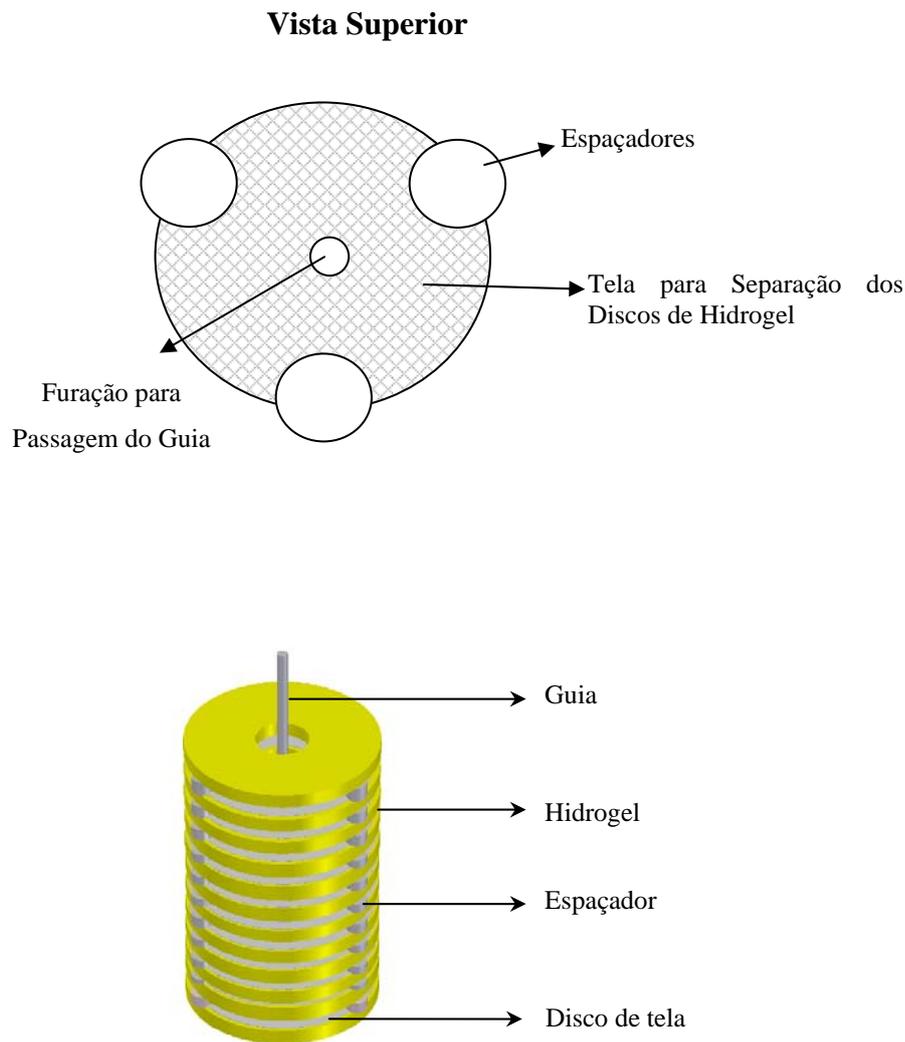


Figura 3.11 - Representação esquemática do sistema empregado no confinamento lateral da pilha de discos de hidrogel empregando um guia em aço.

O princípio básico de funcionamento dos sistemas consiste na transformação da variação do comprimento da pilha de discos de hidrogel em deformação da rede de Bragg, o que refletirá numa mudança do comprimento de onda de Bragg da rede (Capítulo 2). Deve-se notar que apenas variações da espessura dos discos de hidrogel são importantes: as variações que ocorrem nas dimensões laterais do gel não são aproveitadas para deformação da rede de Bragg nos mecanismos aqui empregados.

A montagem experimental utilizada para a monitoração do comprimento de onda de rede de Bragg, do sistema transdutor em questão, decorrentes da variação do volume dos hidrogéis em função do pH é ilustrada na Figura 3.12.

Uma fibra óptica que contém uma rede de Bragg foi instalada no compartimento correspondente para a fibra óptica de cada sistema transdutor. Esta fibra estava conectada a um acoplador 2x1 (50/50). Do outro lado do acoplador, estavam conectados uma fonte de luz de banda larga, obtida a partir da emissão espontânea de íons de Érbio em uma fibra dopada com Érbio, “*Amplified spontaneous emission*” (ASE) (marca EXFO, modelo FLS-2300B) e um medidor de comprimento de onda (marca Burleigh, modelo Multiline Wavemeter WA-7600). Durante todo o tempo que os sistemas eram submetidos a diferentes soluções com diferentes valores de pH, a rede de Bragg era iluminada pela fonte ASE, e o espectro medido pelas redes de Bragg foi medido pelo wavemeter. A magnitude das incertezas associadas à medição do comprimento de onda de Bragg empregando-se este aparato é da ordem de 2 pm (2×10^{-12} m).

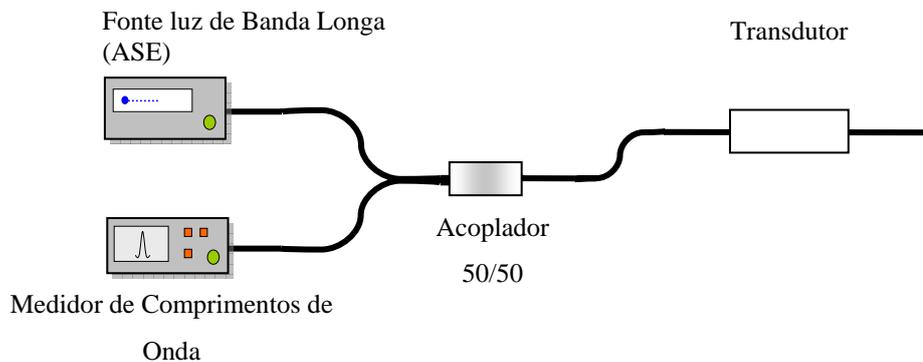


Figura 3.12 - Esquema da montagem para medições do comprimento de onda da rede de Bragg.

3.5.2. Resultados Típicos

Um resultado típico dos experimentos realizados pode ser visto na Figura 3.13, onde é apresentada a variação $\Delta\lambda$ do comprimento de onda de Bragg da rede em função do tempo. Neste exemplo, empregamos soluções tampão e o mecanismo transdutor denominado Fibra-Identador, que será descrito na seqüência. Definimos como referência o comprimento de onda de Bragg da rede com o hidrogel embebido em solução de pH 3. Assim, o valor zero é sempre atribuído a $\Delta\lambda$ para soluções de pH 3. Verifica-se que, ao se trocar a solução,

ocorre uma gradual variação do comprimento de onda de Bragg da rede, seguida por uma estabilização após várias dezenas de minutos. Esta variação gradual reflete a resposta do hidrogel às variações de pH do meio que, como comentado anteriormente, está relacionada à dinâmica de entrada e saída de íons da solução para o interior do sistema polimérico. Por outro lado, ao se retirar o transdutor da solução de pH 6 e colocá-lo na solução de pH 3, ocorre uma variação abrupta no comprimento de onda de Bragg, o que corresponde a um tempo de resposta menor. Os resultados foram compatíveis com o esperado, pois, tipicamente, o tempo de resposta do sistema é menor quando se passa de um meio menos ácido para um com maior acidez, o que reflete a resposta do hidrogel. Pode se observar também que na segunda vez em que o transdutor é imerso em solução de pH 3, o comprimento de onda de Bragg não retorna ao valor original. Isto pode não ser resultado de flutuações do hidrogel, ou então devido a problemas na operação do transdutor.

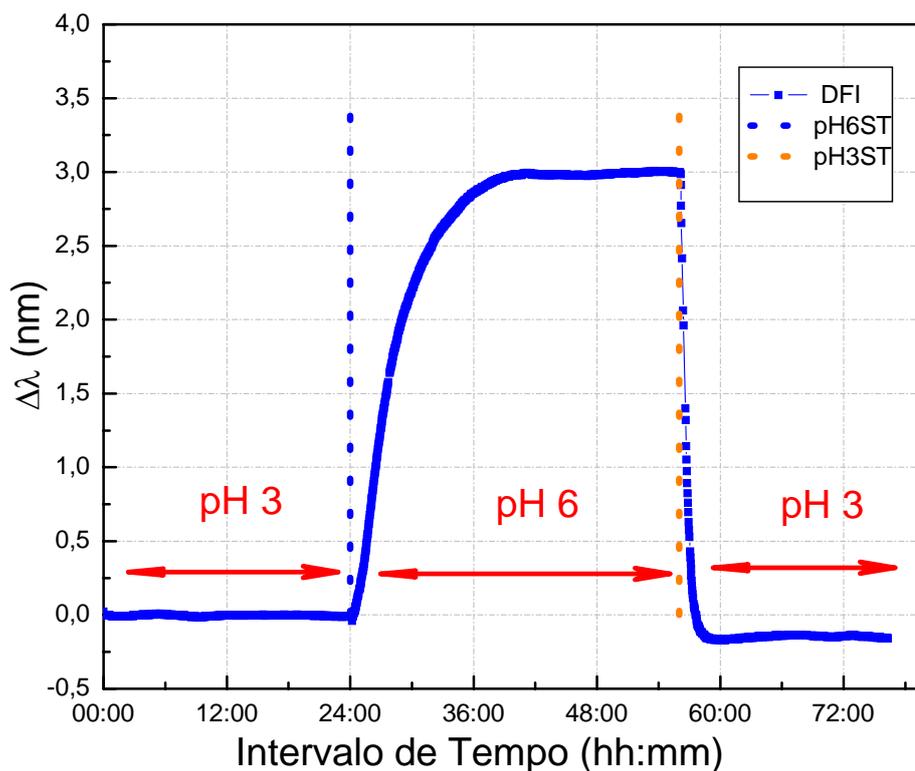
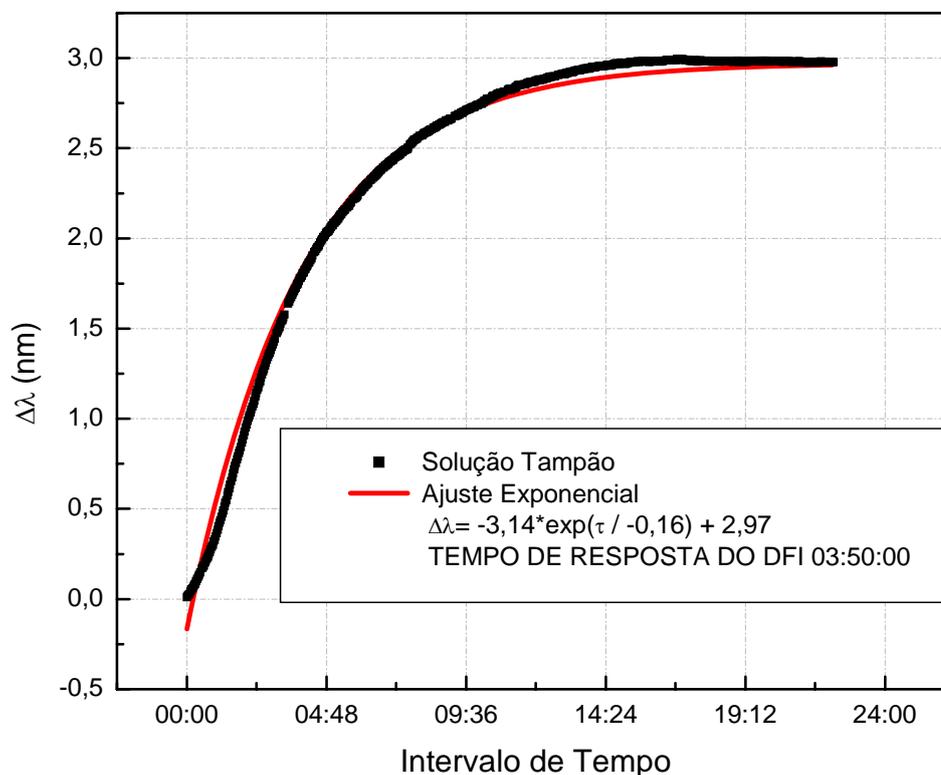
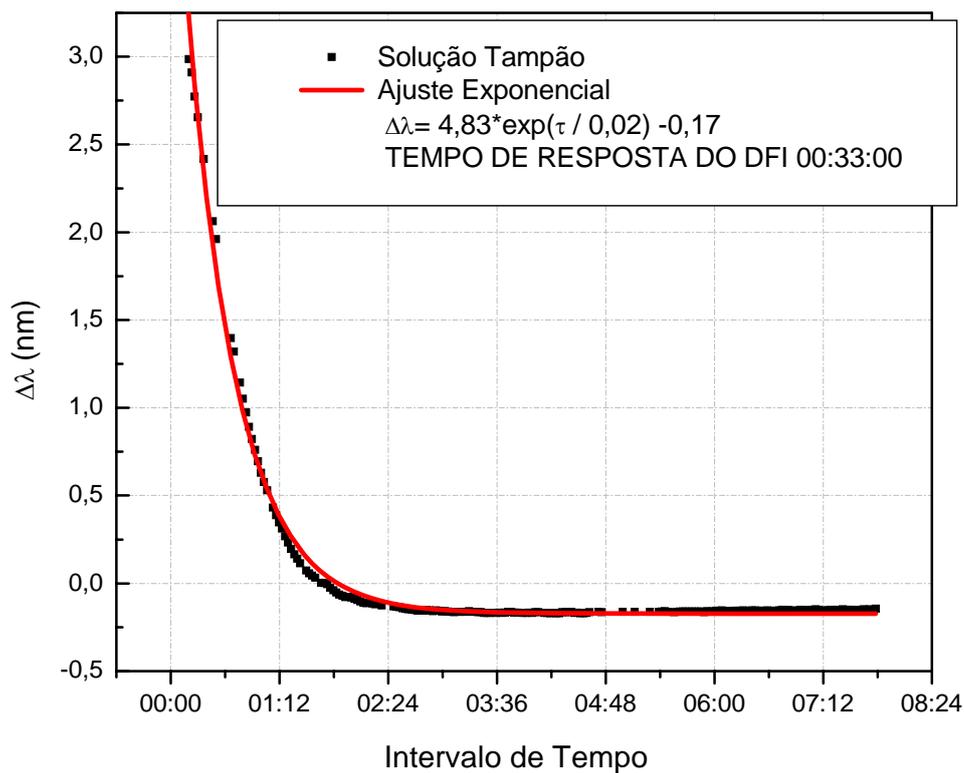


Figura 3.13 - Resultado típico obtido durante os experimentos: variação $\Delta\lambda$ do comprimento de onda da rede de Bragg em função do tempo para diferentes valores do pH da solução. No presente caso, foram empregadas soluções tampão de pH 3 e de pH 6, e o mecanismo transdutor, denominado Fibra-Identador.

As variações de $\Delta\lambda$ ao se trocar a solução podem ser ajustados através de uma equação exponencial, como mostrado na figura 3.14. Neste caso, os tempos de resposta obtidos foram de $\tau_{3 \rightarrow 6} = 3,8 h$ e $\tau_{6 \rightarrow 3} = 30 min$. Observe que o tempo de resposta quando se passa o transdutor da solução de pH 3 para a solução de pH 6 é um pouco mais lento do que o encontrado para o hidrogel livre (item 3.4.6). Isto indica que as telas espaçadoras colocadas sob e sobre cada disco de hidrogel estão retardando um pouco o processo de hidratação dos mesmos. Como se espera que as variações do pH dos poços ocorram em intervalos de tempo da ordem de vários dias, pode-se considerar que os resultados aqui obtidos oferecem resolução temporal suficiente para esta aplicação.



(a)



(b)

Figura 3.14 Curvas típicas de ajuste de dados experimentais de $\Delta\lambda$ em função do tempo quando o sistema passa de uma solução tampão: (a) com pH 3 para outra com pH 6 e (b) de pH6 para pH3. Neste caso, empregou-se o mecanismo transdutor denominado Fibra-Identador.

A partir de resultados como os apresentados na Figura 3.13, pode-se obter a curva de variação de comprimento de onda de Bragg em função do pH, que é a curva de calibração do sistema. Esta curva de calibração é obtida tomando-se, para cada valor de pH, a média dos valores de $\Delta\lambda$, levando-se em conta o conjunto de pontos compreendidos em uma faixa de intervalos de tempo na qual o sistema está em equilíbrio. A magnitude da incerteza associada a cada conjunto de pontos é também estimada nesta mesma faixa de intervalo de tempo. O fator que mais influencia no valor da incerteza estimada para cada ponto é a variação da temperatura do laboratório. Uma curva típica de calibração é apresentada no gráfico da Figura 3.15, obtido empregando soluções tampão e o mecanismo transdutor denominado Fibra-Identador. Um ajuste parabólico foi realizado, procurando determinar uma tendência da curva $\Delta\lambda$ em função do pH.

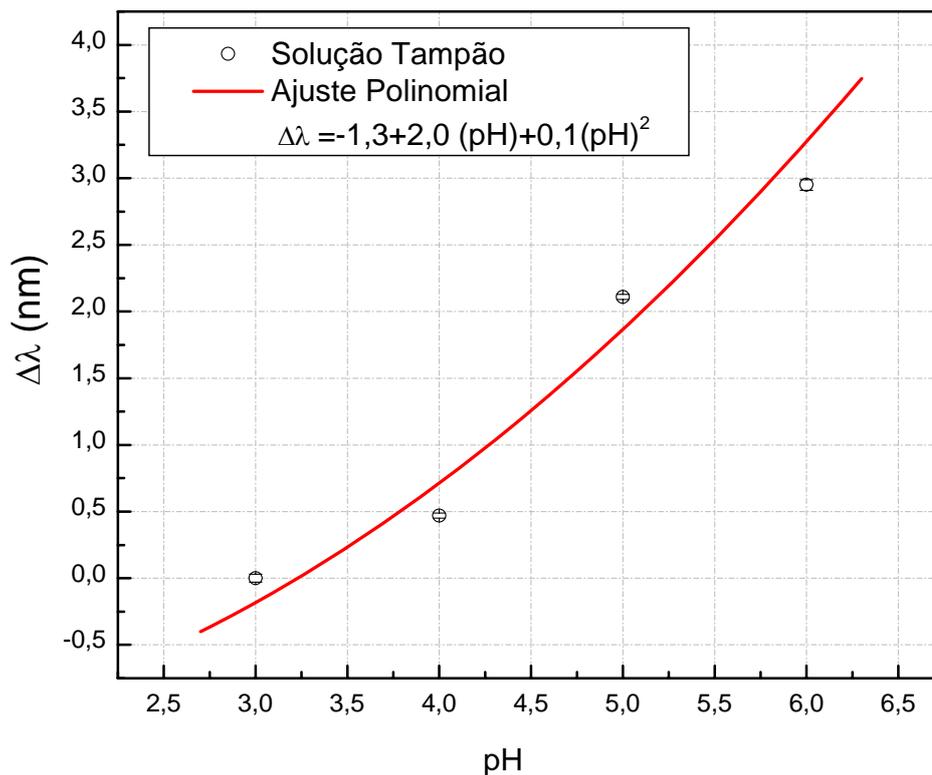


Figura 3.15 - Curva típica de calibração da resposta do sistema. Neste caso, empregou-se o mecanismo transdutor denominado Fibrá-Identador e soluções tampão com diferentes valores de pH.

Nas seções que se seguem serão apresentados três mecanismos transdutores que foram projetados, implementados e testados durante o período referente a esta dissertação. São eles: o sistema que emprega uma viga como mecanismo transdutor; o sistema que utiliza uma fibra e um identador; e o sistema que é constituído por um “*Clip Gage*”. Serão descritos os princípios de funcionamento dos mecanismos, e apresentadas as curvas de calibração obtidas para cada um deles, em soluções tampão e água de formação, na faixa de valores de pH entre 3 e 6. Por fim, será realizada uma comparação das respostas fornecidas e serão discutidas as vantagens de cada mecanismo, visando a implementação da técnica em fundo de poço.

3.5.3. Projeto e princípio de funcionamento

3.5.3.1. Mecanismo tipo Viga

O esquema do modelo Viga está representado na Figura 3.16. O mecanismo transdutor consiste em uma viga contendo uma rede de Bragg colada próxima ao engaste. O sistema funciona de forma que, a partir das variações do comprimento da pilha de discos de hidrogel, um êmbolo colocado em seu topo desloque a ponta da viga e deforme a rede de Bragg colada próxima ao engaste [21].

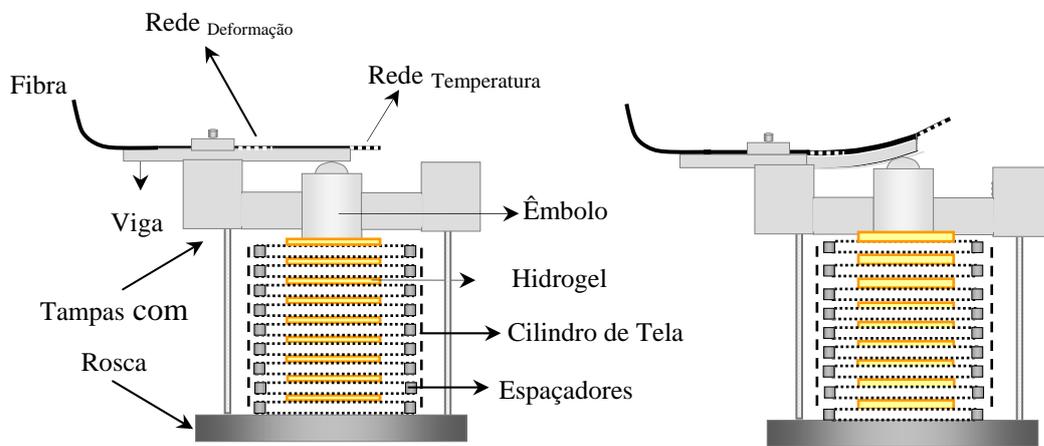
Uma outra rede de Bragg mantida livre e próxima da viga efetua medições de variações de temperatura na suas proximidades.

Como esse foi o primeiro transdutor a ser desenvolvido no LSFO, seu corpo foi construído em teflon por ser um material de menor custo em relação a o aço. Para emprego em fundo de poço, no entanto, o aço é um material mais adequado. Possui uma base e uma tampa rosqueadas à parte central, que é vazada e revestida com uma tela de aço (malha #70). A pilha de discos de hidrogel e seus espaçadores é acomodada sobre a base, no interior da parte central do corpo, tal como esquematizado na Figura 3.12. Os espaçadores de Teflon tocam o cilindro de tela envoltório, mantendo o alinhamento de cada conjunto de hidrogel com tela espaçadora. Sobre a pilha de hidrogéis é instalado um êmbolo, também em Teflon, que pode deslizar ao longo da tampa. Na superfície superior da tampa é fixada uma viga em aço, empregando-se parafusos que prendem uma chapa de alumínio, colocada sobre a viga, à tampa. Esta chapa de fixação em alumínio possui uma canaleta de forma a permitir a passagem da fibra óptica colada à viga sem esmagá-la.

Tomando-se por base que uma força com magnitude de até 0,1 N pode atuar sobre o sistema transdutor tal como obtido em [19,21], a viga foi projetada de modo a induzir uma deformação na rede de Bragg suficiente para produzir variações de cerca de 2 nm em seu comprimento de onda de Bragg. Com este valor de $\Delta\lambda$, estimou-se que seria possível alcançar uma resolução de 0,1 unidade de pH na faixa de valores entre 3 e 6 empregando-se o sistema de leitura utilizado nos ensaios em laboratório, sem levar em conta as possíveis flutuações estatísticas

da resposta do hidrogel. É importante notar que a magnitude da força que o hidrogel pode exercer sobre o mecanismo transdutor depende tanto da faixa de valores de pH, quanto do tipo de solução em que se encontra, como atestam as Figura 3.6 através da dependência do fator de inchamento com o valor do pH e o tipo de solução. A faixa de valores possíveis para $\Delta\lambda$ dependerá diretamente da resposta do hidrogel nas diferentes soluções e condições de operação.

Corte Transversal



Vista Geral

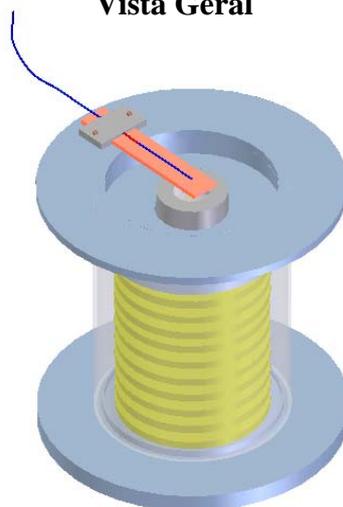


Figura 3.16 Representação esquemática do modelo Viga.

Seja uma viga engastada com largura b , espessura h , e comprimento L medido a partir do engaste. Sabendo-se que, ao se aplicar uma força resultante F_{res} à viga, esta se desloca por uma quantidade y , induzindo uma deformação ε que é máxima no ponto logo após o engaste, então temos que a variação $\Delta\lambda$ de comprimento de onda da rede de Bragg colado próxima ao engaste será:

$$\Delta\lambda = \frac{6F_{res}L}{Ebh^2} 0,78\lambda \quad (3.3)$$

onde E é o módulo de Young do material constituinte da viga, e λ é o comprimento de onda original da rede de Bragg.

Sabendo-se que o peso do êmbolo é de 0,02 N, a magnitude da força resultante atinge um valor máximo de 0,08 N. Tomando-se E igual a 200 GPa e considerando-se $\lambda=1550$ nm, obtemos um conjunto de valores para as dimensões da viga que satisfaz ao requisito previamente estabelecido de que $\Delta\lambda$ assuma valores tão grandes quanto 2 nm. São eles: largura de 2 mm, espessura de 0,1 mm, e comprimento de 12 mm a partir do engaste.

Como estas dimensões são pequenas e difíceis de serem obtidas a partir da usinagem de um bloco de aço, optou-se por obter a viga a partir de uma lâmina de aço com espessura de 0,1 mm, empregada como calibre de folga. Foram realizadas diversas tentativas de corte da lâmina nas dimensões acima. Entretanto, foram encontradas dificuldades em se obter a largura requisitada sem induzir deformações na borda da viga. Sendo assim, optou-se por cortar uma viga com largura de 3 mm. Com isto, a maior variação de comprimento de onda de Bragg possível seria de 1,2 nm.

Nesta configuração, as forças de atrito são grandes, principalmente devido ao fato de que os espaçadores em Teflon tocam o cilindro de tela em aço empregada no confinamento lateral dos discos de hidrogel. Em alguns casos, durante os ensaios, foi observado um desalinhamento horizontal de alguns dos discos de hidrogel, da tela e dos espaçadores, o que foi suficiente para impedir o bom funcionamento do sistema. Forças de atrito também surgem quando há deslizamento do êmbolo pelo interior da tampa superior do corpo do transdutor. Além do mais, a viga de aço na qual a fibra óptica está colada é fina, e o aço é

afetado por corrosão. Por este motivo, decidimos projetar um novo transdutor, o transdutor tipo fibra-identador procurando eliminar estes problemas.

3.5.3.2. Mecanismo tipo Fibra-Identador

O esquema do modelo fibra-identador está representado na Figura 3.17. O mecanismo consiste em uma fibra óptica, que contém uma rede de Bragg, fixada em dois pontos ao longo de uma direção perpendicular ao comprimento da pilha de hidrogel, e em um identador que é instalado no topo da pilha de hidrogéis. Quando ocorre variação de espessura dos discos de hidrogel devido à variação do pH da solução, o identador desloca lateralmente a fibra óptica, deformando a rede de Bragg e produzindo uma variação $\Delta\lambda$ em seu comprimento de onda de Bragg.

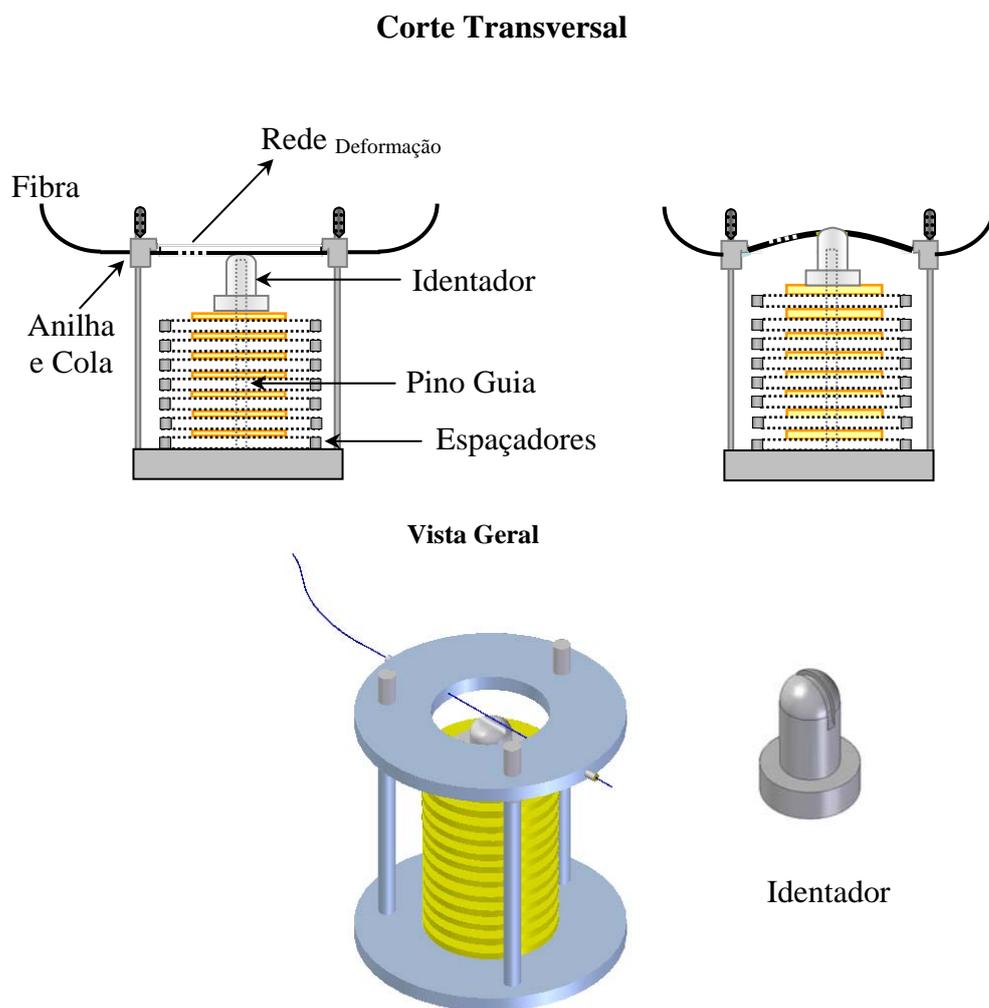


Figura 3.17 - Representação esquemática do modelo Fibra-Identador.

O corpo do transdutor é cilíndrico e feito em aço. Possui uma base com três hastes fixas, e uma tampa removível fixada às hastes por meio de parafusos. A tampa possui duas cavidades cônicas, laterais e diametralmente opostas, através das quais é introduzida a fibra óptica contendo a rede de Bragg. A parte da fibra que fica na parte externa da tampa transpassa duas anilhas em Teflon, uma em cada lado. As anilhas são introduzidas nas cavidades cônicas da tampa e esmagadas com o auxílio de porcas, de modo que a deformação do Teflon fixa a fibra nos dois pontos diametralmente opostos da tampa. Para maior garantia de fixação, emprega-se cola Araldite XB 3131-2, que é curada em forno a uma temperatura de 150°C.

Com o intuito de eliminar ao máximo as forças de atrito que possam prejudicar o bom funcionamento do sistema, foi eliminado o cilindro em tela de aço empregado para confinar lateralmente os discos de hidrogel no modelo que emprega a viga como elemento transdutor. Naquele caso, o atrito é gerado no contato dos espaçadores de Teflon com o cilindro de tela envoltório. No presente modelo, o confinamento lateral do conjunto de discos de hidrogel, tela, e espaçadores, é obtido empregando-se um pino guia delgado que transpassa tais discos. O pino guia é fixado à base do corpo do transdutor. Para minimizar ao máximo o atrito entre esses elementos e o pino guia, é aberta uma perfuração em todos os discos (de hidrogel e tela) com diâmetro superior ao do pino guia (vide esquema apresentado na Figura 3.11).

O identador é feito em Teflon e possui uma canaleta central para acomodar a fibra óptica sem rompê-la, tal como mostrado na Figura 3.17. O identador possui também uma cavidade interna que o permite deslizar ao longo do pino guia, como ilustrado na figura.

É importante notar que, uma vez que a região da fibra onde se encontra a rede de Bragg é a região de maior fragilidade da fibra (seja por ser a região onde não se tem o revestimento plástico, seja por ser uma área da fibra que foi exposta a uma radiação ultravioleta de alta intensidade), é interessante que esta não seja acomodada exatamente na região de aplicação da força, ou seja, sobre o identador, de modo a se evitar uma eventual quebra da fibra neste ponto.

A deformação sofrida pela fibra pode ser modelada de forma simples: suponha uma fibra óptica com comprimento L , fixada nas duas extremidades e sujeita à ação de uma força resultante lateral com magnitude F_{res} , causada pela

variação de volume dos hidrogéis. Supondo que a deformação sofrida pela rede é gerada pela força de tração. Lembrando que a rede está gravada no núcleo da fibra e que esta localizada na linha neutra, podemos dizer que a deformação é gerada pela força de tração \vec{F} que sentirá a fibra :

De forma a calcular a força de tração \vec{F} em função da deformação da fibra, podemos usar a relação de tração,

$$\sigma = \frac{\vec{F}}{A} \quad (3.4)$$

e a lei de Hook,

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3.5)$$

o que nos dá,

$$\vec{F} = \frac{AE}{\varepsilon} \quad (3.6)$$

Substituindo na equação uma deformação igual a $\varepsilon = 2500\mu\varepsilon$, encontramos uma força de tração igual a $F = 2,14 N$. A relação entre a força de tração e a força resultante que atua na fibra (figura 3.18) é

$$\text{Sen } \alpha = \frac{\vec{F}_{res}}{2\vec{F}} \quad (3.7)$$

onde α é o ângulo entre a força \vec{F} e o eixo horizontal.

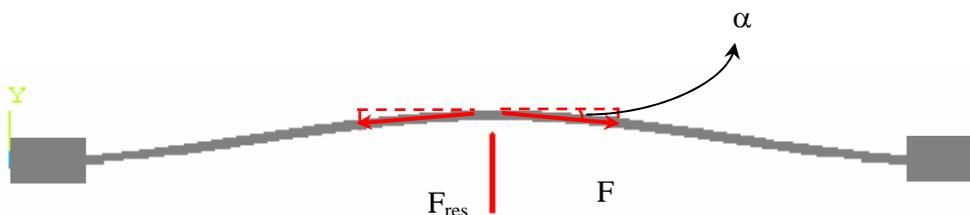


Figura 3.18 – Representação esquemática das forcas do modelo Fibra-Identador.

Optamos por $L= 15\text{mm}$ para atender as restrições de dimensões impostas para a implementação deste transdutor no mandril, visando sempre sua implementação na coluna de petróleo.

A vantagem deste mecanismo transdutor em relação aos empregados nos modelos viga e “*Clip Gage*” reside no fato de que a fibra é colada ao próprio corpo do transdutor e não em partes do sistema que estão sujeitas a movimentação e deformação, o que pode causar fadiga da cola e deslizamento da fibra. Ademais, no presente modelo não há necessidade do emprego de laminas delgadas de aço, as quais podem estar elas mesmas sujeitas a corrosão pelos fluidos cujo pH se deseja monitorar.

Este transdutor permite a inserção de uma outra rede de Bragg na mesma fibra óptica, que fica posicionada próxima à rede responsável por medições de deformação, mas que não é deformada, de modo que uma monitoração da temperatura pode ser realizada simultaneamente às medições de pH.

Apesar dos resultados promissores obtidos na configuração do mecanismo tipo Fibra-Identador, o posicionamento horizontal da fibra óptica não é ideal para uso em poços de petróleo, pois aumenta o diâmetro do transdutor. Com o intuito de diminuir o diâmetro, decidimos projetar um novo transdutor, o transdutor tipo “*Clip Gage*”, no qual a fibra está posicionada verticalmente.

3.5.3.3.

Mecanismo tipo “*Clip Gage*”

O terceiro mecanismo transdutor investigado foi o que emprega uma estrutura tipo “*Clip Gage*”. Neste sistema, a fibra óptica contendo a rede de Bragg é colada à haste central de um “*Clip Gage*”, o qual é deformado devido à variação do comprimento da pilha de discos de hidrogel acoplado a ele, induzindo uma variação $\Delta\lambda$ no comprimento de onda de Bragg da rede.

O “*Clip Gage*” é constituído em aço e pode ser dividido em três regiões: a denominada haste central, onde é fixada a fibra óptica, e as hastes laterais, superior e inferior. O corpo do transdutor, também em aço, possui uma base fixa e uma tampa móvel. Um pino guia semelhante ao utilizado no modelo Fibra-

Identador é empregado no confinamento lateral tanto do “*Clip Gage*” quanto da pilha de discos de hidrogel, tela e espaçadores. O pino atravessa todo o corpo do transdutor e é fixado à base e à tampa. Nas pontas das hastes laterais do “*Clip Gage*” são abertas perfurações que permitem a introdução do pino através delas. A haste superior é fixada ao pino guia; a haste inferior é livre para deslocar-se ao longo do pino guia quando do aumento da espessura dos discos de hidrogel. Para que as forças geradas com a variação de espessura do hidrogel sejam distribuídas apenas ao longo de uma pequena área na ponta das hastes laterais, estas são separadas do corpo do transdutor e da pilha de hidrogéis empregando-se capilares de vidro, conforme indicado na Figura 3.19.

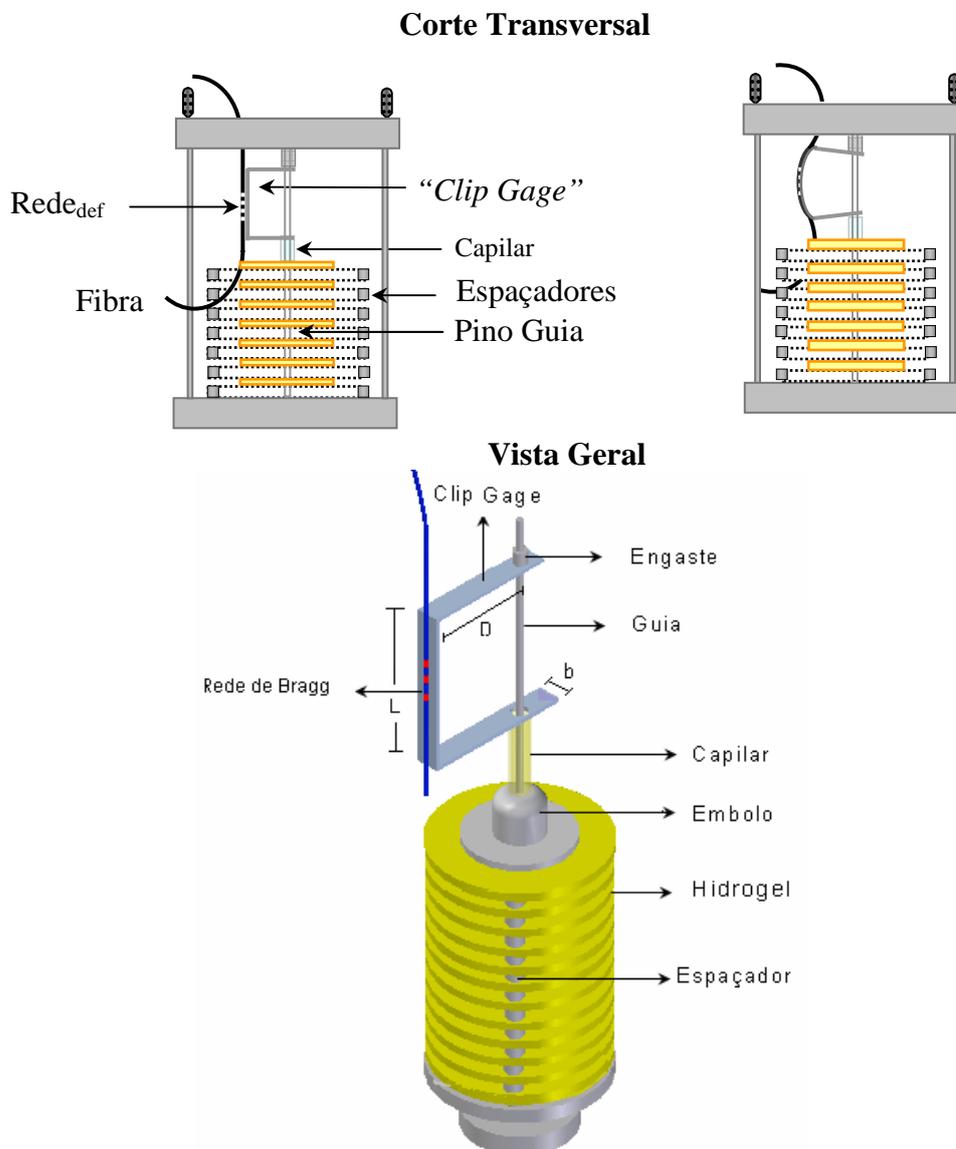


Figura 3.19 - Representação esquemática do modelo “*Clip Gage*”

Seja um “*Clip Gage*” com haste central de comprimento L e hastes laterais de comprimento D , sendo uma delas livre para se deslocar e outra, engastada em sua ponta. Sejam b e h a largura e a espessura das hastes, respectivamente, e seja F_{res} a magnitude da força resultante atuando sobre a haste que pode ser deslocada.

Devido à atuação da força resultante, a haste central estará sujeita a uma deformação ε , dada por:

$$\varepsilon = \frac{F_{res}}{Ebh} \left(1 + \frac{6D}{h} \right) \quad (3.8)$$

onde E é o módulo de Young do aço.

Considerando-se que o “*Clip Gage*” e o capilar de vidro tenham peso desprezível, a força resultante atuando sobre o mecanismo transdutor será igual à força exercida pelo conjunto de discos de hidrogel, com magnitude máxima de 0,1 N. As dimensões do “*Clip Gage*” podem, assim, ser projetadas de forma a garantir que uma variação de cerca de 3 nm no comprimento de onda de Bragg da rede seja alcançada. Para tanto, uma deformação de 2500 $\mu\varepsilon$ deve ser produzida, o que resultaria em um “*Clip Gage*” com largura de 2 mm, espessura de 0,1 mm e comprimento de 11 mm para as hastes laterais.

Como comentado anteriormente, visto que a espessura do transdutor é muito pequena, existe uma dificuldade na obtenção da estrutura através da usinagem do material. Assim, optou-se por utilizar uma lâmina de aço com espessura de 0,1 mm, empregada como calibre de folga para a construção do transdutor. Igualmente, porém, existe dificuldade em se obter tiras com largura de 2 mm sem deformar a peça. O “*Clip Gage*” foi então obtido a partir da dobra de uma tira, com 3 mm de largura e 36 mm de comprimento, produzida a partir do calibre de folga com espessura de 0,1 mm. A fibra óptica foi colada ao “*Clip Gage*” empregando-se cola Loctite 416. A Figura 3.20 mostra uma fotografia tomada do mesmo com a fibra óptica colada sobre a face externa da haste lateral.

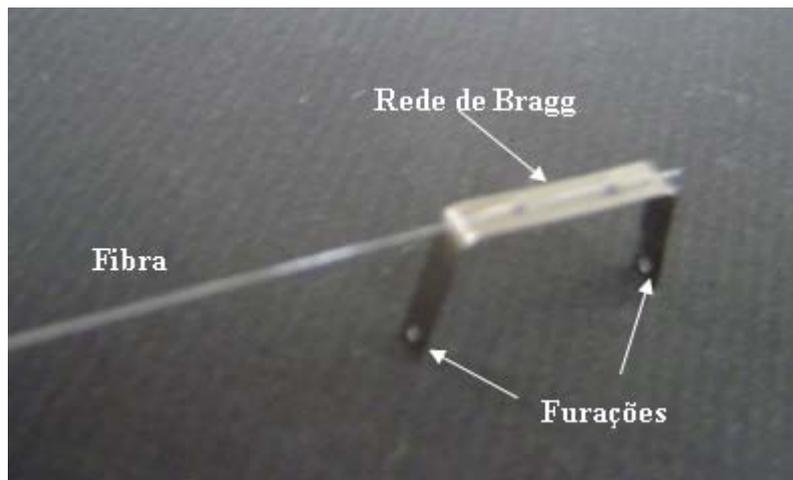


Figura 3.20 - Fotografia do “*Clip Gage*” construído, tendo uma fibra óptica com uma rede de Bragg colada sobre a face externa da haste lateral.

Este modelo apresenta certas vantagens com relação aos outros mecanismos já descritos: pela geometria e direção da carga aplicada, o “*Clip Gage*” oferece uma deformação uniforme ao longo da haste central, o que facilita o processo de montagem no momento da colagem da rede de Bragg, que pode estar em qualquer ponto ao longo da haste central. Além disto, o posicionamento da fibra óptica é tal que possibilita que o transdutor seja instalado em um poço, ficando a fibra óptica disposta ao longo da tubulação, o que facilita a multiplexação com outros transdutores em uma mesma fibra óptica.

Pode-se ter, na mesma fibra, uma outra rede de Bragg, próxima à rede colada ao “*Clip Gage*” mas que não sofra deformação, de modo a se monitorar variações de temperatura.

3.6. Resultados Experimentais

3.6.1. Mecanismo tipo Viga

O mecanismo tipo viga é montado empregando-se, em média, 10 discos de hidrogel.

Uma prévia hidratação dos discos é realizada em uma solução tampão de pH 3 por um tempo suficientemente longo que permita sua completa hidratação. Se o hidrogel encontra-se completamente seco, o sistema é mantido durante 7 dias na

solução de pH 3 antes de se iniciar os ensaios. Se o gel encontra-se já hidratado, este tempo de hidratação pode ser reduzido para 24 horas.

Após a completa hidratação, o sistema é ajustado de forma a fornecer uma prévia deformação da rede de Bragg. Esta deformação inicial é obtida rosqueando-se ligeiramente a tampa superior de forma que o êmbolo desloque a viga, produzindo uma variação prévia do comprimento de onda de Bragg da rede da ordem de 200 pm. O valor do comprimento de onda de Bragg após o ajuste é tomado como referência para a medição de $\Delta\lambda$.

Em seguida, o sistema é inserido, alternadamente, em soluções com diferentes valores de pH. Em geral, realizam-se ciclos de pH sucessivos na seguinte ordem: 3, 4, 5, 6, 5, 4, e 3.

A temperatura nas proximidades da viga é monitorada pela segunda rede de Bragg, que não sofre efeito da deformação. Um termômetro a rede de Bragg é também empregado para monitorar as variações de temperatura da solução. A partir da realização de uma calibração em temperatura do sistema, é possível empregar os dados obtidos com os termômetros na compensação das variações no comprimento de onda de Bragg da rede de deformação devidas a alterações na temperatura [20,21].

3.6.1.1.

Resultados em Solução Tampão

Resultados típicos de variação de comprimento de onda da rede Bragg em função do tempo para soluções tampão com diferentes valores de pH são apresentados no gráfico da Figura 3.21. Neste caso, o transdutor foi montado com 10 discos do filme 013.

Como a espessura do gel aumenta com o aumento do valor do pH, comprimindo a fibra, e uma vez que se define $\Delta\lambda=0$ para pH 3, têm-se valores tanto mais negativos para $\Delta\lambda$ quanto maior o valor do pH do meio. De fato, como é possível observar na figura, ao se trocar a solução, passando-se de uma mais ácida para outra com menor acidez, ocorre uma diminuição do valor de $\Delta\lambda$. Os pequenos saltos presentes na curva nos instantes em que se realiza a troca da solução são devidos ao fato de que o sistema é retirado da solução a cada troca. Como o corpo do transdutor é feito em Teflon, material de relativa maleabilidade,

pequenas deformações são induzidas momentaneamente na rede de Bragg colada à viga. Após o manuseio, porém, o valor de $\Delta\lambda$ volta à situação anterior, variando apenas devido às alterações de pH do meio (e eventuais variações de temperatura do laboratório).

Ao se passar de uma solução para outra, tem-se uma alteração gradual do valor de $\Delta\lambda$, que reflete a dinâmica dos processos de troca de íons entre polímero e solução, e a difusão de água para o interior do sistema. O valor do comprimento de onda de Bragg se estabiliza no momento em que o hidrogel entra em equilíbrio com a solução que o envolve.

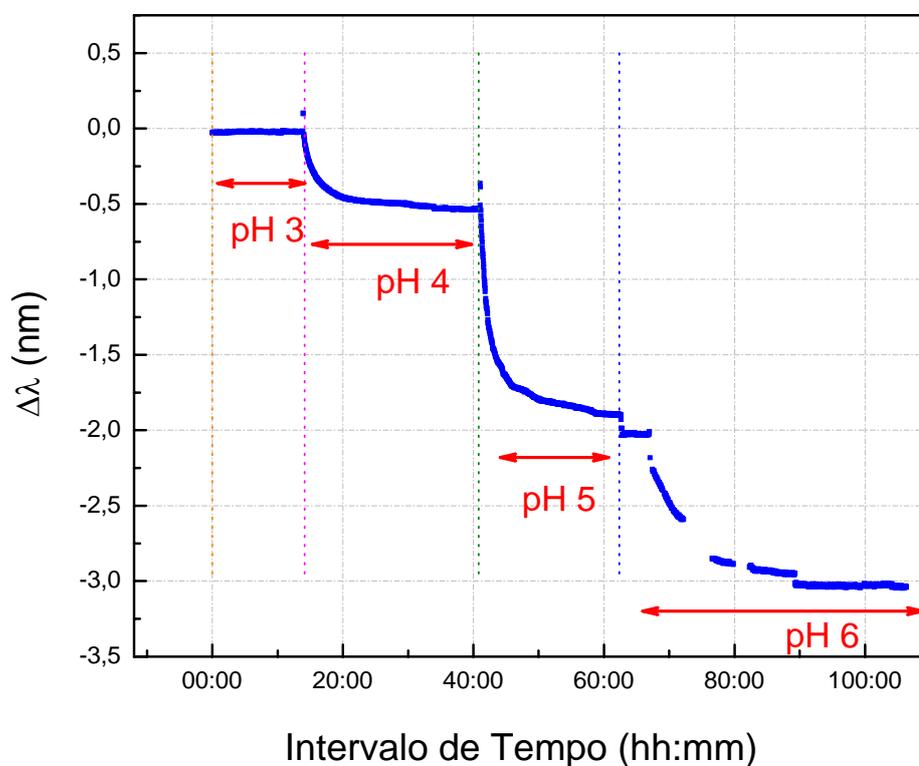


Figura 3.21 - Variação do comprimento de onda de Bragg da rede acoplada à viga em função do tempo, empregando-se 10 discos do filme 013 de PAA/PVA em soluções tampão com pH 3, 4, 5, e 6.

A partir dos dados da Figura 3.21, extraímos os valores médios do comprimento de onda de Bragg para cada ciclo de pH e construímos a curva de calibração do transdutor, apresentada na figura 3.22, onde os símbolos fechados representam os dados experimentais para $-\Delta\lambda$, e os símbolos abertos os fatores de aumento de massa. Como pode ser observado, os comportamentos do filme livre e

do transdutor são parecidos. A curva sólida representa um ajuste através de um polinômio de segundo grau.

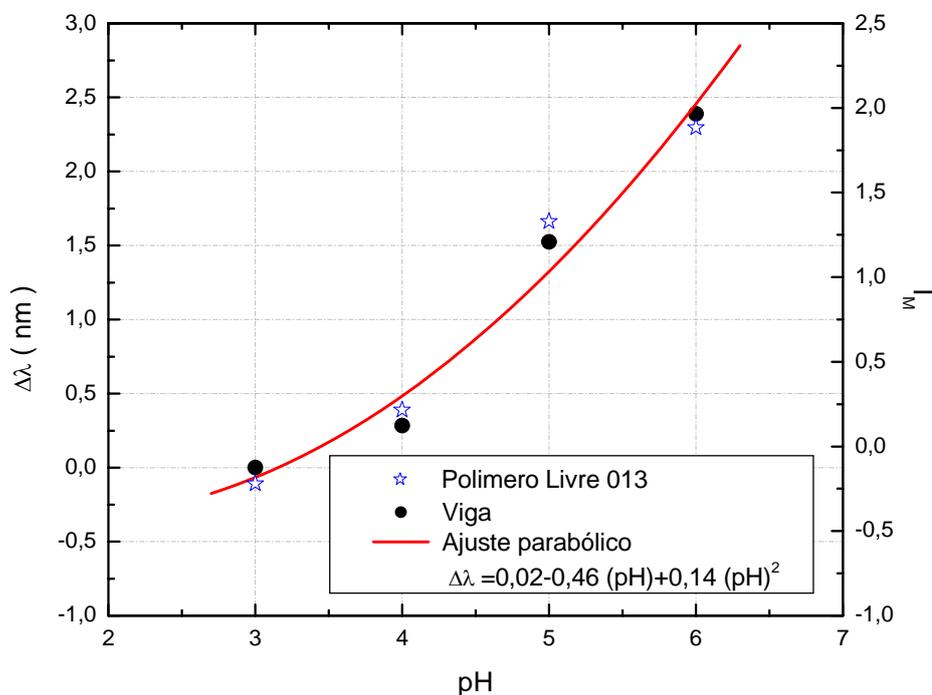


Figura 3.22 - Curva de calibração do transdutor tipo viga contendo 10 discos do filme 013 de PAA/PVA em solução tampão. Os símbolos são pontos experimentais e a curva sólida, um ajuste polinomial.

Uma variação de até 3 nm pode ser observada no comprimento de onda de Bragg da rede, resultado 6 vezes superior ao encontrado em [20], sendo que a faixa em que ocorrem as maiores variações de $\Delta\lambda$ situa-se na região entre pH 4 e pH 6.

3.6.1.2. Resultados em Água de Formação

Procedendo de maneira equivalente à descrita acima, foram obtidos resultados embebendo o hidrogel em água de formação.

O gráfico da Figura 3.23 mostra as curvas de calibração do transdutor tanto para a solução tampão quanto para a água de formação. Os símbolos representam os dados experimentais e as curvas sólidas são ajustes obtidos através de polinômios de segundo grau.

A variação total do comprimento de onda de Bragg da rede em água de formação foi de 0,5 nm, o que significa uma redução por um fator 6 em relação ao obtido em solução tampão. Conforme verificado para o filme 013 de PAA/PVA livre (vide Figura 3.5), o valor do fator de inchamento da área em água de formação diminui por um fator próximo a 5 em relação ao observado em solução tampão. Isto afeta diretamente o desempenho do transdutor, uma vez que a magnitude da deformação da viga está relacionada ao deslocamento produzido pela variação de espessura do conjunto de discos hidrogel. Além disto, a faixa com maior sensibilidade às variações do pH encontra-se na região entre pH 3 e pH 4, e não entre pH 4 e pH 5, como obtido em solução tampão. De acordo com a curva polinomial obtida a partir do ajuste dos dados experimentais, é possível estimar a sensibilidade do sistema operando em água de formação, que, conforme mostram os resultados, é pequena.

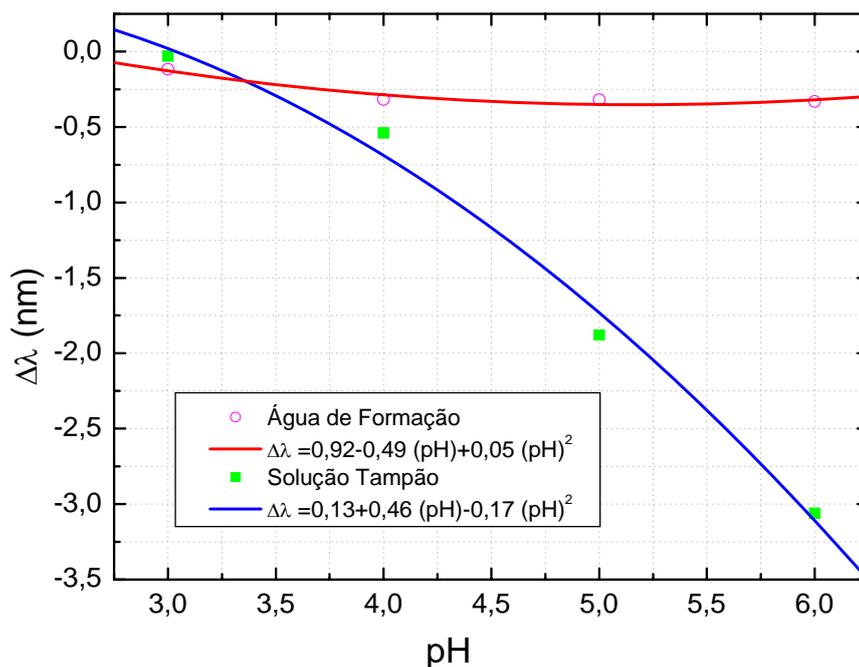


Figura 3.23 - Curvas de calibração do transdutor viga contendo 10 discos do filme 013 de PAA/PVA em solução tampão (símbolos fechados) e água de formação (símbolos abertos). A curva sólida, um ajuste polinomial.

3.6.2. Mecanismo tipo Fibra-Identador

Antes de proceder à montagem do mecanismo tipo fibra-identador, o hidrogel é previamente hidratado em solução de pH 3. Os discos de hidrogel hidratados e de tela com espaçadores são então empilhados, sendo transpassados pelo pino guia. O sistema é montado empregando-se em média 10 discos de hidrogel. O identador é fixado sobre o topo da pilha de hidrogéis. A fibra óptica contendo a rede de Bragg transpassa a tampa, é deitada sobre o identador, e fixada à tampa empregando as anilhas. No momento de sua fixação à tampa, a fibra é ligeiramente deformada, de modo a gerar uma variação prévia em seu comprimento de onda de Bragg da ordem de 100 pm. O valor do comprimento de onda de Bragg da rede no final deste processo é então tomado como referência para a medição de $\Delta\lambda$.

Uma vez preparado o sistema, procede-se com os ensaios da mesma maneira que a descrita no item anterior para o modelo que emprega uma viga como elemento transdutor.

Os ensaios realizados com este sistema foram acompanhados pela medição da temperatura da solução, realizada por um termômetro a rede de Bragg, imerso. Os dados de variação de temperatura obtidos podem ser empregados em um sistema de compensação da variação do comprimento de onda de Bragg da rede de deformação devida a oscilações da temperatura.

3.6.2.1. Resultados em Solução Tampão

Resultados típicos da variação do comprimento de onda de Bragg em função do tempo empregando este modelo são apresentados na figura 3.24. Neste ensaio foram empregados 10 discos do filme 014 de PAA/PVA.

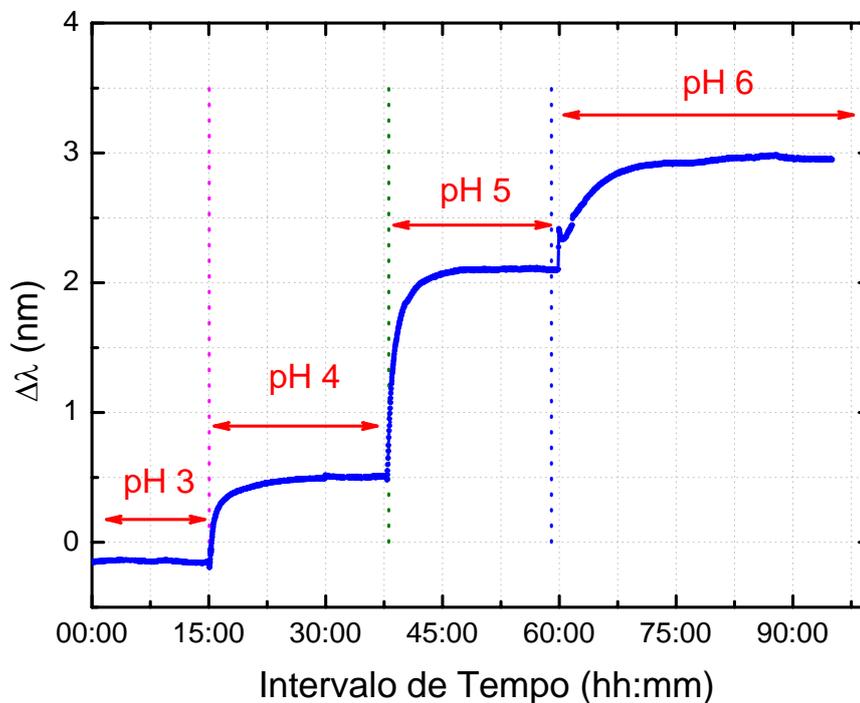


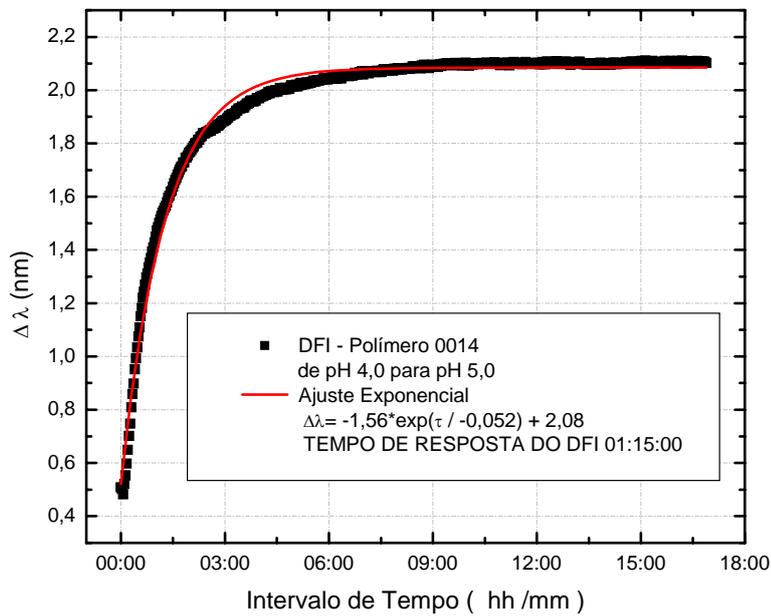
Figura 3.24 - Variação do comprimento de onda de Bragg da rede no transdutor denominado fibra-identador em função do tempo, empregando-se 10 discos do filme 014 de PAA/PVA em soluções tampão com pH 3, 4, 5, e 6.

Pode-se observar que, a cada troca de solução, ocorre um aumento no valor de $\Delta\lambda$, que corresponde ao efeito causado por tração na fibra óptica. De fato, devido ao aumento da espessura dos discos de hidrogel, ao se passar de meios mais ácidos para menos ácidos, uma deformação positiva é induzida na rede de Bragg.

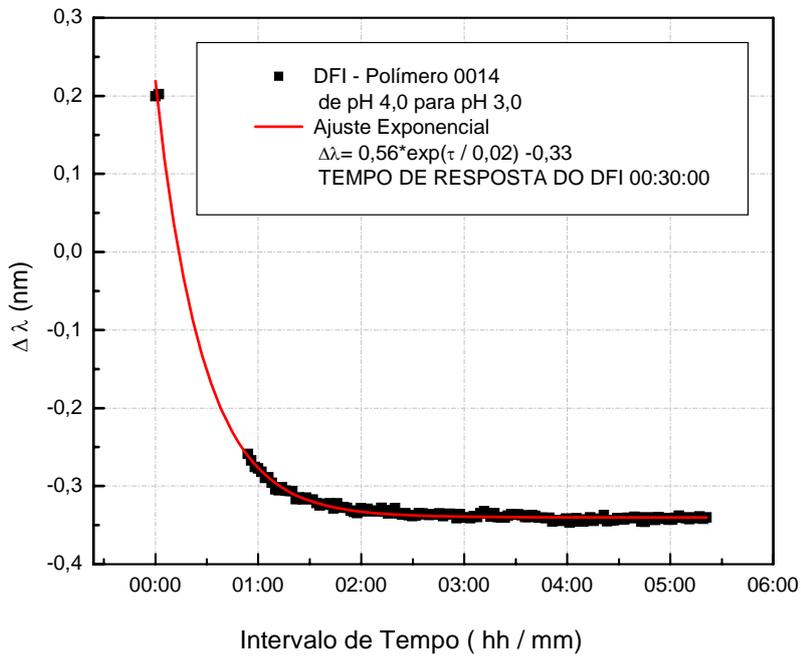
A variação no comprimento de onda de Bragg é gradual, refletindo a difusão da nova solução para o interior do hidrogel, e tende a uma estabilização quando o hidrogel entra em equilíbrio com a solução na qual se encontra. Estes resultados indicam que mecanismo tipo fibra-identador tem um comportamento mais suave que o mecanismo tipo viga. Isto ocorre porque o atrito no mecanismo tipo fibra-identador é bem menor.

O tempo de resposta característico depende do pH da solução. Os gráficos mostrados na Figura 3.25 apresentam resultados de ajuste por uma curva exponencial dos pontos experimentais nos casos em que se passa de uma solução

tampão de pH 4 para outra de pH 5 (Figura 3.25.a) e de uma solução de pH 4 para outra de pH 3 (Figura 3.25.b)



(a)



(b)

Figura 3.25 - Ajuste dos dados experimentais obtidos com o mecanismo fibra-identador e filmes 014 de PAA/PVA: (a) passando de uma solução tampão de pH 4 para outra de pH 5; (a) passando de uma solução tampão de pH 4 para outra de pH 3.

A partir de ajustes como estes, foi possível obter valores típicos para os tempos de resposta em cada situação, tal como mostrado na Tabela 3.8

Tabela 3.8 - Tempos de resposta em solução tampão empregando o mecanismo transdutor denominado Fibra-Identador

Aumento do pH	Diminuição do pH	Tempo de Resposta (hh:mm)
pH 3 a pH4		1:22
pH 4 a pH5		1:14
pH 3 a pH6		4:29
	pH 6 a pH3	0:33
	pH 5 a pH4	1:43-1:58
	pH 4 a pH3	0:36

Foram realizados diversos ciclos de pH sucessivos e a partir dos resultados foi obtida uma curva de calibração para o sistema. No gráfico da Figura 3.26 são apresentados os pontos experimentais obtidos nos diversos ciclos, assim como os valores médios encontrados. Uma variação máxima de cerca de 3 nm foi observada no comprimento de onda de Bragg da rede, valor próximo ao encontrado com o sistema que emprega uma viga como mecanismo transdutor. Tal como visto para o mecanismo tipo viga, observa-se também aqui que o perfil da curva de calibração do mecanismo transdutor é similar à resposta do hidrogel.

Observa-se que existe uma dispersão importante nos valores de $\Delta\lambda$ encontrados nos diversos valores de pH. Tal dispersão não pode ser atribuída a variações no valor do pH da solução, pois são soluções tampão. Deve-se concluir que outros fatores podem estar influenciando o resultado. Um dos fatores que pode influenciar o resultado é a resposta do sistema quando se vai de um meio mais ácido para um menos ácido e quando se procede de maneira contrária, partindo de um meio com menor acidez em direção a um mais ácido (item 3.4.3). De fato, a presença de histerese na resposta de sistemas poliméricos similares ao empregado neste trabalho é reportada na literatura, muito embora a origem para tal efeito não tenha, até o momento, sido plenamente esclarecida [29]. De acordo com resultados anteriores [19,21] pequenas variações de temperatura não devem influenciar na resposta do hidrogel. No entanto, este é um ponto que deverá ser investigado com mais detalhes em um trabalho futuro.

A partir dos dados aqui apresentados, pode-se realizar uma estimativa do valor para as incertezas de medição do pH empregando filmes de PAA/PVA e redes de Bragg. Com este propósito, foram realizados vários ciclos e então calculados a media e o desvio padrão de $\Delta\lambda$ para cada valor de pH. Pela tendência dos pontos experimentais, optou-se por representar os dados experimentais por uma curva parabólica cuja expressão $\Delta\lambda = 0,08 - 0,61(\text{pH}) + 0,16(\text{pH})^2$.

Na figura 3.27 são representados os valores médios e os respectivos desvios padrão (representado por barras de erro), assim como a curva de ajuste (linha sólida)

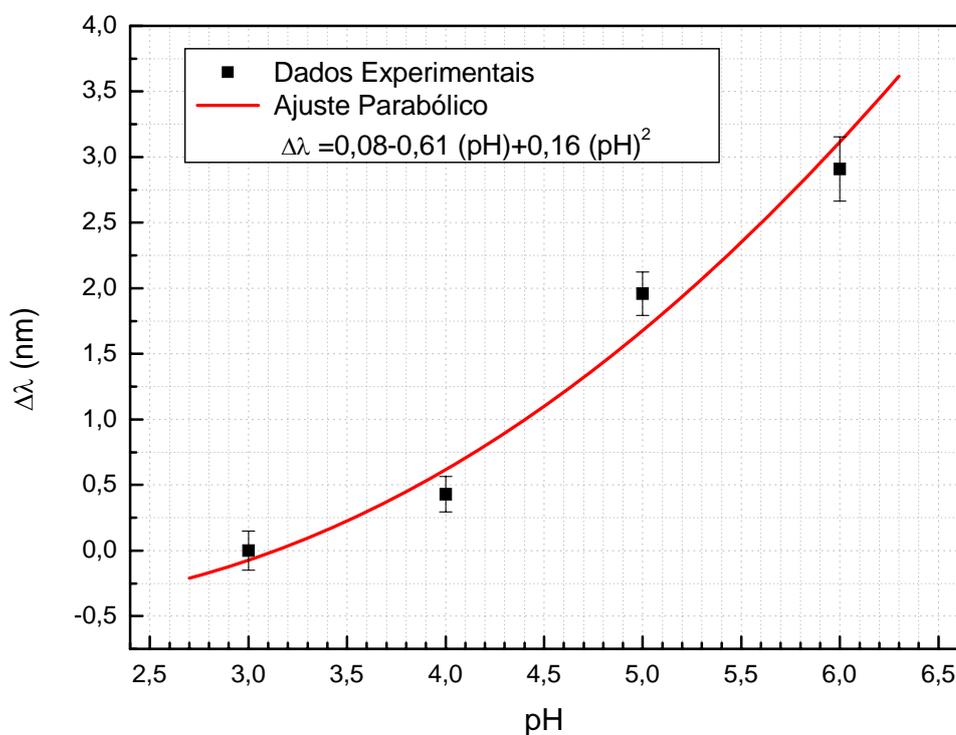


Figura 3.26 - Curva de calibração do transdutor fibra-identador contendo 10 discos do filme 014 de PAA/PVA em diversos ciclos de pH em solução tampão.

Uma projeção do desvio padrão, dos cinco (5) ciclos, sobre a curva de ajuste nos permite ter uma estimativa do desvio da medida do pH, usando a técnica proposta nesta dissertação, com respeito ao pH das soluções tampão usadas. Uma vez que estas soluções são nossas referências, é assumido que o pH das soluções tampão não variam.

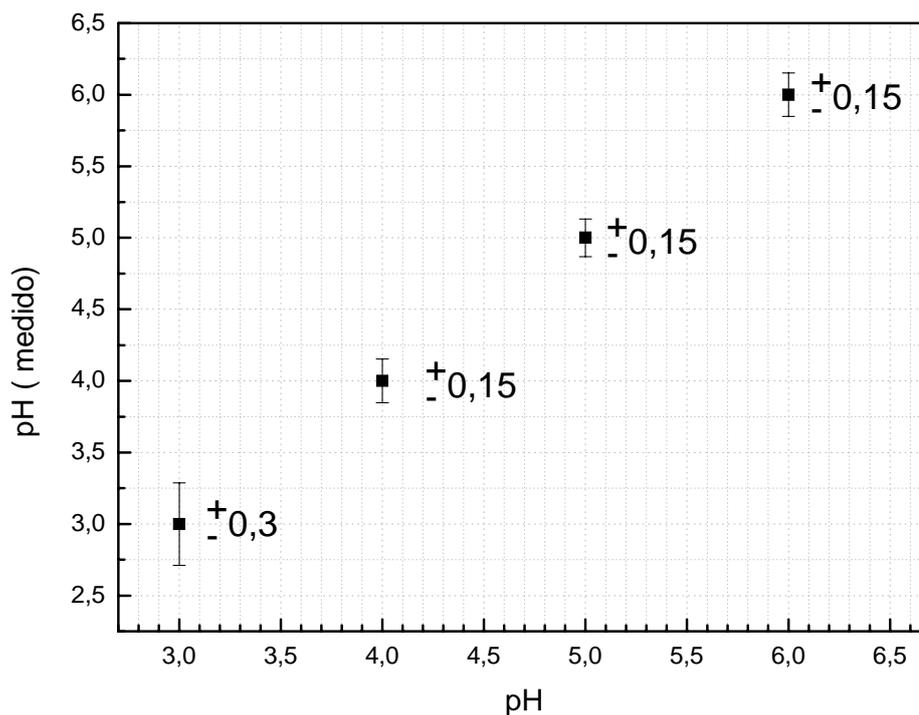


Figura 3.27 – Desvio padrão da medição do pH usando o transdutor fibra-identador em função do pH das soluções tampão.

Da curva na Figura 3.27 podemos concluir que o desvio padrão na medição é variável para cada faixa, sendo maior para valores perto de pH 3. Estes valores não são valores muito exatos, pois a avaliação do desvio padrão foi realizada levando em conta poucos pontos, mas de qualquer maneira nos permite ter uma estimativa do valor da incerteza.

3.6.2.2. Resultados em Água de Formação

O mecanismo tipo fibra-identador foi montado com 10 discos do filme 014 de PAA/PVA, e em água de formação com pH 3. Foram então realizados ciclos em água de formação com pH 3, 4, 5, e 6.

A Figura 3.28 mostra uma comparação das curvas de calibração do transdutor em água de formação e solução tampão. Os símbolos representam os pontos experimentais e as curvas sólidas, ajustes através de polinômios de segundo grau. Como pode ser visto na figura, uma redução por um fator próximo

a 6 foi observada na variação máxima do comprimento de onda de Bragg da rede. Nota-se, também, que a redução é maior para valores de pH entre 5 e 6, tal como relatado para o hidrogel livre e acoplado a outros mecanismos transdutores (Figura 3.5 e Figura 3.22).

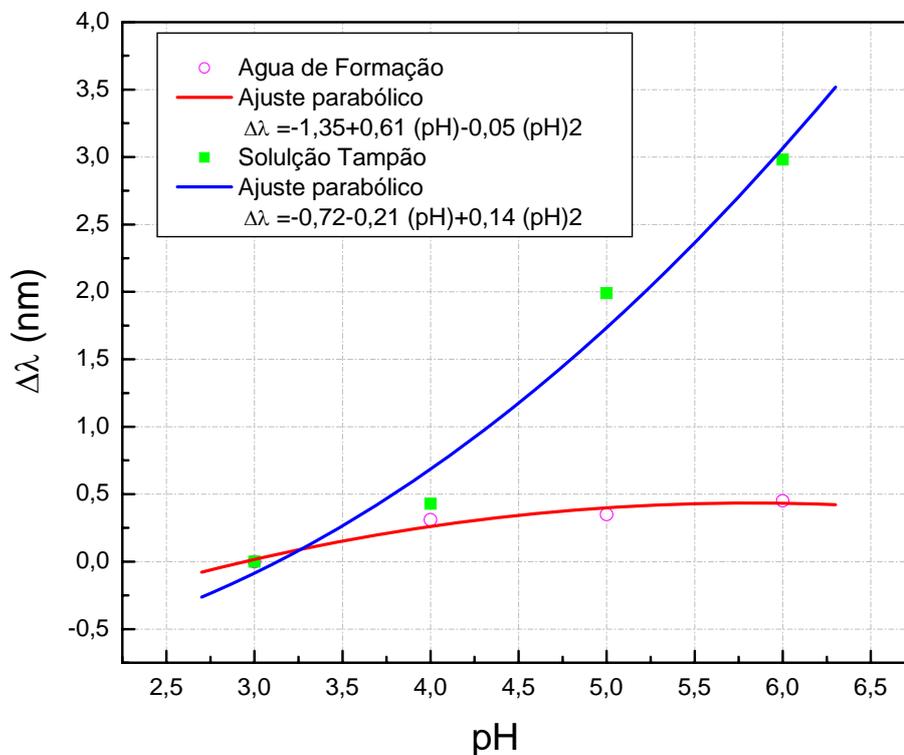


Figura 3.28 - Curvas de calibração do transdutor fibra-identador contendo 10 discos do filme 014 de PAA/PVA em solução tampão (símbolos fechados) e água de formação (símbolos abertos).

3.6.3. Mecanismo tipo “Clip Gage”

O mecanismo tipo “*Clip Gage*” foi montado empilhando-se 9 discos do filme 014 de PAA/PVA. A montagem do sistema é realizada com os discos de hidrogel previamente hidratados em solução com pH 3. A fixação da haste superior à tampa do corpo do transdutor é realizada de modo a imprimir um prévio deslocamento da haste inferior, induzindo uma deformação de cerca de 100 pm à rede de Bragg colada à haste central. O valor do comprimento de onda de Bragg da rede no final deste processo é então tomado como referência para a medição de $\Delta\lambda$.

Diversas tentativas foram realizadas sem que o sistema operasse da maneira esperada. Uma possível razão para isto é que forças de atrito demasiadamente grandes estivessem atuando entre o pino guia e a haste lateral móvel, impedindo seu deslocamento. Verificou-se, entretanto, que este não era o caso. Outra possibilidade aventada foi a de que o “*Clip Gage*” estivesse introduzindo forças restauradoras demasiadamente grandes, impedindo o funcionamento do sistema tal como projetado.

Foram então levantadas curvas de resposta do “*Clip Gage*”, aplicando-se forças conhecidas. O experimento foi realizado utilizando-se um conjunto de corpos com valores calibrados de massa. Para cada corpo colocado sobre a haste lateral superior do “*Clip Gage*”, foi medido o deslocamento da haste e a variação do comprimento de onda da rede de Bragg. A Figura 3.30 fornece o gráfico contendo os valores de $\Delta\lambda$ em função da força aplicada, para o qual se pode ver que uma variação aproximadamente igual a 1,25 nm pode ser obtida a partir da aplicação de uma força com magnitude de 0,1 N. Este resultado está de acordo com o esperado a partir do projeto do “*Clip Gage*” construído (vide seção 3.3.3.3). Nesta situação, observa-se um deslocamento de 2 mm para a haste móvel.

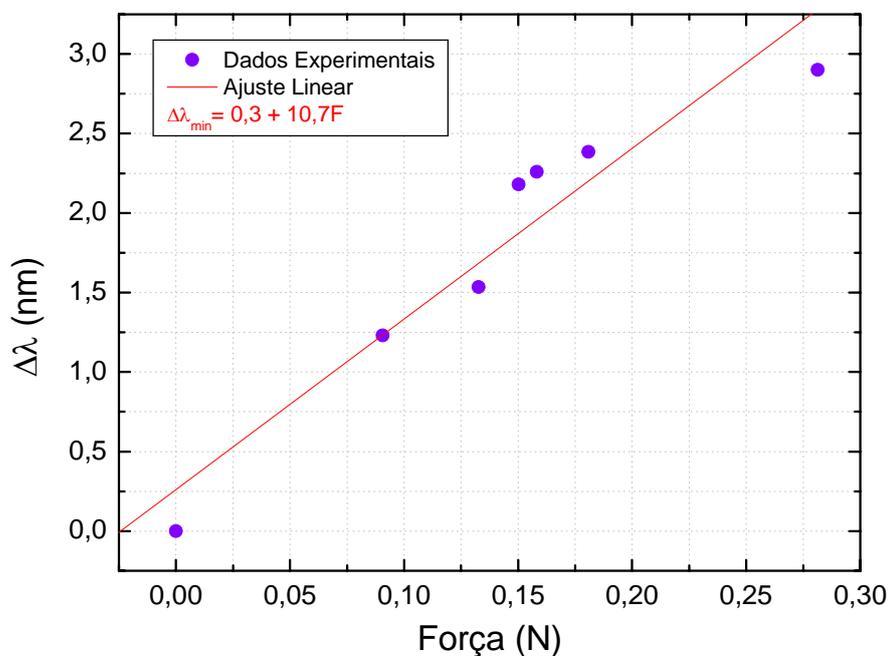


Figura 3.29 Variação do comprimento de onda da rede de Bragg colada à haste lateral do “*Clip Gage*” em função da força aplicada. Para este experimento foram empregados corpos com valores calibrados de massa.

Foram então levantadas curvas de resposta do “*Clip Gage*”, aplicando-se deformações conhecidas, inferindo-se a força aplicada através da medição do $\Delta\lambda$. A figura 3.30 fornece os valores de força aplicada ao “*Clip Gage*” em função do deslocamento sofrido pela haste lateral móvel. A partir deste gráfico foi obtido um valor de 45 N/m para constante de mola equivalente da estrutura, valor razoável para o “*Clip Gage*”.

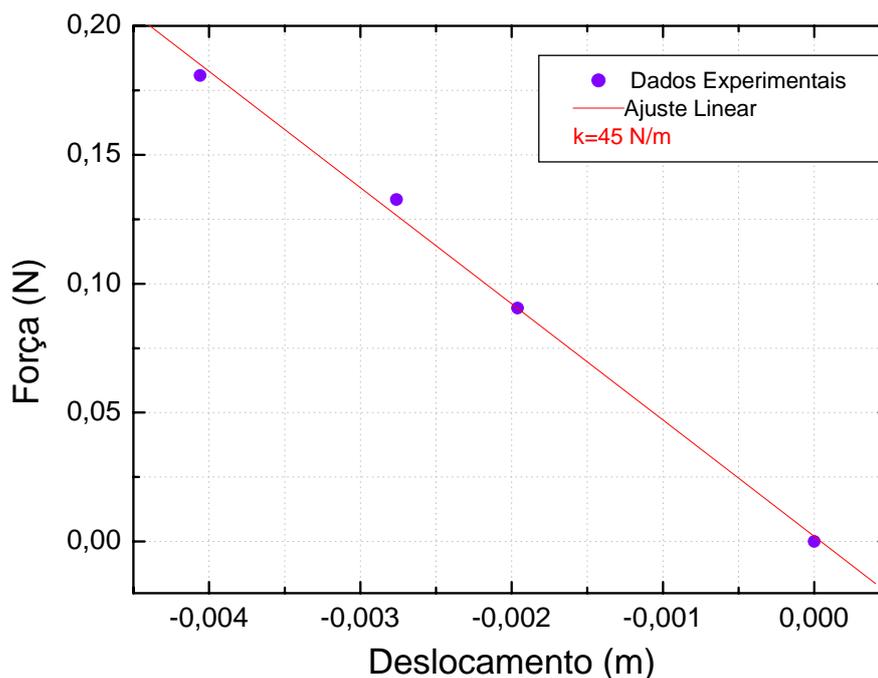


Figura 3.30- Gráfico de força aplicada ao “*Clip Gage*” em função do deslocamento sofrido. Para este experimento foram empregados corpos com valores calibrados de massa.

Os resultados acima mostraram que o “*Clip Gage*” tinha uma resposta adequada, não sendo, portanto, responsável pelos resultados ruins do mecanismo tipo “*Clip Gage*”. De forma a tentar aumentar sua sensibilidade, foram, então, adicionados outros 9 discos de hidrogel ao mecanismo, completando um total de 18 discos. A partir da variação da espessura desses discos, foi possível deformar o “*Clip Gage*”, induzindo uma variação do comprimento de onda da rede de Bragg em até 3,2 nm em solução tampão com valores de pH na faixa entre 3 e 6. A curva de resposta do sistema é similar à observada na Figura 3.27, com o comprimento de onda de Bragg da rede aumentando quanto maior o valor do pH da solução.

A Figura 3.31 mostra as curvas de calibração do sistema em solução tampão e água de formação (dados experimentais em símbolos fechados e abertos, respectivamente; as curvas sólidas são ajustes polinomiais). Da mesma forma como foi observado com os outros mecanismos transdutores, os perfis das curvas são característicos da resposta do hidrogel nas diferentes soluções. Uma redução por um fator próximo a 6 na variação máxima do comprimento de onda de Bragg da rede quando se passa de solução tampão para água de formação é observado, de acordo com os demais resultados obtidos com hidrogéis livres e acoplados aos demais mecanismos transdutores. Pode-se ver na figura que este mecanismo com 18 discos de hidrogel mostrou um comportamento indesejável para a solução tampão de pH 4, pois seu valor não seguiu o comportamento ascendente esperado.

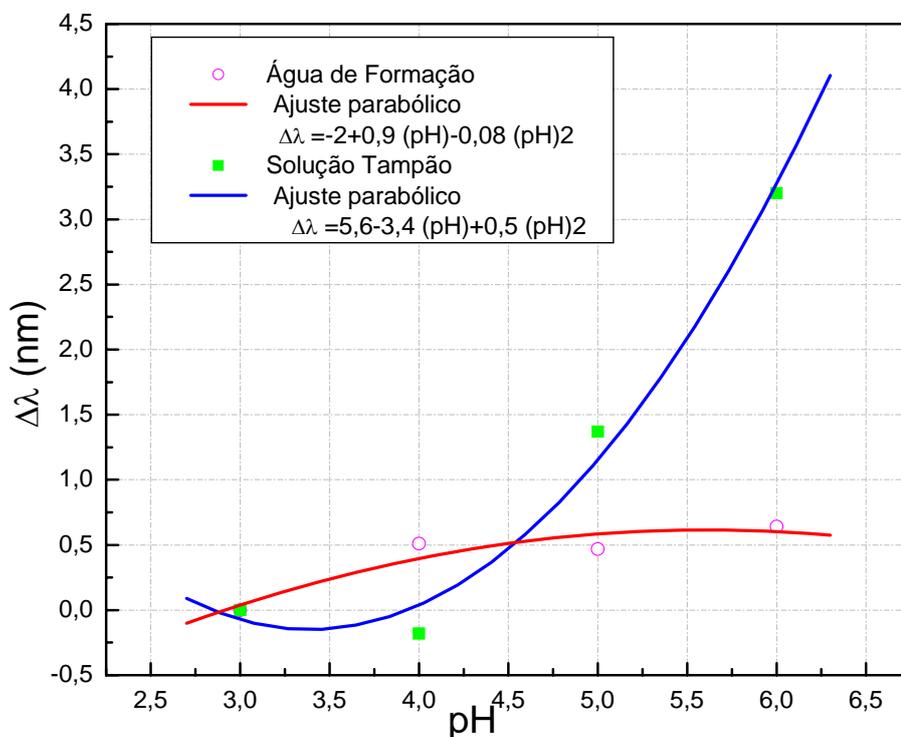


Figura 3.31 - Curvas de calibração do transdutor "Clip Gage" contendo 18 discos do filme 014 de PAA/PVA em diversos ciclos de pH em solução tampão (símbolos fechados) e água de formação (símbolos abertos).

3.7. Conclusões

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos no estudo referente aos hidrogéis sensíveis ao pH, e para os mecanismos transdutores projetados, construídos e testados usando os hidrogéis.

Inicialmente, fizemos um estudo para identificar os hidrogéis mais indicados para a fabricação do sensor de pH. Dos 14 hidrogéis estudados, selecionamos 4 (002, 009, 013 e 014), por serem os que obtiveram melhores resultados referentes à resistência ao manuseio e os que continham menos bolhas. Concluiu-se que os dois hidrogéis contendo formaldeído (013 e 014) eram mais maleáveis, apresentando uma sensível melhora da resistência ao seu manuseio, além de ter relativa uniformidade em sua espessura e não apresentar bolhas.

Foram desenvolvidas duas técnicas de avaliação das propriedades de inchamento dos hidrogéis, monitoração da variação relativa da área e da massa das amostras. Apesar dos resultados obtidos com a técnica de variação relativa de massa serem promissores, esta técnica é mais difícil de se utilizar que a da variação da área, uma vez que só pode ser realizada para filmes cuja textura não é pegajosa. Por este motivo, para os hidrogéis estudados nesta dissertação, optou-se por utilizar a técnica de variação da área. Sugerimos, como trabalho futuro, que a técnica de variação da massa seja considerada para a avaliação de futuros hidrogéis.

Com o auxílio da técnica de inchamento de área, observamos que os filmes 013 e 014 mostram o comportamento mais desejável, pois têm a maior resposta em água de formação, objeto de interesse final do sensoriamento de pH desenvolvido nesta dissertação.

Como observamos que o fator de inchamento da área dos hidrogéis imersos em água de formação é menor que o fator de inchamento da área dos hidrogéis quando imersos em solução tampão, procuramos identificar qual ou quais dos íons presentes na água de formação exercem maior influência nesta redução. Não foi possível identificar o componente responsável.

Outro aspecto estudado foi a influência do óleo na capacidade dos hidrogéis na medição do pH, uma vez que, normalmente, a água de formação presente nos poços pode estar misturada com óleo. Resultados obtidos em solução tampão

indicam que o óleo não influencia a capacidade dos hidrogéis na medição do pH. Deste resultado, concluímos que, provavelmente, o óleo presente nos poços não influenciará a medição do pH da água de formação. Estudos preliminares indicaram que os hidrogéis não são afetados por alta pressão, mas recomendamos que sejam realizados estudos deste tipo com os transdutores montados.

Um estudo do tempo de resposta do hidrogel 013 mostrou que seu tempo de resposta foi considerado razoável para medições de pH em poços de petróleo.

Para o desenvolvimento da técnica de sensoriamento do pH empregando redes de Bragg, foram projetados, construídos e testados três (3) mecanismos transdutores que produzem uma deformação na rede de Bragg a partir da variação do volume do hidrogel pela alteração do pH da solução na qual está imerso.

Para o mecanismo tipo viga, sua curva de calibração mostra que a resposta do transdutor tem um comportamento parecido com o fator de aumento de massa do hidrogel livre. No entanto, as forças de atrito presentes neste mecanismo são grandes, principalmente devido ao fato de que os espaçadores em Teflon tocam o cilindro de tela em aço empregada no confinamento lateral dos discos de hidrogel. Em alguns casos, durante os ensaios, foi observado um desalinhamento horizontal de alguns dos discos de hidrogel, da tela e dos espaçadores, o que foi suficiente para impedir o bom funcionamento do sistema. Forças de atrito também surgem quando há deslizamento do êmbolo pelo interior da tampa superior do corpo do transdutor.

Os resultados obtidos para o mecanismo tipo Fibra-Identador mostraram que seu desempenho é satisfatório. A variação no comprimento de onda de Bragg é mais suave que para o mecanismo tipo viga, porque o atrito é bem menor. Apesar dos resultados promissores obtidos na configuração do mecanismo tipo Fibra-Identador, o posicionamento horizontal da fibra óptica não é ideal para uso em poços de petróleo, pois aumenta o diâmetro do transdutor. Com o intuito de diminuir o diâmetro, decidimos projetar um novo transdutor, o transdutor tipo “*Clip Gage*”, no qual a fibra está posicionada verticalmente.

Resultados preliminares com o mecanismo tipo “*Clip Gage*” não foram tão bons quanto os resultados obtidos com o mecanismo tipo Fibra-Identador. No entanto, devem ser realizados novos experimentos e talvez pequenos ajustes. Apesar dos resultados preliminares não terem sido completamente satisfatórios, este mecanismo o posicionamento da fibra óptica neste mecanismo é ideal para

que o transdutor seja instalado em um poço, ficando a fibra óptica disposta ao longo da tubulação, o que facilita a multiplexação com outros transdutores em uma mesma fibra óptica. Por este motivo, pretende-se prosseguir o projeto de sensoriamento de pH em poços de petróleo desenvolvendo-se protótipos baseados em um “*Clip Gage*”.