

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GUSTAVO FRAGA GEHRING

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE MEDIÇÃO DE ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA APLICADO À GARANTIA DE ESCOAMENTO**

CURITIBA

2022

GUSTAVO FRAGA GEHRING

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE MEDIÇÃO DE ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA APLICADO À GARANTIA DE ESCOAMENTO**

**DEVELOPMENT OF A MEASUREMENT SYSTEM OF ELECTRICAL IMPEDANCE
SPECTROSCOPY APPLIED TO FLOW ASSURANCE**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Elétrica do Programa de Graduação da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. Dr. Marco José da Silva.

Coorientador(a): Dr. Jean Paulo Nakatu Longo.

CURITIBA

2022



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

GUSTAVO FRAGA GEHRING

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE MEDIÇÃO DE ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA APLICADO À GARANTIA DE ESCOAMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Elétrica do Programa de
Graduação da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 04/fevereiro/2022

Jean Carlos Cardozo da Silva
Doutor
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Jean Paulo Nakatu Longo
Doutor
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Marco José da Silva
Doutor
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CURITIBA

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Marco José da Silva, por me introduzir no universo da pesquisa sobre Espectroscopia de Impedância. Os seus ensinamentos e *feedbacks* foram indispensáveis para a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao meu coorientador, Jean Paulo Nakatu Longo, pelas explicações e instruções durante o período da pesquisa; além disso, agradeço os conhecimentos compartilhados sobre experimentos em laboratório.

Agradecimentos especiais à banca, que permitiu que eu tivesse um tempo extra para finalizar o trabalho; além do mais, agradeço pelas correções e sugestões.

Agradeço ao Dr. Eduardo N. dos Santos pelo auxílio em toda a eletrônica envolvida no trabalho, principalmente na soldagem. Deixo também meu agradecimento ao M.Sc. Luís Felipe Silveira Botton, pelas instruções na aquisição de dados e, na programação do *Labview*.

Agradecimentos especiais à equipe do PRH 21 (Programa de Formação de Recursos Humanos na área de petróleo, gás natural e biocombustíveis), em especial ao Coordenador Flávio Neves Junior e o Prof. Visitante Romulo Rodrigues, por todo o apoio e esclarecimentos em relação ao programa.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP – Gestão FINEP, Convênio N° 0.1.19.0240.00, Ref 0431/19 – PRH21-UTFPR.

Por fim, agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), por todo o amparo disponibilizado aos seus estudantes. E, agradeço a ANP e FINEP, pelo suporte financeiro.

*“Problem worthy of attack
Prove their worth by hitting back.”*

RESUMO

Na área do Petróleo e Gás há um grande esforço para assegurar que os fluidos escoem nas tubulações de maneira adequada, fluindo dos reservatórios aos pontos de produção e estocagem. Dentre os diversos fatores que podem gerar instabilidade, interrupções e bloqueios da produção, a formação de depósitos sólidos em especial os chamados hidratos de gás requerem atenção especial. Nesse sentido, a área da garantia de escoamento tem o propósito de assegurar que os fluidos atinjam os pontos finais de produção, utilizando técnicas para monitorar, investigar, prevenir e mitigar possíveis obstruções. Dentro do monitoramento e investigação de hidratos de gás, não existe uma técnica estabelecida no presente. Este trabalho foca em produzir um sistema de medição, fundamentado em espectroscopia de impedância, que consiga monitorar e caracterizar substâncias de interesse na área da garantia de escoamento, como por exemplo, inibidores de hidratos. O sistema de medição desenvolvido é capaz de medir o módulo da impedância elétrica de substâncias. Uma revisão contextual sobre os métodos de medição de impedância foi apresentada e, o método baseado na ponte auto balanceada foi escolhido e implementado. Um circuito eletrônico foi projetado para medir a magnitude da impedância e os dados foram coletados com uma placa de aquisição. Uma interface foi desenvolvida para controlar o experimento, visualizar e salvar os dados obtidos. As principais descobertas mostram que o sistema de medição tem sensibilidade suficiente para detectar as substâncias de interesse. A principal implicação e recomendação do trabalho é que com o progresso do desempenho do sistema de medição, este pode tornar-se viável para aplicações em campo, podendo competir com instrumentos comerciais em decorrência da sua simplicidade. Uma das maiores lições obtida no trabalho (e no decorrer da pesquisa) é que existe uma longa caminhada entre a concepção e a solução ótima no desenvolvimento de um sistema de medição, sendo necessário um amplo domínio de disciplinas essenciais na Engenharia Elétrica.

Palavras-chave: Garantia de Escoamento; Produção de Petróleo; Impedância Elétrica; Espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

In the Oil and Gas industry, there is a great effort ensure that fluids flow in the pipelines properly, going from reservoirs to production and storage points. Among the various factors that can cause instability, interruptions and production blockages, the formation of solid deposits, especially the so-called gas hydrates, require special attention. In this context, the flow assurance area aims to ensure that fluids reach production end points, using techniques to monitor, investigate, prevent and mitigate possible obstructions. Inside the area of monitoring and investigating these substances, there is no established technique at present. This work focus on producing a measurement system, based on impedance spectroscopy, that can monitor and characterize substances of interest in the flow assurance area, such as hydrate inhibitors. The developed measurement system is capable of measuring the modulus of electrical impedance. A contextual review of impedance measurement methods was presented and the self-balanced bridge method was chosen and implemented. An electronic circuit was designed to measure the magnitude of electrical impedance and data was collected with an acquisition board. An interface was developed to control, visualize and save the obtained data from experiments. The main findings show that the measurement system has sufficient sensitivity to detect the substances of interest. The main implication and recommendation of the work is that with the progress of the measurement system performance, it can become viable for applications in the field, being able to compete with commercial instruments due to its (relative) simplicity. One of the biggest lessons obtained in the work (and the whole course of the research) is that there is a long walk between conception and optimal solution in the development of a measurement system, requiring a broad domain of essential disciplines in Electrical Engineering courses.

Keywords: Flow Assurance; Oil Production; Electrical impedance; Impedance spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Consumo global de combustíveis fósseis.	14
Figura 2 – Sistema submarino de produção de petróleo.	14
Figura 3 – Interrupção parcial em uma linha de produção devido à formação de hidratos.	16
Figura 4 – Interrupção total em uma linha de produção devido à formação de hidratos.	16
Figura 5 – Hidrato como obstáculo em oleodutos.	19
Figura 6 – Pontos passíveis de formação de hidratos em sistemas offshore. . .	19
Figura 7 – Esquemático do sistema que se deseja desenvolver.	22
Figura 8 – Plano complexo.	27
Figura 9 – Plano complexo (rms).	28
Figura 10 – Porta N com um elemento linear e invariante no tempo conectado em série com (a) uma fonte de tensão e (b) uma fonte de corrente, ambas em regime senoidal.	29
Figura 11 – Circuito linear e invariante no tempo em regime senoidal.	29
Figura 12 – Representação da impedância e admitância no plano complexo. . .	30
Figura 13 – Arranjo experimental comum em EIS.	36
Figura 14 – Representação gráfica na Espectroscopia de Impedância.	37
Figura 15 – Representação gráfica na Espectroscopia de Impedância.	40
Figura 16 – Diferentes respostas do CPE.	43
Figura 17 – Circuito elétrico exemplo.	44
Figura 18 – Diagrama do Plano Complexo e Diagrama de Bode.	45
Figura 19 – Medição direta. (a) Topologia com um voltímetro e um amperímetro. (b) Topologia com dois voltímetros.	48
Figura 20 – Circuito ponte.	49
Figura 21 – Circuito de medição ressonante. (a) Circuito básico geral. (b) Circuito variante.	50
Figura 22 – Chirp. (a) Amplitude pelo tempo. (b) Espectrograma.	52
Figura 23 – Diagrama em blocos do sistema de medição.	54
Figura 24 – Fluxograma exemplificando o sistema de controle do <i>software</i>	55
Figura 25 – Esquemático de sensores capacitivos. (a) Sensor capacitivo de placas paralelas. (b) Sensor capacitivo interdigital.	57
Figura 26 – Estrutura geométrica geral de um sensor interdigital planar.	57
Figura 27 – Sensor interdigital do sistema de medição.	58
Figura 28 – Agilent 16452A.	58
Figura 29 – Ponte auto balanceada.	59
Figura 30 – Ponte auto balanceada com OPA656 como amplificador de transimpedância.	60
Figura 31 – Placa de aquisição de dados do sistema de medição.	61
Figura 32 – <i>Virtual element</i> elaborado para controle do sistema de medição . .	63
Figura 33 – Painel frontal do sistema de medição.	63
Figura 34 – Metodologia para caracterização de um sistema na EIS.	64
Figura 35 – Validação teórica do sistema de medição.	67

Figura 36 – Resultado da validação teórica do sistema de medição. Coluna da esquerda são os ganhos obtidos, coluna da direita são os erros relativos.	67
Figura 37 – Sistema de medição em operação.	69
Figura 38 – Comparação entre ganhos teóricos e medidos para fluidos conhecidos.	69
Figura 39 – Admitâncias obtidas entre o sistema de medição e analisador de impedância.	71
Figura 40 – Módulo do espectro de admitância das amostras de MEG e NaCl com o sistema de medição (esquerda) e analisador de impedância (direita).	72
Figura 41 – Zoom do espectro de admitância das amostras de MEG e NaCl com o sistema de medição (esquerda) e analisador de impedância (direita).	72
Figura 42 – Módulo do espectro de impedância das amostras de MEG e NaCl com o sistema de medição (esquerda) e analisador de impedância (direita).	73
Figura 43 – Circuitos elétricos equivalentes. (a) Modelo para o sistema de medição. (b) Modelo para o analisador de impedância.	75
Figura 44 – Comportamento teórico da admitância dos circuitos elétricos equivalentes.	75
Figura 45 – Módulo do espectro de impedância obtida pelo sistema de medição e referência.	76
Figura 46 – Módulo do espectro de impedância obtida pelo sistema de medição e referência.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Permissividade relativa (Temperatura 25 °C, Frequência MHz). . . .	33
Tabela 2 – Relações entre grandezas elétricas.	33
Tabela 3 – Comparativo entre métodos de medição de impedância elétrica. . .	50
Tabela 4 – Parâmetros do CNLS referentes as medidas do analisador de impedância.	77
Tabela 5 – Parâmetros do CNLS referentes as medidas do sistema de medição.	78

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

SIGLAS

CA	Corrente Alternada
CNLS	Método dos Mínimos Quadrados Não-Lineares Complexo, do inglês <i>Complex nonlinear least-squares</i>
DAQ	<i>Data Acquisition</i>
EIS	Espectroscopia de Impedância, do inglês <i>Impedance Spectroscopy</i>
MAE	<i>Mean Absolute Error</i>
MEG	Monoetilenoglicol, do inglês <i>monoethylene glycol</i>
NaCl	Cloreto de Sódio
PRBS	<i>Pseudo Random Binary Sequence</i>
RMSE	<i>Root Mean Squared Error</i>
THF	Tetrahidrofurano
VI	Intrumento virtual, do inglês <i>virtual instrument</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	TEMA	13
1.1.1	DELIMITAÇÃO DO TEMA	18
1.2	PROBLEMA E PREMISSAS	20
1.3	OBJETIVOS	21
1.3.1	Objetivo Geral	21
1.3.2	Objetivos Específicos	22
1.4	JUSTIFICATIVA	23
1.5	METODOLOGIA DA PESQUISA	23
2	REFERENCIAL TEÓRICO	25
2.1	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FLUIDOS	25
2.1.1	Impedância elétrica	25
2.1.2	Permissividade Complexa	31
2.2	GARANTIA DE ESCOAMENTO	33
2.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	34
2.3.1	Fundamentos de Espectroscopia de Impedância	34
2.3.1.1	Modelagem do fenômeno de Impedância	38
2.3.1.2	<u>Elementos de circuito ideais</u>	40
2.3.1.3	<u>Elementos de circuito não-ideais</u>	42
2.3.1.4	<u>Exemplo de modelo de circuito</u>	44
2.4	TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE IMPEDÂNCIA	46
2.4.1	Medição Direta	47
2.4.2	Circuito Ponte	47
2.4.3	Métodos ressonantes	49
2.4.4	Comparativo entre Métodos de Medição de Impedância	50
2.4.5	Sinais multifrequência	50
3	MATERIAL E MÉTODOS	53
3.1	SISTEMA DE MEDIÇÃO	53
3.1.1	PC	53
3.1.2	Gerador de funções	54
3.1.3	Célula de medição	56
3.1.4	Amplificador de Transimpedância	58
3.1.5	Placa de Aquisição de Dados	60
3.2	ANÁLISE DE DADOS	61
3.2.1	<i>Software</i>	62
3.2.2	Espectroscopia de Impedância	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	AMPLIFICADOR DE TRANSIMPEDÂNCIA	66
4.2	SUBSTÂNCIAS CONHECIDAS	68
4.3	SUBSTÂNCIAS PROBLEMÁTICAS EM ÓLEO E GÁS	70
4.4	PROCESSAMENTO E ANÁLISE DOS DADOS COM ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	73

4.5	DISCUSSÃO	78
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	80
	REFERÊNCIAS	82
	GLOSSÁRIO	85
	ANEXO	85
	ANEXO A – AGRADECIMENTOS ÀS AGÊNCIAS DE FOMENTO - ANP E FINEP	86

1 INTRODUÇÃO

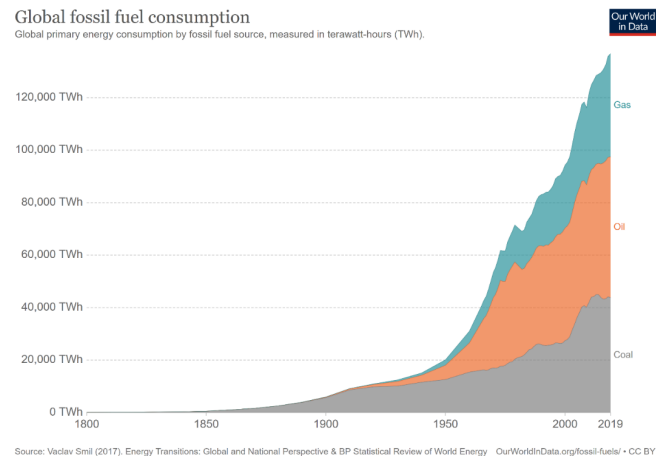
A Indústria do óleo e gás precisa assegurar que os fluidos escoem (através das tubulações) de forma correta dos reservatórios aos pontos de produção e estocagem. Um dos possíveis obstáculos nesta tarefa é a formação de hidratos de gás. Para a detecção desse problema, os sensores são de grande valia. Eles permitem conhecer as informações do sistema medido e, por consequência, auxiliar na tomada de decisão para a operação ótima do sistema. Este capítulo descreve o básico do tema de garantia de escoamento, os problemas que esta disciplina busca solucionar, os objetivos do trabalho, a justificativa da pesquisa e a metodologia que será empregada.

1.1 TEMA

A economia global é baseada em uma infraestrutura que depende do consumo de petróleo (FANCHI; CHRISTIANSEN, 2016), em que o óleo e gás desempenham um papel poderoso nos sistemas de energia mundial. Um sistema de energia consiste em uma cadeia de estágios que compreende desde a extração até o uso final da energia. A energia é fundamental para o desenvolvimento humano. Diversas atividades humanas necessitam do recurso energético, e pode-se correlacionar, de certa forma, o crescimento econômico e o consumo de energia. As principais fontes não-renováveis atualmente em uso são os combustíveis fósseis. Os três principais combustíveis fósseis são carvão, óleo e gás natural. A indústria do Petróleo tem por escopo operar nesses dois últimos. A Figura 1 mostra o consumo de fontes primárias (por exemplo, combustíveis fósseis) de energia em espectro global, medido em Terrawatt-hora (TWh). Observa-se que o gás natural e o óleo apresentam papel influente no cenário energético mundial.

O sistema de produção de petróleo consiste em diversos elementos complexos. Tradicionalmente, o sistema de produção de hidrocarbonetos (em que, petróleo por definição é uma mistura de hidrocarbonetos com impurezas inorgânicas) é ramificado em três grandes subsistemas: engenharia de perfuração, engenharia de produção, e engenharia de reservatório. Figura 2 ilustra um esboço característico de um sistema de produção de petróleo, contendo seus componentes principais. Nota-se, a existência de

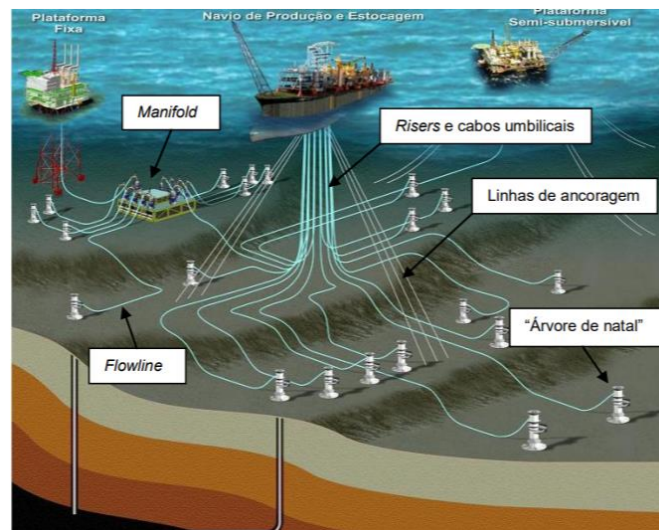
Figura 1 – Consumo global de combustíveis fósseis.



Fonte: Smil (2016).

“árvores de natal”, *flowline*, *risers* e cabos umbilicais, linhas de ancoragem, *manifolds*, e plataformas. Descrição dos componentes integrantes do sistema de produção é apresentada na literatura, para um estudo mais pormenorizado dos fundamentos da Engenharia de Petróleo, recomenda-se as seguintes referências (FANCHI; CHRISTIANSEN, 2016), (SANNI, 2018), e (TEMIZEL *et al.*, 2019).

Figura 2 – Sistema submarino de produção de petróleo.



Fonte: Silva (2019).

O óleo e gás são extraídos dos reservatórios e transportados através de poços e tubulações com a finalidade de chegar na plataforma de produção e estocagem. Os elementos responsáveis pelo transporte dos fluidos, representados na Figura 2, são *risers* e *flowlines*. Restrições no fluxo dos fluídos são passíveis de ocorrerem em muitos

pontos da estrutura de produção, principalmente nos que envolvem o transporte do óleo até antes de serem processados. As restrições podem ser hidráulicas, mecânicas e sólidas. Com o propósito de assegurar que o petróleo e seus derivados escoem por toda trajetória, e por consequência, atinjam o destino final de produção, houve o surgimento da disciplina Garantia de Escoamento, que visa garantir que o óleo e o gás continuem fluindo (MAKOGON, 2019).

A indústria petrolífera desenvolve suas atividades de exploração, extração, refino e transporte de produtos derivados do petróleo em condições extremas de temperatura (menores que o ponto de congelamento da água, 0° C), pressão (até 200 psig) e salinidade. Além disso, estes parâmetros são expostos a altas oscilações em relação à magnitude devido ao grande comprimento de todo o sistema de produção; por exemplo, oscilar da temperatura ambiente até a temperatura do oceano. Mudanças na pressão e temperatura, em algum ponto do sistema de produção podem acontecer, por consequência, altera-se as estruturas físico-químicas dos fluidos escoados. Um dos efeitos na variação da estrutura físico-química dos fluidos é a formação e deposição de substâncias mais complexas, como os hidratos de gás e as parafinas. Devido a formação destas substâncias, o risco na operação e a possibilidade de surgirem interrupções no sistema de produção dos hidrocarbonetos fica comprometida (FANCHI; CHRISTIANSEN, 2016).

Hidratos, ou também denominados de clatratos, são formados devido às estruturas das moléculas de água assumirem um arranjo específico em resposta a determinados valores de temperatura e pressão. “Hidratos de gás são estruturas cristalinas sólidas semelhantes ao gelo, normalmente formados por moléculas de água e gás em determinadas condições de pressão e temperatura”. Essas estruturas em cristal com moléculas de água formam uma espécie de gaiola, que capturam moléculas de metano, etano e propano. Os hidratos de gás também são chamados de clatratos hidratados, o que significa encerrados ou aprisionados dentro. A formação de hidratos gasosos não é uma reação química, mas um processo físico. As moléculas de gás devem ser pequenas o suficiente para caber dentro das “gaiolas” das moléculas de água (GUDMUNDSSON, 2017). O acúmulo de hidratos nas paredes internas do tubo pode diminuir consideravelmente o diâmetro útil da tubulação, reduzindo assim a vazão de fluidos produzidos (LONGO, 2015). A Figura 3 mostra um exemplo de uma interrupção

parcial em consequência da formação de hidratos e a Figura 4 apresenta uma linha em estado de interrupção completa.

Figura 3 – Interrupção parcial em uma linha de produção devido à formação de hidratos.



Fonte: Makogon (2019).

Figura 4 – Interrupção total em uma linha de produção devido à formação de hidratos.



Fonte: Makogon (2019).

Os métodos aplicados para resolver problemas de hidratos podem ser fundamentados em diferentes filosofias. Por exemplo, métodos térmicos, desidratação, inibidores químicos e gerenciamento da pressão. Para entendimento, estudo e aprofundamento das diferentes técnicas de inibição e/ou controle dos hidratos, no setor petrolífero, recomenda-se a leitura de (GUDMUNDSSON, 2017), (SLOAN, 2010), e (TEIXEIRA *et al.*, 2018). Dentro dos inibidores químicos, pode-se utilizar inibidores termodinâmicos. A finalidade desta classificação é prevenir o bloqueio das linhas devido à formação de hidratos. Em essência, os inibidores termodinâmicos alteram a curva

de formação dos hidratos, alterando o envelope de formação, ou seja, modificam a temperatura e pressão para formação das substâncias. Os inibidores termodinâmicos são usados rotineiramente para mudar as curvas de hidrato, “esses produtos químicos não afetam a nucleação e o crescimento dos cristais de hidratos, apenas mudam a pressão ou temperatura de formação de hidratos” (GAO *et al.*, 2007). Os dois inibidores termodinâmicos mais empregados são metanol (MeOH) e monoetilenoglicol (MEG) e pode-se empregar grandes volumes de inibidores nos sistemas. Todos os inibidores termodinâmicos requerem alta concentração de água para serem eficazes na prevenção de hidratos. Sua dosagem geralmente varia entre 20% e 40% da massa em água. Isso significa que para cada 60–80 toneladas de água, é necessário adicionar 40–20 toneladas de um inibidor termodinâmico” (MAKOGON, 2019). Além disso, a remoção e remediação de interrupções de hidrato de gás, uma vez formados, pode ser um processo muito caro e demorado, o que enfatiza a importância de medidas preventivas como a inibição da formação de hidratos (NAZERI *et al.*, 2014). Em decorrência disto, torna-se evidente que a detecção e inibição dos hidratos é de grande relevância.

Não há dúvida que é essencial monitorar os fluidos dos oleodutos para mitigar os problemas de garantia de escoamento. O sensoriamento dos sistemas é empregado para atenuar a ocorrência de falhas e bloqueios nas tubulações. O monitoramento contínuo na produção de óleo e gás pode detectar, e indicar ao operador do sistema, possíveis restrições e a formação de hidratos. A detecção confiável da formação de hidratos em dutos é importante como uma ferramenta de monitoramento online a ser aplicada em sistemas de produção. Além disso, monitorar a presença e formação de hidratos em loops de fluxo de dutos experimentais é de grande interesse, a fim de apoiar o desenvolvimento de modelos precisos e também para compreender os fenômenos envolvidos (LONGO, 2015).

Como apresentado anteriormente, um dos métodos mais utilizados para mitigar os riscos trazidos pela formação de hidratos é a injeção de inibidores termodinâmicos nas tubulações. O objetivo da injeção do metanol (MeOH) e monoetilenoglicol (MEG) é manter as pressões e temperaturas do fluido da linha de fluxo fora da região de formação dos hidratos (SLOAN, 2010). Ambos os inibidores possuem suas vantagens e desvantagens. O MEG, inibidor que será abordado neste trabalho, é escolhido na maior parte das aplicações. Dentre suas vantagens, talvez a com maior peso é não

ser altamente inflamável e tóxico (em relação ao metanol). A injeção de MEG tem sido amplamente utilizada devido às suas características vantajosas quando comparada a outros inibidores termodinâmicos, como baixas perdas para a fase de vapor, baixa solubilidade na fase de condensado, alta depressão do ponto de congelamento da água, alta depressão de temperatura para formação de hidrato de gás, bom desempenho em temperaturas muito baixas (glaciais), viscosidade não muito baixa e boa atenuação do potencial de corrosão (TEIXEIRA *et al.*, 2018).

1.1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Hidrato é um tópico extensamente estudado na disciplina de garantia de escoamento em razão de promover problemas econômicos e de segurança na operação da extração de hidrocarbonetos. A formação de hidratos nos oleodutos é um processo físico em virtude de variações de temperatura e pressão no sistema de produção do óleo e gás. Uma revisão dos fundamentos dos hidratos de gases é apresentada em (SLOAN, 2010). A estrutura cristalina dos hidratos é parecida com o gelo. “A formação de hidratos de gás é considerada o aspecto mais crítico nas estratégias de garantia de escoamento, particularmente em campos offshore de águas profundas” (TEIXEIRA *et al.*, 2018). Na medida em que os hidratos de gás são formados nos oleodutos, os impactos econômicos de segurança da operação tendem a aumentar. A princípio, com baixa concentração de hidratos nas tubulações, ocorre uma atenuação na quantidade de fluido escoado nas linhas. Com o aumento dessa substância, pode-se interromper por dias, ou até mesmo, resultar na perda total da tubulação.

O acúmulo de hidratos torna o sistema frágil. Os sistemas de produção podem ser interrompidos até que a remoção dos hidratos seja realizada. Em sistemas *offshore*, a possibilidade na formação destas substâncias é ainda maior em consequência das extremas condições de operação. A Figura 6 mostra os pontos passíveis (em sistemas *offshore*) para surgir hidratos. São nestes pontos que a probabilidade das temperaturas serem baixas, pressões altas e ter água são mais altas; estes três componentes são essenciais para formar os hidratos.

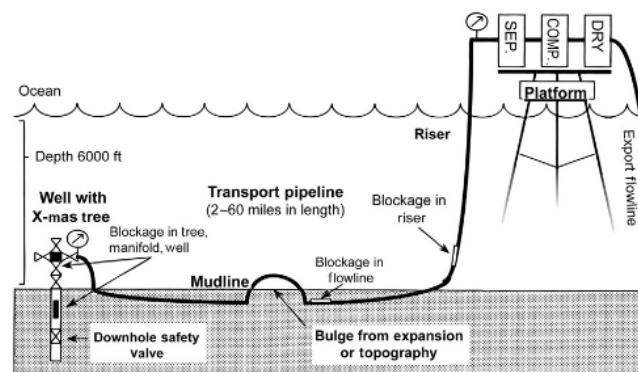
A princípio, com as informações apresentadas, nota-se a importância em monitorar e inibir a formação de hidratos nos oleodutos. No entanto, apesar do emprego de MEG como inibidor termodinâmico ser difundido na indústria do óleo e gás, tal

Figura 5 – Hidrato como obstáculo em oleodutos.



Fonte: Makogon (2019).

Figura 6 – Pontos passíveis de formação de hidratos em sistemas offshore.



Fonte: Sloan (2010).

tecnologia não se aplica de forma barata. O volume de MEG necessário no cotidiano dos sistemas de produção é alto. Nesse sentido, busca-se monitorar a injeção dos inibidores químicos com a finalidade de conhecer sua performance e otimizar a quantidade de MEG utilizada. A garantia de escoamento também é aplicada em operações para otimizar a economia de produção, ajustando o desempenho de elevação artificial, otimizando o roteamento dos fluidos produzidos através da rede de linha de fluxo e resolvendo os problemas de restrições e bloqueios ou surtos em reservatórios, poços, linhas de fluxo, equipamentos de processamento e em oleodutos de exportação usando uma variedade de métodos (MAKOGON, 2019).

A espectroscopia de impedância é uma técnica de medição que pode ser aplicada para caracterizar as substâncias complexas citadas anteriormente e será

discutida posteriormente.

1.2 PROBLEMA E PREMISSAS

O sensoriamento dos fluidos nos oleodutos permite detectar a localização de possíveis pontos de interrupções e/ou restrições, em decorrência da formação de hidratos. Sensores baseados em diferentes princípios de operação são empregados para monitorar substâncias. Por exemplo sensores de impedância elétrica (SANTOS *et al.*, 2004), radiografia (EDALATI *et al.*, 2006), sondas ultrassônicas e strain gauges (ZAMAN *et al.*, 2004) e tomografia (ALBOUDWAREJ *et al.*, 2004). Não há, no atual cenário de instrumentação, um método estabelecido para monitorar os hidratos em tubulações. Uma das técnicas que vem sendo alvo de estudos e implementação é a medição baseada em espectroscopia de impedância elétrica (do inglês *Electrical Impedance Spectroscopy*, ou EIS). Em síntese, o sensor obtém informação através da impedância elétrica da quantidade mensurada e converte em sinal elétrico. Os fundamentos da EIS serão abordados em capítulos posteriores deste trabalho. Teoricamente, o método tem alta eficiência na possibilidade de adquirir informação do sistema em investigação e também é relativamente simples, de baixo custo e robustos.

Quando se faz necessário detectar e caracterizar um sistema complexo, busca-se escolher um método de medição capaz de fornecer as informações essenciais para realizar análises futuras com resultados satisfatórios. Dentro do campo dos processos e sistemas eletroquímicos (p. ex. formação de substâncias complexas em oleodutos), é comum utilizar medidas elétricas para investigar o comportamento destes sistemas. Grosso modo, grande parte das técnicas de medição coletam as informações medindo os valores de pico de corrente e tensão das grandezas desejadas, assumindo um comportamento linear e invariante no tempo. Porém, apenas os valores de pico podem não ser suficientes para gerar informação do fenômeno observado. A razão disso é que as propriedades elétricas das substâncias e suas relações com os materiais e eletrodos é dependente da frequência. A ênfase na eletroquímica, conseqüentemente, mudou de uma dependência de tempo/concentração para fenômenos relacionados à frequência, uma tendência para estudos de corrente alternada de pequeno sinal. A resposta elétrica de uma célula heterogênea pode variar substancialmente, dependendo da espécie de carga presente, da microestrutura do eletrólito e da textura e natureza dos eletrodos

(BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Um método que consegue solucionar o problema de analisar e diagnosticar as substâncias através de medidas elétricas, levando em consideração a dependência da frequência, é a EIS. Pois, a essência desta técnica consiste em mensurar a impedância elétrica em uma ampla faixa de frequência, o que implica em adquirir informações importantes para interpretar, de forma detalhada, substâncias complexas. A espectroscopia de impedância tem como objetivo monitorar e identificar qual a substância que está presente em uma amostra, através da verificação do comportamento da sua impedância elétrica em diversas frequências (LEITZKE, 2014).

Os experimentos dentro da EIS, em resumo, consistem em aplicar um sinal de corrente ou tensão elétrica em um eletrodo, com isso, esta corrente ou tensão perturba o sistema em análise, e o sinal de saída é uma grandeza complexa que é função da frequência. A dependência da frequência é obtida devido ao sinal de entrada ser processado por um circuito de condicionamento de sinal que produz uma função de transferência relacionada com a frequência.

Este trabalho apresenta uma proposta de desenvolvimento e implementação de um sistema de medição da formação de substâncias problemáticas em oleodutos, em que o princípio de funcionamento do sensor é baseado em espectroscopia de impedância. Além disso, é desejado desenvolver técnicas para otimizar a quantidade de inibidores termodinâmicos (no caso deste trabalho, o MEG e NaCl) injetados na linha de extração de óleo e gás, com a finalidade de melhorar a performance das operações na indústria do óleo e gás.

1.3 OBJETIVOS

"If you can't measure it, you can't improve it".

1.3.1 Objetivo Geral

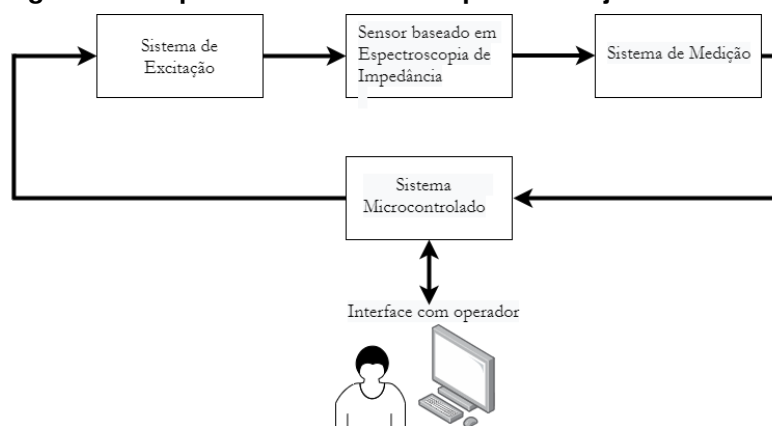
O propósito geral deste trabalho é desenvolver um sistema de medição simples, de baixo custo, e automatizado, utilizando um sensor fundamentado em espectroscopia de impedância aplicado na garantia de escoamento. Ou seja, capaz de obter a resposta em frequência da impedância de substâncias complexas. Em específico, será realizada

a medição da magnitude da impedância elétrica com o sensor.

Como premissa, o sistema de medição deveria ser capaz de caracterizar substâncias problemáticas na área do Petróleo e Gás. O sistema de instrumentação que será posto em vigor possui o sensor, um método de medição de impedância, um sinal de excitação, e o sistema microcontrolado (Figura 7). Existe a necessidade da construção de circuitos eletrônicos com a finalidade de realizar a medição e o condicionamento dos sinais obtidos.

A ênfase do trabalho está em capacitar o sistema de medição a reconhecer a formação das substâncias problemáticas na disciplina da garantia de escoamento, dentro da indústria do óleo e gás. Além do mais, o presente trabalho vislumbra extrair conhecimento sobre o processo de inibição de hidratos no contexto da indústria do Petróleo e desenvolver um método para otimizar a quantidade de inibidores injetados; os resultados, se satisfatórios, obtidos podem ser aplicáveis na área do Petróleo e Gás.

Figura 7 – Esquemático do sistema que se deseja desenvolver.



Fonte: Autoria própria.

1.3.2 Objetivos Específicos

Considerado o que pertence ao Objetivo Geral (Seção 1.3.1), deve-se considerar as seguintes etapas com a finalidade de atingir este objetivo:

- Modelar os fenômenos de espectroscopia de impedância presentes nos experimentos;
- Desenvolver uma técnica para resolver o problema inverso;
- Projetar e construir o hardware (p. ex. partes físicas do sistema de medição);

- Aplicar e operar o sistema de medição confeccionado;
- Investigar a resposta do sistema de instrumentação medindo diversas substâncias modelos;

1.4 JUSTIFICATIVA

A formação de substâncias complexas que acarretam em interrupções e restrições nas operações dentro da indústria do óleo e gás são problemas históricos. Conforme estas substâncias surgem, as dificuldades em manter a estabilidade do sistema aumenta, em razão das questões de segurança na operação. Além disso, o transtorno econômico gerado é intenso. Como discutido nas seções anteriores, estes problemas pertencem ao escopo da disciplina de garantia de escoamento. Por isso, a necessidade de detectar a formação das substâncias complexas problemáticas em oleodutos é evidente.

Ademais, é apropriado buscar compreensão do processo de formação e inibição das substâncias problemáticas da indústria do Petróleo, construir um sistema de medição mais acessível, na parte econômica, que possibilite entregar a quantidade de informações necessárias e otimizada para a tomada de decisão. Assim, este trabalho espera ajudar na otimização dos gastos na área de garantia de escoamento.

1.5 METODOLOGIA DA PESQUISA

Os procedimentos metodológicos foram criados na convicção de que os objetivos propostos sejam realizados.

- Processo de revisão bibliográfica: estudar e compreender, através da literatura, o campo de trabalho que a pesquisa pertence. Além disso, capacitar o estudante à possuir um bom entendimento da história e do estado atual do tópico abordado;
- Processo de desenvolvimento, escolha e montagem do sistema de medição;
- Processo de coleta e análise do experimento (com o sistema de medição);

A espectroscopia de impedância investiga os efeitos nos processos físicos obtendo valores complexos de impedância elétrica que variam em uma determinada

faixa de frequência, possibilitando extrair grandezas de difícil acesso, como a permissividade relativa complexa, grandeza que apresenta a capacidade do material em estudo armazenar energia elétrica e a sua transferência de carga elétrica. Para extrair as informações do sistema em investigação, faz-se a modelagem do experimento realizada com a construção de circuitos elétricos equivalentes, constituídos de resistores, capacitores, indutores e elementos de circuitos distribuídos. Com isso, a conexão entre o circuito modelo e os valores medidos, utilizando espectroscopia de impedância para a análise dos dados, possibilita compreender os comportamentos no processo que ocorreu na prática, esse ganho de informação é obtido associando os fenômenos ocorridos experimentalmente com os elementos de circuito (resistores, capacitores e indutores) considerados no modelo. O sistema proposto irá medir a amplitude da impedância elétrica nos experimentos. Para a validação dos resultados obtidos, será utilizado um sistema comercial com a finalidade de ser a referência das medições. Além disso, serão realizados os seguintes processos: construção e validação do modelo da espectroscopia de impedância, isto é, entendimento dos circuitos equivalentes e as assimilações com os processos físicos reais. Com isso, será possível caracterizar os sistemas dos inibidores termodinâmicos e técnicas para otimizar a quantidade destas substâncias aplicadas. Logo após, será visto a validade da pesquisa, englobando todas as etapas. Após isso, o processo de redação e apresentação dos dados, resultados e conclusões obtidas na pesquisa.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O propósito do presente capítulo é transmitir um panorama geral da natureza essencial da Espectroscopia de Impedância. Será abordada, mesmo que apenas uma visão geral e resumida, sobre as propriedades elétricas dos fluidos. Além disso, o capítulo contém uma apresentação adequada sobre hidratos de gás e seus processos de inibição termodinâmica, com enfoque na área de Garantia de Escoamento.

2.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FLUIDOS

Toda matéria apresenta propriedades elétricas. A impedância elétrica e a permissividade complexa são as duas mais importantes dentro do escopo deste trabalho e, por essa razão, serão abordados neste texto. Essas duas grandezas são dependentes das propriedades eletromagnéticas das substâncias em análise.

2.1.1 Impedância elétrica

Essencialmente uma parcela significativa de circuitos elétricos opera em regime senoidal. Os circuitos são energizados por fontes de tensão ou corrente que variam senoidalmente ao longo do tempo. O comportamento do regime senoidal é descrito por uma função matemática senóide, esta tem a característica de oscilar de forma periódica. Por definição, uma senóide pode ser expressa pela seguinte forma, conforme Equação (1)

$$y(t) = A_m \cos(\omega t + \phi), \quad (1)$$

em que A_m é amplitude, ϕ é a fase, ω é a frequência angular, e t é o tempo. A amplitude A_m é uma constante. A frequência angular tem como grandeza radianos por segundo (rad/s).

A análise de um circuito elétrico arbitrário operando em regime senoidal consiste na solução de equações diferenciais. De modo geral, existem duas componentes no método de resolução pela resposta senoidal; a primeira parcela é denominada componente transitória, e a segunda componente é chamada de componente de regime

permanente. É necessário grande esforço matemático para resolver um circuito elétrico através das equações diferenciais nesse modo de operação. Por essa razão, foram desenvolvidos métodos para simplificar a solução desses sistemas. A representação fasorial é um tipo de método amplamente utilizado na engenharia elétrica que auxilia na análise de circuitos senoidais. Por definição, um fasor é um número complexo que contém informações de amplitude e ângulo de fase de uma função senoidal (NILSSON *et al.*, 1995). A senóide especificada pela Equação (1) pode ser associada a um fasor pela seguinte expressão, conforme Equação (2)

$$\mathbf{A} = A_m e^{j\phi}. \quad (2)$$

Vale ressaltar que a função exponencial com argumento complexo é relacionada com a função trigonométrica, conceito fundamentado pela identidade de Euler, conforme Equação (3). Perceba que nesse trabalho grandezas complexas são colocadas em negrito

$$e^{j\phi} = \cos(\phi) + j\sin(\phi). \quad (3)$$

Sendo assim, a correspondência entre uma senóide e um fasor pode ser ilustrada conforme Equação (4). Destaca-se que uma senóide define unicamente um fasor (DESOER, 2010)

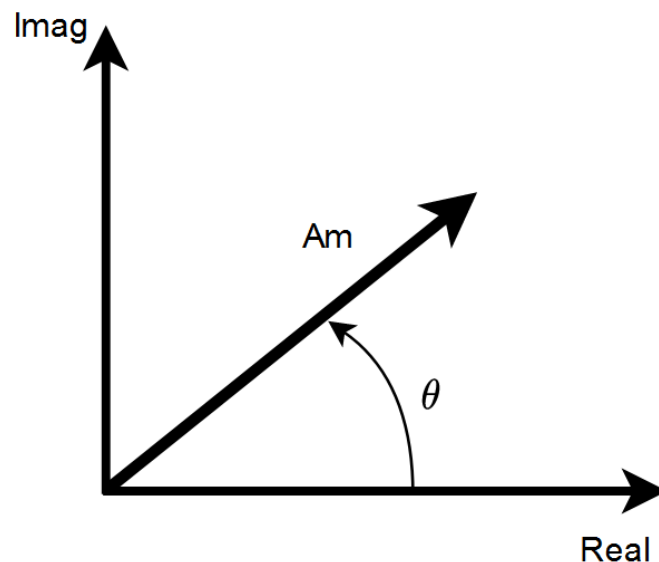
$$A_m \cos(\omega t + \phi) \iff \mathbf{A} = A_m e^{j\phi}. \quad (4)$$

Pela Equação (4), nota-se a correspondência existente entre a senóide e o fasor. Com isso, é possível representar a função senoidal por um fasor. A magnitude do número complexo $\mathbf{A}$ é dada por A_m e a sua fase por ϕ . Isto é, a senóide $y(t)$, mostrada na Equação (1), é equivalente ao número complexo $\mathbf{A}$. As implicações da possibilidade em transformar uma função senoidal para uma fasorial tem grande importância em aplicações na Engenharia Elétrica e Eletrônica. O método fasorial é o mais conveniente para obter-se uma solução particular de uma equação diferencial linear com coeficientes reais constantes quando a entrada é uma senóide (DESOER, 2010). Há três importantes teoremas pertencentes à análise de circuitos lineares pelo método dos fasores. Em resumo, esses apresentam a unicidade, linearidade e a possibilidade de somar senóides de mesmas frequências e formalizam a utilização do

método. O leitor interessado em obter conhecimento sobre os teoremas e tópicos mais avançados em teoria de circuitos pode recorrer a literatura, como sugestão: (DESOER, 2010), (CHUA *et al.*, 1987) e (SMITH *et al.*, 1992).

A Equação (2) pode definir uma tensão elétrica como um número complexo, ou então, uma tensão complexa. Representar a tensão como um fasor possibilita que a grandeza torne-se independente do tempo e carregue as informações da senóide somente com seus valores de magnitude e fase. A tensão complexa pode ser ilustrada através do plano complexo, também conhecido como Diagrama de Argand, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Plano complexo.



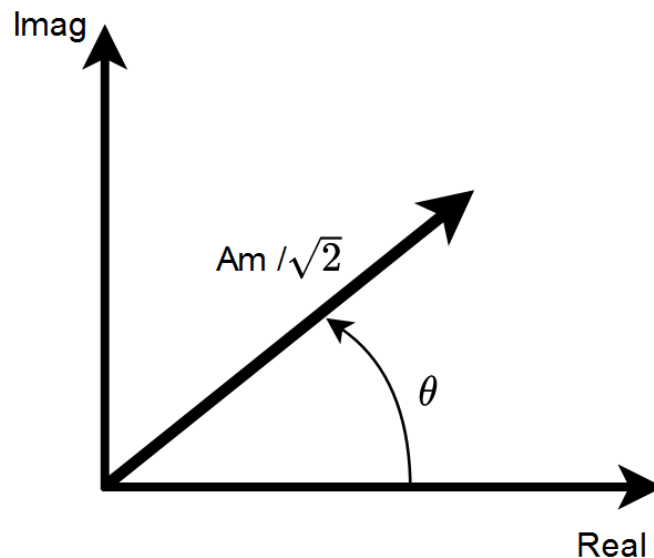
Fonte: Autoria própria.

Costuma-se representar a magnitude do fasor não por seu valor máximo, mas sim, pelo valor médio quadrático (também chamada de valor eficaz ou rms) da forma de onda. A razão disso é que para realizar cálculos de potência em circuitos de corrente alternada, faz-se necessário representar a tensão e corrente em função de seus valores eficazes. O valor rms é o valor efetivo de uma corrente ou tensão variante no tempo, e representa o valor que irá gerar o mesmo efeito (dissipação de potência, para um resistor) quando comparado com seu equivalente em comportamento contínuo. O valor rms pode ser calculado conforme Equação (5)

$$I_{rms} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_{T_0}^T i^2(t) dt}, \quad (5)$$

em que $i(t)$ é a forma de onda, T é o período da forma de onda. O plano complexo é então mostrado na Figura 9 como usualmente é utilizado, com sua magnitude determinada pelo valor eficaz. A onda senoidal pura possui um valor rms conhecido $I_{rms} = I_{max}/\sqrt{2}$.

Figura 9 – Plano complexo (rms).



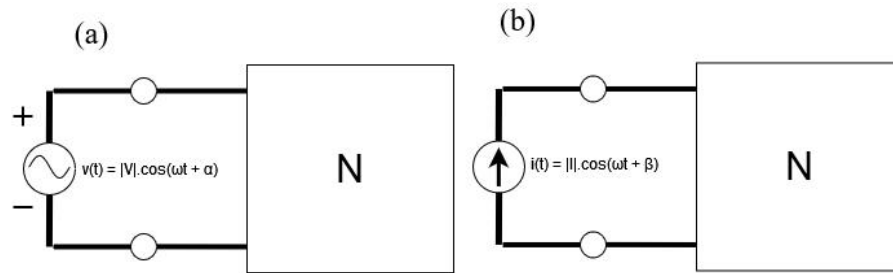
Fonte: Autoria própria.

As transformações fasoriais mostradas acima foram desenvolvidas com base na corrente elétrica, vale ressaltar que o mesmo tratamento pode ser aplicado para a tensão. As informações apresentadas sobre a transformação fasorial são necessárias para definir a impedância elétrica e a admitância elétrica. Como citado anteriormente, essas duas grandezas são de suma importância para o desenvolvimento do trabalho, poder-se-á visualizar a utilização delas nas próximas seções.

Considere o circuito mostrado na Figura 10(a) e Figura 10(b), constituído por uma porta N com um elemento linear e invariante no tempo conectado em série com uma fonte de tensão em regime senoidal e uma porta N com um elemento linear e invariante no tempo conectado em série uma fonte de corrente em regime senoidal, respectivamente. De modo geral, uma porta simboliza um elemento de circuito contendo dois terminais de possível acesso (CHUA *et al.*, 1987). Outra visualização do esquemático do circuito é ilustrado na Figura 11.

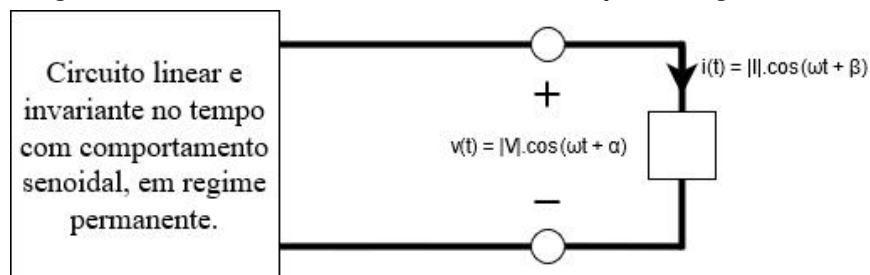
Impedância elétrica é definida como a razão entre a tensão fasorial de saída V e a corrente fasorial de entrada I , da porta N com frequência angular ω . A Equação (6)

Figura 10 – Porta N com um elemento linear e invariante no tempo conectado em série com (a) uma fonte de tensão e (b) uma fonte de corrente, ambas em regime senoidal.



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 – Circuito linear e invariante no tempo em regime senoidal.



Fonte: Autoria própria.

representa a definição da impedância

$$Z(j\omega) = \frac{V}{I}. \quad (6)$$

A tensão complexa e a corrente complexa são grandezas fasoriais. Apesar disso, a impedância não é um fasor, na realidade é um número complexo. Impedância no domínio da frequência é a quantidade análoga (semelhante, sua diferença será relatada posteriormente) à resistência, indutância e capacitância no domínio do tempo. A parte imaginária da impedância é denominada reatância. Embora ainda não foi retratado e discutido sobre esses três elementos de circuitos elétricos, a impedância caracteriza cada um desses elementos na frequência angular com regime senoidal. Na subseção 2.3.1.2 será apresentado sobre resistência, indutância e capacitância. Admitância elétrica é definida como a razão entre a corrente fasorial de entrada I e a tensão fasorial de saída V , da porta N com frequência angular ω . A Equação (7) representa a definição da admitância

$$Y(j\omega) = \frac{I}{V} \quad (7)$$

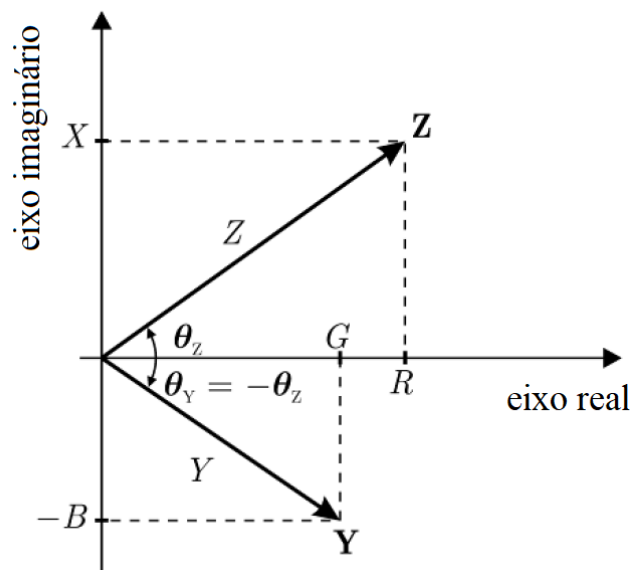
De posse da Equação (6) e Equação (7), fica evidente que

$$Z(j\omega) = \frac{1}{Y(j\omega)}, \quad (8)$$

isto é, a impedância é o inverso da admitância. As definições necessárias para o conceito de impedância elétrica foram realizadas acima; isto foi necessário pois serão discutidas as vantagens em se utilizar dessa grandeza na investigação e medição de sistemas. Vale ressaltar que as definições anteriores possuem baixo rigor matemático, as referências (DESOER, 2010) e (CHUA *et al.*, 1987) são recomendadas ao leitor que deseje uma maior precisão.

É possível visualizar, através do plano complexo, a representação conjunta entre impedância e admitância. A Figura 12 ilustra essa representação gráfica. O termo R refere-se à parcela real da impedância e X a parcela imaginária. O termo G refere-se à parcela real da admitância e B a parcela imaginária.

Figura 12 – Representação da impedância e admitância no plano complexo.



Fonte: Adaptado de Silva (2008).

A impedância elétrica é um conceito mais amplo que a resistência ou capacitância, pois leva em consideração as diferenças de fase entre a tensão de entrada e a corrente de saída (LVOVICH, 2012). Além de representar a capacidade de um circuito em resistir à fluidez de corrente elétrica, a impedância descreve a possibilidade do circuito armazenar energia elétrica, devido à parcela imaginária do termo. De posse da impedância de um dado sistema, pode-se obter informações sobre suas propriedades

elétricas. Em razão disso, é possível extrapolar a impedância referida, a princípio para circuitos elétricos, para os sistemas reais. Na realidade, os sistemas são capazes de serem modelados por elementos de circuitos, como será discutido na subseção 2.3.1.1.

De maneira fundamental, a corrente elétrica que flui pelo sistema caracteriza a sua impedância. Esse resultado está relacionado com diversas propriedades complexas dos materiais, como concentração de substâncias, salinidade, condutividade em sólidos, transporte de massa, velocidade de reações químicas, corrosão, defeitos. Ou seja, a impedância elétrica possibilita a interpretação fundamental dos processos elétricos, eletrônicos e químicos de substâncias. Como um dos objetivos deste trabalho está na investigação de substâncias, faz sentido analisar a impedância elétrica para caracterizar sistemas.

2.1.2 Permissividade Complexa

A impedância permite obter informações sobre as propriedades eletromagnéticas das substâncias, como relatado anteriormente. A permissividade complexa é uma grandeza elétrica que dispõe da mesma capacidade, entretanto, a essência da última está nos processos dinâmicos, com interesse em uma visão muito mais molecular e também sobre as estruturas químicas das substâncias. O objetivo na medição da permissividade complexa engloba a "caracterização da dinâmica, os modelos de movimento molecular são a base nesta interpretação" (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A permissividade complexa é expressa em termos da permissividade e condutividade da matéria. O primeiro parâmetro reflete na capacidade do material em armazenar energia elétrica, o último remete à habilidade do material em movimentar cargas elétricas. A combinação dessas duas propriedades pode ser simbolizada pela expressão que define a permissividade complexa, conforme Equação (9). A dedução dessa expressão pode ser vista na referência (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005)

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (9)$$

Na prática, a parte real da permissividade complexa ϵ' é denominada de constante dielétrica ou somente permissividade (omitindo o termo "complexa") e, a parte imaginária ϵ'' é conhecida como fator de perda dielétrica. A constante dielétrica

representa o alinhamento dos dipolos, isto é, o alinhamento entre duas cargas elétricas pontuais de mesma intensidade e sinais opostos, formando dois pólos. O fator de perda dielétrica evidencia a condutividade. Na realidade, a condutividade e a permissividade podem ser verificadas pelas Equações de Maxwell. A quantidade que relaciona à densidade de corrente J com o campo elétrico E é a condutividade elétrica σ . Isto é visto pela Lei de Ohm $J = \sigma E$. A permissividade ϵ relaciona o campo elétrico induzido D com o campo elétrico propriamente dito, conforme $D = \epsilon E$.

Corriqueiramente pode-se optar por trabalhar com a permissividade relativa ϵ_r das substâncias. Relativa em relação à permissividade do vácuo ϵ_0 (pF/m). Pela expressão $\epsilon_r = \epsilon' / \epsilon_0$ e de posse da parcela real da permissividade complexa, chega-se no termo adimensional da permissividade relativa. É necessário expressar a permissividade e os termos que são relacionadas à essa especificando as condições de temperatura e faixa de frequência. A razão disso é que a operação de um sistema com grandes variações de temperatura e/ou frequência resultam em variações na permissividade. Isto é, a permissividade é variante no espectro de frequência e temperatura.

Ao analisar substâncias, é possível representar suas informações utilizando a impedância e a permissividade complexa em conjunto. Analisar essas duas grandezas elétricas juntas pode permitir que informações presentes na impedância podem não estar claro quando vistas em termos da permissividade, e vice-versa. Por exemplo, na permissividade fica mais evidente e perceptível observar o armazenamento de energia dos componentes do sistema. Conforme Lvovich, “apresentando os dados separadamente em permissividade e impedância geralmente permitem extrair informações úteis na análise do sistema” (LVOVICH, 2012), neste texto ainda é citado o exemplo sobre a possibilidade de localizar processos de relaxação, ou seja, pontos em que o sistema volta ao equilíbrio após um distúrbio, em somente um tipo destas quantidades elétricas.

A título de exemplificação, é mostrada na Tabela 1 a permissividade relativa de algumas substâncias corriqueiras na área da garantia de escoamento, dentro do setor de óleo e gás, escopo deste trabalho. Além disso, como citado anteriormente, a impedância e permissividade são correspondentes e podem apresentar informações diferentes no que diz respeito às suas visualizações. Na Tabela 2 pode-se visualizar as expressões que representam as relações entre as quantidades elétricas percorridas neste capítulo; C_0 representa a capacitância da célula vazia em um experimento.

Tabela 1 – Permissividade relativa (Temperatura 25 °C, Frequência MHz).

Substância	Permissividade relativa ϵ_r
Ar	1,00
Metano	1,0008181
Etano	1,001403
Óleo bruto	2,19
THF	7,52
2-propanol	20,00
Etanol	24,00
MEG	37,00
80% Água + 20% THF	73,10
Água deionizada	78,00
Gelo (-5 °C)	95,00

Fonte: Adaptado de Silva (2008) e Longo (2015).

Tabela 2 – Relações entre grandezas elétricas.

	Z	Y	ϵ
Z	Z	Y^{-1}	$(j\omega C_0)^{-1}\epsilon^{-1}$
Y	Z^{-1}	Y	$(j\omega C_0)^{-1}\epsilon$
ϵ	$(j\omega C_0)^{-1}Z^{-1}$	$(j\omega C_0)^{-1}Y$	ϵ

Fonte: Adaptado de Barsoukov e Macdonald (2005).

2.2 GARANTIA DE ESCOAMENTO

A seção 1.1 e subseção 1.1.1 introduzem sobre o problema dos hidratos de gás aplicados na área da garantia de escoamento. Em suma, a garantia de escoamento estuda assegurar que os fluidos escoados através das tubulações, na indústria do óleo e gás, atinjam os níveis superiores de produção de forma satisfatória, tentando mitigar ao máximo as possíveis restrições desses fluidos. Os maiores desafios, no que diz respeito à restrição de fluidos, são os hidratos de gás. Hidratos podem atenuar o fluxo nos oleodutos, sendo possível ocorrer a interrupção e perda total do ponto em que essa substância foi formada. Com a finalidade de prevenir, remover e mitigar os possíveis danos causados pelos clatratos, utilizam-se técnicas para inibir a sua formação. Um dos métodos mais aplicado na indústria do óleo e gás é a injeção de inibidores termodinâmicos. O foco deste trabalho está em dois inibidores termodinâmicos, o monoetilenoglicol (MEG) e cloreto de sódio (NaCl).

Dentre as técnicas para impedir a formação de hidratos tem-se o uso de inibidores que, basicamente, quando sais e álcoois são solubilizados, reduzem a quantidade de água disponível para a formação de hidratos, restringindo sua formação. Destaca-se o uso de monoetilenoglicol MEG (*monoethylene glycol*) como inibidor químico, entretanto, além dele o cloreto de sódio NaCl também é bastante eficaz na

inibição de formação de hidratos e está presente naturalmente na maioria dos poços de petróleo *offshore*.

Os problemas de operação e segurança dos sistemas de produção de hidrocarbonetos, mostrados anteriormente, são de suma importância. Além disso, impactos econômicos oriundos da formação de hidratos podem ser formidáveis. Estima-se que controlar e prevenir a formação de hidratos (garantia de fluxo) custa à indústria mais de 100 milhões de dólares por ano (CLARKE; BISHNOI, 2000). Para mitigar, controlar e prevenir as obstruções geradas pelos hidratos, a garantia de escoamento desenvolveu diversos métodos baseados em diferentes princípios de funcionamento. Grosso modo, os inibidores termodinâmicos são introduzidos nas tubulações e escoam juntamente com os hidrocarbonetos, atenuando e até mesmo impossibilitando a formação de hidratos. Para que o inibidor flua junto com os fluidos de produção, evitando ou retardando a formação de hidratos e, conseqüentemente, evitando riscos de segurança significativos nas instalações de produção e evitando a perda de produção (TEIXEIRA *et al.*, 2018).

2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A medição da impedância sob uma ampla faixa de frequências é denominada Espectroscopia de Impedância e, “é um método comumente utilizado para a caracterização de circuitos, componentes, materiais e soluções” (SILVA, 2008). Além disso, dentro das suas finalidades, busca-se a modelagem com elementos de circuitos para validar o comportamento de sistemas e processos eletroquímicos.

2.3.1 Fundamentos de Espectroscopia de Impedância

Essencialmente, a medição do espectro de impedância de um sistema permite a sua caracterização. “O conceito de impedância elétrica foi introduzido pela primeira vez por Oliver Heaviside na década de 1880 e logo depois foi desenvolvido em termos de diagramas vetoriais e representação por números complexos por A. E. Kenelly e C. P. Steinmetz” (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Com o auxílio das definições de impedância, indutância e capacitância, sucedeu-se um novo tratamento na solução de circuitos elétricos através de fasores e, tão impactante quanto, a possibilidade da caracterização das propriedades elétricas dos sistemas.

A investigação do comportamento de sistemas, com a utilização de grandezas elétricas, é possível em razão de que qualquer variação em um parâmetro não eletrônico implica em uma variação de um parâmetro eletrônico, isto devido à estrutura eletrônica da matéria. É possível então, realizar analogias entre circuitos elétricos e sistemas reais, com o objetivo de estimar o comportamento do último. De modo geral, a Espectroscopia de Impedância é uma técnica que utiliza desta ideia em diversas aplicações.

“Espectroscopia de Impedância (EIS) é um método relativamente novo e poderoso de caracterizar muitas propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com condutores elétricos” (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). A técnica é demasiada útil na interpretação dos fundamentos dos processos eletrônicos. Traz como vantagens a alta sensibilidade, o grande volume de informações e é estabelecida no que diz respeito à análise e diagnóstico de medições.

Fundamentalmente, a interpretação das propriedades, suas correlações e dependências pela EIS é consequência da análise das grandezas elétricas como impedância Z , admitância Y e permissividade ϵ . Vale ressaltar que essas quantidades foram introduzidas na seção 2.1. Em essência, esses parâmetros são determinados aplicando-se um estímulo de tensão alternada, variável na frequência, e medindo a corrente de saída do sistema.

O experimento da EIS começa com a aplicação de um estímulo na entrada do sistema, geralmente um sinal senoidal que irá perturbar o sistema gerando um sinal de saída. Com a conversão no domínio do tempo para o domínio da frequência, processados através de sistemas de instrumentação, é possível obter a função de transferência; em que, esta função expressa a razão entre saída e entrada no domínio da frequência. De posse da função de transferência ou da saída do sistema, por meio de um sistema de medição, é possível processar os dados, analisá-los e identificar fenômenos físicos, eletroquímicos e determinar suas inter-relações. A Figura 13 mostra um arranjo experimental comumente utilizado na experimentação dos fenômenos da EIS; nesta figura, nota-se a presença de um analisador de impedância. A finalidade desse equipamento é realizar o sensoriamento, avaliações e amostragem precisa e detalhada da impedância dos componentes e materiais conectados a ele em diversas frequências, geralmente especificadas pelo operador. O analisador é conectado ao sensor, que é conectado a substância a ser mensurada. É realizada a interface entre

analisador de impedância e computador para armazenar os dados e trabalhar no processamento desses.

Figura 13 – Arranjo experimental comum em EIS.



Fonte: Adaptado de Longo (2020).

A representação dos dados obtidos mediante medições de impedância torna possível visualizar o comportamento dos sistemas em análise. Utilizam-se visualizações gráficas para interpretá-los. Os principais métodos gráficos consistem no Diagrama do Plano Complexo (ou Diagrama de Argand) e Gráficos de Bode. Como ilustrado anteriormente subseção 2.1.1, a impedância pode ser expressa por um número complexo à correspondente real e imaginária, conforme Equação (10)

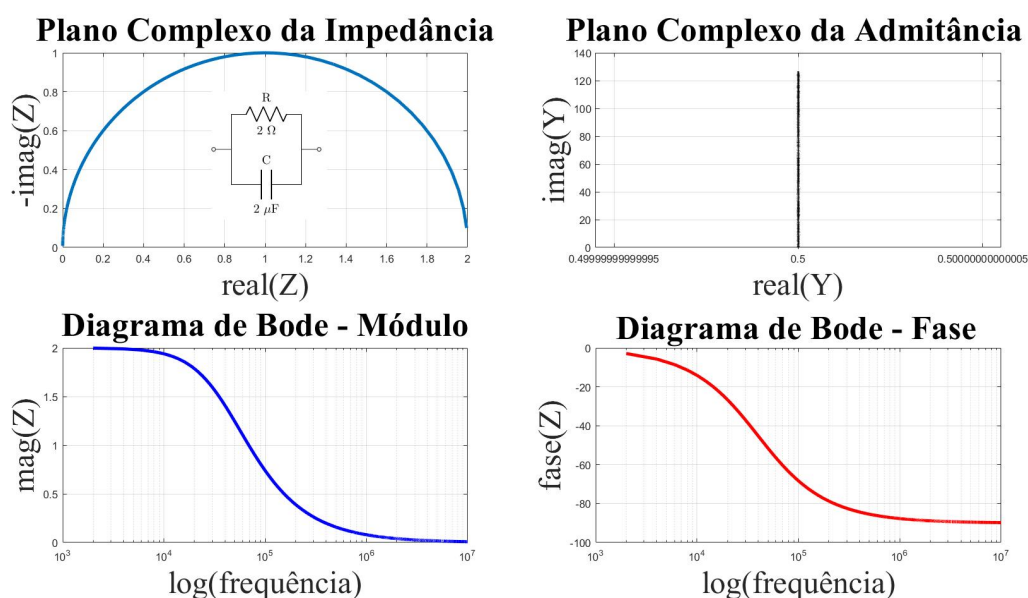
$$Z = Z' - jZ'', \quad (10)$$

em que Z' corresponde a parte real e Z'' a parte imaginária da impedância.

O diagrama do Plano Complexo da Impedância consiste no gráfico que relaciona a parcela imaginária versus a parcela real. É comum optar pelo eixo das ordenadas ser representado pela parcela imaginária da impedância, ao passo que o eixo das abscissas é descrito pela parcela real. Analogamente ao Diagrama de Argand para Impedância, existe o Diagrama de Argand para Admitância. Na realidade, como mostrado na subseção 2.1.1, impedância e admitância apresentam relação conhecida, e tendo em mãos os dados de impedância pode-se calcular com certa facilidade os dados de admitância e vice-versa. Assim como a impedância pode ser expressa por parte real e imaginária, em seu número complexo, a admitância também. Isto é, o gráfico do Plano Complexo da Admitância compreende no eixo das ordenadas a parcela imaginária e no eixo das abscissas a parcela real. O diagrama de Bode, fundamentalmente, possui

dois tipos de visualizações: a primeira expressa a magnitude versus a frequência, e a segunda exprime a fase versus a frequência. Vale ressaltar que para a primeira representação, costuma-se calcular o logaritmo da magnitude. É importante apontar que as duas primeiras formas de representação, Plano Complexo de Impedância e de Admitância, acabam perdendo informações (visíveis) sobre a frequência. Por isso, é essencial basear-se tanto nos Diagramas de Argand quanto no Diagrama de Bode para uma análise completa dos dados provenientes dos experimentos de Espectroscopia de Impedância. Para estimular a discussão, são mostrados na Figura 14 as representações gráficas para um circuito elétrico modelo.

Figura 14 – Representação gráfica na Espectroscopia de Impedância.



Fonte: Autoria própria.

Foi baseado em um circuito elétrico qualquer (mostrado na parte superior esquerda da Figura 14, consistindo de um resistor conectado em paralelo com um capacitor, também conhecido como *Voigt element*) para ilustrar as representações gráficas aplicadas na EIS. Assim como o comportamento dos circuitos elétricos são visualizados e podem ser interpretados através dessas formas gráficas, os sistemas físicos podem ser expressados da mesma maneira. Com a finalidade de interpretar os fenômenos físicos realiza-se a modelagem, conhecendo a natureza do experimento, com a conexão dos circuitos elétricos e sistema real. Essa modelagem será o foco de discussão da próxima seção. Não foi discutido o motivo pelo qual o circuito equivalente (Figura 14) possui o comportamento mostrado, a razão disso é que o mesmo circuito

será abordado na subseção 2.3.1.4.

2.3.1.1 Modelagem do fenômeno de Impedância

A modelagem dos experimentos na EIS baseia-se em interpretar o comportamento dos dados de impedância de duas formas. A primeira consiste em analisá-los através da relação com circuitos elétricos, e a segunda em relacionar as medições com os processos eletroquímicos e físicos do sistema.

Os circuitos elétricos modelos possuem elementos de circuito como resistores, indutores, capacitores (subseção 2.3.1.2) e elementos distribuídos (subseção 2.3.1.3). Isto é, cada circuito pode apresentar um espectro de impedância específico e conhecido, através das técnicas de solução de circuitos e suas representações gráficas. A modelagem do experimento de EIS através de circuitos consiste em analisar o espectro de impedância experimental e um circuito elétrico modelo, e com esses dois conjuntos de dados, encontrar a melhor estimativa para os parâmetros elétricos do circuito escolhido que represente os dados experimentais. Obter a "melhor estimativa" entre experimento e modelo consiste em realizar um *fitting* entre dados e circuito elétrico equivalente, ou seja, encontra-se uma combinação de elementos que melhor simbolize e, adeque-se, ao comportamento experimental. "Os gráficos provenientes dos dados observados podem ser comparados aos circuitos equivalentes estabelecidos na literatura, resultando em uma seleção inicial do circuito que melhor se ajuste com a impedância obtida experimentalmente e a melhor explicação física do fenômeno que deseja-se validar" (LVOVICH, 2012). A finalidade dessa modelagem é tentar representar os fenômenos complexos que ocorrem nos sistemas (p. ex. físicos e eletroquímicos), em termos de elementos de circuitos. Em razão da não-idealidade dos sistemas reais, faz-se necessário inserir elementos de circuitos distribuídos, como será apresentado mais adiante. Sobre a segunda forma de modelagem, através de um modelo experimental, encontram-se elementos de circuito que representem esses modelos em intervalos de frequência, neste tipo de modelagem opta-se por um "maior rigor" nas reações eletroquímicas do processo, os resultados são correlacionados com o comportamento de elementos de circuito.

De posse de um circuito elétrico equivalente que seu comportamento apresenta possibilidade de representar, explicar, caracterizar e modelar o experimento, é

realizada a busca pelos parâmetros do circuito que melhor se ajustem com o espectro de impedância do circuito modelo e espectro experimental. Uma técnica, dentro da Espectroscopia de Impedância, empregada para encontrar esses parâmetros é o Método dos Mínimos Quadrados Não-lineares Complexo (CNLS *Complex Nonlinear Least Squares*). Essencialmente, essa técnica consiste em um algoritmo de regressão que busca a melhor expectativa de valores reais e imaginários de impedância que satisfaça os dados experimentais e modelo. O método de regressão foi criado por Macdonald e Garber nos anos de 1960 (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Conforme o autor comenta, “no caso de um circuito equivalente ou modelo matemático, os parâmetros podem ser estimados e os dados experimentais comparados com os dados preditivos do circuito equivalente. O *fitting* apresenta alta acurácia devido ao CNLS” (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

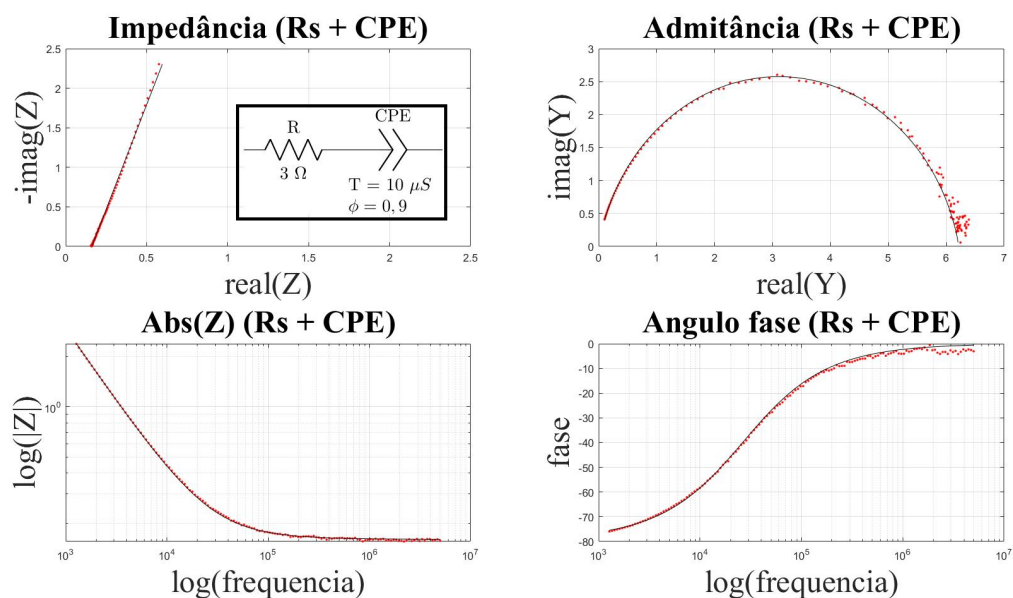
O procedimento para realização do método consiste em estimar valores iniciais para os parâmetros do modelo construído. Faz-se um *fit* entre o valor teórico (modelo) e o valor experimental em cada frequência amostrada. Após isso, cria-se um *fit* geral, estimando os valores dos parâmetros do circuito modelo. O CNLS altera, através de diversas iterações, os parâmetros iniciais para validar esta concordância. Caso a alteração melhore a performance e concordância entre modelo e experimento, o novo parâmetro é aceito; caso contrário, descarta-se esse novo parâmetro. As iterações continuam até que a acurácia do método atinja um critério pré-estabelecido.

Resumidamente, o objetivo do CNLS (matematicamente) é calcular os coeficientes que minimizam o experimento e teoria. Além disso, o cálculo do CNLS mostra que o procedimento para estimar o *fit* entre modelo e experimento leva em consideração a soma de todas as parcelas do *fit* em cada frequência observada. Com sua aplicação, pode-se estimar os parâmetros que simbolizam o experimento, seus intervalos de confiança e mensurar a qualidade do método de regressão aplicado. Vale ressaltar que o CNLS necessita de uma estimativa inicial (ou, “chute” inicial), e é interessante determinar esse valor com fundamento físico e real do sistema. A razão disso é que estimativas ruins para a estimativa inicial podem gerar divergências, resultando em uma saída que não representa o sistema real em análise.

Para instigar a discussão, é mostrado um exemplo do Método dos Mínimos Quadrados Não-Lineares Complexo (CNLS) baseado em um experimento de Espec-

troscopia de Impedância. O circuito modelo é ilustrado no gráfico da esquerda da Figura 15, com seus valores iniciais especificados, e o resultado do *fitting*. O *fitting* é a forma de onda na cor preta, e os dados estão em vermelho; é visto o resultado do CNLS para Plano Complexo de Impedância, Plano Complexo da Admitância, e o Diagrama de Bode do módulo e da fase da Impedância. Pela visualização gráfica, fica evidente que a concordância entre dado e *fitting* é alta. Métricas estatísticas também são utilizadas para verificar a qualidade do CNLS.

Figura 15 – Representação gráfica na Espectroscopia de Impedância.



Fonte: Autoria própria.

2.3.1.2 Elementos de circuito ideais

Os elementos ideais de circuitos, presentes nos circuitos modelos na EIS, são ditos ideais pela razão de exibirem somente uma única propriedade elétrica, ou resistência, ou capacitância ou indutância em um único elemento. É importante ressaltar que todas as considerações que serão realizadas para os elementos presentes nessa seção assumem um comportamento linear e invariante no tempo. Isto é, as propriedades são constantes mesmo que ocorra mudanças nas condições de operação e, os valores não dependem da tensão e corrente aplicadas. É claro que, componentes reais não exibem características ideais, na realidade, as três propriedades elétricas citadas anteriormente e que serão apresentadas nessa seção estão associadas em conjunto

no mundo real. Além disso, a EIS permite resolver o problema de ser possível observar as propriedades elétricas em um componente real pelo fato que, cada propriedade apresentará um comportamento característico na frequência, ou seja, será possível interpretar como o circuito se comporta naquela faixa de espectro e correlacionar com os elementos de circuitos.

- Resistor

Por definição, um resistor (linear e invariante no tempo) é um elemento que segue a Lei de Ohm, e “possui a característica de não variar com o tempo e, além disso, é uma reta que passa pela origem ” (DESOER, 2010). A Lei de Ohm é expressa por

$$v(t) = R.i(t), \quad (11)$$

em que, R é a resistência, v e i é a forma de onda da tensão e a forma de onda da corrente, respectivamente. A unidade da resistência é ohm (Ω).

- Indutor

Por definição, um indutor (linear e invariante no tempo), é um elemento que o fluxo magnético $\phi(t)$ e a corrente elétrica $i(t)$ satisfaz a seguinte relação Equação (12)

$$\phi(t) = L.i(t). \quad (12)$$

A taxa de variação da forma de onda é denominada de indutância L , sua unidade é dada por Henry (H). A aplicação de indutores é em decorrência desse elemento armazenar energia em seu campo magnético.

- Capacitor

Por definição, um capacitor (linear e invariante no tempo) é um elemento que a quantidade de carga armazenada $q(t)$ e sua tensão $v(t)$ satisfazem a seguinte relação Equação (13)

$$q(t) = C.v(t). \quad (13)$$

A taxa de variação da forma de onda entre carga e tensão é denominada Capacitância C , sua unidade é dada por Faraday (F). A aplicação de capacitores é em decorrência desse elemento armazenar cargas elétricas.

2.3.1.3 Elementos de circuito não-ideais

Em sistemas reais, os elementos de circuito apresentam comportamentos não-ideais. Através da análise prática, fica evidente que um “resistor sempre exibe alguma capacitância e indutância, na realidade, se comporta como uma linha de transmissão, em que sua resposta a um estímulo elétrico é sempre atrasada em comparação com a entrada” (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Faz-se necessário lembrar que nem sempre os circuitos reais comportam-se conforme descreve a suposição de parâmetros concentrados, na realidade, dependendo da frequência aplicada ou das dimensões do sistema em análise, é importante levar em consideração a análise por parâmetros distribuídos. Outro ponto relevante é a compreensão dos possíveis comportamentos dos experimentos de Espectroscopia de Impedância e, de modo geral, a maneira com que a corrente flui entre eletrodos e substâncias.

Via de regra, os componentes físicos de um experimento de EIS são constituídos por eletrodos, substâncias, condutores, fontes de excitação e um sistema de medição. Os eletrodos não são uniformemente distribuídos em relação à sua superfície e, além disso, podem apresentar irregularidades ou rugosidades. As substâncias em análise podem ser multifásicas, inclusive podendo havendo diferentes estados físicos no sistema. A resposta da corrente elétrica para essas condições de não-idealidade seria divergente se comparado e assumido que os elementos fossem totalmente ideais. A razão disso é que a corrente medida é a soma de todas as correntes que passam pelo sistema, satisfazendo a Lei de Kirchhoff das Correntes, a corrente flui pelos caminhos que oferecem a menor resistência e, como os eletrodos e substâncias são não-ideais, suas resistências são diferentes e, por consequência, as correntes dos ramos são diferentes. Essas modificações nas correntes fazem com que a característica em frequência do sistema mude, ou então, a constante de tempo é distribuída na frequência. Para maiores conceitos sobre a distribuição da frequência, recomenda-se (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005), (LVOVICH, 2012) e (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Com a finalidade de modelar o fenômeno da distribuição de frequência em

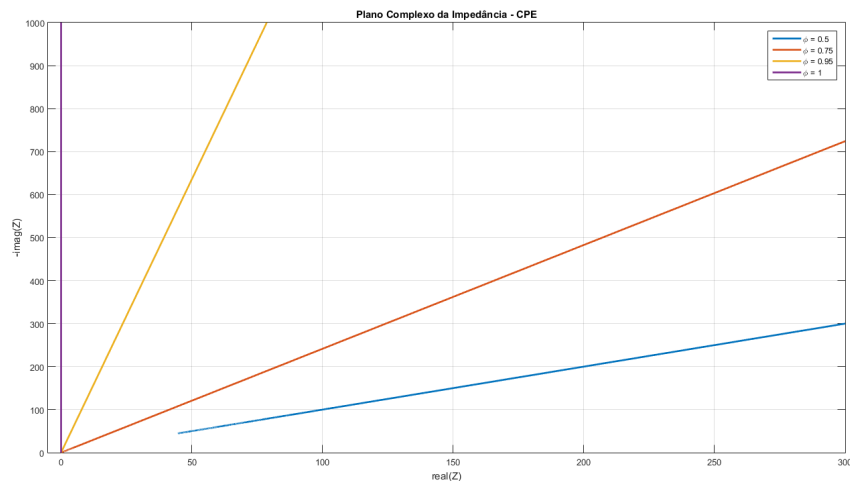
experimentos de impedância, empregam-se elementos de circuitos distribuídos. Um dos mais utilizados é Elemento de Fase Constante, usualmente conhecido como CPE devido ao seu nome na língua inglesa *Constant Phase Element*.

O CPE pode ser descrito conforme Equação (14). A constante T e o parâmetro ϕ são independentes da frequência. O termo ω é referente à frequência angular do sistema em (rad/s). Na realidade, esse elemento foi modelado para contar com um ângulo de fase independente da frequência

$$CPE = \frac{1}{T(j\omega)^\phi}. \quad (14)$$

De posse da equação anterior que descreve o comportamento do CPE, pode-se notar que, com $\phi = 0$ o elemento comporta-se como um resistor $R = 1/T$ e, para $\phi = 1$ é equivalente à um capacitor $C = 1/T(j\omega^1)$. O modo como o CPE responde em relação à variação do parâmetro ϕ é ilustrado na Figura 16. Será mostrado em seções futuras a utilização deste elemento na modelagem de circuitos que buscam interpretar sistemas reais.

Figura 16 – Diferentes respostas do CPE.



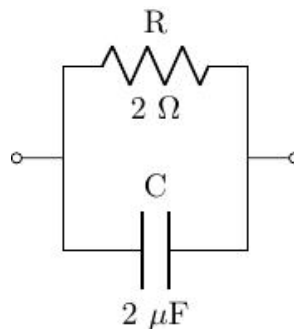
Fonte: Autoria própria.

Vale retratar que devido a escala escolhida para a plotagem das diferentes respostas do CPE, fica a impressão que para $\phi = 0,5$ a forma de onda é a única que não parte da origem. Na realidade, nenhuma das variações do CPE partem, no caso de um *zoom* nessa parte da figura seria evidente entender esse detalhe.

2.3.1.4 Exemplo de modelo de circuito

Para entender os fenômenos que envolvem a impedância, faz-se necessário compreender o comportamento de circuitos elétricos. A razão disso é que a impedância elétrica introduz o comportamento dos elementos de circuito, levando em conta as respostas transitórias e em regime permanente dos componentes. Para entender as informações contidas na impedância, é essencial interpretar as informações do Plano Complexo de Impedância (e Admitância) e do Diagrama de Bode. As representações gráficas possibilitam visualizar o comportamento e as relações entre os elementos de circuito. Com a finalidade de exemplificar a análise do comportamento de um circuito elétrico básico, essa parte do trabalho foi elaborada. Considere o circuito elétrico mostrado na Figura 17. O circuito em análise consiste na conexão em paralelo de um resistor $R = 2 \, \Omega$ e um capacitor $C = 2 * 10^{-6} \, F$. Os valores nominais dos componentes, ou seja, resistência e capacitância estão apresentados no esquemático.

Figura 17 – Circuito elétrico exemplo.



Fonte: Autoria própria.

A impedância do circuito é calculada pela Equação (15)

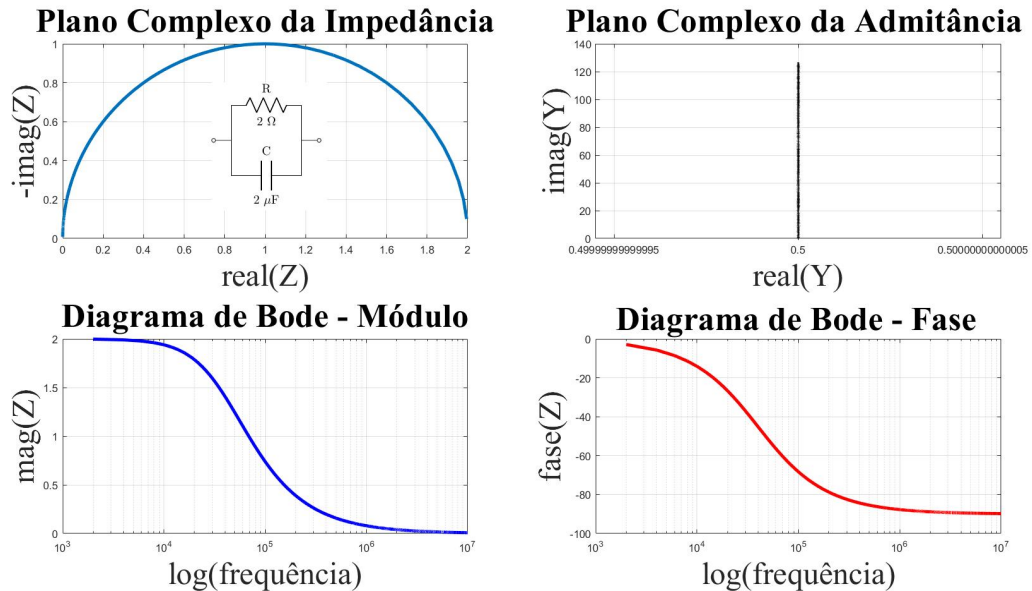
$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = Z' - jZ'' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \cdot \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}. \quad (15)$$

Perceba que a impedância foi dividida entre sua parcela real Z' e imaginária Z'' , conforme expresso pela Equação (10). É vantajoso realizar esse passo em razão de que na representação no Plano Complexo, é fundamental ter em mãos a parte imaginária e parte real do número complexo.

De posse da Equação (15), pode-se observar o fenômeno da impedância, no espectro de frequência desejado, através do Diagrama do Plano Complexo e Diagrama

de Bode. A Figura 18 mostra essas formas de visualização para o circuito elétrico modelo, assumindo a frequência de 0 à dezenas de megahertz.

Figura 18 – Diagrama do Plano Complexo e Diagrama de Bode.



Fonte: Autoria própria.

O comportamento do circuito pode ser interpretado de acordo com os diagramas anteriores. Em frequências baixas, ou seja, $\omega \rightarrow 0$ o circuito tende a comportar-se como um resistor ideal. De acordo com a Equação (15), quanto menor a frequência angular, menor a influência da parte imaginária na impedância. Isto é, o ângulo de fase do circuito fica próximo de 0° (Diagrama de Bode – Fase) e a magnitude da Impedância tende ao valor real do resistor $R = 2\ \Omega$ (Diagrama de Bode – Módulo). Outra forma de olhar para o comportamento do capacitor é entender que a frequência angular ω é inversamente proporcional à sua impedância Z (Tabela 3). Desse modo, quando menor a frequência angular, maior a impedância do capacitor, ou seja, mais esse elemento de circuito irá impedir (ou, bloquear) a passagem de corrente elétrica por esse ramo e, por isso, as cargas elétricas movimentam-se pelo ramo que contém o resistor.

Ao passo que a frequência aumenta, transições são observadas no modo em que a corrente comporta-se no circuito. Em frequências altas, ou seja, $\omega \rightarrow \infty$ o circuito comporta-se, praticamente, como um capacitor ideal. A razão disso pode ser observada pela equação característica do capacitor na Tabela 3. Isto é, $\omega \rightarrow \infty \Rightarrow Z = 1/(j\omega C) \rightarrow$

0, ou seja, a reatância capacitiva torna-se pequena e permite a passagem da corrente elétrica, enquanto a parte real (independente da frequência) contempla um resistor que dificulta o movimento de cargas elétricas. Observa-se que em frequências altas o ângulo de fase está em -90° (Diagrama de Bode – Fase), caracterizando um capacitor ideal.

Apesar de simples, esse circuito elétrico modelo consegue representar diversos fenômenos de condução em materiais dielétricos apolares (LVOVICH, 2012). Além disso, o circuito serve de base para representações iniciais dos fenômenos de impedância. Alguém com objetivo de caracterizar um sistema pode partir desses circuitos conhecidos e adicionar elementos que representam o comportamento do experimento em análise.

2.4 TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE IMPEDÂNCIA

O fundamento para medição de impedância consiste em aplicar um estímulo elétrico (tensão ou corrente) na entrada de um sistema e obter, através de instrumentos de medição o sinal de saída excitado. A impedância é um número complexo e, por isso, pode-se representá-la através da magnitude e ângulo de fase. Ou seja, para caracterizar a impedância mensurada deve-se determinar (a priori) sua fase e magnitude. Diversas técnicas foram desenvolvidas com essa finalidade. Dependendo da aplicação escolhida e, de modo geral, da frequência do sistema, cada técnica é estabelecida, preferível e implementada. Para este trabalho, como citado em seções passadas, propõe-se um sistema de medição de impedância que obtenha somente a magnitude da impedância elétrica. Uma das justificativas para isto é buscar entender o quanto um sistema pode ser caracterizado, interpretado e realizar futuras predições corretas somente pela medição da magnitude do espectro. É importante relatar que para medição do ângulo de fase faz-se necessário um aumento na eletrônica do sistema de instrumentação, maior processamento do sinal proveniente do sensor e aumento considerável do montante financeiro despendido na obtenção dos componentes do sistema. Com o intuito de mostrar um panorama básico sobre as técnicas de medição de impedância e, para o leitor que desejar refletir sobre a diferença entre sistemas de medições comerciais e o sistema de medição aqui proposto, esta seção foi elaborada. Para maiores estudos recomenda-se as seguintes referências (SILVA, 2008), (LEITZKE, 2014) e (PRZYSIADA, 2017), que serviram de base para o desenvolvimento dessa parte do trabalho.

A faixa de frequência desse trabalho é 100Hz-5MHz, nesta faixa, os três principais métodos para medição de impedância são: medição direta, circuito ponte e método ressonante (OKADA; SEKINO, 2003). Será abordado a seguir sobre esses três.

2.4.1 Medição Direta

A abordagem mais trivial para a medição de impedância consiste na aplicação direta de sua definição Equação (6), na subseção 2.1.1. A implementação do método consiste no arranjo entre os elementos de circuito ilustrado na Figura 19(a). Como mostrado, a resistência R e a impedância Z_x são energizadas através da fonte de tensão alternada V , uma corrente circula no circuito e é medida através do amperímetro A (em que sua magnitude e fase são representadas pelo fasor I), a queda de tensão na impedância é medida pelo voltímetro V (as informações de magnitude e fase estão contidas no fasor V_1). A magnitude da impedância é encontrada pela seguinte medição indireta: $|Z_x| = |V|/|I|$. A fase da impedância é calculada através da diferença relativa entre a leitura da fase da tensão e da corrente $\phi_Z = \phi_V - \phi_I$. Em que, ϕ_Z é a fase da impedância Z_x , ϕ_V é a fase da tensão V , ϕ_I é a fase da corrente I . De posse da magnitude e ângulo da impedância elétrica, pode-se então determinar sua representação complexa.

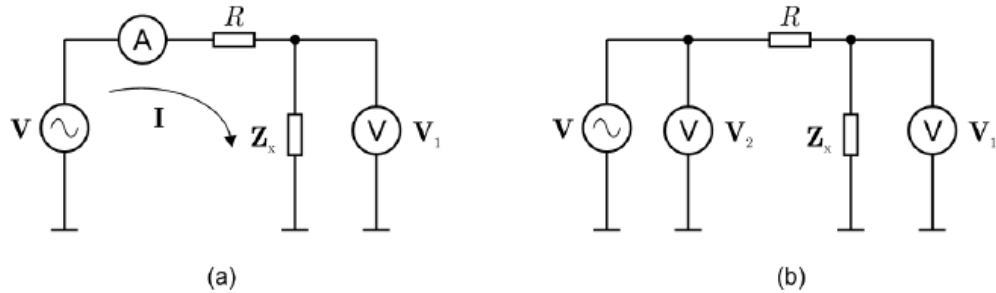
Uma outra abordagem, que conta com a substituição do amperímetro por outro voltímetro V , é um método conhecido também implementado para medição de impedância. Figura 19(b) ilustra o arranjo necessário para essa medição. É suposto conhecido o valor da resistência R . Aplica-se a Lei de Kirchhoff das Tensões na malha e com o auxílio de um divisor de tensão no resistor R , a Equação (16) calcula o valor resultante da impedância Z_x (SILVA, 2008)

$$Z_x = \left(\frac{V_1}{V_2 V_1} \right) R. \quad (16)$$

2.4.2 Circuito Ponte

Circuitos em ponte são amplamente utilizados na medição dos parâmetros de circuitos elétricos. O princípio básico de funcionamento de um circuito ponte pode ser

**Figura 19 – Medição direta. (a) Topologia com um vol-
tímetro e um amperímetro. (b) Topologia
com dois vol-
tímetros.**



Fonte: Silva (2008)

ilustrado pela conexão de uma fonte de tensão alternada, um detector V_1 e quatro (4) impedâncias (Figura 20). De modo geral, consideram-se duas condições em relação ao modo de operação da ponte: balanceada e desbalanceada. A ponte é dita balanceada quando a tensão $V_{BD} = V_{CD}$ e, por consequência, a tensão medida $V_1 = 0$ e a corrente $I_1 = 0$. Perceba que, para que a tensão entre o loop $D - B - C - D$ seja igual a tensão entre os nós $D - B$ e $C - D$, é necessário que a tensão $B - C$ seja nula, ou seja, não haja queda de tensão entre estes nós. Isto é, não circule corrente entre esse fio. É interessante notar que se a ponte encontra-se no modo de operação balanceada, qualquer que seja o valor do elemento de circuito entre o nó $B - C$, não afetará de modo algum as tensões e corrente no circuito.

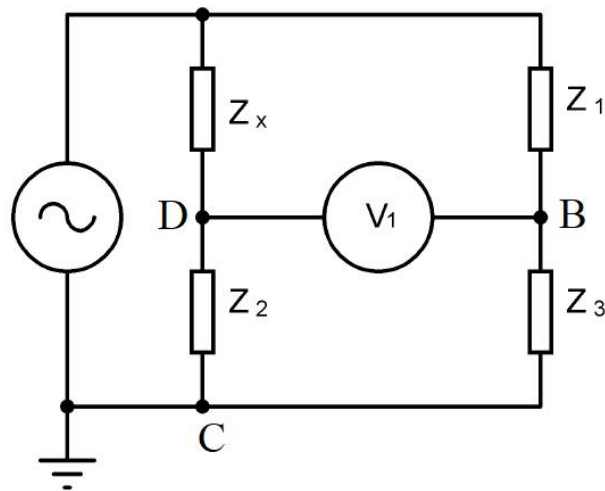
O modo balanceado da ponte pode ser visto da seguinte forma: o produto das resistências diametralmente opostas em relação aos seus braços é igual. É conhecido o valor de Z_1 , Z_2 e Z_3 , e com isso, determina-se Z_X através da Equação (17)

$$\frac{Z_X}{Z_2} = \frac{Z_1}{Z_3}. \quad (17)$$

É importante ressaltar que existem diversos fatores que influenciam a acurácia das medições nesse tipo de método de medição e, não entram no escopo deste trabalho. Por exemplo, opta-se por determinar se a ponte está de fato balanceada pela utilização de um galvanômetro no lugar do detector V_1 , baseado na indicação da corrente nula neste instrumento, caracterizando a forma de medição por detecção de nulo (*null method*). Além disso, existe o conhecimento da qualidade necessária da impedância Z_1 , Z_2 e Z_3 e, também, suas razões e proporções para uma medição mais correta. Finalmente, existem diversos tipos de pontes, como Wheatstone, De Sauty,

When e Maxwell.

Figura 20 – Circuito ponte.



Fonte: Przysiada (2017).

2.4.3 Métodos ressonantes

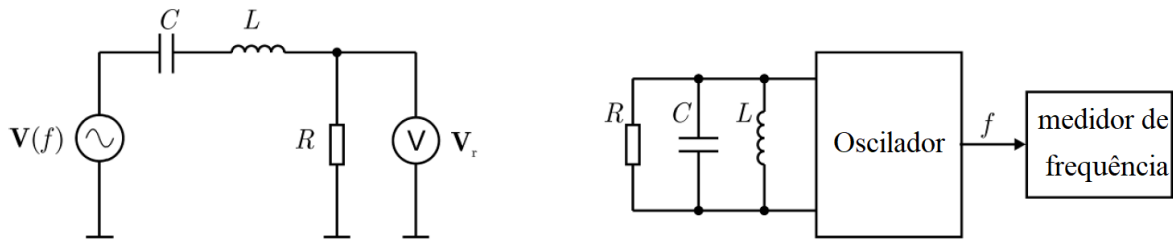
Métodos ressonantes são empregados quando faz-se necessário medir as parcelas reativas da impedância, ou seja, as parcelas existentes devido à presença de indutores e capacitores. Um elemento reativo pode ser entendido, sem perder tanta formalidade, como um elemento de circuito que na análise geral de sua operação, este absorve energia de fontes contidas no sistema, entretanto, em determinados intervalos de tempo ele passa a fornecer energia para o sistema.

O método ressonante utiliza o efeito de circuitos LC para determinar a impedância (SILVA, 2008). Em suma, a impedância reativa a ser medida é conectada em série ou paralelo com uma reatância previamente conhecida (Figura 21), e de sinal oposto, com a finalidade de criar uma ressonância LC, caracterizada por sua impedância. A frequência de ressonância f_r é expressa pela Equação (18) (SILVA, 2008). Aliás, pode-se detectar a ressonância pela curva da magnitude da impedância do circuito LC em relação à sua frequência e, por inspeção, apontar onde esta ocorreu. Ademais, o circuito ressonante pode ser conectado a um oscilador, que tem como sinal de entrada a impedância e sinal de saída a frequência, ou seja, representa um

conversor impedância-frequência

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}. \quad (18)$$

Figura 21 – Circuito de medição ressonante. (a) Circuito básico geral. (b) Circuito variante.



Fonte: Adaptado de Silva (2008).

De posse do elemento de circuito reativo conhecido (ou capacitor C, ou indutor L), frequência ressonante e da relação expressa pela Equação (21), é possível encontrar o valor do elemento a ser medido.

2.4.4 Comparativo entre Métodos de Medição de Impedância

Conforme elaborado e apresentado por Leitzke (2014), é possível visualizar o comparativo entre os métodos de medição de impedância discutidos anteriormente. Os parâmetros utilizados na comparação foram exatidão, velocidade e capacitâncias parasitas (isto é, a grosso modo, ruídos indesejáveis). O comparativo é apresentado na Tabela 3 e seus *trade-offs* podem ser observados.

Tabela 3 – Comparativo entre métodos de medição de impedância elétrica.

Características dos Métodos	Exatidão	Velocidade	Capacitâncias Parasitas
Medida Direta	Baixa	Alta	Sensível
Circuito Ponte	Alta	Baixa	Sensível
Método Ressonante	Alta	Baixa	Sensível

Fonte: Leitzke (2014).

2.4.5 Sinais multifrequência

A Espectroscopia de Impedância, em suma, realiza a medição de impedância em um amplo espectro de frequência. Essas medições são automatizadas e escolhe-se a faixa de frequência de interesse necessária para o experimento em implementação.

Na entrada do arranjo experimental, faz-se fundamental um gerador que excita (ou, energiza) o sistema nos valores de frequência escolhidos e que serão amostrados. Esse sistema de excitação pode ser denominado como sinais de multifrequência. Conforme Leitzke (2014) discute, os sinais mais adequados para a aplicação em EIS são os sinais Chirp e PRBS. A razão disso é mostrada em forma de comparativo com os outros métodos, pela própria autora e, ilustrada na Tabela 5.

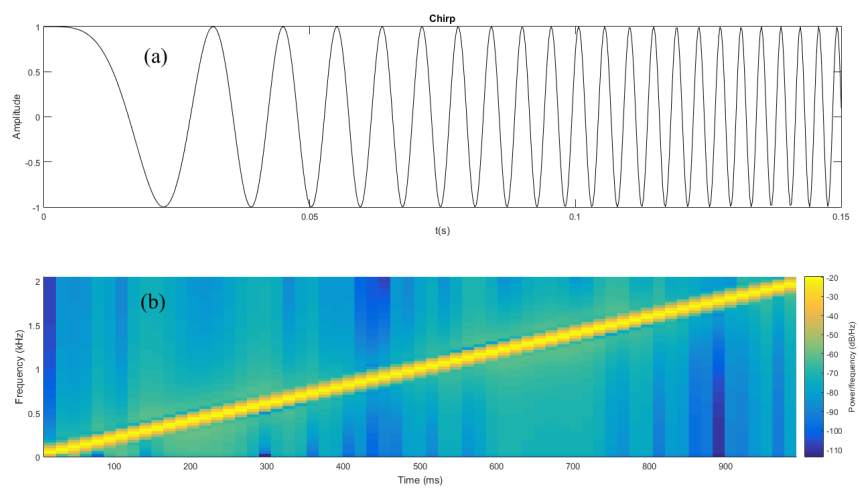
Como o enfoque deste trabalho é a Espectroscopia de Impedância e, o sinal mais utilizado dentro do escopo dessa técnica é o Chirp, será discutido somente sobre esse. Existe também o sinal PRBS, que pode ser aplicado no lugar do Chirp. De acordo com Przysiada (2017), o desempenho do Chirp é melhor que o PRBS. Isto é devido à menor influências de harmônicas no primeiro e, apresenta maior amplitude nas frequências de banda. Pelo melhor desempenho do Chirp, em relação ao PRBS, aplicado à Espectroscopia de Impedância (foco desse trabalho).

O Chirp é um sinal contínuo em que sua frequência varia linearmente com o tempo. A Equação (20) expressa a forma de representar um Chirp no domínio do tempo contínuo

$$x(t) = \cos(\pi\alpha t^2). \quad (19)$$

em que α é uma constante e t é o tempo, a frequência instantânea do sinal é αt e varia linearmente com o tempo. Figura 22(a) ilustra a forma de onda de um Chirp com $\alpha = 100$. De acordo com Przysiada (2017), a principal vantagem na aplicação desse sinal é a comutação suave. A consequência disso é a menor possibilidade do sistema sofrer saturações e escorregamentos, em razão do comportamento não linear do sinal. Vale ressaltar que se pode chegar a expressão equivalente a Equação (20), de forma relativamente fácil, para relacionar frequência inicial, frequência final, frequência de amostragem e tempo. O leitor interessado pode visualizar mais informações nas referências (SILVA, 2008), (LEITZKE, 2014) e (PRZYSIADA, 2017). A Figura 22(b) mostra o comportamento linear da frequência pelo espectrograma.

Figura 22 – Chirp. (a) Amplitude pelo tempo. (b) Espectrograma.



Fonte: Autoria própria.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Conforme mencionado no Capítulo 1, o objetivo principal deste trabalho é construir um sistema de medição baseado em Espectroscopia de Impedância capaz de detectar substâncias problemáticas na indústria do óleo e gás. Esse sistema de medição proposto consiste de diversos componentes (por exemplo gerador de sinais, sensor, amplificadores operacionais, entre outros). Neste capítulo será introduzido o sistema de medição completo e, logo após, será discutido cada parte do sistema detalhando cada componente. Além disso, esse capítulo irá lidar com os métodos de análise e caracterização dos dados em um experimento com Espectroscopia de Impedância.

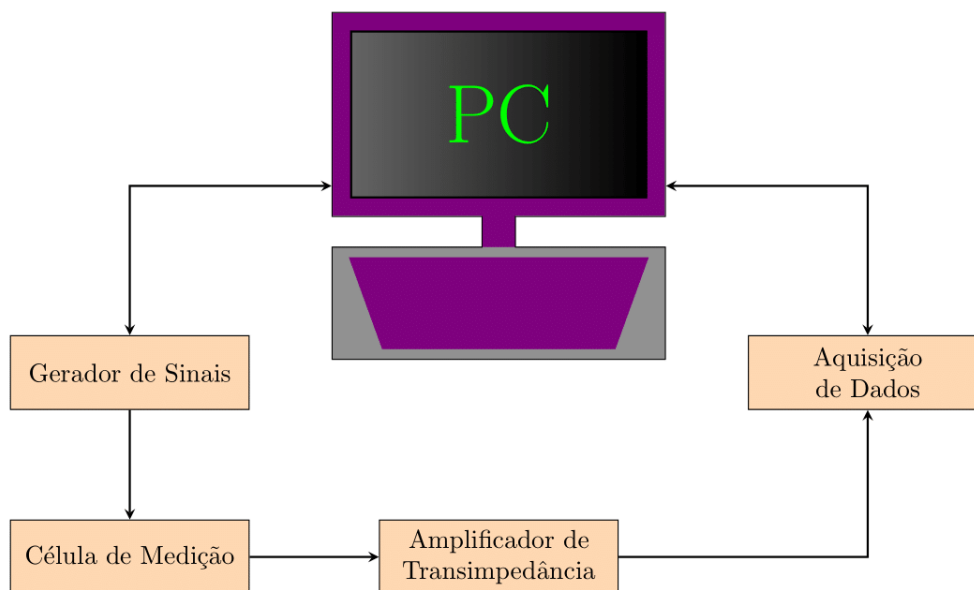
3.1 SISTEMA DE MEDIÇÃO

O sistema de medição que será desenvolvido é representado na Figura 23 por um diagrama em blocos. Esse sistema é inspirado em (LEITZKE, 2014). O usuário, operando o PC, irá controlar o gerador de sinais através da interface PC-gerador de sinais. A finalidade desse controle é realizar a varredura (*sweep*) do sinal nas frequências desejadas. O gerador de sinal excita a célula de medição, e, dependendo da substância mensurada que será analisada, um sinal é observado na saída da célula. Esse sinal de saída passará pelo amplificador de transimpedância, com o objetivo de converter o sinal de saída de corrente alternada em tensão alternada. Após a passagem do estágio de conversão I-V, o sinal de tensão alternada será medido pelo dispositivo que realiza a aquisição de dados, um conversor analógico-digital. As informações transmitidas ao conversor analógico-digital serão entregues ao PC, os dados são salvos e ficam disponíveis para visualização e processamento.

3.1.1 PC

A interface com o computador está relacionada com a medição e geração dos sinais elétricos, tanto de entrada (controlando o gerador de funções), e a saída (lendo a placa de aquisição de dados). A comunicação entre o gerador de sinais e o PC é feita

Figura 23 – Diagrama em blocos do sistema de medição.



Fonte: Adaptado de Leitzke (2014).

através de um cabo USB, a comunicação entre a placa de aquisição de dados e o PC é estabelecida do mesmo modo.

Com a conexão entre o gerador de sinais e o PC é possível construir instruções para controlar o gerador de funções, e utilizar as ferramentas contidas no aplicativo computacional escolhido para a programação. Escolheu-se o *Labview* para realizar o controle, em software, do sistema de medição; com isso o programa desenvolvido irá controlar o gerador de funções e a placa de aquisição de dados.

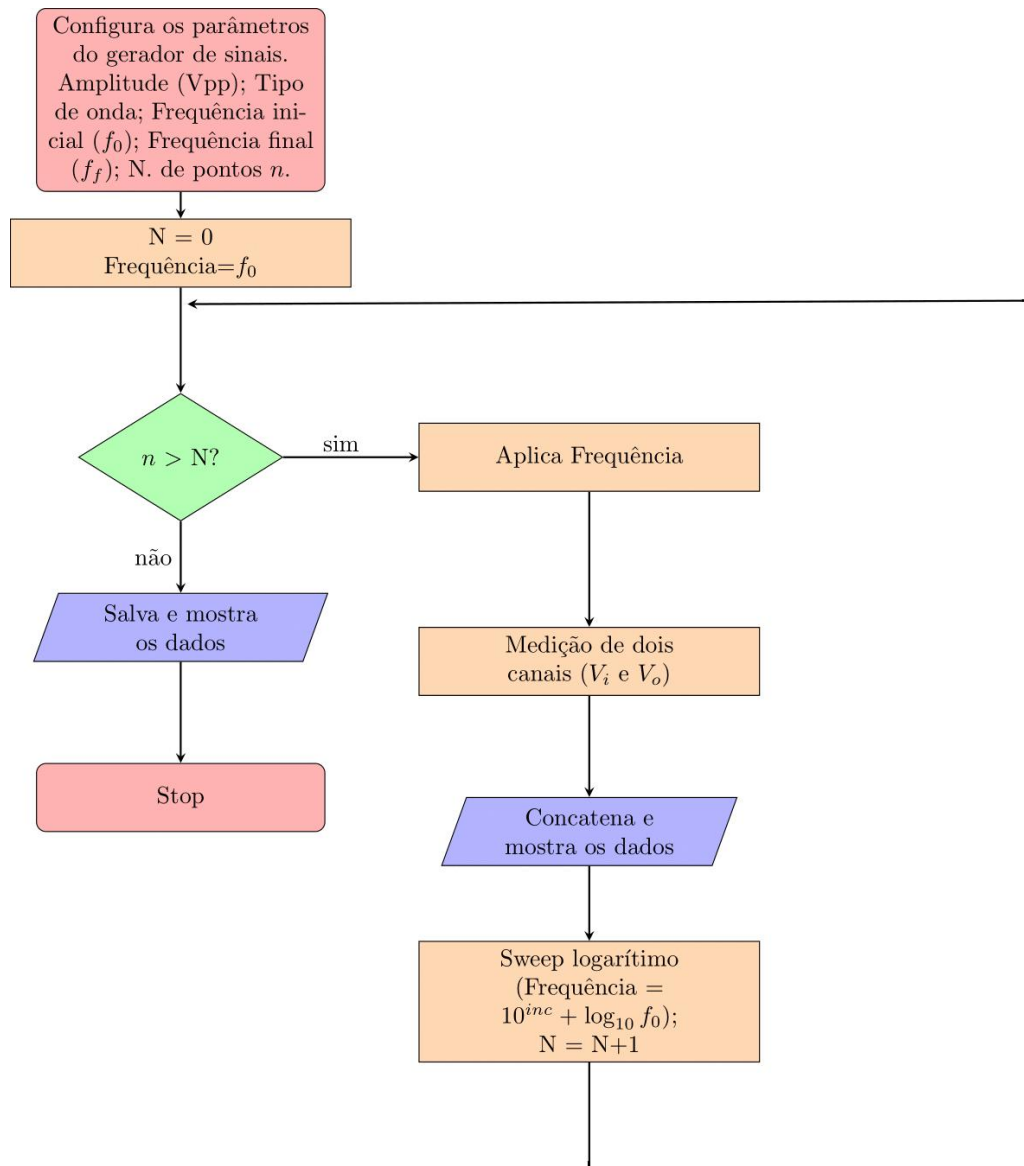
O fluxograma Figura 24 ilustra o processo realizado pelo controle no sistema de medição.

3.1.2 Gerador de funções

Gerador de funções é um instrumento amplamente utilizado em laboratório para estimular sinais e tensões que serão processadas em circuitos. Dentro do escopo deste trabalho, o gerador de funções tem por finalidade perturbar o sistema em investigação; será aplicado um determinado potencial de tensão CA em um dos eletrodos da célula de medição.

Através do *VI (virtual instrument)* desenvolvido, o usuário poderá escolher o tipo de sinal aplicado (senoidal, retangular, triangular e ruído). Via de regra, dentro

Figura 24 – Fluxograma exemplificando o sistema de controle do *software*.



Fonte: Autoria própria.

da EIS utiliza-se o sinal senoidal. O gerador de funções realizará a varredura do sinal senoidal, escolhido pelo usuário, em diversas frequências; a amplitude do sinal é escolhida pelo usuário. A varredura de um sinal de tensão senoidal com amplitude constante, frequência inicial e frequência final (determinados pelo operador do *software* de controle), e o número de pontos entre a frequência inicial e final também selecionado pelo operador, será realizada pelo gerador de sinais (Tektronix AFG1022). O sinal alternado é conectado ao eletrodo de emissão da célula de medição. Ao passo que esse sinal é posto no terminal do emissor, surge um sinal de corrente no eletrodo de recepção da célula de medição. A corrente observada depende diretamente das

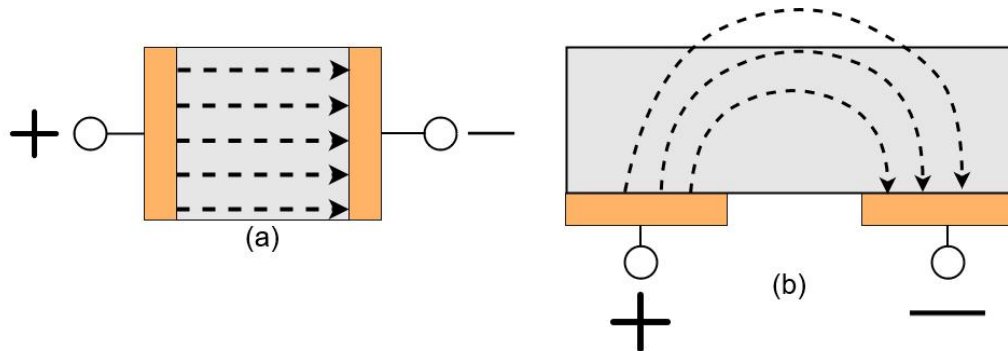
propriedades elétricas (condutividade e permissividade) e geométricas do sensor mensurada, desse modo, é possível individualizar cada substância presente na célula de medição.

3.1.3 Célula de medição

A célula de medição empregada para monitorar a impedância elétrica será o sensor interdigital. O princípio de funcionamento desse elemento é equivalente ao de um sensor capacitivo de placas paralelas; em resumo, aplica-se uma tensão CA sob os eletrodos e a impedância entre eles é medida. A aplicação de uma tensão alternada nos eletrodos do sensor faz com que um campo elétrico seja gerado, com as linhas de campo indo do terminal um terminal para o outro. Uma possível distribuição das linhas de campo é mostrada na Figura 25. Nota-se no desenho (a) a distribuição das linhas de campo para um sensor de placas paralelas e (b) para um sensor planar interdigital. O sensor capacitivo de placas paralelas contempla, entre as placas, um material dielétrico. A capacitância C para um sensor de placas paralelas, é dada por $C = (\varepsilon_0 \varepsilon_r A)/d$, em que ε_0 é a permissividade do vácuo, ε_r é a constante dielétrica, d é a distância que separa as placas e A é a área de cada placa. Qualquer variação em um desses parâmetros contidos no lado direito da expressão anterior causará uma variação na capacitância; se existe um sensor capacitivo, a princípio, conseguirá monitorar essa mudança de capacitância. No caso deste sistema de medição, o material em medição será posto entre a região onde as linhas de campo elétrico passam, com a penetração do campo elétrico sob o material em análise, pode-se receber o sinal de tensão no terminal de sensoriamento. O sinal nesse terminal contém informações essenciais sobre as propriedades do material em medição, como por exemplo a impedância, isto é, a capacitância característica entre os eletrodos da célula de medição é associada com a penetração do campo elétrico na substância em medição. A estrutura geométrica de um sensor interdigital é ilustrada na Figura 26.

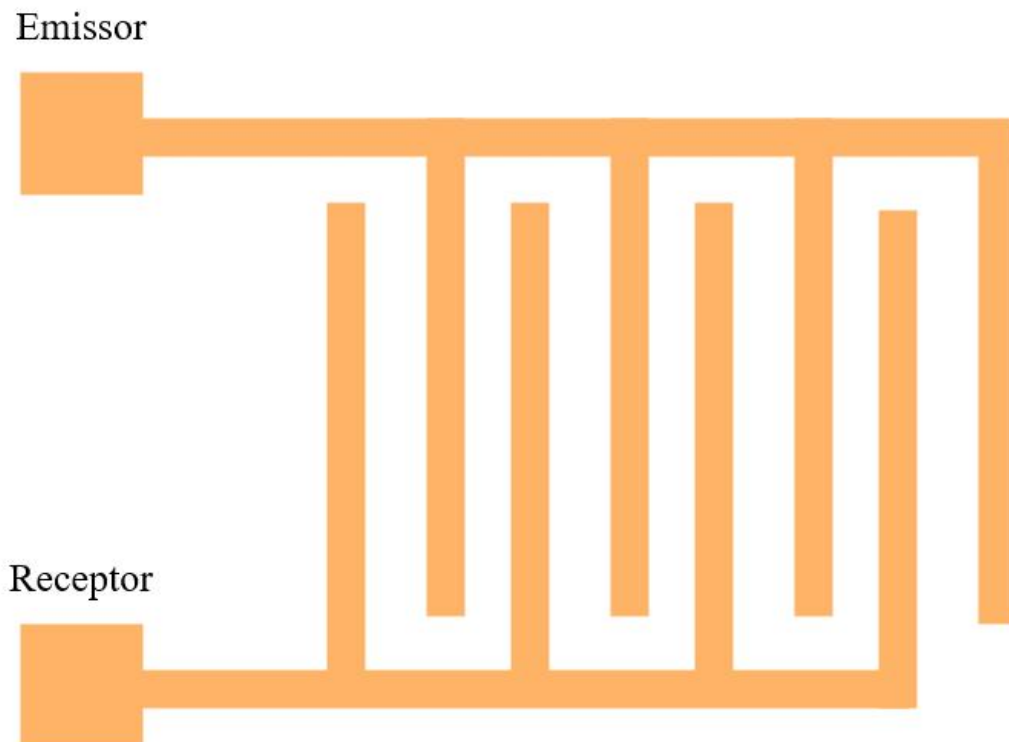
O sensor interdigital empregado neste sistema de medição é mostrado na Figura 27. Um sensor interdigital muito semelhante à este, projetado e posto em operação foi desenvolvido em (LONGO, 2015). Para conhecimento do projeto desse sensor e sua validação recomenda-se a leitura dessa obra. A terminologia utilizada para esse sensor é “interdigital” em decorrência de sua estrutura apresentar um padrão

Figura 25 – Esquemático de sensores capacitivos. (a) Sensor capacitivo de placas paralelas. (b) Sensor capacitivo interdigital.



Fonte: Autoria própria.

Figura 26 – Estrutura geométrica geral de um sensor interdigital planar.

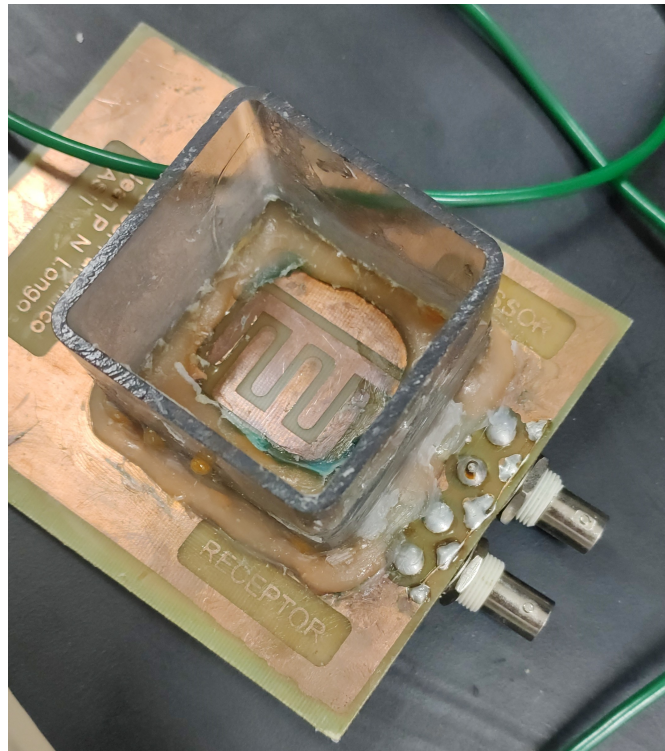


Fonte: Autoria própria.

parecido com dedos distribuídos periodicamente e formando os eletrodos em paralelo, tudo isso no mesmo plano.

Para comparar as medidas que serão realizadas com o sistema de medição, será utilizado um instrumento comercial como referência. Este será o analisador de impedância (Agilent 4294A). A célula de medição neste instrumento também será diferente da apresentada anteriormente, empregada no sistema de medição. Esta célula é a Agilent 16452A; o método de medição do sensor é o de placas paralelas,

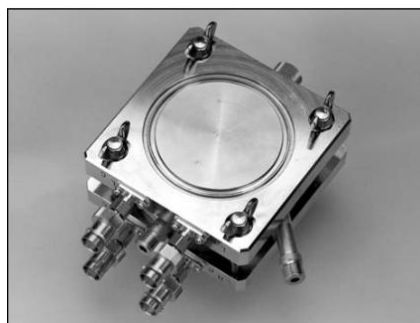
Figura 27 – Sensor interdigital do sistema de medição.



Fonte: Autoria própria.

forneendo medidas de impedância das substâncias em análise. Na Figura 28 é ilustrado o sensor, e maiores detalhes deste podem ser vistos em (TECHNOLOGIES, 2000).

Figura 28 – Agilent 16452A.



Fonte: Technologies (2000).

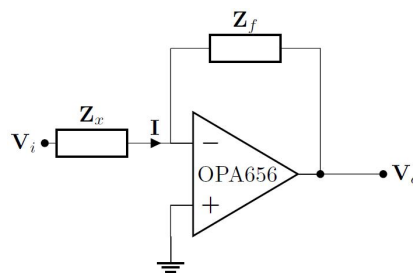
3.1.4 Amplificador de Transimpedância

Com a finalidade de medir a impedância das substâncias problemáticas na indústria do petróleo, o método de ponte auto balanceada foi escolhido. Esse método de medição de impedância é empregado em medições de impedância e, pode ser visto,

como uma implementação similar ao método do circuito ponte (subseção 2.4.2).

O princípio da técnica da ponte auto balanceada consiste em converter uma corrente I em uma porta, para uma tensão V em outra porta, levando em conta a relação entre impedância, conforme Equação (6). Esta conversão $I - V$ pode ser feita através de um amplificador de transimpedância. O OPA656 (INSTRUMENTS, 2015) foi o dispositivo escolhido para implementar a técnica da ponte auto balanceada. O circuito do amplificador de transimpedância consiste em um amplificador inversor com realimentação negativa, conforme esquemático na Figura 29.

Figura 29 – Ponte auto balanceada.

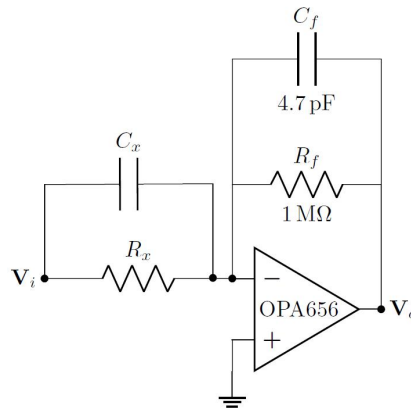


Fonte: Autoria própria.

Em conexão com o amplificador, existe um resistor R_f e um capacitor C_f nos ramos de realimentação, esses elementos passivos estão conectados em paralelo. A tensão V_i é o sinal de saída do gerador de funções, e, é a tensão do terminal de emissão da célula de medição. Entre as placas do sensor interdigital está a substância a ser medida, essa substância contém um resistor R_x e um capacitor C_x muitas vezes desconhecidas, uma conexão é realizada entre o terminal de recepção da célula de medição e a entrada do amplificador de transimpedância. Na Figura 30 é mostrado o esquemático do circuito de conversão I-V empregado, levando em consideração o capacitor C_f e resistor R_f . No projeto do sistema de medição optou-se por um capacitor de 4,7 pF e um resistor de 1 M Ω .

Assumindo que o amplificador operacional do circuito em análise é ideal e, a impedância desconhecida (substância e sensor interdigital) é $Z_x = R_x // C_x$, e a impedância do ramo de *feedback* é $Z_f = R_f // C_f$. Então, matematicamente, a razão entre a tensão de saída e a tensão de entrada em função das impedâncias do circuito

Figura 30 – Ponte auto balanceada com OPA656 como amplificador de transimpedância.



Fonte: Autoria própria.

do amplificador de transimpedância é determinado por

$$\frac{V_o}{V_i} = -\frac{Z_f}{Z_x}, \quad (20)$$

é possível ainda escrever a Equação (20) em função dos elementos de circuito equivalente a substância desconhecida e a célula de medição, conforme Equação (21),

$$G_x = \frac{V_o}{V_i} = -\frac{\left(\frac{1}{R_f} + \frac{1}{j\omega C_f}\right)}{\left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{j\omega C_x}\right)}. \quad (21)$$

3.1.5 Placa de Aquisição de Dados

A medição da tensão de saída do OPA656 (amplificador de transimpedância) é o sinal propriamente utilizado para a medição e, será realizado pela DAQ (*Data Acquisition*). O modelo utilizado neste trabalho é a NI USB-6009 (GUIDE; SPECIFICATIONS, 2008). É importante retratar que está sendo considerada a Placa de Aquisição de Dados somente o *hardware* DAQ, e não os sensores, transdutores, condicionadores de sinal, *software*, processamento e análise de dados, armazenamento e mostração dos dados. Todos esses componentes fazem parte do sistema de medição. Ou seja, a placa de aquisição de dados é um componente de todo o sistema de aquisição de dados.

Fundamentalmente, o objetivo de uma DAQ é a medição e/ou geração de um sinal físico. Um sinal físico é um evento que contém informação em sua magnitude ou variação no tempo. Para que os dados provenientes dos sensores sejam acessados

pelo usuário é necessário realizar a conversão de um sinal físico para um sinal elétrico. Os sinais elétricos devem ser condicionados (por algum dispositivo que cumpra essa função) antes de serem conectados pela placa de aquisição de dados.

Em suma, *hardwares* DAQs apresentam diversas funções para a aquisição de dados. Por exemplo *data-logging*, amplificação, filtragem e medições portáteis. Oferece ao usuário entradas e saídas analógicas, digitais e um contador. A NI USB-6009 fornece 8 canais para entradas analógicas, 2 canais para saída analógica, 12 canais para entradas digitais e um contador de 32 bits, sendo que sua interface com o computador é feita por um cabo USB. Maiores informações sobre esse DAQ em (GUIDE; SPECIFICATIONS, 2008). Uma fotografia da NI USB-6009 utilizada no sistema é mostrada na Figura 31.

Figura 31 – Placa de aquisição de dados do sistema de medição.



Fonte: Autoria própria.

Toda a programação da DAQ foi realizada no *Labview*, em linguagem gráfica. Serão apresentados a seguir informações sobre o *software* desenvolvido na medição e controle do gerador de sinais.

3.2 ANÁLISE DE DADOS

Os dados provenientes da célula de medição transmitidos até a placa de aquisição são acessados pelo usuário através de um *software*, neste item será apresentado sobre esse aplicativo computacional. Será abordado sobre o *software* de controle do sinal multifrequência que é controlado no mesmo ambiente para a visualização e

armazenamento dos dados. Além do mais, é abordada a metodologia para analisar os dados envolvendo a Espectroscopia de Impedância.

3.2.1 *Software*

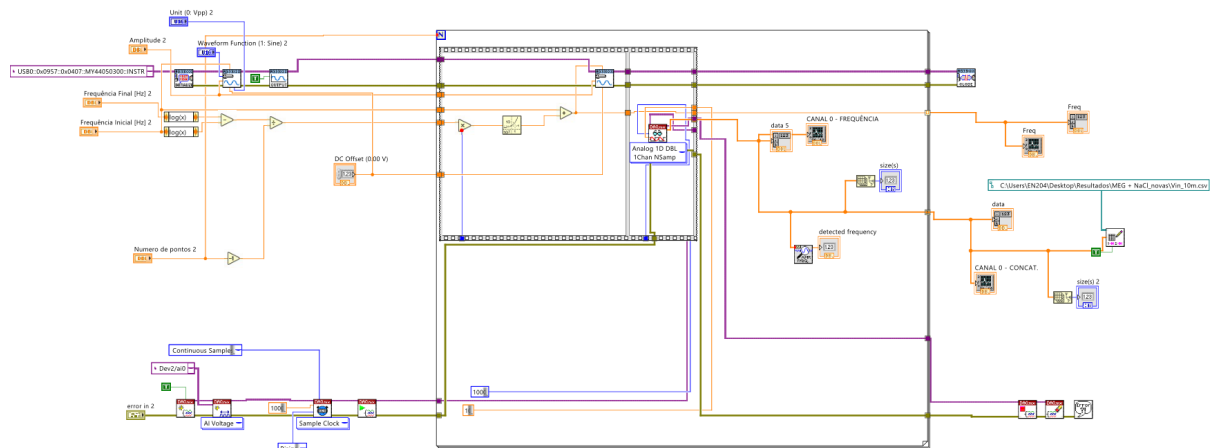
De posse dos dados obtidos, é necessário desenvolver técnicas e considerações em como serão exibidos esses dados. A razão disso é que a maneira como serão visualizados está diretamente relacionado com a eficiência em analisá-los e na tomada de decisões futuras. No *Labview*, o *VI* elaborado conta com a varredura (*sweep*) da frequência no gerador de função (Tektronix AFG1022), a leitura dos dados pela DAQ, e a visualização e o armazenamento dos dados obtidos. A frequência inicial, frequência final e o número de pontos a serem coletados é controlado pelo usuário do programa, além disso, as configurações da onda a ser excitada pelo gerador de função também; como amplitude, tipo de onda e *offset*. É realizada a medição pela placa de aquisição de dados através de dois canais analógicos, a leitura dos dois canais é sincronizada pelo próprio *hardware*. O usuário consegue visualizar através de formas de onda a obtenção ao longo do tempo dos dados e, após a conclusão, uma nova forma de onda com todos os dados contidos nesta. Após a medição, calcula-se a relação matemática para encontrar o ganho do circuito de medição e é mostrado a curva característica de medição da substância.

O *VI* elaborado que possibilita o controle da placa de aquisição de dados, gerador de função, e salvamento dos dados é mostrado na Figura 32. O painel frontal deste código, onde o usuário consegue escolher as condições de operação do sistema e visualizar a execução da medição é mostrado na Figura 33.

3.2.2 Espectroscopia de Impedância

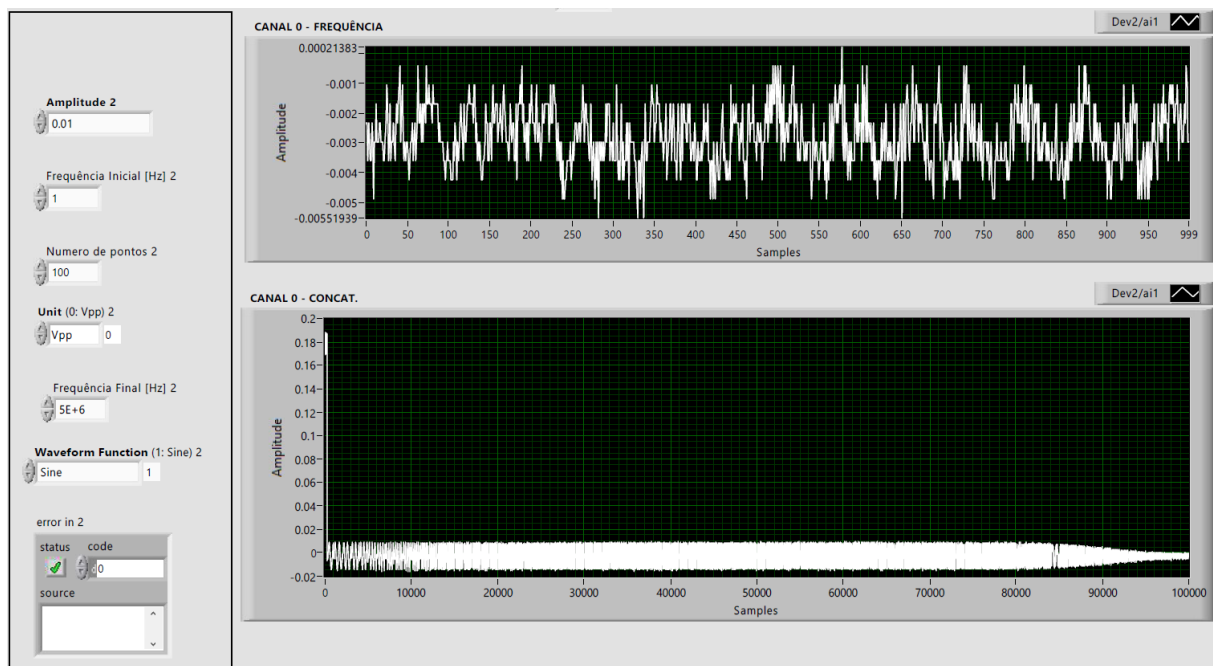
A abordagem que será utilizada para analisar os dados com a técnica da EIS tem fundamento em obter informações sobre os processos envolvidos nos experimentos, principalmente nos eletrodos, utilizando as relações matemáticas dos circuitos elétricos e possibilitando a extração das características elétricas dos sistemas. É relativamente traiçoeiro realizar um experimento com a EIS sem possuir alguma ideia de como o sistema devesse comportar; sem um conhecimento mínimo prévio é possível er-

Figura 32 – Virtual element elaborado para controle do sistema de medição



Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Painel frontal do sistema de medição.

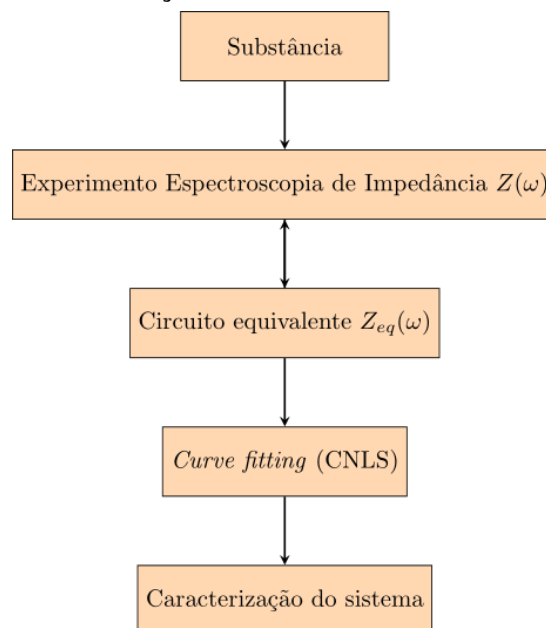


Fonte: Autoria própria.

rar nas premissas e conceitos, fazendo com que as interpretações realizadas possuam baixa exatidão. Por isso, o método para testar o circuito equivalente neste trabalho seguirá duas concepções: tentativa de utilizar o conhecimento prévio, adquirido de resultados anteriores ao trabalho sobre o processo físico em análise. Neste trabalho, serão desenvolvidas análises entre circuitos equivalentes já utilizados na literatura para modelar as substâncias medidas.

A metodologia que será seguida nesse trabalho, da medição até a caracterização do sistema, pode ser vista na Figura 35. Esse diagrama em blocos - adaptado da literatura - tem por objetivo disponibilizar um procedimento geral para caracterizar um sistema dentro da EIS. De posse dos dados experimentais, disponibilizados ao usuário através do sistema de medição, será encontrado um circuito equivalente que sirva de modelo ao sistema. O circuito equivalente consiste de elementos ideais e não-ideais de circuito e explica as medições reais realizadas pelo modelo de circuito escolhido. De posse das medições e do circuito equivalente é aplicado o algoritmo do CNLS (subseção 2.3.1.1). A saída desse algoritmo é o valor do parâmetro dos elementos de circuito escolhidos. Ou seja, se o modelo contém um resistor e um capacitor, a saída do CNLS será o tamanho real desse resistor e capacitor.

Figura 34 – Metodologia para caracterização de um sistema na EIS.



Fonte: Adaptado de Barsoukov e Macdonald (2005).

O desempenho do sistema de medição desenvolvido será comparada com o Analisador de Impedância (Agilent 4294A). Este instrumento comercial é amplamente utilizado na Espectroscopia de Impedância e tem seu lugar firmado em aplicações industriais. O analisador de impedância servirá de referência e a diferença entre ele e o sistema de medição mostrará o desempenho obtido. A comparação será realizada pela observação das formas de ondas obtidas, e os resultado da aplicação do CNLS para ambos os sistemas.

Para medir a qualidade da aplicação do CNLS (do *fitting*) serão analisadas duas métricas estatísticas. A primeira é o MAE, este consiste (resumidamente) na média entre os erros absolutos (diferença entre o valor obtido e esperado), calculado conforme Equação (22)

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x|, \quad (22)$$

em que, n é o número de dados, $|x_i - x|$ é o erro absoluto.

O RMSE é a raiz quadrada do erro quadrático médio, calculado conforme Equação (23)

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}. \quad (23)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado anteriormente, o propósito da pesquisa é construir um sistema de medição capaz de identificar diferentes substâncias na área do Petróleo e Gás, e analisar os dados com espectroscopia de impedância. A abordagem para o projeto e implementação do sistema de medição contou, resumidamente, com um sensor interdigital, amplificador de transimpedância e aquisição de dados. Para a análise dos dados, foi implementado um algoritmo CNLS, no *Matlab*, para a análise dos dados provenientes do sistema de medição. Um panorama dos resultados obtidos será apresentado neste capítulo.

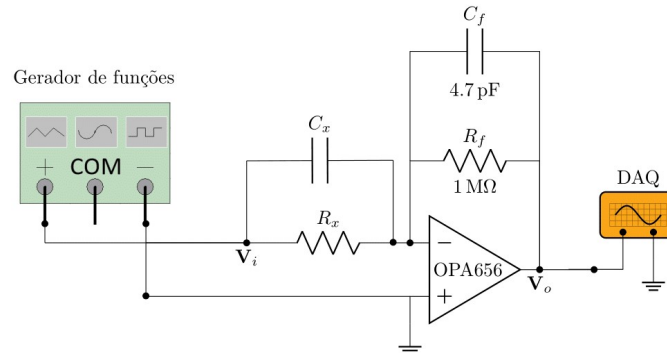
4.1 AMPLIFICADOR DE TRANSIMPEDÂNCIA

Para validar a implementação do amplificador de transimpedância (OPA656), o circuito da Figura 35 foi construído. Os dados foram obtidos, utilizando o *software* de aquisição desenvolvido (subseção 3.2.1), e seu desempenho foi verificada. Nota-se que a diferença deste circuito construído em relação ao sistema de medição desenvolvido é a presença de um circuito *RC* no lugar do sensor interdigital. A configuração do circuito escolhido para validação foi um *RC* de primeira ordem, consistindo de um único resistor R_x e único capacitor C_x . O sinal de entrada (V_i) e sinal de saída (V_o) do OPA656 são adquiridos pela DAQ, após a conclusão do *sweep* logarítmico da frequência é possível visualizar a forma de onda que representa o ganho do amplificador disponibilizado no painel frontal do *Labview*, e calculado pela Equação (21). A amplitude do sinal de entrada V_i foi setada em 100 mV (pico a pico) no gerador de função.

Os valores comerciais escolhidos para o par *RC* escolhidos foram:

- $R_x = 330 \text{ k}\Omega$ e $C_x = 2,2 \text{ pF}$;
- $R_x = 470 \text{ k}\Omega$ e $C_x = 5,6 \text{ pF}$;
- $R_x = 1,5 \text{ M}\Omega$ e $C_x = 5,6 \text{ pF}$;
- $R_x = 3,3 \text{ M}\Omega$ e $C_x = 47 \text{ pF}$.

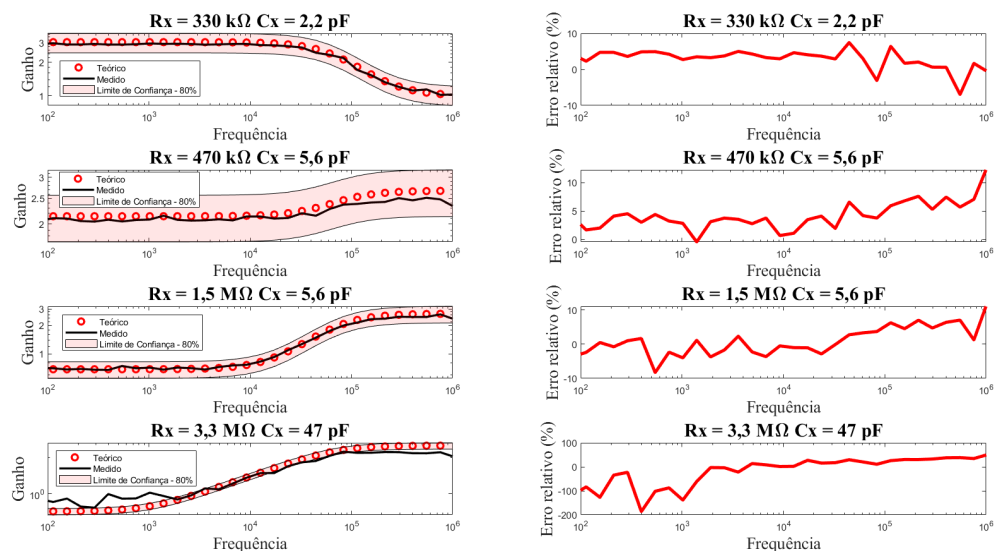
Figura 35 – Validação teórica do sistema de medição.



Fonte: Autoria própria.

O desempenho do circuito construído com o OPA656 foi averiguada comparando os valores experimentais obtidos e os valores teóricos. A comparação entre a curva característica do ganho teórico e experimental é apresentada na Figura 36 (formas de onda do lado esquerdo). Os valores de ganhos foram avaliados em um intervalo de frequência de 100 Hz a 1 MHz. Pela figura, verifica-se que existem ruídos na medição; com a finalidade de obter maiores informações sobre os erros neste sistema, foi calculado o erro entre valores esperados e obtidos no decorrer da frequência Figura 36 (lado direito).

Figura 36 – Resultado da validação teórica do sistema de medição. Coluna da esquerda são os ganhos obtidos, coluna da direita são os erros relativos.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados da Figura 36 mostram uma acurácia relativamente boa para a

faixa de frequência utilizada, exibindo um erro menor que 15% para os três primeiros circuitos RC. Em relação ao último par RC os erros foram maiores. A razão disso pode estar relacionada com os valores de circuito escolhidos para o ramo de realimentação entre a saída e entrada do OPA656. Para estes valores de R_x e C_x (da última combinação), as medições de impedância ficam comprometidas. A resistência R_x pode possuir um valor muito alto e, por consequência, a corrente apresenta um baixo valor. É possível observar isso na Figura 36 para $R_x = 3,3 \text{ M}\Omega$ e $C_x = 47 \text{ pF}$. Em baixas frequências, onde o sistema apresenta um comportamento resistivo, é onde os maiores erros são obtidos. Por outro lado, nas altas frequências, onde o sistema tem um comportamento capacitivo, as medidas são próximas dos valores esperados. Com isso, é possível perceber que o OPA656 é confiável para essa implementação devido a coincidência dos valores teóricos e experimentais.

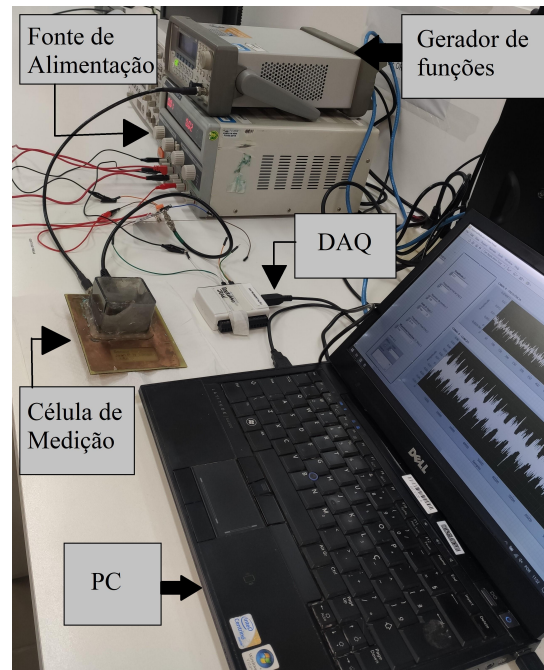
4.2 SUBSTÂNCIAS CONHECIDAS

Fluidos conhecidos foram medidos com o sistema de medição e também medidas utilizando o analisador de impedância (Agilent 16452A); estas últimas foram utilizadas como referência. As medidas foram feitas entre 100 Hz e 1 MHz. O sistema de medição desenvolvido e pronto para operação é mostrado na Figura 37.

As medidas dos fluidos com o sistema de medição foram validadas com o ganho teórico esperado para cada substância (levando em conta cada permissividade e condutividade conhecidas), e também comparadas com o analisador de impedância. Os fluidos postos em medição foram: água de torneira, água deionizada, etilenoglicol e isopropanol. A simulação dos valores teóricos dos fluidos foi implementada em *Matlab*. Primeiramente, foi calculada a admitância (Y) de cada substância conhecida e, após isso, foi derivado o ganho para cada substância (através de uma relação linear entre estas duas grandezas).

A comparação entre os valores teóricos do ganho de cada substância e o ganho medido pelo sistema de medição é apresentado na Figura 38. Os fluido são: água de torneira (valor teórico), água de torneira (valor medido com o sistema), água deionizada (valor teórico), água deionizada (valor medido com o sistema), etilenoglicol (valor teórico), etilenoglicol (valor medido com o sistema), isopropanol (valor teórico), e isopropanol (valor medido com o sistema). Os valores teóricos coincidem com os valores

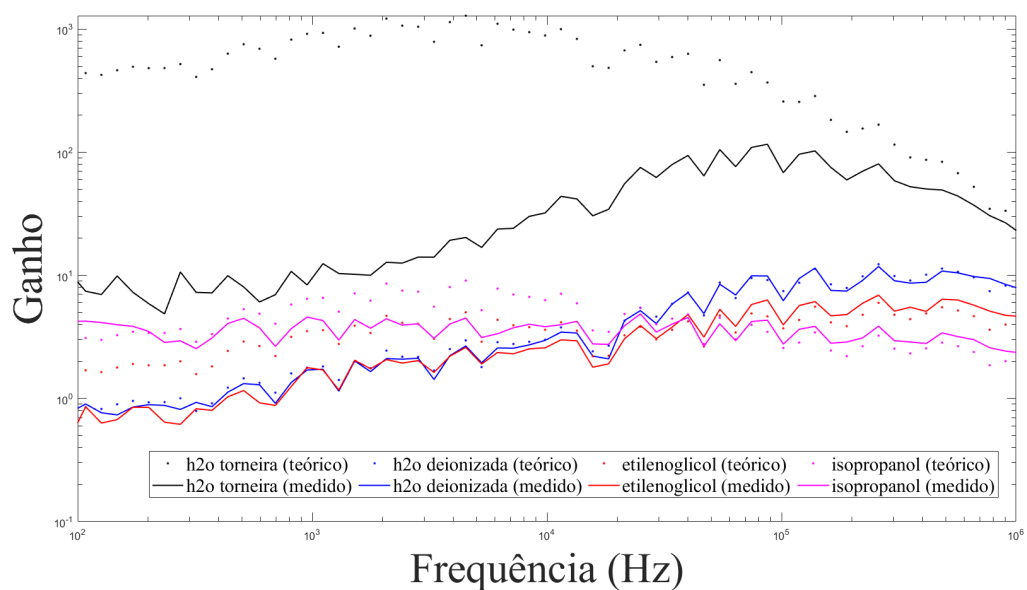
Figura 37 – Sistema de medição em operação.



Fonte: Autoria própria.

medidos nas altas frequências para a água deionizada, etilenoglicol e isopropanol. Nas baixas frequências, onde os fluidos apresentam um comportamento resistivo, os desvios entre os valores esperados e medidos são altos; a razão disso (conforme discutido na seção 4.1) deve-se ao sistema de medição medir capacitância com maior eficácia.

Figura 38 – Comparação entre ganhos teóricos e medidos para fluidos conhecidos.



Fonte: Autoria própria.

A admitância dos fluidos foi calculada para o sistema de medição e para o analisador de impedância e comparadas, utilizando o último dispositivo como referência como mostrado na Figura 39. Os fluidos são: água de torneira (referência), água de torneira (valor medido com o sistema), água deionizada referência), água deionizada (valor medido com o sistema), etilenoglicol (referência), etilenoglicol (valor medido com o sistema), isopropanol (referência), e isopropanol (valor medido com o sistema). É importante retratar que os sensores utilizados são diferentes, ou seja, cada sensor possui uma constante geométrica e, por consequência, os módulos de admitância não podem ser comparados de forma direta; por isso, optou-se por comparar pela forma de onda. É evidente, através de uma inspeção gráfica, um melhor desempenho do sistema em altas frequências. A razão disso pode ser relacionada com a presença do verniz na célula de medição. O sensor interdigital foi revestido por uma camada de verniz; o objetivo do revestimento é mitigar a condução de carga elétrica da substância para os eletrodos do sensor. A presença do verniz faz com que o sensor tenha um comportamento (quase exclusivamente) capacitivo, ou seja, as medições de resistência ficam comprometidas. Como visto através das formas de onda mostradas anteriormente, as medições em alta frequência (capacitivas) apresentam a mesma tendência na forma de onda. Por outro lado, em baixas frequências existem variações entre os valores esperados e obtidos; novamente, o sensor empregado no trabalho tem uma baixa acurácia para medidas resistivas.

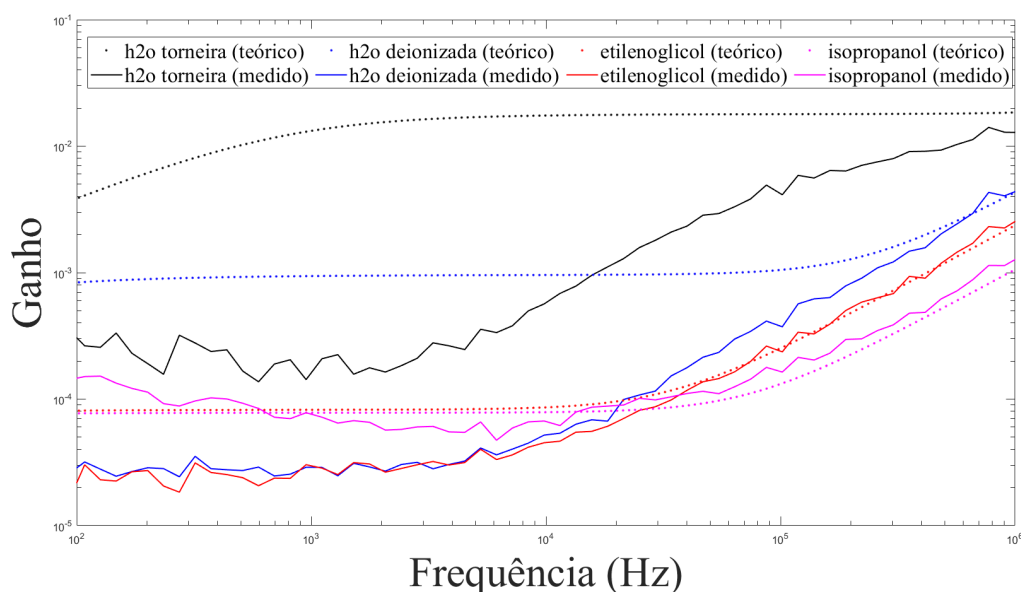
Apesar da baixa eficácia do sistema de medição em baixas frequências, pelas medições em altas frequências, as substâncias podem ser individualizadas e identificadas. Portanto, em aplicações de campo que demandam identificar estas substâncias analisadas, o sistema de medição desenvolvido pode ser aplicável, sendo que o melhor desempenho das medições é esperada em altas frequências.

4.3 SUBSTÂNCIAS PROBLEMÁTICAS EM ÓLEO E GÁS

O monitoramento das substâncias problemáticas no setor do óleo e gás foram medidas com o sistema. Em seções anteriores foi discutida a relevância dos inibidores termodinâmicos (principalmente MEG e NaCl) na mitigação dos hidratos, dentro da área da Garantia de Escoamento; as discussões desse tema constam no seção 2.2.

Para a medição das substâncias problemáticas, foi realizado um experimento,

Figura 39 – Admitâncias obtidas entre o sistema de medição e analisador de impedância.



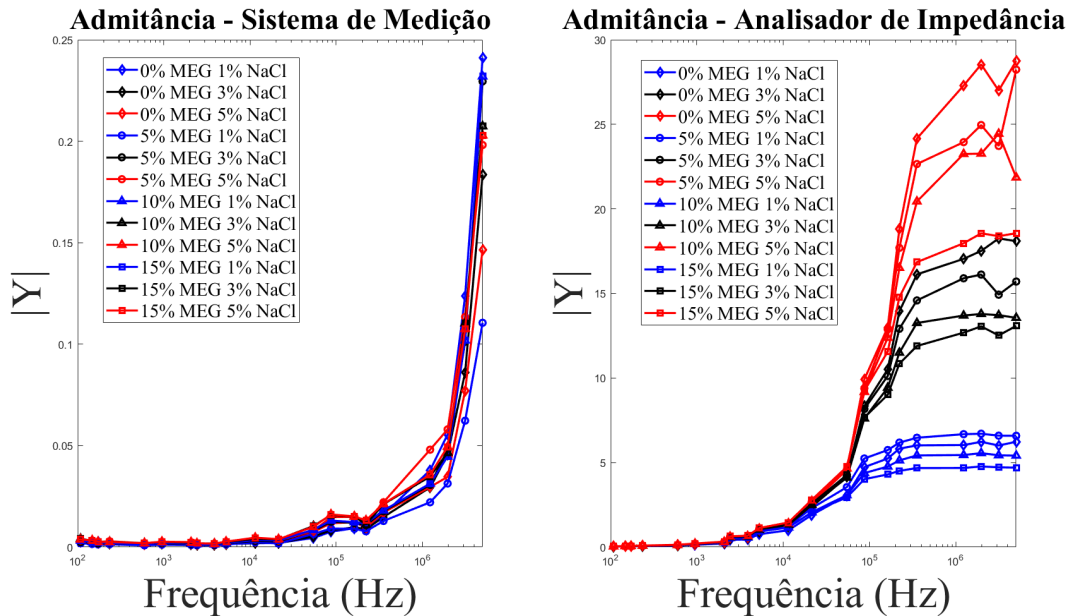
Fonte: Autoria própria.

dentro do campo da Espectroscopia de Impedância, com MEG e NaCl. O intuito foi monitorar o espectro de impedância das substâncias, e, interpretar e caracterizar o sistema eletroquímico com a técnica de análise dos dados dentro da Espectroscopia de Impedância. O experimento consistiu na preparação de dezesseis (16) amostras, com as seguintes porcentagens em massa de NaCl: 1%, 3% e 5%; e MEG: 0%, 5%, 10% e 15%. Todas amostras foram completadas com água deionizada até atingirem massa total de 50 g.

O arranjo experimental é praticamente o mesmo mostrado no circuito equivalente da Figura 35, sendo que neste caso, R_x e C_x é a resistência e capacitância das substâncias preparadas contidas na célula de medição. As substâncias também foram medidas utilizando o analisador de impedância como referência. Os resultados na Figura 40 mostram a magnitude do espectro de admitância dos dados coletados; a figura da esquerda é referente ao sistema de medição e da direita ao analisador de impedância, conforme o título indica. Os resultados mostram que as substâncias possuem formas de onda parecidas na faixa de frequência amostrada (100 Hz a 5 MHz), em ambos os sistemas de medição. É evidente que o analisador de impedância mostra um platô no módulo da admitância entre as substância em altas frequências; no entanto, o mesmo distanciamento não é visto no sistema de medição, neste as admitâncias aumentam com o passar da frequência. O comportamento em altas frequências

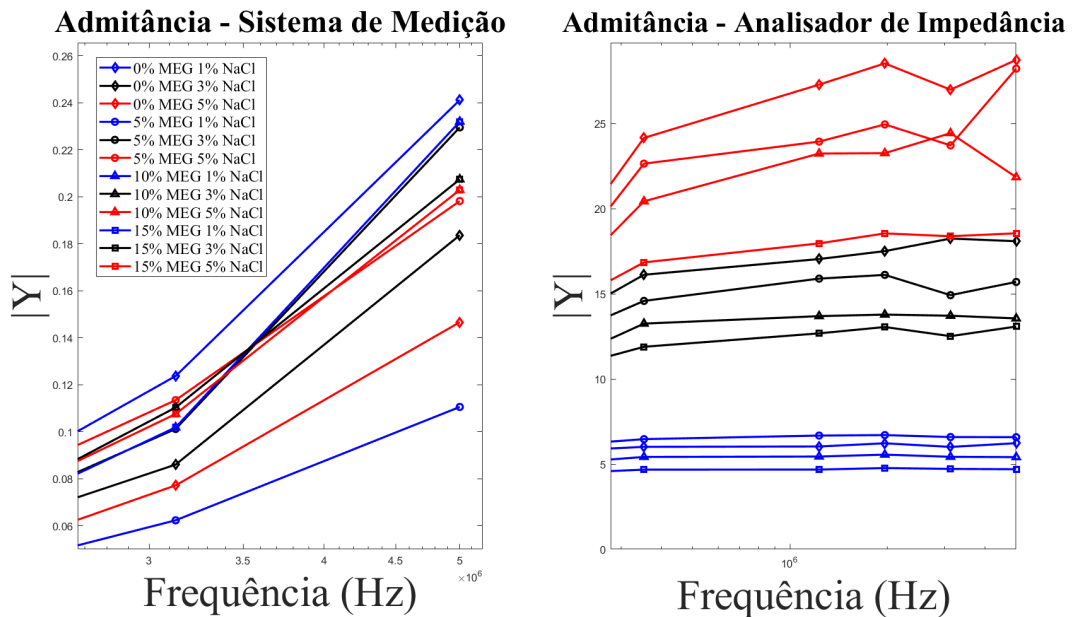
de cada substância é mostrada na Figura 41. Nota-se que no analisador de impedância é possível agrupar as amostras com mesmas concentrações de NaCl, no sistema de medição isto não é possível.

Figura 40 – Módulo do espectro de admitância das amostras de MEG e NaCl com o sistema de medição (esquerda) e analisador de impedância (direita).



Fonte: Autoria própria.

Figura 41 – Zoom do espectro de admitância das amostras de MEG e NaCl com o sistema de medição (esquerda) e analisador de impedância (direita).

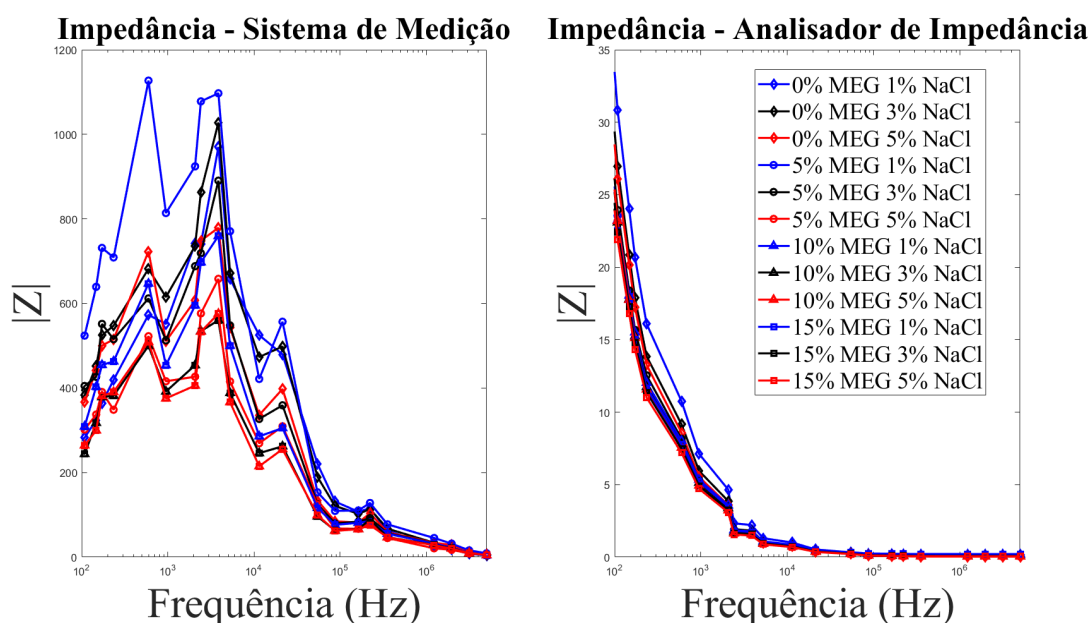


Fonte: Autoria própria.

A magnitude do espectro de impedância é mostrada na Figura 42. Neste es-

pectro o comportamento em baixas frequências possui maior destaque. Em baixas frequências, o comportamento do sistema é resistivo, ou seja, a impedância contém uma maior parcela resistiva e menor parcela capacitiva. Conforme mencionado anteriormente, devido a presença do verniz na célula de medição, o monitoramento da condutância das substâncias fica comprometida, e, os desvios presentes somente no sistema de medição (conforme a parte esquerda da Figura 42) novamente validam essa hipótese. Os sensores utilizados no sistema de medição e analisador de impedância são diferentes, cada sensor possui sua própria constante geométrica, por isso não foi possível realizar uma comparação direta estatística entre os valores de medição. No entanto, pela visualização gráfica dos resultados, é possível verificar que estes indicam que o sistema de medição é apto em identificar amostras de MEG e NaCl.

Figura 42 – Módulo do espectro de impedância das amostras de MEG e NaCl com o sistema de medição (esquerda) e analisador de impedância (direita).



Fonte: Autoria própria.

4.4 PROCESSAMENTO E ANÁLISE DOS DADOS COM ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A validação e análise das substâncias problemáticas no setor de óleo e gás (seção 4.3) através da Espectroscopia de Impedância serão feitas nesta seção. Vale lembrar que dentro das técnicas da Espectroscopia de Impedância, é possível analisar um experimento utilizando um circuito elétrico equivalente e extrair os valores dos

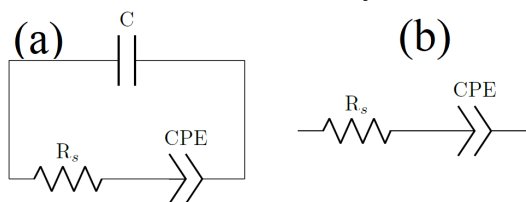
parâmetros deste circuito.

Analisando o espectro de impedância e admitância da (Figura 42 e Figura 40), e, através de processamentos de pesquisas anteriores, dois circuitos que possivelmente são adequados para representar o comportamento dos dados são mostrados na Figura 43. O primeiro circuito (Figura 43(a)) contém um resistor (elemento ideal, subseção 2.3.1.2); e um CPE (elemento distribuído, subseção 2.3.1.3). Este circuito é conhecido da literatura, faz parte de três importantes subcircuitos dentro da Espectroscopia de Impedância, conforme (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005); é denominado *YARC*, pois apresenta um arco no plano complexo de admitância. O segundo circuito (Figura 43(b)) contém a mesma parcela de resistor e CPE em série; no entanto, conta com um capacitor em paralelo com os elementos desse ramo.

A inclusão deste capacitor tem por finalidade modelar o comportamento dos dados medidos pelo sistema de medição em altas frequências; a inserção deste elemento tem por base resultados obtidos de análises que fazem parte da pesquisa do trabalho. Observando a Figura 40, fica claro que, a admitância no analisador de impedância tende a atingir um platô em altas frequências, ficando constante em uma certa faixa de magnitude; por outro lado, pelo sistema de medição isto não ocorre, a admitância diminui ao passo que a frequência aumenta, sem atingir este platô. A inserção do capacitor foi baseada na tentativa de modelar essa diferença entre as medições. A simulação da resposta dos dois circuitos é mostrada na Figura 44. É possível observar que, para o circuito $R_s + \text{CPE}$, a admitância atinge um platô nas frequências altas. Para $(R_s + \text{CPE}) // C$, a admitância não atinge esse platô, na realidade, continua aumentando em módulo com o aumento da frequência. Por isso, o circuito elétrico equivalente da Figura 43(a) será utilizado para modelar os dados obtidos pelo sistema de medição, e o circuito elétrico equivalente da Figura 43(b) para modelar os dados do analisador de impedância.

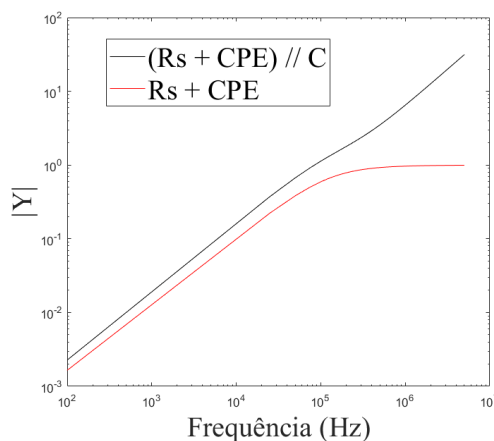
De posse do espectro de impedância experimental e do circuito elétrico equivalente, é possível modelar o experimento e obter os parâmetros dos elementos contidos no circuito equivalente. Esses parâmetros são os valores que apresentam o melhor ajuste entre experimento e modelo. Para encontrar a melhor concordância entre modelo e experimento foi elaborado um código em *Matlab* empregando o algoritmo CNLS (subseção 2.3.1.1).

Figura 43 – Circuitos elétricos equivalentes. (a) Modelo para o sistema de medição. (b) Modelo para o analisador de impedância.



Fonte: Autoria própria.

Figura 44 – Comportamento teórico da admitância dos circuitos elétricos equivalentes.



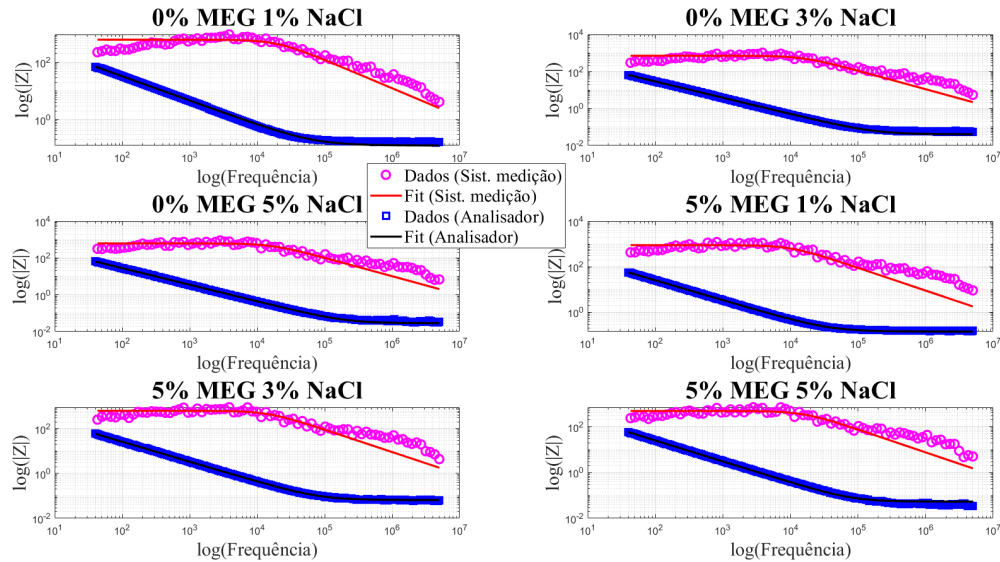
Fonte: Autoria própria.

O resultado da aplicação do CNLS para as substâncias problemáticas preparadas (seção 4.3), medidas pelo sistema de medição e pelo analisador de impedância, é mostrado na Figura 45 e Figura 46. A primeira é referente as seis primeiras concentrações, e a última as seis últimas; as cores indicando o que cada forma de onda representa podem ser vistas na legenda. A impedância das substâncias tende a diminuir ao passo que a frequência aumenta, para ambos os aparatos de medição. Em altas frequências, fica claro que pelo analisador de impedância, o módulo da impedância das substâncias mostra um platô. Esta característica não é observada no sistema de medição; neste último, o módulo da impedância diminui.

Pelos espectros da magnitude das impedâncias apresentados pode-se verificar, de forma visual e gráfica, um *fitting* (concordância) aceitável, tanto para o sistema de medição quanto para o analisador de impedância (referência). Este bom acordo entre o sistema de medição e o modelo mostra que o circuito equivalente utilizado consegue

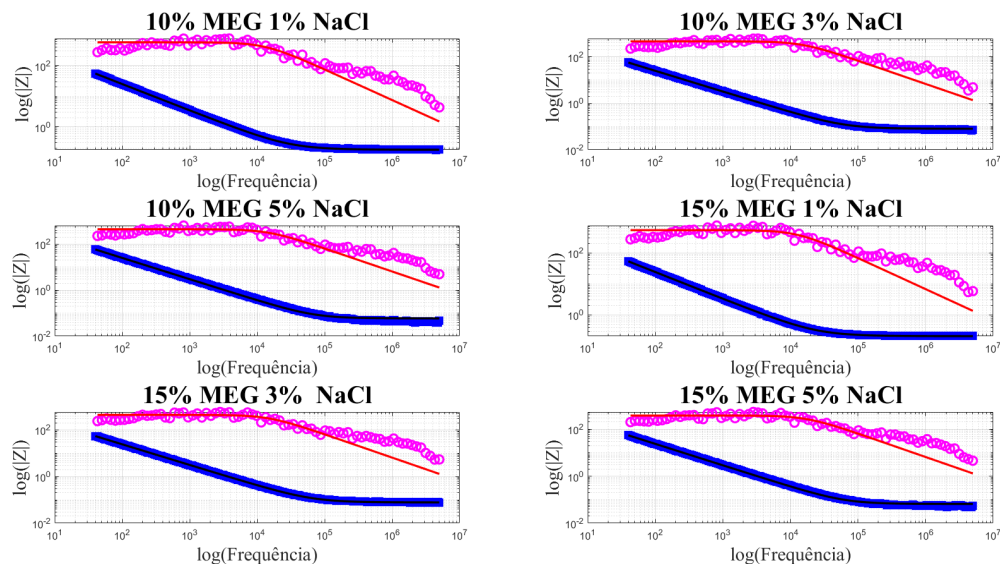
representar o sistema em investigação, além disso, a boa adaptação do CNLS mostra um bom potencial para o sistema de medição desenvolvido pode servir de base para o desenvolvimento de um analisador de impedância de baixo custo.

Figura 45 – Módulo do espectro de impedância obtida pelo sistema de medição e referência.



Fonte: Autoria própria.

Figura 46 – Módulo do espectro de impedância obtida pelo sistema de medição e referência.



Fonte: Autoria própria.

Para uma maior compreensão da acurácia e efetividade do sistema de medição, foram calculadas duas medidas estatísticas, e estas foram utilizadas para medir a

qualidade do método de regressão. As duas medidas foram o MAE e o RMSE, ambas apresentadas na subseção 3.2.2. Os parâmetros encontrados pelo algoritmo do CNLS, junto com o MAE e o RMSE, e os 'chutes iniciais' dados estão contidos na Tabela 4 para o analisador de impedância, e na Tabela 5 para o sistema de medição. Os parâmetros estimados para cada substância preparada estão contidos nas tabelas; teoricamente, esses parâmetros são os valores ótimos que geram a maior concordância entre teoria e experimento, e, são os valores dos possíveis componentes físicos.

É mostrado nas tabelas que, o maior valor de MAE obtido para o sistema de medição foi de 0,1439%, e para o RMSE 0,4351%. O maior valor de MAE obtido para o analisador de impedância foi de 0,00064%, e para o RMSE 0,0179%. Com isso, pode-se determinar que o circuito equivalente modelo consegue representar os dados. Pelos valores dos parâmetros de circuito encontrados para cada instrumento de medição, é possível notar algumas tendências. Pelo analisador de impedância: ao passo que a concentração de NaCl aumenta, R_s diminui, T diminui e ϕ aumenta; ao passo que a concentração de MEG aumenta, R_s aumenta e T aumenta. Pelo sistema de medição: ao passo que a concentração de NaCl aumenta, R_s diminui (com exceção de '5% MEG 1% NaCl'), existe a possibilidade dessa amostra ser um *outlier*; ao passo que a concentração de MEG aumenta, C aumenta. Estas tendências são importantes para mostrar que as mudanças nas concentrações das substâncias são constatadas pelos instrumentos de medição.

Tabela 4 – Parâmetros do CNLS referentes as medidas do analisador de impedância.

	R_s [Ω]	T [$1/\Omega$]	ϕ	MAE [%]	RMSE [%]
Chute inicial 1	10	1 μ	0,9		
0% MEG 1% NaCl	0,1203	122,78 μ	0,85	6,4057e-04	0,0179
0% MEG 3% NaCl	0,0400	117,88 μ	0,88	3,3334e-04	0,0129
0% MEG 5% NaCl	0,0284	105,05 μ	0,90	2,5909e-04	0,0114
5% MEG 1% NaCl	0,1392	142,37 μ	0,87	2,6818e-04	0,0116
5% MEG 3% NaCl	0,0649	124,61 μ	0,89	3,2845e-04	0,0128
5% MEG 5% NaCl	0,0532	108,86 μ	0,91	3,6743e-04	0,0135
10% MEG 1% NaCl	0,1774	154,78 μ	0,86	1,4963e-04	0,0086
10% MEG 3% NaCl	0,0798	128,04 μ	0,89	2,2623e-04	0,0106
10% MEG 5% NaCl	0,0590	103,23 μ	0,92	4,0519e-04	0,0142
15% MEG 1% NaCl	0,2076	159,12 μ	0,86	1,5910e-04	0,0089
15% MEG 3% NaCl	0,0774	137,40 μ	0,88	1,7812e-04	0,0094
15% MEG 5% NaCl	0,0654	117,52 μ	0,91	3,1461e-04	0,0125

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 – Parâmetros do CNLS referentes as medidas do sistema de medição.

	R_s [Ω]	T [$1/\Omega$]	ϕ	C [F]	MAE [%]	RMSE [%]
Chute inicial 2	500	0,05 μ	0,9	1 μ		
0% MEG 1% NaCl	633,2872	60,90 μ	0,99	0,0127 μ	0,1439	0,4351
0% MEG 3% NaCl	705,9561	84,765 μ	0,99	0,014485 μ	0,1331	0,4185
0% MEG 5% NaCl	618,3759	0,0035	0,99	0,01558 μ	0,1279	0,4102
5% MEG 1% NaCl	881,6328	188,9 μ	0,99	0,01795 μ	0,1404	0,4298
5% MEG 3% NaCl	619,0551	0,0034	0,99	0,0177 μ	0,1287	0,4116
5% MEG 5% NaCl	484,6032	329,8 μ	0,99	0,02107 μ	0,1334	0,4189
10% MEG 1% NaCl	571,8268	0,0012	0,99	0,0213 μ	0,1348	0,4212
10% MEG 3% NaCl	461,1620	0,000218	0,99	0,0234 μ	0,1346	0,4209
10% MEG 5% NaCl	442,6164	0,0001656	0,99	0,0245 μ	0,1250	0,4055
15% MEG 1% NaCl	534,2673	0,000634	0,99	0,0235 μ	0,1293	0,4125
15% MEG 3% NaCl	439,5067	0,0001329	0,99	0,0245 μ	0,1353	0,4219
15% MEG 5% NaCl	379,2578	0,0029	0,99	0,0243 μ	0,1315	0,4160

Fonte: Autoria própria.

4.5 DISCUSSÃO

Os resultados apresentados indicam, com certa confiança, que o sistema de medição desenvolvido é capaz de identificar substâncias problemáticas no setor do óleo e gás; devido aos sensores empregados entre o sistema de medição e referência serem diferentes, o cálculo de um possível erro entre essas medidas não pode ser realizado de forma direta, por isso, foi realizado uma inspeção gráfica entre estas medidas. É também demonstrado que a Espectroscopia de Impedância é capaz de modelar e caracterizar sistemas. O sistema de medição desenvolvido tem por principal característica a simplicidade do circuito eletrônico e, sobretudo, a necessidade de medir somente a magnitude do espectro de impedância. Todas as medidas do sistema de medição foram comparadas com o analisador de impedância (Agilent 4294A), instrumento comercial com alta precisão.

As tendências vistas nos parâmetros obtidos pelo *fitting* dos circuitos equivalentes (apresentados na Tabela 4 e Tabela 5) indicam uma possível aplicabilidade real do sistema de medição na identificação de cada substância. É claro que, faz-se necessário realizar mais vezes o experimento, e testar com diversas concentrações. É importante ressaltar que, conforme discutido em (SANDENG; KAASA, 2006), ao passo que a concentração de NaCl aumenta, mantendo a de MEG constante, a condutividade da substância tende a aumentar, ou seja, sua resistividade tende a diminuir. Esta tendência é observada em ambos os instrumentos utilizados no trabalho.

Possíveis melhorias podem ser empregadas para melhorar o desempenho do

sistema de medição:

- Inserção de um filtro passa-baixa e passa-alta para reduzir ondulações na saída do OPA656;
- Inserção de um amplificador logarítmico para comprimir a faixa do sinal de saída do OPA656;
- Conduzir o experimento dentro de uma gaiola de Faraday, reduzindo interferências.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O sistema de medição foi projetado para medir o módulo da impedância elétrica, sendo necessário um circuito eletrônico para mensurar esta grandeza, o amplificador operacional OPA656 foi empregado para obter a magnitude da impedância, através da técnica de ponte auto balanceada. O sensor aplicado para monitorar as substâncias foi o interdigital, que possui princípio de funcionamento similar ao sensor capacitivo de placas paralelas. Devido a presença de verniz no sensor, medições da parcela resistiva da impedância ficaram comprometidas; as substâncias analisadas neste trabalho apresentam comportamento resistivo em baixas frequências, por isso, o melhor desempenho das medições do sistema foi em altas frequências. Foi desenvolvido um *virtual instrument* para a interface, controle e operação do sistema de medição.

Foi confirmado que o sistema de medição desenvolvido é capaz de monitorar substâncias através da validação teórica e experimental, empregando resistores e capacitores físicos no lugar do sensor, e calculados os desvios entre os valores esperados e obtidos. Após isso, foi levantado o espectro de impedância entre substâncias modelos e comparadas com um analisador de impedância (Agilent 4294A), este último serviu de referência para o sistema. Ficou evidente que o sistema de medição é capaz de identificar, principalmente em altas frequências, cada substância.

A aplicação do sistema de medição dentro da Garantia de Escoamento consistiu na medição de amostras de MEG e NaCl, inibidores termodinâmicos empregados para mitigação de hidratos; com a medição do instrumento comercial como referência. Com o sistema de medição foi possível individualizar cada amostra mensurada. Com a técnica da Espectroscopia de Impedância, foi possível modelar o experimento com MEG e NaCl, através do *fitting* entre circuito elétrico equivalente e experimento. Com os resultados gerados pela técnica foi possível interpretar algumas propriedades elétricas do sistema. Métricas estatísticas (MAE e RMSE) foram calculadas para verificar a qualidade do modelo e sistema real.

Em geral, o sistema de medição apresentou um bom desempenho para monitorar substâncias problemáticas na área do Petróleo e Gás. A acurácia do dispositivo fica limitada quando se mede comportamentos resistivos, apresentando problemas na medição em baixas frequências das substâncias analisadas. O sistema construído

pode servir como base para um futuro dispositivo de medição, caso ocorram avanços e ajustes buscando minimizar as limitações dele, que concorra com analisadores de impedância comerciais. Com o avanço no condicionamento dos sinais no sistema e a evolução em relação as limitações apresentadas é acreditado que o instrumento pode ser aplicado em campo para medir e monitorar substâncias.

REFERÊNCIAS

ALBOUDWAREJ, Hussein; SVRCEK, William Y; KANTZAS, Apostolos; YARRANTON, Harvey W. A pipe-loop apparatus to investigate asphaltene deposition. **Petroleum science and technology**, Taylor & Francis, v. 22, n. 7-8, p. 799–820, 2004.

BARSOUKOV, Evgenij; MACDONALD, J Ross. Impedance spectroscopy theory, experiment, and. **Applications, 2nd ed.**(Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005), Wiley Online Library, 2005.

CHUA, Leon O; DESOER, Charles A; KUH, Ernest S. **Linear and nonlinear circuits**. [S.l.]: McGraw-Hill College, 1987.

CLARKE, Matthew; BISHNOI, PR. Determination of the intrinsic rate of ethane gas hydrate decomposition. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 55, n. 21, p. 4869–4883, 2000.

DESOER, Charles A. **Basic circuit theory**. [S.l.]: Tata McGraw-Hill Education, 2010.

EDALATI, Kaveh; RASTKHAH, N; KERMANI, A; SEIEDI, M; MOVAFEGHI, A. The use of radiography for thickness measurement and corrosion monitoring in pipes. **International journal of pressure vessels and piping**, Elsevier, v. 83, n. 10, p. 736–741, 2006.

FANCHI, John R; CHRISTIANSEN, Richard L. **Introduction to petroleum engineering**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016.

GAO, Chang Hong; RAJESWARAN, Raj Thanabalasingam; NAKAGAWA, Edson Yoshihito. A literature review on smart well technology. *In*: ONEPETRO. **Production and Operations Symposium**. [S.l.], 2007.

GUDMUNDSSON, Jon Steinar. **Flow assurance solids in oil and gas production**. [S.l.]: CRC Press, 2017.

GUIDE, User; SPECIFICATIONS, NI. Usb-6008/6009. **National Instruments Corporation**, 2008.

INSTRUMENTS, Texas. Opa656 wideband, unity-gain stable, fet-input operational amplifier. **vol**, v. 656, p. 1–33, 2015.

LEITZKE, Juliana Padilha. **Desenvolvimento de um sistema de monitoração de fluidos baseado em espectroscopia de impedância**. 2014. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

LONGO, Jean Paulo Nakatu. **Electrical impedance measurements of clathrate hydrates**. 2015. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

LONGO, Jean P. N. **Sensores para detecção de hidratos por espectroscopia de impedância elétrica**. 2020. 110 p. Tese (Doutorado) — Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial (CPGEI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), 2020.

LVOVICH, Vadim F. **Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.

MAKOGON, Taras Y. **Handbook of Multiphase Flow Assurance**. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2019.

NAZERI, Mahmoud; TOHIDI, Bahman; CHAPOY, Antonin. An evaluation of risk of hydrate formation at the top of a pipeline. **Oil and Gas Facilities**, OnePetro, v. 3, n. 02, p. 67–72, 2014.

NILSSON, James W; RIEDEL, Susan A; CÁZARES, Gabriel Nagore; FERNÁNDEZ, Agustín Suárez. **Circuitos eléctricos**. [S.l.]: Addison-Wesley, 1995.

OKADA, Kazunari; SEKINO, Toshimasa. Impedance measurement handbook. **Agilent Technologies**, v. 128, p. 5950–3000, 2003.

ORAZEM, Mark E; TRIBOLLET, Bernard. Electrochemical impedance spectroscopy. **New Jersey**, p. 383–389, 2008.

PRZYSIADA, Felipe Augusto. **Desenvolvimento de um sistema para medição do espectro de impedância em fluidos**. 2017. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

SANDENG, Kristian; KAASA, Baard. Estimation of monoethylene glycol (meg) content in water+ meg+ nacl+ nahco3 solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 51, n. 2, p. 443–447, 2006.

SANNI, Moshood. **Petroleum engineering: principles, calculations, and workflows**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018. v. 237.

SANTOS, Josue da ST Dos; FERNANDES, Antonio C; GIULIETTI, Marco. Study of the paraffin deposit formation using the cold finger methodology for brazilian crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Elsevier, v. 45, n. 1-2, p. 47–60, 2004.

SILVA, Fernanda Rizzi Gama da. **FORMAÇÃO DE LAÇOS NA ZONA CRÍTICA DE CONTATO DE UM RISER FLEXÍVEL**. 05 2019. Tese (Doutorado), 05 2019.

SILVA, Marco Jose Da. Impedance sensors for fast multiphase flow measurement and imaging. 2008.

SLOAN, E Dendy. **Natural gas hydrates in flow assurance**. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2010.

SMIL, Vaclav. **Energy transitions: global and national perspectives**. [S.l.]: ABC-CLIO, 2016.

SMITH, Kenneth C; SMITH, KCA; ALLEY, RE. **Electrical circuits: an introduction**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1992.

TECHNOLOGIES, Agilent. **Agilent 16452A Liquid Test Fixture: Operation and Service Manual**. [S.l.]: Agilent Technologies Santa Clara, CA, 2000.

TEIXEIRA, Alexandre Mendonça; ARINELLI, Lara de Oliveira; MEDEIROS, José Luiz De; ARAÚJO, Ofélia de Queiroz Fernandes. **Monoethylene Glycol as Hydrate Inhibitor in Offshore Natural Gas Processing: From Fundamentals to Exergy Analysis**. [S.l.]: Springer, 2018.

TEMIZEL, Cenk; TUNA, Tayfun; OSKAY, Mehmet Melih; SAPUTELLI, Luigi A. **Formulas and Calculations for Petroleum Engineering**. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2019.

ZAMAN, M; BJORNDALLEN, N; ISLAM, MR. Detection of precipitation in pipelines. **Petroleum science and technology**, Taylor & Francis, v. 22, n. 9-10, p. 1119–1141, 2004.

ANEXO

ANEXO A – AGRADECIMENTOS ÀS AGÊNCIAS DE FOMENTO - ANP E FINEP

"O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP - Gestão FINEP, Convênio N° 0.1.19.0240.00, Ref 0431/19 - PRH21-UTFPR." *"This study was financed by the Human Resource Program of The Brazilian National Agency for Petroleum, Natural Gas, and Biofuels – PRH-ANP – FINEP Management, contractual instrument n°0.1.19.0240.00, Ref 0431/19 - PRH21-UTFPR."*

