

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
ELÉTRICA E INFORMÁTICA INDUSTRIAL

ANDRÉ LUIS STAKOWIAN

**ESTIMATIVA DA POROSIDADE DE HIDRATO DE  
TETRAHIDROFURANO POR MEIO DA AVALIAÇÃO DE  
PARÂMETROS ULTRASSÔNICOS**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2018

**ANDRÉ LUIS STAKOWIAN**

**ESTIMATIVA DA POROSIDADE DE HIDRATO DE  
TETRAHIDROFURANO POR MEIO DA AVALIAÇÃO DE  
PARÂMETROS ULTRASSÔNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de "Mestre em Ciências" – Área de Concentração: Engenharia de Automação e Sistemas.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Neves Junior

Co-orientador: Prof. Dr. César Yutaka Ofuchi

**CURITIBA**

**2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

S782e Stakowian, André Luis  
2018 Estimativa da porosidade de hidrato de tetrahidrofurano por meio da avaliação de parâmetros ultrassônicos / André Luis Stakowian.-- 2018.  
107 f. : digital

Texto em português, com resumo em inglês  
Disponível via World Wide Web  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Curitiba, 2018  
Bibliografia: f. 101-107

1. Hidrato. 2. Porosidade - Medição. 3. Ultrassom. 4. Testes não-destrutivos. 5. Engenharia do petróleo. 6. Petróleo - Prospecção. 7. Engenharia elétrica - Dissertações I. Neves Junior, Flávio, orient. II. Ofuchi, César Yutaka, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. IV. Título.

CDD: Ed. 22 – 621.3

---

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba  
Bibliotecária : Anna T. R. Caruso CRB9/935

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 811

A Dissertação de Mestrado intitulada “**Estimativa da Porosidade de Hidrato de Tetrahydrofurano por Meio da Avaliação de Parâmetros Ultrassônicos**” defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **André Luis Stakowian**, no dia 25 de outubro de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciências, área de concentração Engenharia de Automação e Sistemas, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Flávio Neves Junior - Presidente – (UTFPR)

Prof(a). Dr(a). Felipe Pereira Fleming – (PETROBRAS)

Prof(a). Dr(a). Marco José da Silva – (UTFPR)

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 25 de outubro de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

Sou grato aos meus pais Angela e Sérgio, pelo carinho, incentivo, apoio e motivação de sempre, e principalmente no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador Prof. Flávio Neves Junior e ao meu co-orientador Prof. César Yutaka Ofuchi, pelo suporte, confiança e acompanhamento dedicados à minha orientação ao longo desta pesquisa, bem como pelos recursos oferecidos para condução deste trabalho, por meio do laboratório LASCA.

Ao Prof. Rigoberto Morales, pelas instalações e recursos oferecidos no NUEM - UTFPR e pelas contribuições para este trabalho.

Ao pesquisador Dalton, pelo auxílio no processo de concepção e construção do aparato experimental, e aos técnicos em mecânica Reinaldo, Alex e Carlos.

Agradeço ao Prof. José Aguiomar Foggiano, do NUFER - UTFPR, e seus alunos Marcelo e Rafael pela disponibilidade e solicitude em confeccionar parte do aparato experimental utilizado nesta pesquisa, por meio da tecnologia de impressão 3D.

Aos amigos do laboratório LASCA-UTFPR, pelo apoio e amizade. Também, aos amigos do grupo de pesquisa em Garantia de Escoamento do NUEM - UTFPR, que contribuíram para o meu aprendizado a respeito de hidratos, auxiliando na montagem do aparato experimental bem como na realização de experimentos.

À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCT(PRH10-UTFPR) que apoiaram financeiramente este projeto.

À REPSOL- SINOPEC pelo apoio financeiro e técnico, através do projeto de P&D - "ESTUDO DA FORMAÇÃO E DEPOSIÇÃO DE HIDRATOS", CONTRATO: P&D-C-008-13.

Este trabalho teve apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, da Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP, do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCTIC, do Programa de Formação de Recursos Humanos da PETROBRAS - PRH10-UTFPR, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e da Repsol Sinopec.



MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,  
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



*"A vida é como andar de bicicleta. Para manter o equilíbrio, é preciso se manter em movimento."*

Albert Einstein

## RESUMO

STAKOWIAN, André L.. **Estimativa da Porosidade de Hidrato de Tetrahidrofurano por Meio da Avaliação de Parâmetros Ultrassônicos**. 107 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

Para a área de garantia de escoamento na indústria de petróleo e gás natural a formação de hidratos pode ser considerada um problema. Os hidratos são estruturas cristalinas compostas por moléculas de água e gás, que se formam em condições específicas de temperatura e pressão. A ocorrência de hidratos pode obstruir tubulações, causando prejuízos econômicos, ambientais e riscos operacionais. Nesse sentido, existem modelos numéricos de simulação do crescimento de hidrato, onde a porosidade é fator importante na modelagem, além de representar informação significativa no que se refere à sua velocidade de dissociação. Até o momento, não se tem conhecimento da existência de um método para estimativa desse parâmetro, que não seja invasivo nem intrusivo. Neste trabalho utiliza-se transdutores de ultrassom, justamente por não apresentar tais desvantagens. Este estudo utiliza ultrassom para a estimativa de porosidade de hidratos. Utiliza-se tetrahidrofurano (THF) como composto formador de hidrato, pois se assemelha a hidrato de metano encontrado na indústria, com a vantagem de se formar à pressão ambiente. Realizou-se para estimativa de porosidade a avaliação de quatro parâmetros que podem ser obtidos a partir da onda de ultrassom: amplitude de pico do eco; coeficiente de atenuação do envelope do eco; energia do sinal e magnitude do espectro de frequência. Inicialmente o estudo utilizou amostras porosas de referência, obtidas por impressão 3D, para compreender o comportamento dos parâmetros utilizados. Em seguida, realizou-se experimentos com hidrato de THF, em duas situações distintas: formação estática e formação com agitação. Os resultados obtidos demonstram uma significativa correlação e sensibilidade entre os parâmetros de ultrassom e o conteúdo de porosidade, sugerindo ser uma metodologia promissora para se estimar a porosidade do hidrato. Além disso, verificou-se que a agitação influencia a porosidade do hidrato.

**Palavras-chave:** hidrato de THF; porosidade; ultrassom.



## ABSTRACT

STAKOWIAN, André L.. **Tetrahidrofuran Hydrate Porosity Estimation by Means of Evaluation of Ultrasonic Parameters**. 107 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

For the flow assurance area in the oil and natural gas industry the formation of hydrates can be considered a problem. Hydrates are crystalline structures composed of water and gas molecules, which form under specific conditions of temperature and pressure. The occurrence of hydrates can obstruct pipelines, causing economic, environmental and operational risks. In this sense, there are numerical models of hydrate growth simulation, where porosity is an important factor in modeling, besides representing significant information regarding its rate of dissociation. To date, there is no knowledge of the existence of a method for estimating this parameter, which is neither invasive nor intrusive. In this work ultrasound transducers are used, precisely because they do not present such disadvantages. This study uses ultrasound for the estimation of porosity of hydrates. Tetrahydrofuran (THF) is used as the hydrate-forming compound because it resembles methane hydrate found in the industry, with the advantage of forming at ambient pressure. The evaluation of four parameters that can be obtained from the ultrasound wave was carried out for porosity estimation: peak amplitude of the echo; echo envelope attenuation coefficient; signal energy and frequency spectrum magnitude. Initially the study used porous reference samples, obtained by 3D printing, to understand the behavior of the parameters used. Thereafter, experiments were performed with THF hydrate in two different situations: static formation and formation by agitation. The results obtained demonstrate a significant correlation and sensitivity between the ultrasound parameters and the porosity content, suggesting to be a promising methodology to estimate the porosity of the hydrate. In addition, agitation has been found to influence the porosity of the hydrate.

**Keywords:** THF hydrate; porosity; ultrasound.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	– Evolução da profundidade de operação em alto-mar da indústria de petróleo e gás natural. ....	16
FIGURA 2	– Remoção de plugue de hidrato de uma tubulação de produção de petróleo e gás natural. ....	17
FIGURA 3	– Ilustração da estrutura cristalina formada por moléculas de água, estabilizada por uma molécula hóspede. Recebe o nome de cavidade e representa o bloco básico da composição do hidrato. ..	18
FIGURA 4	– Cavidade 5 <sup>12</sup> , presente nas três estruturas de hidrato, mostrando a disposição das moléculas de água, destacando a formatação em faces pentagonais. ....	28
FIGURA 5	– Ilustração dos cinco tipos de cavidades e das três estruturas cristalinas de hidrato (sI, sII e sH). ....	29
FIGURA 6	– Descrição do processo de formação de hidrato, partindo da nucleação até a aglomeração dos cristais. Os passos de (A) até (D) estão descritos no texto. ....	31
FIGURA 7	– Diagrama de pressão <i>versus</i> temperatura, demonstrando o ciclo básico de formação e dissociação de hidrato. ....	32
FIGURA 8	– Modelo de crescimento de hidrato em uma tubulação com escoamento de água, gás e óleo. ....	33
FIGURA 9	– Ilustração das três principais morfologias de porosidade. (a) cavidades; (b) canais; (c) interstícios. ....	36
FIGURA 10	– Relação de áreas onde ultrassom pode ser empregado, destacando a principais aplicações em cada uma delas. ....	44
FIGURA 11	– Onda Longitudinal. O sentido de oscilação das partículas do meio se dá na mesma direção de propagação da onda. ....	45
FIGURA 12	– Onda Transversal. O sentido de oscilação das partículas do meio se dá perpendicularmente em relação à direção de propagação da onda. ....	45
FIGURA 13	– Espectro acústico evidenciando a escala de ultrassom, algumas aplicações selecionadas e respectivas faixas de frequência. ....	46
FIGURA 14	– Reflexão e transmissão da onda de ultrassom em incidência normal em uma interface plana, evidenciando a decomposição da energia da onda em função dos coeficientes de reflexão (R) e transmissão (T). ....	48

FIGURA 15	– Reflexão e transmissão da onda de ultrassom em incidência oblíqua em uma interface plana, evidenciando a decomposição da energia da onda em função dos coeficientes de reflexão e transmissão. . . .	50
FIGURA 16	– Comportamento da onda de ultrassom na reflexão em uma interface irregular e na propagação por um meio não-homogêneo. . . . .	51
FIGURA 17	– Representação dos três diferentes modos de <i>scattering</i> que podem ocorrer, em função da relação entre o diâmetro médio ( $d$ ) da descontinuidade presente no material, e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da onda de ultrassom. . . . .	52
FIGURA 18	– Exemplo da configuração básica da técnica de transmissão - recepção. . . . .	53
FIGURA 19	– Configuração em modo transmissão-recepção utilizada por Kurtis et al. (2007) em seus experimentos. . . . .	55
FIGURA 20	– Resultados obtidos por Kurtis et al. (2007) em seus experimentos. (a) Sinais no domínio do tempo. (b) Espectro em frequência. (c) Velocidade de propagação do som. (d) Coeficiente de atenuação em função da frequência. . . . .	56
FIGURA 21	– Análise conduzida por Birt e Smith (2004) do coeficiente de atenuação em compósitos poliméricos reforçados por fibras, para diferentes valores de porosidade e frequência de transdutor. . . . .	57
FIGURA 22	– Exemplo da configuração básica da técnica de pulso - eco. . . . .	59
FIGURA 23	– Exemplo de sinais e informações que podem ser obtidas por meio da técnica de pulso - eco. (a) uma falha pequena entre as bordas da amostra; (b) duas falhas pequenas entre as bordas da amostra; (c) uma falha grande impedindo a reflexão do som na borda de trás da amostra; (d) uma falha grande inclinada desviando os sinais de reflexão, não sendo adquiridos pelo transdutor; (e) detecção de uma falha pequena e sem visualização da borda de trás da amostra devido à sua inclinação; (f) intenso <i>backscattering</i> impedindo a detecção da falha. . . . .	61
FIGURA 24	– (a) diagrama esquemático do aparato experimental utilizado por Lafhaj et al. (2006); (b) sinais adquiridos. . . . .	62
FIGURA 25	– (a) comportamento da velocidade de propagação do som; (b) comportamento do coeficiente de atenuação. Ambos em função da porosidade e do nível de saturação das amostras, onde FS ( <i>Full Saturation</i> ), PS ( <i>Partial Saturation</i> ) e D ( <i>Dry</i> ), representam os níveis de saturação completo, parcial e seco, respectivamente. . . .	63
FIGURA 26	– Descrição da geometria do problema, utilizada para modelagem da propagação da onda de ultrassom efetuada por Fellah et al. (2003). . . .	64
FIGURA 27	– Sinais no domínio do tempo obtidos por Kim et al. (2013), destacando o sinal de <i>backscattering</i> representando a região de	

	interesse utilizada no processamento. ....	66
FIGURA 28	– Resultados obtidos por Kim et al. (2013). (a) evolução da amplitude de pico em função da porosidade; (b) evolução da magnitude da frequência de pico em função da porosidade. ....	66
FIGURA 29	– Exemplo de uma estrutura policristalina e da morfologia do hidrato de THF. (a) Modelo de uma estrutura policristalina; (b) Hidrato de THF, em experimento realizado por Varaminian et al. (2015); (c) Hidrato de THF, em experimento conduzido no NUEM-UTFPR. É possível notar a similaridade que há entre as figuras em (b) e em (c), bem como a semelhança dessas com a figura em (a). Assim, pela avaliação e comparação entre essas figuras, considera-se o hidrato de THF como sendo de natureza policristalina, assumindo que sua porosidade esteja relacionada com a concentração de interstícios nessa estrutura. ....	71
FIGURA 30	– Descrição da proposta de estudo deste trabalho, evidenciando os parâmetros que serão avaliados quanto aos seus comportamentos em função da porosidade do material de teste. ....	73
FIGURA 31	– Diagrama do sistema de medição ultrassônico utilizado neste trabalho. ....	74
FIGURA 32	– Interface gráfica em <i>LabView</i> ® para visualização de sinais de ultrassom em tempo real. ....	76
FIGURA 33	– Interface gráfica em <i>LabView</i> ® para aquisição de sinais de ultrassom. ....	77
FIGURA 34	– Amostras porosas de referência, impressas com tecnologia 3D, utilizadas neste trabalho. ....	78
FIGURA 35	– Estrutura interna da amostra porosa de referência e descrição da metodologia de medição aplicada, em que três medições distintas, em três regiões diferentes da amostra são efetuadas. Nesta figura, utiliza-se como exemplo a amostra com porosidade de 50%. ....	80
FIGURA 36	– Aparato utilizado no processo de formação de hidrato estático. ...	83
FIGURA 37	– Aparato utilizado no processo de formação de hidrato com mecanismo de agitação. ....	84
FIGURA 38	– Ilustração de como é feita a aquisição de cada sinal de ultrassom utilizado no processamento. ....	85
FIGURA 39	– Resultados obtidos demonstrando o comportamento dos quatro parâmetros avaliados, em função do conteúdo de porosidade das amostras porosas de referência. (a) amplitude de pico do eco; (b) coeficiente de atenuação do envelope do eco; (c) energia do sinal; (d) magnitude da frequência de pico. ....	87
FIGURA 40	– Comparação de resultados entre os limites de porosidade das amostras de referência (0% e 95%). (a,b) sinal de <i>backscattering</i>	

	adquirido, salientando a diferença no formato do sinal; (b,c) síntese dos resultados para amplitude de pico, coeficiente de atenuação e energia do sinal; (e,f) magnitude do espectro de frequência obtidos por meio da Transformada de Fourier dos sinais em (a,b). . . . . .	89
FIGURA 41	– Visão em quatro perspectivas da célula de medição, para formação estática de hidrato. (a) visão frontal; (b) visão lateral esquerda; (c) visão lateral direita; (d) visão inferior. Nesta figura é possível observar a composição da morfologia do hidrato, evidenciada pelo corante, principalmente na visão em (d). . . . . .	94
FIGURA 42	– Resultados obtidos para o experimento de formação estática de hidrato de THF. (a,b) sinal de <i>backscattering</i> adquirido; (b,c) síntese dos resultados para amplitude de pico, coeficiente de atenuação e energia do sinal; (e,f) magnitude do espectro de frequência. . . . . .	95
FIGURA 43	– Visão em quatro perspectivas da célula de medição, para formação de hidrato com agitação. (a) visão posterior; (b) visão lateral direita; (c) visão lateral esquerda; (d) visão inferior. Nesta figura observa-se o efeito da agitação no aspecto do hidrato formado. O movimento da barra magnética gerou uma estrutura semelhante a um vórtice na fase líquida, que influenciou o processo de solidificação do hidrato, bem como seu valor de porosidade. . . . . .	96
FIGURA 44	– Resultados obtidos para o experimento de formação com agitação de hidrato de THF. (a,b) sinal de <i>backscattering</i> adquirido; (b,c) síntese dos resultados para amplitude de pico, coeficiente de atenuação e energia do sinal; (e,f) magnitude do espectro de frequência. . . . . .	97

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	– Disposição em ordem cronológica de eventos significativos com relação aos avanços de pesquisa e desenvolvimento na área de hidratos. ....	26
TABELA 2	– Caracterização das três estruturas cristalinas de hidrato. ....	29

## LISTA DE SIGLAS

LASCA	Laboratório de Automação e Sistemas de Controle Avançado
NUEM	Núcleo de Escoamento Multifásico
NUFER	Núcleo de Manufatura Aditiva e Ferramental
THF	tetrahidrofurano
THI	<i>Thermodynamic Hydrate Inhibitors</i>
LDHI	<i>Low-Dosage Hydrate Inhibitors</i>
KHI	<i>Kinetic Hydrate Inhibitors</i>
AA	<i>Anti-Agglomerants</i>
PVP	<i>PolyVinylPyrrolidone</i>
PVCap	<i>Poly(Vinyl Caprolactam)</i>
NDE	<i>Non-Destructive Evaluation or Examination</i>
NDT	<i>Non-Destructive Testing</i>
NDI	<i>Non-Destructive Inspection</i>
NDC	<i>Non-Destructive Characterization</i>
NDS	<i>Non-Destructive Sensing</i>
VT	<i>Visual Testing</i>
PT	<i>Penetrant Testing</i>
MT	<i>Magnetic Particle Testing</i>
RT	<i>Radiographic Testing</i>
UT	<i>Ultrasonic Testing</i>
ET	<i>Eddy-Current Testing</i>
TIR	<i>Thermal Infrared Testing</i>
AT	<i>Acoustic Emission Testing</i>
BNC	<i>Bayonet Neill Concelman</i>
PRF	<i>Pulse Repetition Frequency</i>
NI	<i>National Instruments®</i>
PXI	<i>PCI eXtensions for Instrumentation</i>
FPGA	<i>Field Programmable Gate Array</i>
ADC	<i>Analog to Digital Converter</i>
PLA	Poliácido Láctico

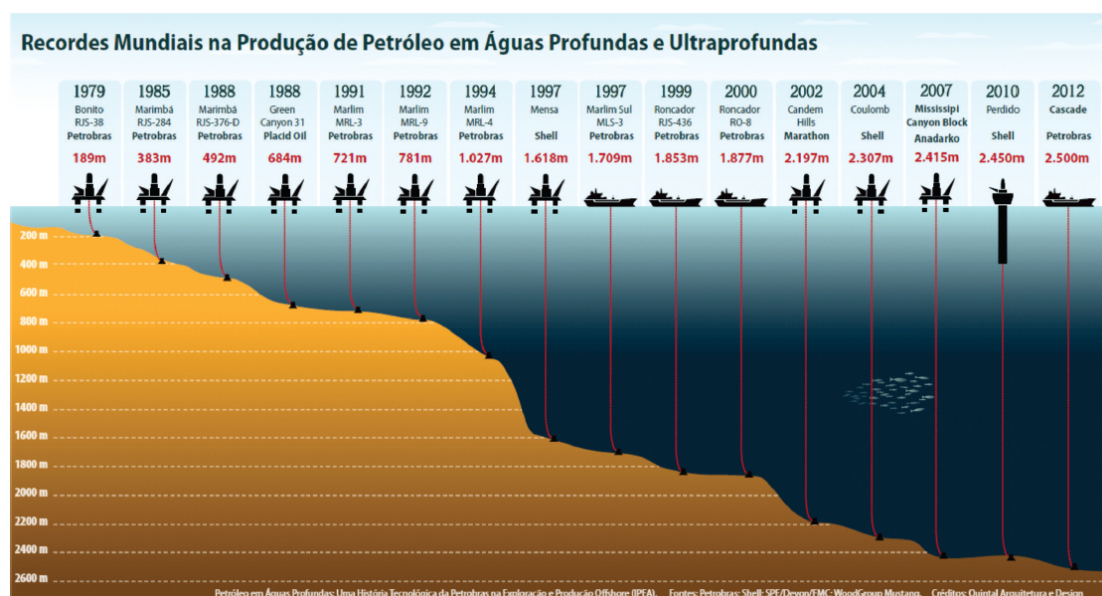
## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1 OBJETIVOS .....	20
1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>22</b>
2.1 HIDRATOS: DEFINIÇÃO E BREVE HISTÓRICO .....	22
2.1.1 Estrutura Cristalina dos Hidratos .....	27
2.1.2 Formação de Hidratos e Garantia de Escoamento .....	30
2.2 POROSIDADE E MÉTODOS DE MEDIÇÃO .....	35
2.3 AVALIAÇÃO NÃO-DESTRUTIVA POR ULTRASSOM .....	38
2.3.1 Ultrassom .....	43
2.3.1.1 Reflexão em Interfaces .....	47
2.4 TÉCNICAS DE INSTRUMENTAÇÃO ULTRASSÔNICAS .....	52
2.4.1 Técnica Transmissão - Recepção .....	53
2.4.2 Técnica Pulso - Eco .....	59
2.4.3 Considerações Sobre as Técnicas de Instrumentação .....	67
<b>3 APARATO E METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>69</b>
3.1 PROPOSTA DESTE TRABALHO .....	69
3.2 SISTEMA DE MEDIÇÃO ULTRASSÔNICO .....	72
3.3 EXPERIMENTOS COM AMOSTRAS POROSAS DE REFERÊNCIA .....	77
3.4 EXPERIMENTOS COM HIDRATO DE THF .....	81
3.4.1 Formação de Hidrato - Estático .....	83
3.4.2 Formação de Hidrato - Agitação .....	83
3.4.3 Aquisição dos Sinais de Ultrassom .....	84
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>86</b>
4.1 RESULTADOS: AMOSTRAS POROSAS DE REFERÊNCIA .....	86
4.2 RESULTADOS: HIDRATO DE THF .....	90
<b>5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>98</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>101</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos a indústria de exploração de petróleo e gás natural apresentou, e continua apresentando, significativa expansão de sua operação para regiões conhecidas como mar profundo e ultra-profundo, com o objetivo de buscar novos reservatórios dessa matéria-prima. Para ilustrar essa evolução, a Figura 1 mostra o progresso em alcance de profundidade auferido por esta indústria.

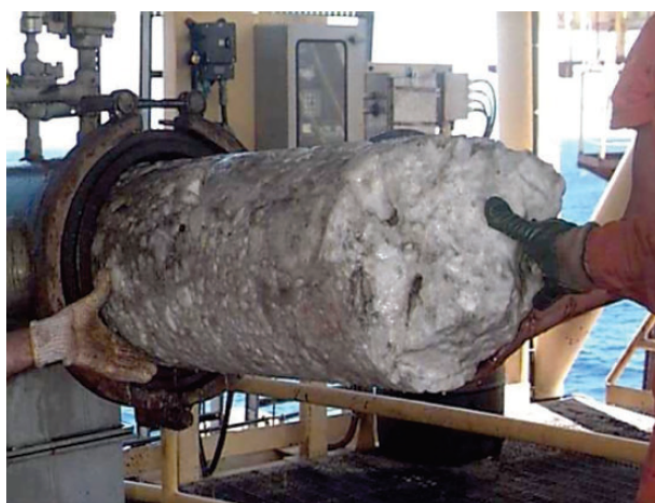


**Figura 1: Evolução da profundidade de operação em alto-mar da indústria de petróleo e gás natural.**

**Fonte: (MORAIS, 2013).**

A medida que a profundidade aumenta, as condições de operação se

modificam, enfrentando regiões com pressões cada vez mais elevadas e menores temperaturas. Com a evolução do processo de extração e transporte de petróleo e gás, essas características ambientais de operação deram origem a um problema que se manifestou pela obstrução das linhas de produção, por um aglomerado de um composto semelhante ao gelo, mas que se formava a temperaturas acima do ponto de congelamento da água. Apesar de se parecer com gelo, Hammerschmidt (1934) esclareceu que o bloqueio da tubulação se dava pela formação de plugues de hidratos de gás (Figura 2).

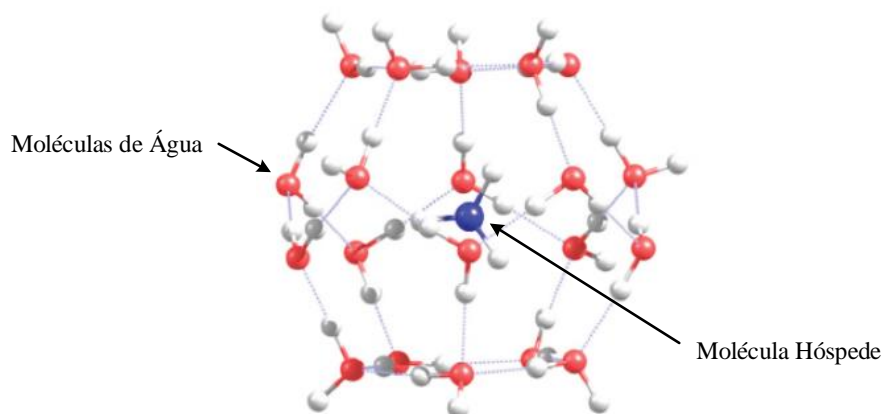


**Figura 2: Remoção de plugue de hidrato de uma tubulação de produção de petróleo e gás natural.**

**Fonte: (KOH et al., 2011).**

Hidratos, são classificados como compostos de inclusão, formados por moléculas de água que se arranjam em uma estrutura cristalina, chamada de cavidade, por meio de ligações químicas do tipo pontes de hidrogênio. Na cavidade moléculas hóspedes, como hidrocarbonetos e algumas moléculas orgânicas e inorgânicas, são ocluídas (Figura 3) a fim de estabilizar a estrutura resultante (SLOAN et al., 2011). Formam-se em condições específicas de temperatura e pressão, geralmente baixas temperaturas e elevadas pressões. Podem ser encontrados na natureza, nas regiões de *permafrost* (ou pergelissolo) e representam uma promissora fonte de energia, dado

que existe uma grande quantidade de gás, predominantemente metano, aprisionado nas cavidades da estrutura do hidrato (HESTER; BREWER, 2009), (MAKOGON, 2010), (CHONG et al., 2016).



**Figura 3: Ilustração da estrutura cristalina formada por moléculas de água, estabilizada por uma molécula hóspede. Recebe o nome de cavidade e representa o bloco básico da composição do hidrato.**

**Fonte: Adaptado de (MONDAL et al., 2018).**

Em ambiente industrial, como visto, a ocorrência de hidratos pode causar o bloqueio da tubulação, gerando severas implicações em diversas áreas. Do ponto de vista econômico, o plugue de hidrato resulta em interrupção na produção e a sua remoção e manutenção dos equipamentos, que são processos que podem durar semanas, resultam em significativos prejuízos financeiros. Além disso, existe a possibilidade de rompimento da tubulação e danificação de válvulas e instrumentos ao longo de toda a linha de produção, acarretando em risco aos operadores da instalação e risco de contaminação ambiental.

Nesse contexto, a garantia de escoamento, que é um termo originalmente cunhado pela PETROBRAS, emergiu como uma área associada à Engenharia de Petróleo, cuja finalidade é permitir a operação ininterrupta de todo o sistema de exploração e transporte de petróleo e gás natural, buscando soluções para problemas como a corrosão das linhas de transmissão e a formação de depósitos nas mesmas

como, por exemplo, hidratos, parafinas e asfaltenos. Busca, ainda, o desenvolvimento de técnicas para a detecção e caracterização dos depósitos sólidos, a fim de evitar em tempo hábil o bloqueio das tubulações (SLOAN, 2003), (RAO et al., 2013).

Com relação a hidratos, em garantia de escoamento existem linhas de pesquisa que se dedicam a compreender melhor o fenômeno da formação do plugue ocasionado por meio desse depósito nas tubulações. Para isso, desenvolvem modelos numéricos para simulação do crescimento do plugue. Nesses modelos, entre outros fatores, utiliza-se o valor da porosidade como parâmetro para descrever a dinâmica de crescimento, além de caracterizar a morfologia final do hidrato, onde quanto maior a porosidade, maior é a taxa de crescimento do plugue (GANS, 2016), (DEXTRE, 2017). Para maiores detalhes a respeito da influência da porosidade na cinética de crescimento do hidrato, sugere-se os trabalhos citados, onde pode-se encontrar também uma revisão da literatura nesse sentido.

Além disso, a porosidade do plugue de hidrato está diretamente relacionada à sua velocidade de dissociação, influenciando inclusive o método de dissociação a ser utilizado como, por exemplo, despressurização, aquecimento da tubulação ou injeção de fluido (AUSTVIK et al., 2000), (HONG et al., 2006). Straume et al. (2016) descreve, ainda, outra implicação desse parâmetro no comportamento do plugue de hidrato. Associam a porosidade a um fenômeno conhecido como *sloughing*, que pode ser descrito como o desprendimento de porções de hidrato da parede da tubulação, que quando não são transportados pela fase líquida do escoamento, podem depositar na parte inferior da tubulação, favorecendo a formação de plugues de hidrato. Argumentam que quanto maior a porosidade, maior a probabilidade de desprendimento.

Na tentativa de estimar a porosidade do plugue de hidrato, Rao et al. (2013) definem a porosidade pela fórmula  $\phi = 1 - V_{ideal}/V_{visual}$ , em que  $\phi$  é a porosidade;  $V_{ideal}$  é o volume ideal de hidrato que deveria se formar, dadas as condições experimentais, calculado pela queda de pressão observada no sistema ao longo do experimento;  $V_{visual}$  é o volume real de hidrato formado, obtido por meio de inspeção visual medindo o volume do depósito, através de janelas de visualização do aparato experimental. A desvantagem

desse método está associada à imprecisão da medida do volume visual ( $V_{visual}$ ). Straume et al. (2016) e Straume et al. (2018) também utilizaram essa metodologia para estimar a porosidade do plugue de hidrato. Berge et al. (1998) utilizaram uma técnica invasiva, baseada em saturação por fluido, para estimar a porosidade de plugues de hidrato.

Portanto, visualizou-se a oportunidade de propor um procedimento para se estimar a porosidade de hidrato. É nesse âmbito que se encontra inserido o presente trabalho, onde utiliza-se a técnica de ultrassom para a caracterização de hidrato do ponto de vista do seu conteúdo de porosidade. A técnica de ultrassom se mostra atrativa para aplicações industriais justamente por proporcionar a avaliação não-invasiva e não-intrusiva de materiais, não requer preparo prévio das amostras de teste e, dada a capacidade de penetração da onda de ultrassom, permite avaliar a estrutura interna de materiais. Para tal, utilizou-se amostras porosas de referência, confeccionadas por impressão 3D, para avaliação do comportamento de parâmetros acústicos que podem ser obtidos da onda de ultrassom. Em seguida, foram conduzidos experimentos de formação de hidrato de THF (tetrahidrofurano) para duas situações distintas, formação estática e formação com agitação. Observou-se que a abordagem proposta se mostrou promissora para a estimativa da porosidade do hidrato.

## 1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo promover uma metodologia para estimativa da porosidade de hidrato de THF, de forma não-invasiva e não-intrusiva, utilizando técnicas de instrumentação ultrassônica. Para tanto, tem-se os seguintes objetivos específicos:

- Construção de uma célula de medição de meios porosos, adequada para instrumentação ultrassônica, que possa ser utilizada também para a formação de hidrato de THF;
- Confeção de amostras porosas de referência utilizando tecnologia de impressão 3D, com a finalidade de fundamentar o estudo e a análise no que se refere ao

comportamento do sinal de ultrassom com a variação do conteúdo de porosidade;

- Efetuar medidas com as amostras de referência;
- Realizar experimentos de formação de hidratos de THF (formação estática e formação com agitação);
- Avaliar quatro parâmetros que podem ser obtidos da onda de ultrassom: 1 - amplitude de pico do eco; 2 - coeficiente de atenuação do envelope do eco; 3 - energia do sinal; 4 - magnitude do espectro de frequência;
- Análise dos dados adquiridos;

## 1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão sobre o tema de hidratos, seu contexto histórico, estrutura cristalina e processo de formação, bem como implicações para a área de garantia de escoamento. Caracteriza-se o que é porosidade e morfologia de um material poroso, ilustrando os principais métodos de medição desse parâmetro. Ainda neste capítulo, define-se o conceito de avaliação não-destrutiva, com foco em ultrassom, apresentando a fundamentação teórica das técnicas de instrumentação e a revisão da literatura a respeito da estimativa de porosidade por meio de instrumentação ultrassônica.

O Capítulo 3 inicia com a apresentação da proposta de estudo deste trabalho e em seguida descreve o aparato utilizado para a realização dos experimentos, bem como a metodologia envolvida.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos, fornecendo uma análise dos fenômenos e comportamentos observados.

Por fim, o Capítulo 5 discute a respeito das conclusões que puderam ser obtidas com a realização desta pesquisa. Além disso, apresenta sugestões para continuidade do trabalho aqui iniciado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo inicialmente apresenta uma visão geral sobre hidratos no que se refere à sua definição, contextualização histórica do desenvolvimento de pesquisas e construção de conhecimento quanto a este tema. Em seguida, a estrutura cristalina desse composto, o processo de formação e implicações em garantia de escoamento são abordados. Apresenta-se uma visão geral sobre porosidade e os principais métodos de medição desse parâmetro. Posteriormente, discorre-se sobre métodos de avaliação não destrutiva de materiais, evidenciando o método de ultrassom, definindo as técnicas de instrumentação bem como seus princípios de funcionamento. Apresenta-se, também, a revisão da literatura no que se refere à aplicações dessas técnicas para estimativa da porosidade de materiais.

### 2.1 HIDRATOS: DEFINIÇÃO E BREVE HISTÓRICO

Hidratos, de forma geral, são compostos químicos que contêm moléculas de água em sua composição (CARROLL, 2014). Porém, esta é uma definição bastante abrangente, visto que em química existem diversos processos e compostos que utilizam ou apresentam moléculas de água como, por exemplo, reações de hidratação e reações de cristalização. Dessa forma, no contexto deste trabalho, hidrato é caracterizado como um composto sólido, constituído por moléculas de água que se arranjam em estruturas cristalinas. Formam-se sob condições específicas de temperatura e pressão, conhecidas como condições termodinâmicas, por meio de ligações de hidrogênio (KOH, 2002).

São classificados como compostos de inclusão, em que dois ou mais

componentes estão associados de forma que não há ligação química entre eles (ENGLEZOS, 1993), (FINK, 2012). No caso de hidratos, nesta associação, a estrutura cristalina formada pelas moléculas de água são denominadas cavidades, onde moléculas menores são ocluídas, sem a ocorrência de ligação química, a fim de estabilizar a estrutura resultante por meio de forças de repulsão (SLOAN, 1998). Na indústria de petróleo e gás natural, as moléculas que são ocluídas pelas cavidades são predominantemente moléculas de gás como, por exemplo, metano, propano e dióxido de carbono (SLOAN; KOH, 2008), e o composto sólido resultante dessa associação é chamado de hidrato de gás. Com isso, daqui em diante neste trabalho, os termos "hidrato de gás" ou simplesmente "hidrato" poderão ser utilizados de forma intercambiável. Detalhes mais específicos a respeito da estrutura cristalina e processo de formação dos hidratos podem ser encontrados na seção 2.1.1 e na seção 2.1.2, respectivamente.

Tais estruturas cristalinas, hoje amplamente conhecidas como hidratos, foram previamente obtidas em experimentos de laboratório que investigavam propriedades de congelamento utilizando, entre outros gases, dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e água, no ano de 1778 por Sir Joseph Priestley. Porém, na ocasião do citado experimento, Priestley não nomeou os cristais que obteve, do resultado do seu experimento, como hidratos e esta descoberta foi vista como uma curiosidade relacionada a processos de congelamento e cristalização (HESTER; BREWER, 2009). Algumas décadas mais tarde, em 1810, Sir Humphrey Davy realizando experimentos com gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ) obteve o mesmo tipo de cristal já observado anteriormente por Priestley, e então foi quem, pela primeira vez, nomeou a estrutura cristalina como hidrato de gás (SLOAN; KOH, 2008).

Contudo, desde a sua descoberta até meados da década de 1930, o tema a respeito de hidrato apenas foi discutido no âmbito acadêmico, despertando interesse de pesquisadores que dedicaram esforços em construir conhecimento mais aprofundado sobre o assunto, bem como definir diversos parâmetros relacionados à essas estruturas cristalinas, dos quais podemos citar, por exemplo, quais componentes químicos são capazes de formar hidratos, quais os tipos de cristais formados e determinar sob quais condições de temperatura e pressão tais estruturas se formam. Além disso,



houve também o empenho por parte dos pesquisadores, em que se pode destacar os franceses Villard e de Forcrand, em elaborar um mapeamento dos componentes formadores de hidratos e as respectivas estruturas cristalinas resultantes (CARROLL, 2014), (BARONE; CHIANESE, 2009), (SLOAN; KOH, 2008). Jeffrey (1984) também contribuiu nesse sentido com um relevante trabalho onde procurou mapear as diferentes estruturas cristalinas possíveis formadas pelas moléculas de água, bem como as características físico-químicas associadas.

É comum na literatura dividir o processo de investigação e pesquisas relacionados a hidratos em três períodos específicos, onde os estudos em cada segmento se estendem até os dias atuais, representando etapas distintas no que se refere ao conhecimento adquirido sobre este assunto (SLOAN; KOH, 2008), (MAKOGON, 2010). O que se apresentou no parágrafo anterior representa o primeiro período, onde fica claro que a característica principal desta etapa é a descoberta, busca por compreensão e caracterização do tema ainda emergente.

O segundo período está diretamente relacionado com a indústria de produção, processamento e transporte de petróleo e gás natural. Com o passar dos anos, mais especificamente a partir da década de 1930, esta indústria começou a explorar regiões cada vez mais profundas dos oceanos, e conseqüentemente sob pressões de operação cada vez mais elevadas, a fim de extrair suas matérias primas e, com isso, deparou-se com um problema até então desconhecido. Durante o processo de produção notou-se que as tubulações começaram a apresentar obstruções ocasionadas por um composto sólido que pensou-se, a princípio, ser gelo. Porém, tal composto era capaz de se formar em temperaturas acima da temperatura de congelamento da água (CARROLL, 2014), (KOH et al., 2011), (MAKOGON, 2010). Hammerschmidt (1934) esclareceu o fenômeno quando apresentou os resultados de suas pesquisas e experimentos em laboratório. Ele constatou que sob as condições de operação em baixas temperaturas e elevadas pressões, tendo disponível no sistema água e gás natural, o composto sólido que bloqueava as linhas de produção era, na verdade, hidrato de gás (HAMMERSCHMIDT, 1934). A descoberta da ocorrência de hidratos no âmbito

industrial, de fato revolucionou e impulsionou de maneira significativa o cenário de estudo, pesquisa e produção acadêmica nas décadas subsequentes no que se refere a hidratos e seus impactos na indústria de petróleo e gás natural (CARROLL, 2014).

Em decorrência deste fato, uma área de grande apelo econômico e industrial emergiu. Trata-se da área de Garantia de Escoamento e Segurança, cujo principal objetivo é assegurar a operação contínua das linhas de extração e transmissão de óleo e gás, sem danos ambientais, materiais e tampouco humanos (SLOAN; KOH, 2008). Além disso, busca maneiras de lidar com o inconveniente que são os hidratos, seja por meio da criação de mecanismos inibidores de sua formação ou pela elaboração de técnicas de controle de risco, presumindo a operação concomitante com a possível formação de hidrato (SLOAN et al., 2011).

Na sequência, o terceiro período teve início em meados da década de 1960 e foi marcado pela descoberta da ocorrência de hidrato de gás na natureza. Mais especificamente, em 1965 Makogon apresentou os resultados dos seus estudos evidenciando que os hidratos de gás podem ser encontrados nas regiões de mar profundo e regiões de pergelissolo ou *permafrost*, que é o correspondente termo em inglês de uso mais comum na literatura para designar solo congelado encontrado predominantemente na região do Ártico (MAKOGON, 2010). Novamente, ao longo do contexto histórico, esta descoberta abriu novos horizontes no campo de pesquisas sobre hidrato.

Constatou-se que estes depósitos naturais representam uma significativa fonte de energia, em decorrência do fato de aprisionarem moléculas de gás natural em suas estruturas cristalinas, bem como podem estar associados à relevantes fenômenos de mudanças climáticas. Dessa forma, inúmeras pesquisas foram motivadas com a finalidade de desenvolver métodos e tecnologias capazes de localizar e extrair a energia armazenada nos depósitos naturais de hidrato, o que se mantém, ainda nos dias atuais, um desafio e uma barreira a ser transposta. Além disso, buscou-se compreender de que forma os hidratos encontrados na natureza influenciam eventos climáticos como, por exemplo, efeitos da liberação de gás metano na atmosfera e aumento da temperatura do planeta (SLOAN; KOH, 2008), (KOH et al., 2011).

**Tabela 1: Disposição em ordem cronológica de eventos significativos com relação aos avanços de pesquisa e desenvolvimento na área de hidratos.**

Ano	Evento
1778	Sir Joseph Priestley obteve estruturas cristalinas utilizando SO <sub>2</sub> em experimentos de laboratório.
1810	Sir Humphrey Davy obteve estruturas cristalinas utilizando Cl <sub>2</sub> em experimentos de laboratório e as nomeou de hidratos.
1890	Villard sugere que hidratos são estruturas cristalinas regulares.
1934	Hammerschmidt descobriu a existência de hidratos em tubulações de produção de petróleo e gás natural. Descobriu, também, os inibidores termodinâmicos.
1946	Deaton e Frost apresentam um resumo sobre hidratos e respectivos métodos de prevenção.
1965	Makogon mostra que hidratos de gás ocorrem na natureza e representam uma promissora fonte de energia.
1969	Início do programa de produção de gás em Messoyakha na Sibéria a partir de depósitos naturais de hidrato de gás.
1980	Kvenvolden publica uma pesquisa extensiva sobre hidratos ao redor do mundo.
2000	Congresso dos Estados Unidos estabelece programa de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) sobre hidratos de metano.
2006	Expedição para busca de hidratos oceânicos do Programa de Hidrato de Gás Natural da Índia.

**Fonte: Adaptado de (SLOAN; KOH, 2008), (MAKOGON, 2010)**

A Tabela 1 sintetiza, em ordem cronológica, os principais eventos que marcaram o contexto histórico no que se refere à construção de conhecimento acerca de hidratos. Como visto, ao longo dos anos esse tema ganhou grande destaque no meio acadêmico, industrial, econômico e ambiental e, nesse sentido, além da literatura já citada, sugere-se também o trabalho de Wood (2015), que apresenta os avanços em pesquisas relacionados a hidratos nos anos de 2009 a 2015, envolvendo a revisão de 43

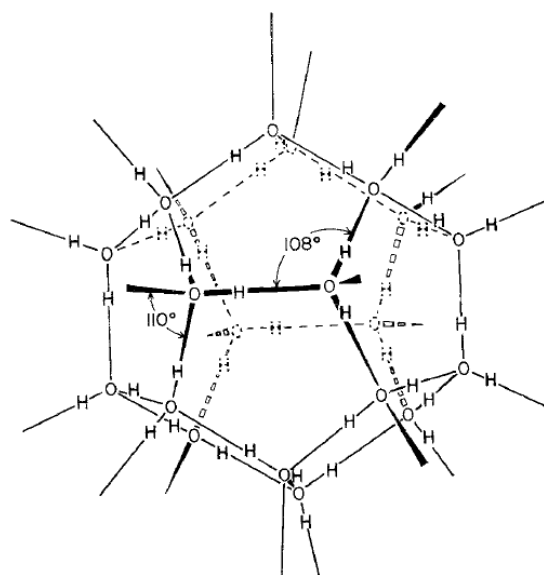
artigos publicados nesse período, divididos em 11 tópicos, entre eles: o hidrato como fonte de energia; armazenamento e transporte de gás por meio de hidratos; formação de hidratos em tubulações e mecanismos de inibição.

### 2.1.1 ESTRUTURA CRISTALINA DOS HIDRATOS

Os hidratos são compostos formados predominantemente por água, representando cerca de 85% de sua estrutura, e por 15% de moléculas hospedeiras (geralmente gases e algumas moléculas orgânicas e inorgânicas). O elemento fundamental que compõe a estrutura cristalina do hidrato é chamado de cavidade, também podendo ser denominado de gaiola. É formada por moléculas de água, que se ligam entre si mediante pontes de hidrogênio, onde a molécula hóspede é ocluída, sem haver ligação química, a fim de estabilizar e prevenir o colapso da estrutura resultante, por meio de forças de repulsão (SLOAN, 2003), (BARONE; CHIANESE, 2009) (TSOURIS; GABITTO, 2010).

Existem, fundamentalmente, cinco tipos de cavidades e três principais estruturas cristalinas de hidrato, sendo elas denominadas de sI, sII e sH. Apesar de existirem cinco formatos de cavidade, as três estruturas de hidrato apresentam uma célula unitária em comum, chamada de cavidade  $5^{12}$  (Figura 4), composta por 40 moléculas de hidrogênio e 20 moléculas de oxigênio, que se arranjam na forma de uma estrutura composta por 12 faces pentagonais e, desse fato, decorre a nomenclatura encontrada na literatura, que segue o formato  $(n_i^{m_i})$  em que " $n_i$ " representa o número de vértices do polígono da face e " $m_i$ " o número de faces necessárias, do tipo " $n_i$ ", para compor determinada cavidade (JEFFREY, 1984), (SLOAN; KOH, 2008), (KOH et al., 2011).

A Figura 5 apresenta as três diferentes estruturas de hidratos e as respectivas cavidades que as formam. Além da cavidade  $5^{12}$ , tem-se a cavidade  $5^{12}6^2$ , que é composta por 12 faces pentagonais e 6 faces hexagonais; a cavidade  $5^{12}6^4$  constituída por 12 faces pentagonais e 6 faces hexagonais; a cavidade  $5^{12}6^8$  com 12 faces pentagonais e 8 faces hexagonais e a cavidade  $4^35^66^3$ , representada por 3 faces



**Figura 4:** Cavidade  $5^{12}$ , presente nas três estruturas de hidrato, mostrando a disposição das moléculas de água, destacando a formação em faces pentagonais.

**Fonte:** (JEFFREY, 1984).

quadradas, 6 faces pentagonais e 3 faces hexagonais (KOH et al., 2011).

A Tabela 2 descreve as principais estruturas de hidrato quanto às cavidades constitutivas e seu respectivo tamanho, a quantidade de cada uma envolvida, seus diâmetros médios e o total de moléculas de água utilizadas. Como a célula unitária  $5^{12}$  representa o bloco básico presente em todas as estruturas, ela, que é classificada como uma cavidade pequena, se combina com outras que, como visto na Tabela 2, são consideradas médias e grandes, a fim de construir as estruturas de hidrato.

Isto posto, a estrutura cristalina de hidrato depende, portanto, do tamanho da molécula hóspede e influencia diretamente a característica macroscópica do composto. Em todos os casos, moléculas pequenas podem ocupar todos os tamanhos de cavidades, enquanto que moléculas maiores apenas são compatíveis com gaiolas grandes. Hidratos de estrutura sI são compostos por duas cavidades  $5^{12}$  e seis  $5^{12}6^2$  e dentre os compostos formadores estão o metano ( $CH_4$ ), etano ( $C_2H_6$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e sulfato de hidrogênio ( $H_2S$ ). A estrutura sII compreende dezesseis

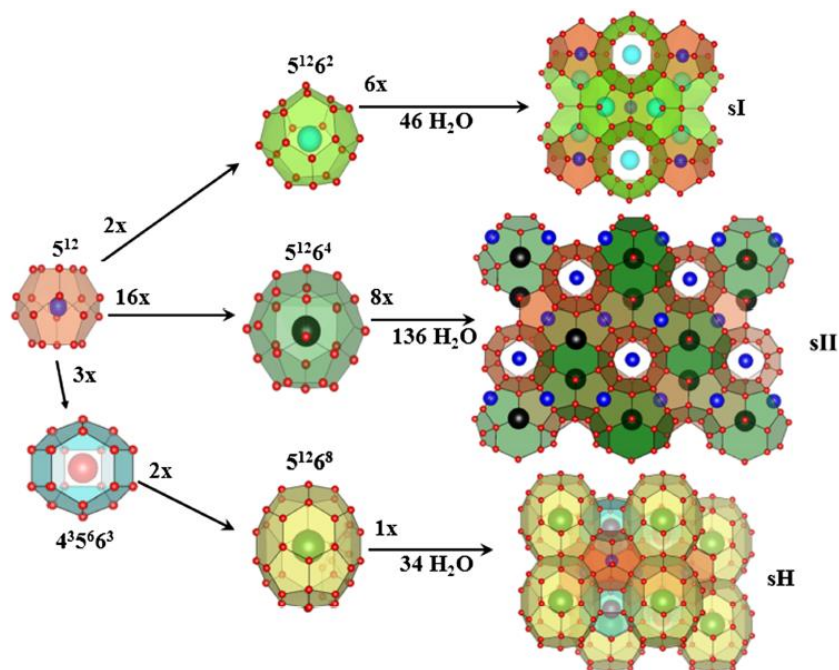


Figura 5: Ilustração dos cinco tipos de cavidades e das três estruturas cristalinas de hidrato (sI, sII e sH).

Fonte: (WARRIER et al., 2016).

Tabela 2: Caracterização das três estruturas cristalinas de hidrato.

Estrutura Cristalina do Hidrato	sI		sII		sH		
<b>Cavidade</b>	Pequena	Grande	Pequena	Grande	Pequena	Média	Grande
<b>Descrição</b>	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
<b>Número de Cavidades por Célula Unitária</b>	2	6	16	8	3	2	1
<b>Raio Médio da Cavidade (Å)</b>	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91	4,06	5,71
<b>Moléculas de Água por Célula Unitária</b>	46		136		34		

Fonte: Adaptado de (SLOAN, 2003)

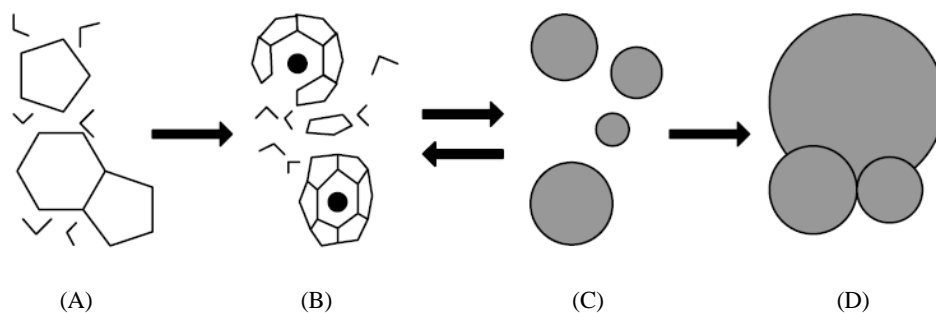
gaiolas  $5^{12}$  e oito  $5^{12}6^2$  e as moléculas ocluídas por esse cristal unitário envolvem propano ( $C_3H_8$ ), isobutano ( $C_4H_{10}$ ), algumas cetonas, éteres e tetrahidrofurano (THF). Por fim, o cristal tipo sH requer três cavidades  $5^{12}$ , duas  $4^35^66^3$  e uma  $5^{12}6^8$  e, ao contrário das estruturas sI e sII que podem se formar a partir de apenas um componente, a estrutura sH se estabiliza com a presença de duas moléculas, uma pequena, como as que formam o cristal sI, e moléculas maiores, como pentano ( $C_5H_{12}$ ), metilciclohexano ( $C_7H_{14}$ ), metilciclopentano ( $C_6H_{12}$ ) (BARONE; CHIANESE, 2009), (SCHICKS, 2010), (CARROLL, 2014).

A estrutura sI é encontrada em hidratos de reservatórios naturais, uma vez que metano é o gás predominante, e o cristal unitário comporta apenas moléculas de pequeno diâmetro. Por outro lado, na indústria de óleo e gás também encontra-se o gás metano, mas a estrutura do hidrato encontrado na tubulação é do tipo sII. Isso se deve ao fato de que nas linhas de produção, além do metano, é possível encontrar propano e isobutano, que são hidrocarbonetos mais pesados e não se ajustam nas gaiolas da estrutura sI, portanto, é necessário cavidades maiores para acomodar tais componentes, assim como as encontradas na estrutura sII. Já a estrutura sH pode ser encontrada em depósitos naturais e também em ambiente industrial (HESTER; BREWER, 2009), (KOH et al., 2011), (SLOAN et al., 2011), (FINK, 2012).

### 2.1.2 FORMAÇÃO DE HIDRATOS E GARANTIA DE ESCOAMENTO

De acordo com Sloan (2004), a formação de hidrato requer quatro condições básicas: baixa temperatura; alta pressão; uma molécula hóspede não polar e água, onde o processo envolve duas etapas classificadas como nucleação e crescimento de hidrato (SCHICKS, 2010). A Figura 6 ilustra o mecanismo de formação dividido em quatro passos: (A) Quando as condições de temperatura e pressão se encontram na chamada região de formação de hidratos, as moléculas de água começam a se rearranjar formando faces pentagonais e hexagonais que, como visto, compõem o alicerce das cavidades, porém não há a formação definitiva destas pois não se estabilizam sem uma molécula hóspede; (B) A partir do momento em que o gás é dissolvido na água,

suas moléculas são ocluídas pelas gaiolas dando sustentação às mesmas, representando uma fase metaestável do processo, uma vez que se encontram em estado de cavidades dispersas; (C) As cavidades conectam-se umas às outras, por meio do compartilhamento de faces, dando origem às estruturas sI, sII ou sH; (D) Os cristais unitários (sI, sII ou sH) se aglomeram promovendo o crescimento do hidrato (SLOAN; KOH, 2008).



**Figura 6:** Descrição do processo de formação de hidrato, partindo da nucleação até a aglomeração dos cristais. Os passos de (A) até (D) estão descritos no texto.

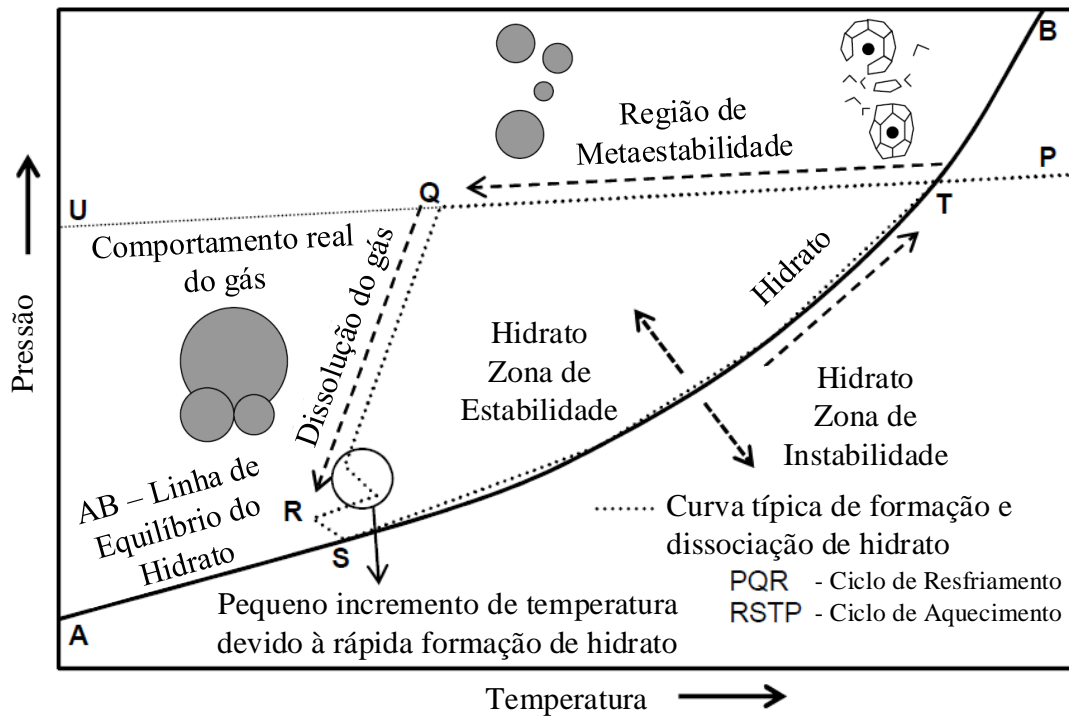
Fonte: Adaptado de (SLOAN; KOH, 2008).

A Figura 7 é um diagrama de pressão *versus* temperatura, que representa o ciclo básico de formação e dissociação de hidrato, passando pelas etapas ilustradas pela Figura 6, descritas anteriormente. Na Figura 7, a reta AB é denominada de curva de equilíbrio de hidrato, a área à sua esquerda recebe o nome de região de formação de hidrato ou envelope de hidrato, que se caracteriza pelo conjunto de valores para temperatura e pressão que estabelecem condições termodinâmicas favoráveis para a formação de hidrato. A porção à direita da curva não apresenta condições adequadas para a formação de hidrato, e nessa região pode-se encontrar água em fase líquida ou sólida e gás em fase líquida ou gasosa (SLOAN; KOH, 2008).

Na Figura 7, o ponto de partida para o processo de formação de hidrato é representado pela letra "T", a partir desse ponto o sistema é resfriado e uma vez que está na região de formação de hidrato, verifica-se os passos (A), (B) e (C) durante o resfriamento, até alcançar o ponto "Q", onde se inicia o crescimento massivo de hidrato, acompanhado por uma significativa queda na pressão do sistema, que se justifica pois o



crescimento de hidrato consome moléculas de gás, aprisionando-as nas cavidades. No caminho que se inicia em "R" retornando ao ponto de partida "T", ocorre o ciclo de aquecimento do sistema, ocasionando a dissociação do hidrato (SLOAN; KOH, 2008).

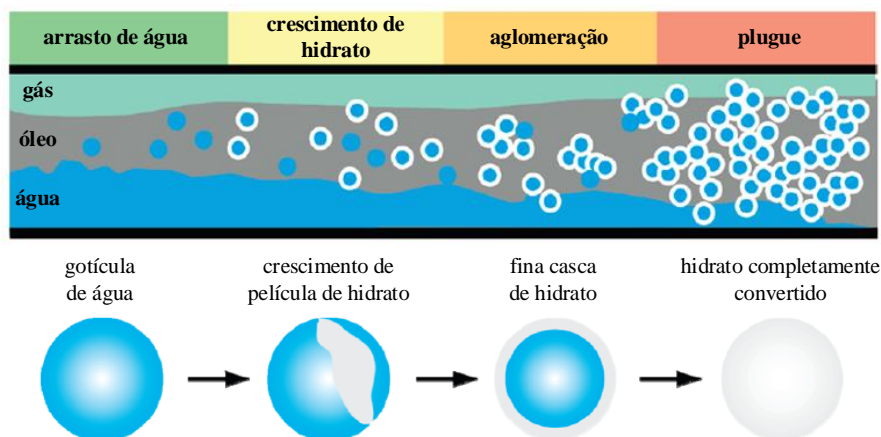


**Figura 7: Diagrama de pressão versus temperatura, demonstrando o ciclo básico de formação e dissociação de hidrato.**

Fonte: Adaptado de (SINGH et al., 2017) e (SLOAN; KOH, 2008).

Em linhas de produção de plantas industriais, há o escoamento de água, gás e óleo e nesse sentido, a Figura 8 apresenta um possível processo de formação de hidrato nessas circunstâncias. Inicialmente ocorre a emulsão de gotículas de água na fase óleo e, a medida que o sistema atinge as condições termodinâmicas de temperatura e pressão favoráveis à formação de hidrato, o processo de nucleação é desencadeado e na interface da gota de água em contato com gás, dissolvido no óleo, há o crescimento de hidrato. Em um primeiro momento uma fina casca de hidrato engloba a gota de água, que continua crescendo, devido ao fenômeno de transferência de massa e calor,

até converter toda a gota em hidrato. Devido à forças de capilaridade, essas pequenas partículas de hidrato se atraem e mantêm-se unidas, formando blocos cada vez maiores, que por sua vez formam aglomerados volumosos de hidrato que, no limite, acabam por bloquear a tubulação no que se chama plugue de hidrato (SUM et al., 2009), (KOH et al., 2011), (SLOAN et al., 2011).



**Figura 8: Modelo de crescimento de hidrato em uma tubulação com escoamento de água, gás e óleo.**

**Fonte: Adaptado de (SUM et al., 2009).**

A ocorrência de hidratos em linhas de produção e transporte de óleo e gás causa diversos problemas para este setor. Entre os principais inconvenientes estão a diminuição do diâmetro da tubulação, comprometendo o desempenho de produção e como visto, em casos mais graves podem bloquear completamente a linha que, como consequência, pode incorrer em rompimento do oleoduto e válvulas, representando riscos ambientais e operacionais. Queda de desempenho e interrupções de produção, além da manutenção dos equipamentos obstruídos e/ou danificados, custa centena de milhares de dólares para o ramo. Nesse sentido, a indústria busca operar fora da região de estabilidade do hidrato, onde a área de garantia do escoamento empenha esforços para o desenvolvimento de técnicas de controle e prevenção de hidrato. Uma vez que a operação se dá fora do envelope de hidrato, existem basicamente dois cenários envolvidos: a operação e produção contínua; e estados transientes, marcados

por condições de parada e repartida, onde tem-se a maior probabilidade de se formar hidratos (GBARUKO et al., 2007), (SUM et al., 2009), (KOH et al., 2011).

A seguir, discorre-se, de forma sucinta, sobre as técnicas de prevenção de hidratos mais comuns empregadas pela indústria. Embasando-se nos trabalhos de (HANIFFA; HASHIM, 2011), (SLOAN et al., 2011), (FINK, 2012), (CREEK, 2012), onde detalhes mais específicos podem ser encontrados.

Basicamente a prevenção se dá pela inibição da formação do hidrato (nucleação - crescimento - aglomeração) ou pela inibição da aglomeração dos cristais. Os métodos de inibição podem ser divididos em duas categorias: inibidores termodinâmicos (*Thermodynamic Hydrate Inhibitors - THI's*) e inibidores de baixa dosagem (*Low-Dosage Hydrate Inhibitors - LDHI's*) que, por sua vez, são classificados em inibidores cinéticos (*Kinetic hydrate Inhibitors - KHI's*) e anti-aglomerantes (*Anti-Agglomerants - AA's*).

Os inibidores termodinâmicos são utilizados para manter as condições de temperatura e pressão do sistema fora da região de estabilidade do hidrato, pela adição de metanol, etanol ou monoetilenoglicol, cujo efeito é o de deslocar a curva de estabilidade do hidrato (curva AB na Figura 7) para a esquerda, fazendo com que menores temperaturas e maiores pressões sejam necessárias para a formação do hidrato. Outras técnicas de inibição termodinâmicas incluem o aquecimento da tubulação e despressurização do sistema.

Inibidores cinéticos são polímeros de baixo peso molecular (PolyVinylPyrrolidone - PVP; Poly(Vinyl Caprolactam) - PVCap), solúveis em água, que são injetados nas tubulações com o objetivo de retardar o processo de nucleação e crescimento de hidrato. Simplificadamente, esses polímeros apresentam duas estruturas chamadas de grupo e cadeia, o grupo funciona como molécula hóspede e a cadeia impede o crescimento do hidrato.

Os anti-aglomerantes são polímeros surfactantes que emulsionam as moléculas de água na fase óleo, o que promove a formação de cristais de hidrato em contato com o gás dissolvido, porém não permite a aglomeração dessas estruturas por meio da redução

das forças de capilaridade, fazendo com que escoem pela fase líquida do hidrocarboneto, evitando dessa forma a formação do plugue de hidrato.

## 2.2 POROSIDADE E MÉTODOS DE MEDIÇÃO

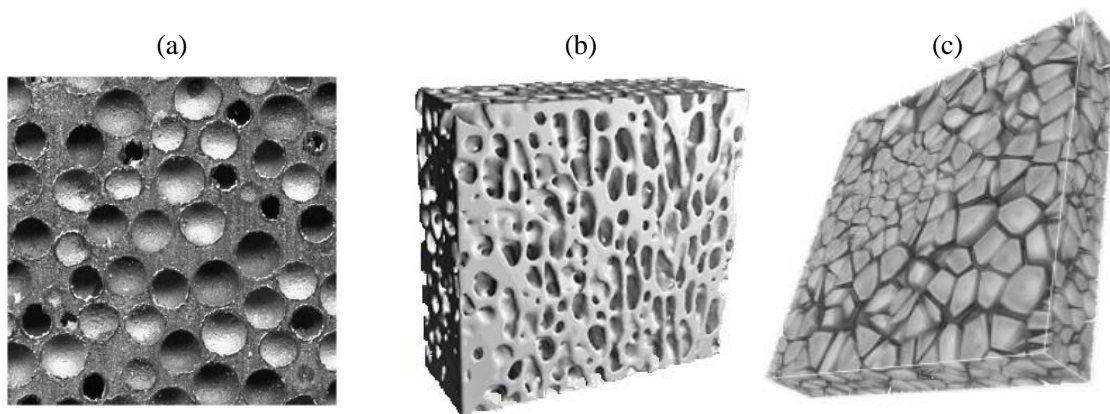
Esta seção apresenta a definição de porosidade, caracterizando os três tipos fundamentais de morfologia do meio poroso (Figura 9), e elenca os principais métodos de medição desse parâmetro, ilustrando suas características qualitativas, onde detalhes dos princípios de funcionamento de cada técnica podem ser encontrados em (ESPINAL, 2012), (ANOVITZ; COLE, 2015). Por fim, apresenta-se um trabalho em que os autores estimam a porosidade de hidrato de triclorofluorometano por meio de uma técnica invasiva, baseada em saturação por fluido.

*”Meios porosos são estruturas compostas por poros, onde esses poros podem ser do tipo cavidades, canais ou interstícios. As características químico/físicas de um meio poroso, conseqüentemente a sua porosidade, variam dependendo do tamanho, disposição e morfologia dos poros.”*

**Adaptado de:** <https://www.nature.com/subjects/porous-materials>

Descrição dos principais métodos de medição de porosidade:

- Saturação por Fluido
  - Expansão de Gás
- } São métodos simples, porém invasivos e/ou destrutivos (risco de contaminação da amostra).  
} Requerem a comunicabilidade entre os poros.



**Figura 9: Ilustração das três principais morfologias de porosidade. (a) cavidades; (b) canais; (c) interstícios.**

**Fonte: Adaptado de (a) (FIEDLER et al., 2008); (b) (QIN et al., 2013); (c) (BARKER et al., 2016).**

- |   |   |  |
|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ressonância Magnética</li> <li>• Microscopia Eletrônica</li> <li>• Raio-X</li> </ul> | } | <p>Métodos mais complexos. Permitem observações diretas de seções transversais do meio poroso. Requerem amostras bem preparadas, em geral na forma de lâminas finas. Podem apresentar elevado custo. Uso de radiação ionizante (Raio-X).</p> |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Instrumentação Ultrassônica</li> </ul>   | } | <p>Não-invasivo; não-intrusivo; não depende de os poros serem comunicantes; fácil utilização; não necessita de amostras preparadas em forma de lâminas finas. Radiação não-ionizante.</p>  |

Berge et al. (1998) estimam a porosidade de hidrato de triclorofluorometano ( $CCl_3F$ ) utilizando uma metodologia baseada em saturação por fluido. ( $CCl_3F$ ) é um composto formador de hidrato que se assemelha a THF, pois forma hidrato de estrutura sII, à pressão atmosférica. Em contrapartida, triclorofluorometano não é solúvel em

água, como é o caso de THF. Assim, havia separação de fase nos experimentos dos autores.

Para a formação de hidrato, prepararam cerca de 3 a 4 litros de solução de água + ( $CCl_3F$ ) na razão estequiométrica de 3,4:1, respectivamente. Como os líquidos envolvidos não são miscíveis, hidrato se formaria apenas na interface água/ $(CCl_3F)$ , dessa forma, o procedimento de formação engloba diversas etapas: em primeiro lugar a solução foi acondicionada em um recipiente intermediário para efetuar a mistura dos dois líquidos e aumentar a superfície de contato entre água e o composto formador, onde gás nitrogênio foi utilizado para efetuar a mistura dos elementos; após o processo de mistura, o recipiente foi deixado em repouso, por cerca de 2h, para dar início à formação de hidratos; concluída a etapa de pré-formação, a solução foi filtrada, obtendo-se um aglomerado de pequenas porções de hidrato, que se assemelham a um aglomerado de neve; em seguida, o aglomerado foi transferido para um tubo de vidro, de 7,6cm de diâmetro, e novamente deixado em repouso, agora durante alguns dias, para completa conversão em um plugue de hidrato.

Com relação à estimativa da porosidade os procedimentos foram os seguintes: em uma extremidade do tubo, estabeleceu-se um fluxo de uma solução de água contendo  $NaCl$ , condutividade elétrica de 1,6 a 1,7  $S/m$ , a fim de substituir o fluido dos poros por água salgada, onde o fluxo era encerrado quando a condutividade elétrica, na extremidade oposta do tubo, atingia a condutividade da solução de água +  $NaCl$ ; o plugue de hidrato, com o fluido dos poros substituído pela solução de água +  $NaCl$ , era então dissociado e a condutividade elétrica da mistura resultante medida; por comparação entre os dois níveis de condutividade, estimam a porosidade do plugue de hidrato. A partir desses experimentos, os autores obtiveram como resultado porosidades para o hidrato na faixa de 34% a 60%.

### 2.3 AVALIAÇÃO NÃO-DESTRUTIVA POR ULTRASSOM

De modo geral, um processo de avaliação não-destrutiva envolve o emprego de um conjunto de determinadas técnicas, preferencialmente não-invasivas e não-intrusivas, associadas a uma metodologia de análise de dados e interpretação de resultados, com a finalidade de inspeção e controle de qualidade, estudo de propriedades mecânicas, físicas e químicas e caracterização de materiais, por meio da extração de informações que são resultantes da interação do meio sob avaliação com alguma forma de energia, de forma que o objeto sob teste não sofra alteração em sua estrutura e não tenha sua funcionalidade modificada, garantindo assim sua integridade e usabilidade (PRASAD, 1993), (HELLIER, 2001).

Na literatura os termos mais usados, e que definem e englobam de maneira geral os métodos utilizados para identificar processos não-destrutivos são conhecidos pelas siglas em inglês: NDE (*Non-Destructive Evaluation or Examination*) referindo-se à Avaliação Não-Destrutiva ou Exame Não-Destrutivo, respectivamente, sendo esta a sigla amplamente difundida e utilizada; NDT (*Non-Destructive Testing*) para Teste Não-Destrutivo e NDI (*Non-Destructive Inspection*) para Inspeção Não-Destrutiva. Porém, existem ainda outros termos, embora menos comuns, que podem ser encontrados e que são utilizados para conferir informação adicional, com a intenção de caracterizar de forma mais detalhada o método utilizado. Tais siglas, em inglês, são: NDC (*Non-Destructive Characterization*) que se refere a métodos específicos de caracterização de propriedades do objeto sob investigação, e NDS (*Non-Destructive Sensing*) que explicita métodos que utilizam sensores para extrair informações do meio sob investigação (SHULL, 2002). Neste trabalho será utilizada a sigla NDE, por ser a de uso mais comum na literatura.

Tais métodos não-destrutivos encontram uma vasta gama de aplicações em diferentes campos de atuação. Para citar apenas algumas, podemos mencionar, por exemplo, a indústria aeroespacial, automotiva, petroquímica, de energia elétrica, ferroviária, construção civil e diagnósticos médicos. Usualmente, as informações

obtidas por meio da avaliação não-destrutiva se referem a determinação de falhas, descontinuidades, rachaduras ou qualquer outro tipo de imperfeição superficial e/ou interna que possa ocorrer em materiais como matérias-primas, peças/estruturas acabadas e maquinários, fornecendo suporte para tomada de decisão em processos de controle de qualidade e controle de risco, por exemplo. Porém, além desses, outros parâmetros podem ser verificados, tais como tamanho, forma, densidade, composição, espessura, posição e velocidade, corrosão, inclusões, porosidade e até visualização completa do objeto de teste e sua estrutura interna em técnicas de imageamento, entre outros.

A seguir apresenta-se um resumo, adaptado de (HELLIER, 2001) e (SHULL, 2002), destacando os principais métodos de avaliação não-destrutiva, descrevendo brevemente o princípio de funcionamento, aplicações, vantagens e limitações de cada um deles. Uma abordagem mais aprofundada e abrangente pode ser encontrada na referida literatura, que são dois trabalhos bastante completos e relevantes no que se refere à métodos não-destrutivos. Além desses, o trabalho de (TRIMM, 2003) trás uma compacta e compreensiva visão geral sobre o mesmo tema, que pode servir como uma referência rápida do assunto em questão.

- **Visual Testing (VT)**

- **Princípio:** Usa a luz refletida ou transmitida de um objeto de teste que é visualizada com o olho humano ou outro dispositivo de detecção de luz.
- **Aplicação:** Muitas aplicações em diversos setores da indústria, desde matéria-prima até produtos acabados e inspeção em serviço.
- **Vantagens:** Pode ser barato e simples com o mínimo de treinamento necessário. Amplo escopo de usos e benefícios.
- **Limitações:** Apenas condições de superfície podem ser avaliadas. Fonte efetiva de iluminação necessária. Acesso necessário.



- *Penetrant Testing (PT)*

- **Princípio:** Um líquido contendo corante visível ou fluorescente é aplicado à superfície e entra em descontinuidades por ação capilar.
- **Aplicação:** Materiais não absorventes e sólidos, com superfícies não revestidas que não estão contaminadas.
- **Vantagens:** Relativamente fácil e os materiais são baratos. Extremamente sensível, muito versátil. Treinamento mínimo.
- **Limitações:** Apenas descontinuidades abertas para a superfície. A condição da superfície deve ser lisa e livre de contaminantes.

- *Magnetic Particle Testing (MT)*

- **Princípio:** A peça de teste é magnetizada e partículas ferromagnéticas finas são aplicadas na superfície, alinhando-se nas descontinuidades.
- **Aplicação:** Todos os materiais ferromagnéticos, para descontinuidades superficiais e ligeiramente subsuperficiais. Peças grandes e pequenas.
- **Vantagens:** Relativamente fácil de usar. Experimento/materiais geralmente baratos. Altamente sensível e rápido se comparado ao (PT).
- **Limitações:** Apenas descontinuidades superficiais e algumas subsuperficiais podem ser detectadas. Apenas materiais ferromagnéticos.

- *Radiographic Testing (RT)*

- **Princípio:** O filme radiográfico é exposto quando a radiação passa pelo objeto de teste. Descontinuidades afetam a exposição.
- **Aplicação:** A maioria dos materiais, formas e estruturas. Exemplos incluem soldas, fundidos, compósitos, etc, como produto acabado ou em serviço.
- **Vantagens:** Fornece um registro permanente e alta sensibilidade. Exame volumétrico mais utilizado e aceito (porosidade).

- **Limitações:** Espessura limitada com base na densidade do material. A orientação de descontinuidades planares é crítica (para visualização).

- **Ultrasonic Testing (UT)**

- **Princípio:** Pulsos sonoros de alta frequência a partir de um transdutor se propagam através do material de teste, refletindo nas interfaces.
- **Aplicação:** A maioria dos materiais pode ser examinada se a transmissão do som e o acabamento da superfície forem bons e a forma não for complexa.
- **Vantagens:** Fornece resultados precisos e altamente sensíveis rapidamente. Informações de espessura, profundidade e tipo de falha podem ser obtidas.
- **Limitações:** Nenhum registro permanente (geralmente). Atenuação do sinal devido ao material, acabamento de superfície e contorno. Requer acoplamento.

- **Eddy-Current Testing (ET)**

- **Princípio:** Campos elétricos localizados são induzidos, em um espécime de teste condutivo, por indução eletromagnética.
- **Aplicação:** Praticamente todos os materiais condutores podem ser examinados quanto a falhas, condições metalúrgicas, desgaste e condutividade.
- **Vantagens:** Rápido, versátil, sensível. Pode ser sem contato, facilmente adaptável para automação e exames *in situ*.
- **Limitações:** Variáveis devem ser entendidas e controladas. Baixa profundidade de penetração, podem ocorrer efeitos de decolagem/elevação e exige condições de superfície específicas.

- **Thermal Infrared Testing (TIR)**

- **Princípio:** As variações de temperatura na superfície de teste são medidas/detectadas usando sensores/instrumentos detectores térmicos e câmeras.

- **Aplicação:** A maioria dos materiais e componentes em que as mudanças de temperatura estão relacionadas às condições da peça e condutividade térmica.
- **Vantagens:** Extremamente sensível a pequenas mudanças de temperatura em pequenas peças ou grandes áreas. Fornece registro permanente.
- **Limitações:** Não é eficaz para detecção de falhas em peças grossas. Apenas a superfície é avaliada. Avaliação requer alto nível de habilidade.

- **Acoustic Emission Testing (AT)**

- **Princípio:** À medida que as discontinuidades se propagam, a energia é liberada e viaja como ondas de estresse através do material, sendo detectadas por meio de sensores.
- **Aplicação:** Soldas, vasos de pressão, equipamentos rotativos, compósitos e estruturas sujeitas a tensão ou carga.
- **Vantagens:** Grandes áreas podem ser monitoradas para detectar condições de deterioração. Pode prever falha estrutural e de funcionamento.
- **Limitações:** Os sensores devem entrar em contato com a superfície de teste. Vários sensores necessários para detecção de falhas. Interpretação de sinal necessária.

A partir desse resumo, em que se apresentou as oito principais técnicas de avaliação não-destrutiva, pode-se observar que os métodos acústicos se mostram bastante flexíveis e versáteis, pois podem ser aplicados a uma série de materiais e extrair uma maior quantidade de informações onde, basicamente, a única limitação se refere a qualidade de propagação do som no meio em estudo.

Em contrapartida, os outros métodos apresentam características de operação específicas e mais exigentes, principalmente associadas ao princípio físico envolvido no método, como, por exemplo, a exigência de o objeto sob teste ser ferromagnético para a técnica magnética (MT) e de ser condutivo para a técnica Eddy-Current (ET),

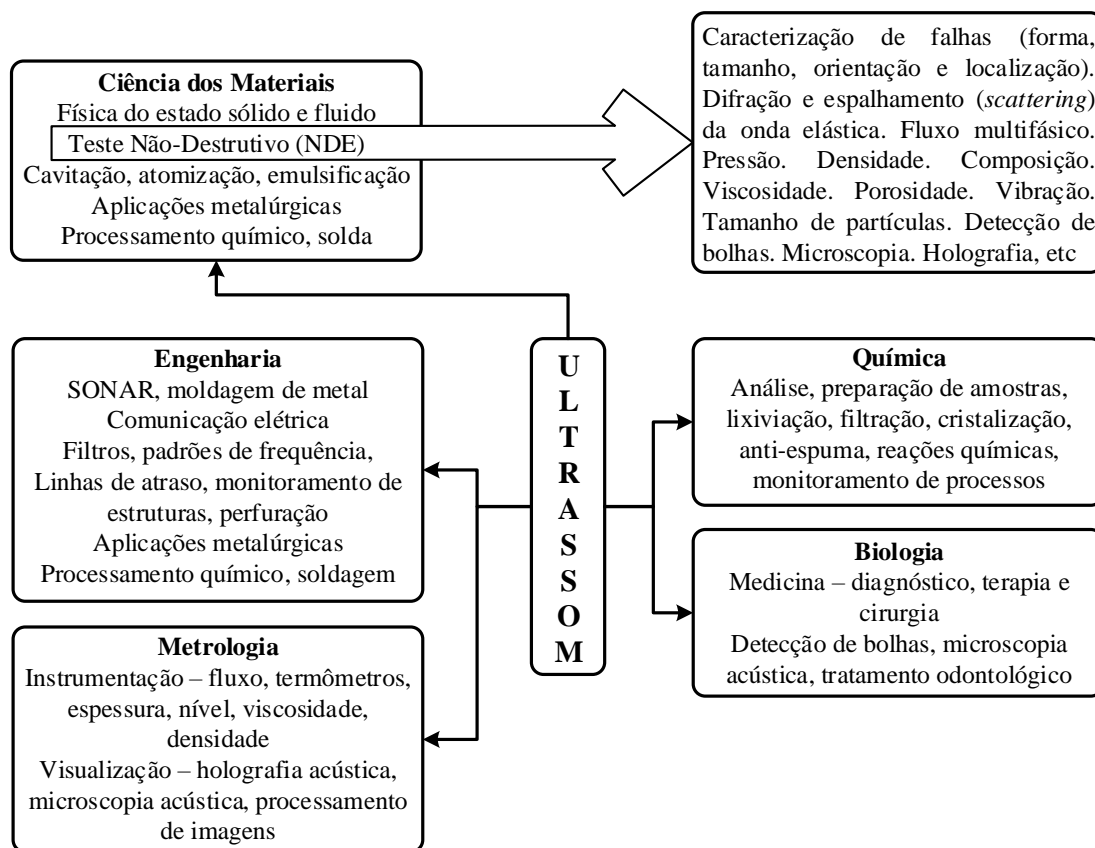
também podem ser invasivos, como é o caso da técnica de fluido penetrante (PT). Além disso, a maioria deles se limita a observações superficiais e subsuperficiais, o que reduz significativamente o escopo de avaliação, o que não ocorre em métodos acústicos, que podem atingir profundidades maiores de investigação. Dentre os métodos acústicos, o método ultrassônico (UT) é, de fato, o preferido e mais utilizado em procedimentos NDE (BURRASCANO et al., 2015).

É nesse contexto que se encontra inserido o presente trabalho, onde faz uso do método ultrassônico para avaliação não-destrutiva e não-invasiva, em que a informação de interesse está na estimativa da porosidade de hidrato de THF, que é uma propriedade estrutural do meio sob investigação. Dada a complexidade do meio de interesse e do procedimento experimental envolvido, a escolha do método se deu, justamente, por se tratar de uma técnica de instrumentação não-invasiva, que não requer preparação prévia de amostras do material, como, por exemplo, é o caso de métodos radiográficos onde lâminas finas devem ser utilizadas e, principalmente, por proporcionar observação e análise em profundidades maiores, que é uma característica importante no que se refere à avaliação da estrutura interna do material, especificamente a porosidade.

A Figura 10 ilustra a multifuncionalidade do método ultrassônico em uma síntese no que se refere às suas diferentes áreas de aplicação, que englobam não apenas avaliações não-destrutivas.

### 2.3.1 ULTRASSOM

O som é uma onda mecânica e, portanto, requer um meio material para se propagar, tal como meios sólidos, líquidos ou gasosos. A geração de uma onda mecânica se dá através da aplicação de uma força motriz capaz de perturbar o meio e, na sequência, a propagação dessa onda é resultado da transferência da energia cinética por meio do movimento oscilatório das partículas que compõem o material, que ocorre em torno de uma posição de equilíbrio. Dessa forma, na propagação de uma onda mecânica não há transferência de massa, observando-se apenas transferência de energia (HIROSE; LONNGREN, 2010), (CARCANGIU et al., 2015).

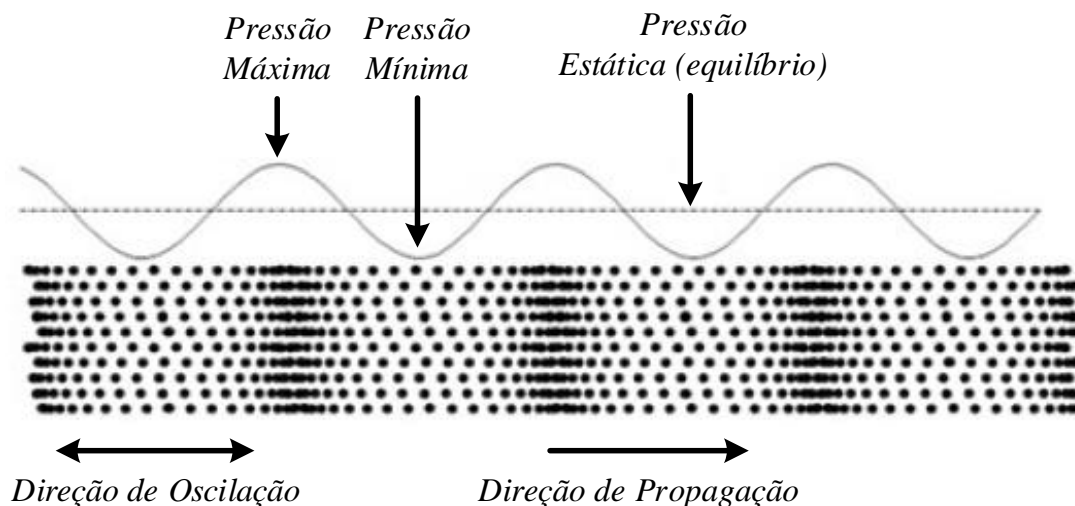


**Figura 10: Relação de áreas onde ultrassom pode ser empregado, destacando a principais aplicações em cada uma delas.**

Fonte: Adaptado de (ENSMINGER; BOND, 2011)

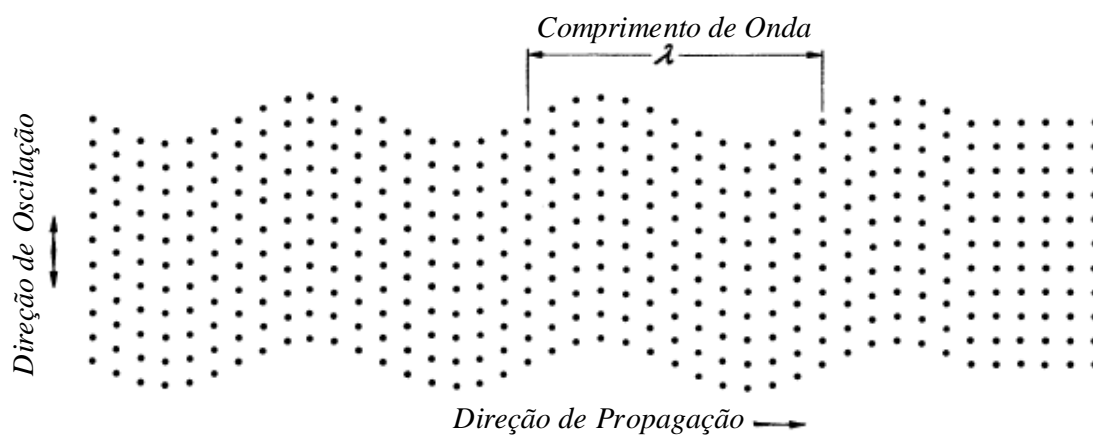
A relação entre a direção de oscilação das partículas e a direção de propagação da onda, caracteriza dois modos de propagação distintos: ondas longitudinais, também conhecidas como ondas de pressão, e ondas transversais. No primeiro caso, a partícula vibra na mesma direção de propagação da energia (Figura 11), criando zonas de compressão (maior pressão, partículas mais próximas) e zonas de rarefação (menor pressão, partículas mais afastadas) e propagam-se bem em sólidos, líquidos e gases. No segundo caso, a vibração das partículas ocorre perpendicularmente em relação à direção de propagação (Figura 12), propagam-se bem em sólidos mas não apresentam bom desempenho em líquidos e gases, (KRAUTKRÄMER; KRAUTKRÄMER, 1990),

(KOCIS; FIGURA, 1996), (CARCANGIU et al., 2015). No caso de hidrato de THF, em que pode ocorrer fase sólida e líquida simultaneamente, o modo de propagação predominante é a onda longitudinal.



**Figura 11: Onda Longitudinal.** O sentido de oscilação das partículas do meio se dá na mesma direção de propagação da onda.

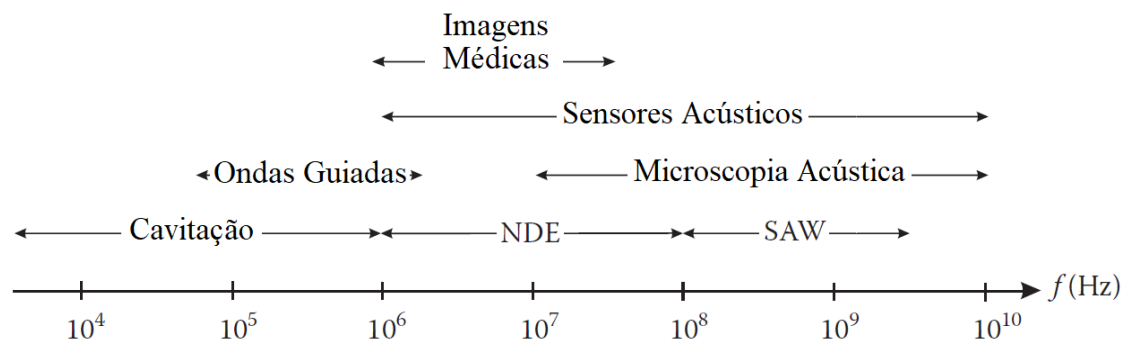
Fonte: Adaptado de (CARCANGIU et al., 2015)



**Figura 12: Onda Transversal.** O sentido de oscilação das partículas do meio se dá perpendicularmente em relação à direção de propagação da onda.

Fonte: Adaptado de (KRAUTKRÄMER; KRAUTKRÄMER, 1990)

O espectro acústico recebe nomenclaturas específicas de acordo com o valor da frequência do som. Embora essa classificação seja, em certo nível, arbitrária e relativa, pois está associada à sensibilidade do ouvido humano e também aos constantes avanços tecnológicos, é senso comum dizer que ondas sonoras na faixa de frequência de até 20 Hz são chamadas de infrassom, as de frequências entre 20 Hz e 20 kHz são denominadas de som, e representam o espectro audível pelo ser humano. Acima de 20 kHz, podendo alcançar a escala de até 100 GHz, o som nessa faixa de frequência é classificado como ultrassom. Por fim, frequências acima de 100 GHz recebem o nome de hiperssom (KUTTRUFF, 1991), (CHEEKE, 2012). A Figura 13 ilustra a porção do espectro acústico correspondente à faixa de frequências de ultrassom e destaca as mais recorrentes aplicações em cada uma delas.



**Figura 13: Espectro acústico evidenciando a escala de ultrassom, algumas aplicações selecionadas e respectivas faixas de frequência.**

**Fonte: Adaptado de (CHEEKE, 2012)**

Em se tratando de ultrassom, a maneira mais usual e amplamente empregada para a geração de ondas sonoras nessa faixa de frequência faz uso do efeito piezoelétrico por meio de transdutores. De maneira simplificada, um transdutor é um dispositivo capaz de converter uma forma de energia em outra, geralmente de forma recíproca. No caso de transdutores de ultrassom, utiliza-se cristal piezoelétrico que converte energia elétrica em vibrações mecânicas, gerando a energia cinética que se propaga pelo meio na forma de vibração das partículas que o compõem. Em contrapartida, a vibração dessas partículas gera energia elétrica, caracterizando, assim, a reciprocidade do efeito

piezoelétrico, onde energia elétrica gera perturbação mecânica que, por sua vez, gera energia elétrica. Para maiores informações a respeito de transdutores de ultrassom, sugere-se o livro editado por Nakamura (2012), sob o título, em inglês, *Ultrasonic Transducers: Materials and Design for Sensors, Actuators and Medical Applications*, que reúne diversos trabalhos dedicados à discussão desse assunto.

### 2.3.1.1 REFLEXÃO EM INTERFACES

Os meios de propagação, pelos quais a onda sonora percorre, podem não ser homogêneos e/ou serem constituídos pela união ou mistura de diferentes materiais de características distintas. Tais atributos intrínsecos de cada meio como, por exemplo, propriedades físico-químicas, densidade, homogeneidade, geometria interna e isotropia, são elementos capazes de gerar descontinuidades que influenciam o comportamento da onda de ultrassom. Essas descontinuidades representam interfaces ao longo do caminho de propagação e estão relacionadas, basicamente, à impedância acústica de cada meio, que representa a resistência à propagação do som e é expressa pela Equação 1. Ela é função da velocidade de propagação do som no material, associada ao módulo de elasticidade do meio, e de sua densidade (KRAUTKRÄMER; KRAUTKRÄMER, 1990), (KUTTRUFF, 1991), (KOCIS; FIGURA, 1996), (CHEEKE, 2012).

$$Z = \rho V \quad (1)$$

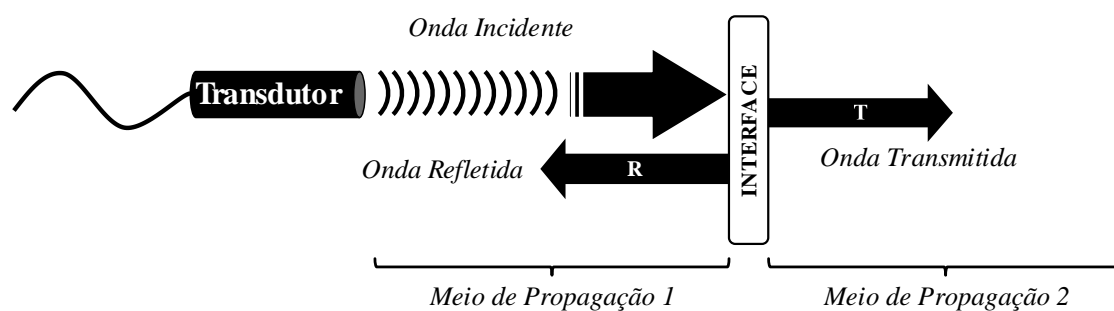
em que  $\rho$  é a densidade do meio dada em ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) e  $V$  é a velocidade de propagação do som no meio dada em (m/s).

Quando a onda de ultrassom, propagando-se de um determinado meio 1 para um meio 2, ambos homogêneos, incide em uma interface entre impedâncias acústicas diferentes ( $Z_1 \neq Z_2$ ), parte da energia é transmitida do meio 1 para o meio 2, e parte é refletida de volta para o meio 1. A quantidade de energia envolvida em cada caso é determinada pelos coeficientes de transmissão (T) e de reflexão (R) que, como os nomes sugerem, quantificam a porção da energia que é transmitida e a porção que é refletida,



respectivamente (KOCIS; FIGURA, 1996).

A incidência da onda em uma interface pode ocorrer de duas formas: incidência normal e incidência oblíqua (KOCIS; FIGURA, 1996), (KUTTRUFF, 1991). As Figuras 14 e 15 demonstram o mecanismo de reflexão e transmissão de uma onda ultrassônica incidindo em interface plana, para cada um dos dois casos. Além disso, nessas figuras também pode ser observado o sinal típico de ultrassom que é percebido pelo transdutor. Por ora, o interesse é apenas no formato do sinal refletido pela interface, que será utilizado como parâmetro de comparação entre a propagação do som entre um meio homogêneo e não-homogêneo, bem como a diferença entre a reflexão em uma interface plana e em uma irregular. Técnicas de instrumentação ultrassônicas e os respectivos sinais envolvidos serão descritas na seção 2.4.



**Figura 14:** Reflexão e transmissão da onda de ultrassom em incidência normal em uma interface plana, evidenciando a decomposição da energia da onda em função dos coeficientes de reflexão (R) e transmissão (T).

**Fonte:** Autoria própria.

Na Figura 14 está ilustrado o comportamento de reflexão e transmissão de uma onda em incidência normal com relação à interface, e os coeficientes de reflexão (R) e transmissão (T) são dados pelas Equações 2 e 3, respectivamente, (KRAUTKRÄMER; KRAUTKRÄMER, 1990), (CHEEKE, 2012).

$$R = \left( \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \right)^2 \quad (2)$$

$$T = 1 - \left( \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \right)^2. \quad (3)$$

onde,  $Z_1 = \rho_1 V_1$  é a impedância acústica do meio de propagação 1 ( $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ ) e  $Z_2 = \rho_2 V_2$  é a impedância acústica do meio de propagação 2 ( $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ ).

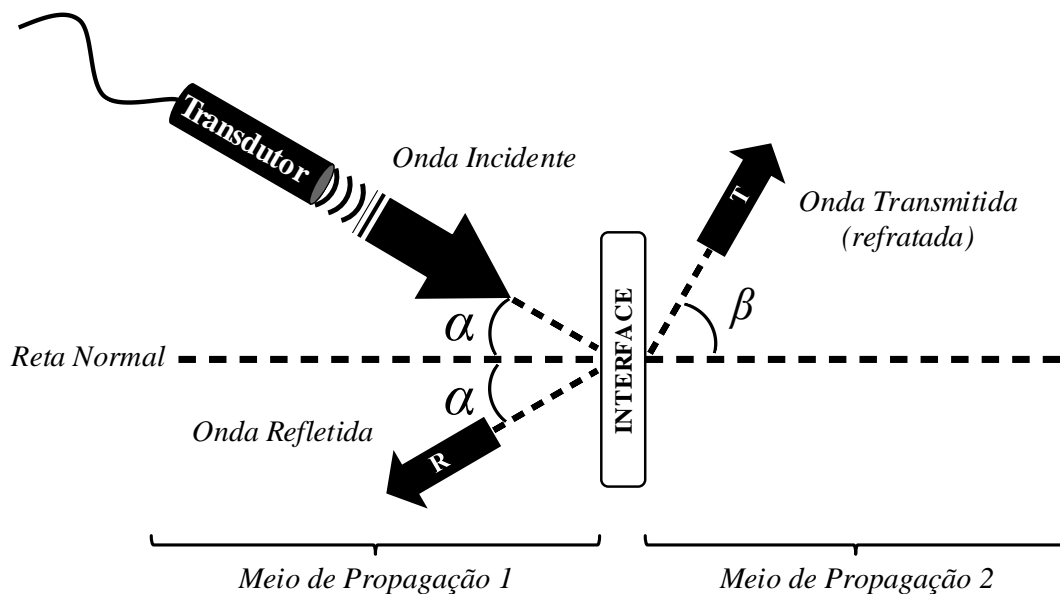
A Figura 15 exemplifica o processo de interação da onda de ultrassom com a interface entre dois meios, para o caso de incidência oblíqua. Nesse cenário, diferente do que ocorre em incidência normal, a onda transmitida pode sofrer alteração em sua direção de propagação com relação à normal, fenômeno que é conhecido como refração. Dado esse contexto, os coeficientes de reflexão e transmissão são, agora, função também dos ângulos de incidência e refração envolvidos e podem ser calculados pelas Equações 4 e 5, respectivamente, (KUTTRUFF, 1991), (CHEEKE, 2012).

$$R = \frac{Z_2 \cos(\alpha) - Z_1 \cos(\beta)}{Z_2 \cos(\alpha) + Z_1 \cos(\beta)} \quad (4)$$

$$T = \frac{2Z_2 \cos(\alpha)}{Z_2 \cos(\alpha) + Z_1 \cos(\beta)} \quad (5)$$

onde,  $Z_1 = \rho_1 V_1$  é a impedância acústica do meio de propagação 1 ( $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ ) e  $Z_2 = \rho_2 V_2$  é a impedância acústica do meio de propagação 2 ( $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ ),  $\alpha$  é o ângulo de incidência e  $\beta$  o ângulo de refração, ambos medidos com relação à reta normal.

Os dois mecanismos de reflexão apresentados até o momento, consideravam a propagação do som entre meios homogêneos e incidência em interfaces planas, e embora encontrem uma ampla gama de aplicações, nem sempre essas características serão verificadas. Com frequência, existem casos e aplicações em que a propagação se dá em meios não-homogêneos, constituídos por diversas discontinuidades tais como poros, inclusões, falhas e grãos de uma estrutura policristalina, e/ou a interface não é plana, mas sim irregular (KRAUTKRÄMER; KRAUTKRÄMER, 1990). A Figura 16 traz dois exemplos que caracterizam essas situações, um sendo a incidência em uma

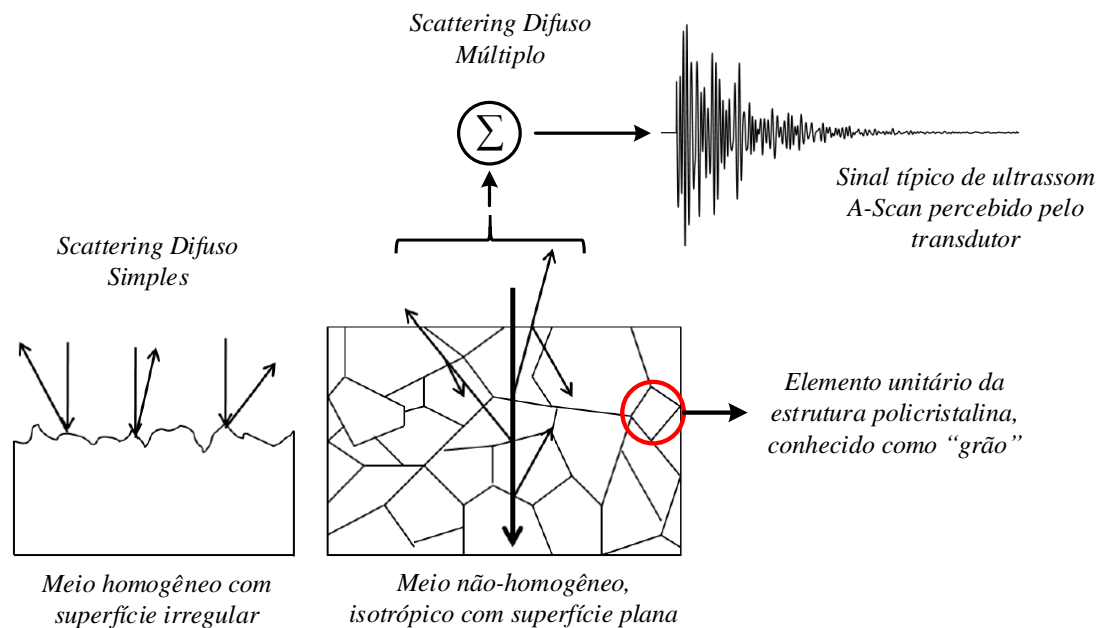


**Figura 15:** Reflexão e transmissão da onda de ultrassom em incidência oblíqua em uma interface plana, evidenciando a decomposição da energia da onda em função dos coeficientes de reflexão e transmissão.

**Fonte:** Autoria própria.

interface com superfície rugosa e irregular, e outro sendo a propagação em uma estrutura cristalina, evidenciando as discontinuidades presentes nesse tipo de material.

O fenômeno ilustrado pela Figura 16 recebe o nome de *scattering* que, em uma tradução livre, significa espalhamento, e pode apenas ser detectado quando se utiliza a técnica de instrumentação conhecida como pulso - eco (seção 2.4). Esse comportamento apresentado pela onda de ultrassom é caracterizado por divisões e reflexões aleatórias do feixe sonoro em diversas direções quando da incidência e propagação nessas condições, como pode ser observado na Figura 16. Contudo, na nomenclatura e termos técnicos utilizados na área de ultrassom, principalmente em trabalhos de língua inglesa, existe o termo *spread*, que é caracterizado como a divergência ou expansão da frente de onda do feixe ultrassônico em função da distância percorrida, e também pode ser traduzido como espalhamento (KRAUTKRÄMER; KRAUTKRÄMER, 1990), (SHULL, 2002).



**Figura 16: Comportamento da onda de ultrassom na reflexão em uma interface irregular e na propagação por um meio não-homogêneo.**

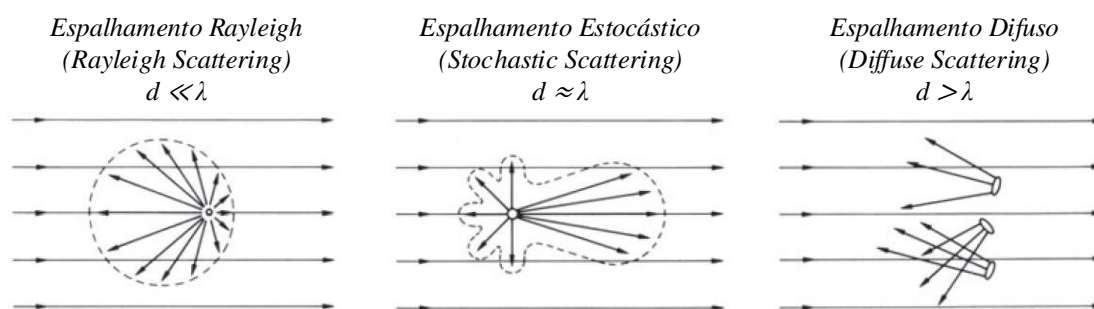
**Fonte: Adaptado de (STENSTRÖM, 2010).**

Portanto, neste trabalho optou-se por utilizar a nomenclatura em inglês, a fim de se evitar qualquer ambiguidade ou equívoco de significado.

A característica mais relevante, e que é objeto de interesse em aplicações que envolvem a ocorrência de *scattering*, é o comportamento do sinal ultrassônico na estrutura interna de materiais com elevada concentração de discontinuidades, como é o caso de estruturas cristalinas e materiais porosos, por exemplo. Dada a natureza aleatória desse fenômeno, as múltiplas divisões e reflexões internas que ocorrem simultaneamente, percorrendo diferentes caminhos de propagação, interagem entre si na forma de interferência construtiva ou destrutiva que se somam e compõem o sinal típico percebido pelo transdutor, ilustrado na Figura 16, onde esse sinal resultante pode ser chamado, também, de *multiple diffuse backscattering* (retroespalhamento difuso múltiplo) (KUTTRUFF, 1991), (SHULL, 2002), (ENSMINGER; BOND, 2011).

Comparando o sinal percebido pelo transdutor no caso da Figura 16 com os apresentados nas Figuras 14 e 15, é possível notar a influência exercida sobre o sinal de ultrassom em decorrência das múltiplas reflexões internas, e como isso modifica seu formato. Além disso, um sinal de *scattering* pode ser considerado como a assinatura da estrutura interna do material, dada a quantidade de informação contida, e pode ser ferramenta bastante útil na caracterização de materiais (SHULL, 2002).

Existem três modos de *scattering* distintos que podem ocorrer, e são classificados de acordo com a relação entre o diâmetro médio ( $d$ ) do *scatterer*, que é o elemento que causa o fenômeno de *scattering* como, por exemplo, "grãos" de uma estrutura policristalina, e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) utilizado, como apresentado na Figura 17 (FAY, 1991). Essa classificação norteia decisões de projeto experimental, e metodologia de processamento de dados.



**Figura 17: Representação dos três diferentes modos de *scattering* que podem ocorrer, em função da relação entre o diâmetro médio ( $d$ ) da descontinuidade presente no material, e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da onda de ultrassom.**

**Fonte: Adaptado de (FAY, 1991).**

## 2.4 TÉCNICAS DE INSTRUMENTAÇÃO ULTRASSÔNICAS

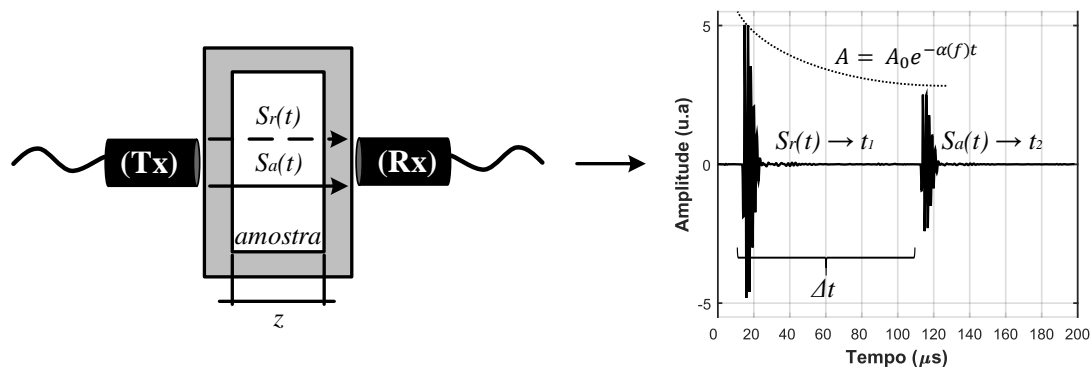
Esta seção descreve aspectos gerais das duas técnicas de instrumentação por ultrassom mais utilizadas em avaliação não-destrutiva, conhecidas como Transmissão - Recepção e Pulso - Eco, apresentando a configuração básica, o princípio de

funcionamento, os sinais envolvidos e os principais parâmetros acústicos avaliados.

O que as diferencia é, basicamente, o número mínimo de transdutores requeridos para operação, e o posicionamento deles com relação ao material sob teste. Como dito, trata-se de uma visão geral de cada técnica, uma vez que as configurações básicas apresentadas, podem sofrer alterações em função de particularidades de cada aplicação como, por exemplo, a necessidade de o material de teste estar confinado em um recipiente ou não, ou em aplicações em que o transdutor de ultrassom deve estar em contato direto com a amostra.

#### 2.4.1 TÉCNICA TRANSMISSÃO - RECEPÇÃO

Na configuração Transmissão - Recepção (Figura 18), a montagem requer ao menos dois transdutores de ultrassom. Um deles funcionando como transmissor do pulso ultrassônico, comumente abreviado por (Tx), e o outro como receptor, abreviado por (Rx). São posicionados linearmente, face-à-face, em lados opostos do material sob investigação (KOCIS; FIGURA, 1996), (ENSMINGER; BOND, 2011).



**Figura 18: Exemplo da configuração básica da técnica de transmissão - recepção.**

**Fonte: Autoria própria.**

A onda sonora gerada pelo transmissor propaga-se pelo meio interagindo com o mesmo, e ao chegar ao receptor é adquirida. Nesse método, o procedimento envolve a

aquisição de dois sinais, um deles é um sinal de referência  $S_r(t)$ , adquirido no instante de tempo  $t_1$  (Figura 18), onde se conhece previamente a velocidade de propagação do som (geralmente água). O outro sinal é relativo à amostra de interesse  $S_a(t)$  (Figura 18), cujas propriedades deseja-se determinar, adquirido no instante de tempo  $t_2$ , tais instantes de tempo, em que as ondas são adquiridas, são conhecidos como tempos de chegada. Os parâmetros ultrassônicos usualmente envolvidos em análises que utilizam esse método são a velocidade de propagação do som no meio e a atenuação da amplitude do sinal em comparação com o sinal de referência, modelada por uma função exponencial e descrita pelo coeficiente de atenuação (Figura 18).

De posse dos sinais no domínio do tempo, é possível calcular a velocidade de propagação do som (Equação 6) (GENIS; ZAGORSKI, 2008) e o coeficiente de atenuação (Equação 7) (LEE, 2014). As propriedades do material que afetam tais parâmetros estão relacionadas à não-homogeneidades do meio como a presença de falhas, descontinuidades, morfologia da estrutura interna (estrutura policristalina) e porosidade.

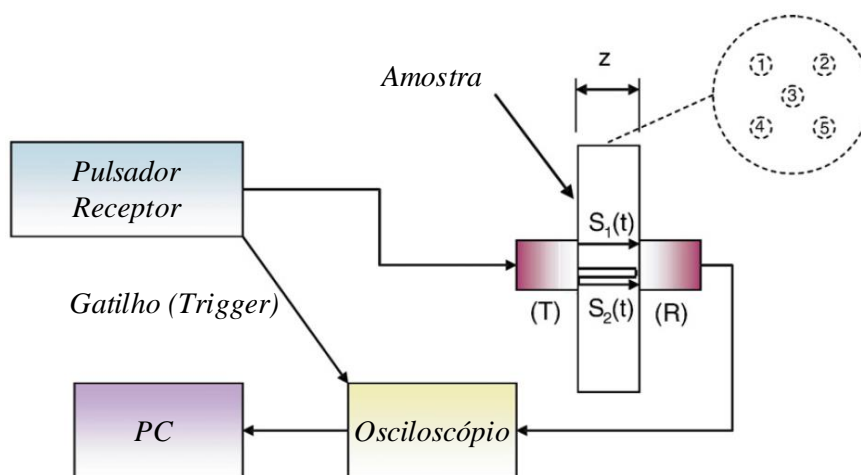
$$V_s = \frac{d}{\frac{d}{V_r} - \Delta t} \quad (6)$$

onde  $V_s$  (m/s) é a velocidade do som na amostra de interesse,  $V_r$  (m/s) é a velocidade do som na amostra de referência,  $d$  (mm ou cm) é a espessura da amostra e  $\Delta t = t_2 - t_1$  (s) é a diferença entre os tempos de chegada de cada onda.

$$\alpha_f = \frac{8.686}{d} \left[ \ln \frac{|A_o(f)|}{|A_s(f)|} + \ln |T(f)| \right] \quad (7)$$

onde  $\alpha_f$  (dB/mm ou dB/cm) é o coeficiente de atenuação dependente da frequência,  $d$  (mm ou cm) é a espessura da amostra,  $A_o(f)$  é a magnitude do espectro em frequência do sinal de referência,  $A_s(f)$  é a magnitude do espectro em frequência do sinal da amostra, obtidos pela Transformada de Fourier, e  $T$  é o coeficiente de transmissão (Equação 3).

Para ilustrar o emprego desta técnica em uma situação prática e elucidar os conceitos que foram mencionados, apresenta-se o trabalho realizado por Kurtis et al. (2007). Nesse trabalho os autores utilizaram o método de transmissão-recepção para caracterizar a porosidade de pasta de cimento endurecida quanto à sua fração de volume e tamanho médio dos poros. A Figura 19 mostra um diagrama da configuração que foi aplicada pelos autores e a Figura 20 apresenta as formas de onda obtidas e alguns resultados. As amostras foram examinadas para diferentes composições para a fração de água e cimento utilizada na mistura.



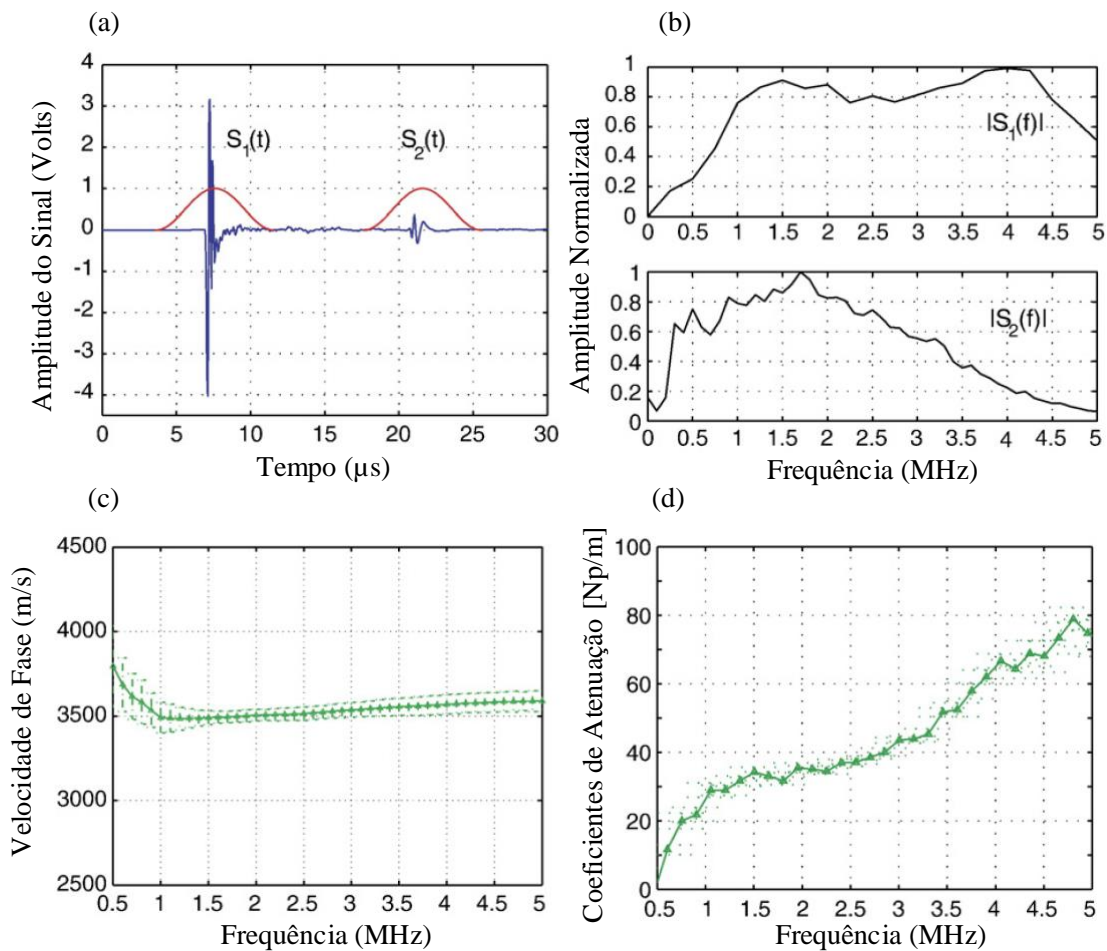
**Figura 19: Configuração em modo transmissão-recepção utilizada por Kurtis et al. (2007) em seus experimentos.**

**Fonte: Adaptado de (KURTIS et al., 2007).**

Uma vez obtidos os sinais no domínio do tempo (Figura 20a), os autores calcularam seus correspondentes espectros em frequência (Figura 20b), através da Transformada de Fourier,  $S_1(f)$  e  $S_2(f)$ , respectivamente. Examinando a Figura 20b, e comparando os espectros de cada sinal é possível visualizar a dependência em frequência do coeficiente de atenuação. Dessa forma, os autores calcularam diversos coeficientes de atenuação para várias frequências na faixa indicada (Figura 20d).

Em geral, o valor adotado para o coeficiente de atenuação é o correspondente





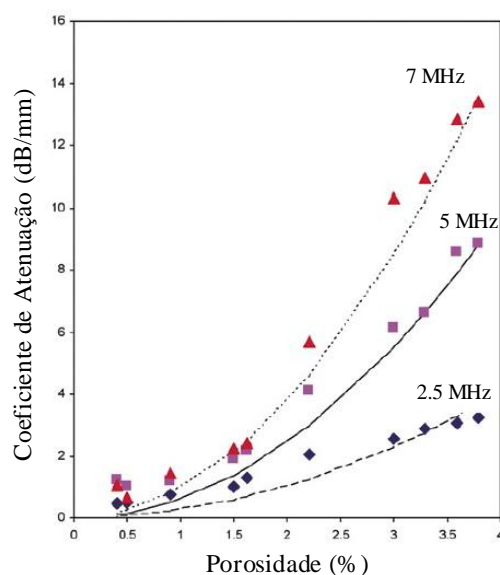
**Figura 20: Resultados obtidos por Kurtis et al. (2007) em seus experimentos. (a) Sinais no domínio do tempo. (b) Espectro em frequência. (c) Velocidade de propagação do som. (d) Coeficiente de atenuação em função da frequência.**

Fonte: Adaptado de (KURTIS et al., 2007).

calculado para a frequência central do transdutor utilizado, porém é comum encontrar autores que preferem utilizar a inclinação da reta como valor para o referido coeficiente. Os resultados obtidos pelos autores com o método ultrassônico foram comparados com resultados de análise petrográfica. Dessa forma, eles indicam que a atenuação da amplitude do sinal ultrassônico, ao interagir com as amostras, se mostrou um parâmetro relevante na análise e estimativa da fração de volume e tamanho médio

dos poros. Seguindo nessa linha, Hernández et al. (2006) desenvolveram um modelo fundamentado na velocidade de propagação do som, para estimativa da porosidade de materiais baseados em cimento. Ainda nesse campo de materiais, Goueygou et al. (2009) estudaram o comportamento da velocidade do som e sua relação com a porosidade de argila.

Birt e Smith (2004) fizeram uma revisão de métodos NDE, principalmente baseados em ultrassom, utilizados para a caracterização da porosidade de polímeros compósitos reforçados por fibras. Além disso, os autores também realizaram seus próprios experimentos, utilizando a técnica de transmissão - recepção em amostras desse material. Apontaram que a velocidade de propagação do som diminui com o aumento da porosidade, e verificaram, também, a dependência em frequência do coeficiente de atenuação e mostraram (Figura 21) que tal coeficiente aumenta com o aumento da porosidade e, também, é maior quanto maior a frequência do transdutor.



**Figura 21: Análise conduzida por Birt e Smith (2004) do coeficiente de atenuação em compósitos poliméricos reforçados por fibras, para diferentes valores de porosidade e frequência de transdutor.**

**Fonte: Adaptado de (BIRT; SMITH, 2004).**

Reed et al. (1993) e Jeong (1997) são trabalhos que também estudaram materiais compósitos. Avaliando diversas amostras com diferentes frações de volume, correlacionam o efeito da porosidade com a atenuação do sinal de ultrassom. Seus resultados reforçam o que já foi apresentado e também indicam maior atenuação do sinal quanto maior o conteúdo de vazio. Propõem ainda, um método para estimar a porosidade de compósitos com base na inclinação da curva do coeficiente de atenuação.

Langton et al. (1984), Wear (2000), Sakata et al. (2004), Lee (2014), Aygün e Barlow (2015) são exemplos de trabalhos que estudaram condições ósseas, basicamente ossos cancerosos, espessura cortical e osteoporose. Em particular, Lee (2014) emprega amostras confeccionadas em espuma de níquel, que imitam estruturas ósseas. Todos utilizam a técnica de transmissão - recepção de ultrassom, com base na velocidade de propagação do som e/ou no coeficiente de atenuação, com o objetivo de predição e diagnóstico dessas entre outras condições clínicas que podem acometer a estrutura óssea. Nesse sentido, Gräsel et al. (2017) propõem e desenvolvem um dispositivo, aplicando essa técnica de instrumentação, para medição da porosidade óssea, com base na avaliação da velocidade de propagação do som. O emprego de técnicas de ultrassom é bastante relevante e vantajoso nessa área, principalmente por permitir avaliações da estrutura óssea sem a utilização de radiação ionizante, como é o caso do Raio-X.

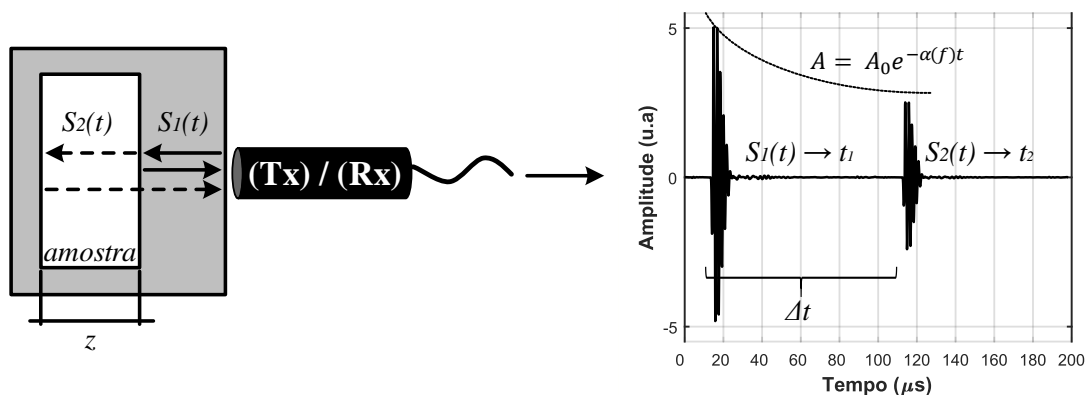
Outra área de destaque na utilização desse método, para avaliação e estimativa de porosidade, é a de materiais cerâmicos. Nesse âmbito, pode-se citar, por exemplo, os trabalhos de Kasap et al. (1994) e Kohout et al. (2013). A porosidade nesse tipo de material está significativamente relacionada à parâmetros como condutividade térmica, filtração e rigidez estrutural.

No que se refere à hidrato de THF, o trabalho de Pohl et al. (2018) representa o único encontrado na literatura, até o momento, que faz uma avaliação de parâmetros acústicos desse composto químico. Os autores utilizaram a técnica de transmissão - recepção e investigaram o comportamento da velocidade de propagação do som e a atenuação do sinal durante o processo de formação do hidrato. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a velocidade do som aumenta e o conteúdo

em frequência do sinal, e respectiva amplitude, diminuem ao decorrer da formação. Embora não realizem uma estimativa da porosidade do hidrato formado, os autores argumentam que os resultados sugerem a presença de uma porosidade intrínseca na estrutura policristalina resultante, capaz de influenciar os parâmetros analisados.

#### 2.4.2 TÉCNICA PULSO - ECO

Nesse método de instrumentação, apenas um transdutor já é suficiente para a realização de medidas. Dessa maneira, o mesmo transdutor atua como transmissor e receptor da onda de ultrassom. A Figura 22 ilustra o arranjo básico utilizado nessa configuração.



**Figura 22: Exemplo da configuração básica da técnica de pulso - eco.**

**Fonte: Autoria própria.**

O princípio de funcionamento consiste na emissão da onda sonora que propaga-se pelo material, após a transmissão do pulso o transdutor altera seu estado para a função de receptor, e aguarda o eco sonoro proveniente das reflexões de onda que retornam em sua direção, sendo, então, adquiridas. Assim como ocorre no método de transmissão - recepção, os parâmetros ultrassônicos envolvidos são a velocidade de propagação do som no meio e a atenuação da amplitude do sinal, que são afetadas pelas eventuais não-homogeneidades do meio como falhas, discontinuidades e porosidade

(KRAUTKRÄMER; KRAUTKRÄMER, 1990), (KUTTRUFF, 1991), (SHULL, 2002).

Os sinais no domínio do tempo são, agora, resultados da reflexão do pulso ultrassônico nas duas bordas da amostra de teste. Como ilustrado na Figura 22, o sinal  $S_1(t)$  representa a reflexão na borda da frente e o sinal  $S_2(t)$  a reflexão na borda de trás. Além disso, como diferencial desse método, em comparação com o de transmissão - recepção, entre os sinais  $S_1(t)$  e  $S_2(t)$  pode ser observado e calculado a localização de falhas e o *backscattering* resultante das múltiplas reflexões internas ao material, como mostrado na Figura 23. A Equação 8 e a Equação 9 expressam a velocidade de propagação do som no meio e o coeficiente de atenuação, respectivamente, para o método pulso - eco.

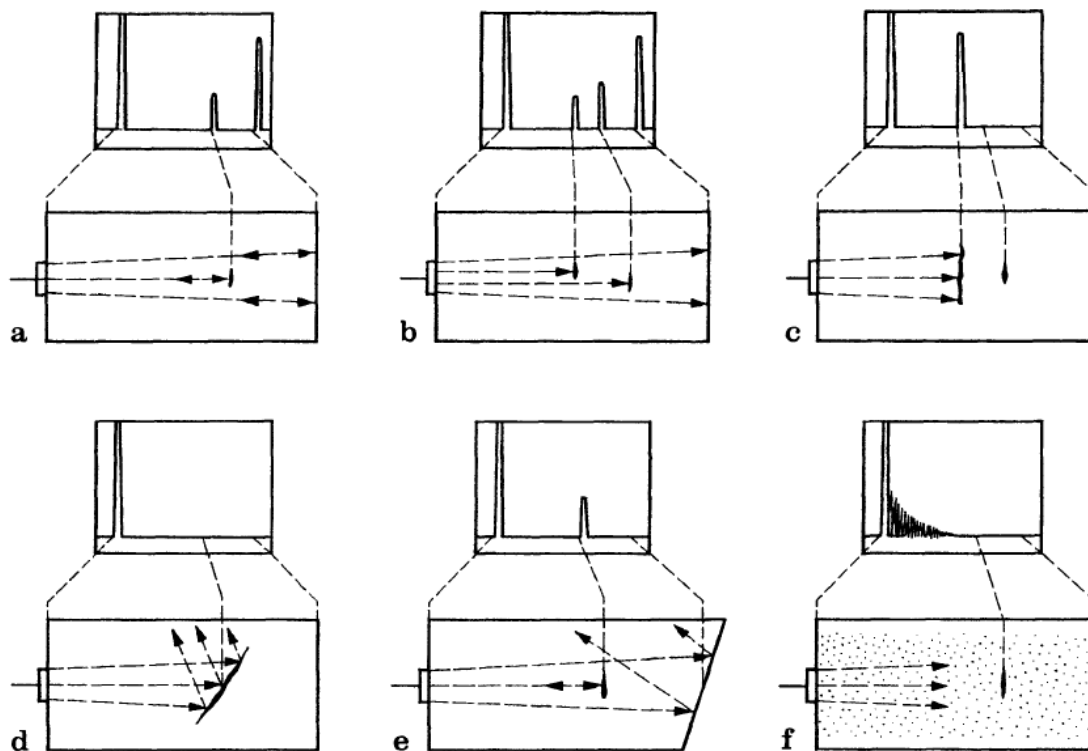
$$V = \frac{2d}{\Delta t} \quad (8)$$

onde  $V$  (m/s) é a velocidade de propagação do som no meio;  $d$  (mm ou cm) é a espessura da amostra e  $\Delta t = t_2 - t_1$  (s), é a diferença entre os tempos de chegada de cada onda.

$$\alpha_f = \frac{1}{2d} \ln \left[ \frac{1 - R^2}{S_2(f)/S_1(f)} \right] \quad (9)$$

onde  $\alpha_f$  (Np/mm ou Np/cm) é o coeficiente de atenuação dependente da frequência,  $d$  (mm ou cm) é a espessura da amostra,  $S_1(f)$  é o espectro em frequência do sinal refletido na borda da frente amostra,  $S_2(f)$  é o espectro em frequência do sinal refletido na borda de trás da amostra, ambos obtidos pela Transformada de Fourier, e  $R$  é o coeficiente de reflexão (Equação 2).

Nesse método, é comum a utilização de *buffers*, que desempenham o papel de linhas de atraso, entre o transdutor e a amostra, em detrimento do contato direto. A razão para tal está associada principalmente às características intrínsecas dos transdutores. O pulso ultrassônico é gerado pela aplicação de um sinal de alta tensão, da ordem de centenas de volts, e curta duração, ao cristal piezoelétrico que entra em oscilação e



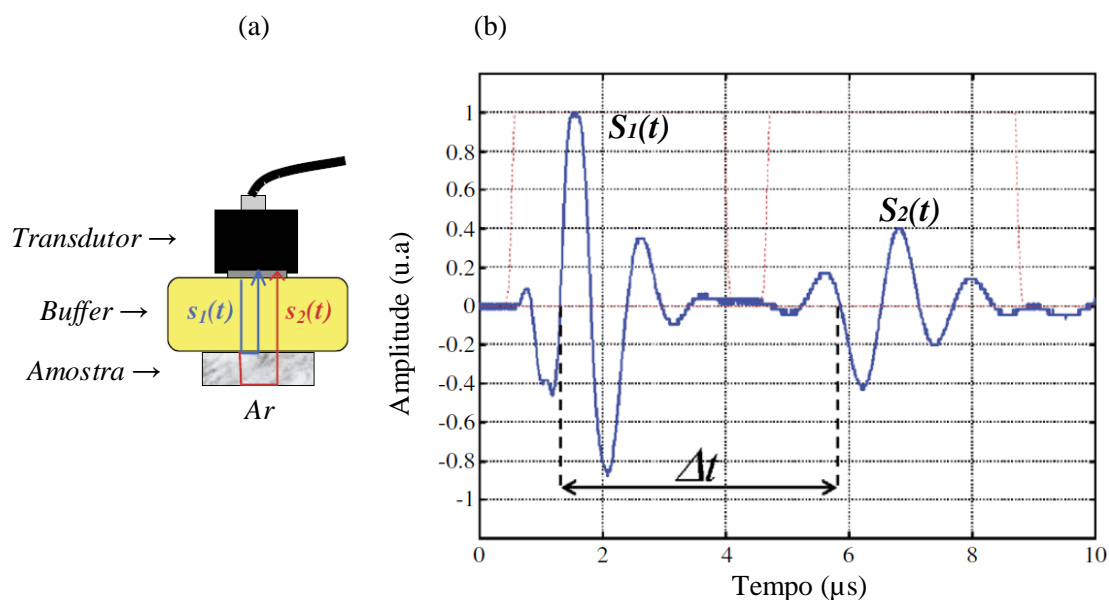
**Figura 23:** Exemplo de sinais e informações que podem ser obtidas por meio da técnica de pulso - eco. (a) uma falha pequena entre as bordas da amostra; (b) duas falhas pequenas entre as bordas da amostra; (c) uma falha grande impedindo a reflexão do som na borda de trás da amostra; (d) uma falha grande inclinada desviando os sinais de reflexão, não sendo adquiridos pelo transdutor; (e) detecção de uma falha pequena e sem visualização da borda de trás da amostra devido à sua inclinação; (f) intenso *backscattering* impedindo a detecção da falha.

**Fonte:** (KRAUTKRÄMER; KRAUTKRÄMER, 1990).

produz a onda sonora. Em seguida, o transdutor passa a funcionar como receptor, porém o cristal ainda apresenta uma vibração remanescente do processo de excitação antes de entrar em repouso e estar apto a receber sinais de reflexão provenientes da amostra. Uma vez que o transdutor está em modo recepção, tal vibração espúria é interpretada como reflexão e pode mascarar o sinal  $S_1(t)$  se em contato direto com a amostra. Esse fenômeno é conhecido como *Dead Zone* ou *Main Bang*, e não ocorre com o método de transmissão - recepção (KRAUTKRÄMER; KRAUTKRÄMER, 1990), (KOCIS;

FIGURA, 1996), (HELLIER, 2001).

A fim de exemplificar o método e esclarecer os conceitos apresentados, o trabalho desenvolvido por Lafhaj et al. (2006) será explorado com mais detalhes. Nesse trabalho os autores utilizaram a técnica pulso - eco com o objetivo de correlacionar a porosidade e permeabilidade de argamassa, que é um material cimentício, com parâmetros ultrassônicos (velocidade do som e atenuação). A Figura 24 apresenta a configuração em pulso - eco utilizada durante os experimentos e os sinais no domínio do tempo envolvidos, em que  $S_1(t)$  representa a reflexão na parte superior (borda de cima) da amostra e  $S_2(t)$  a reflexão na parte inferior da amostra (borda de baixo).

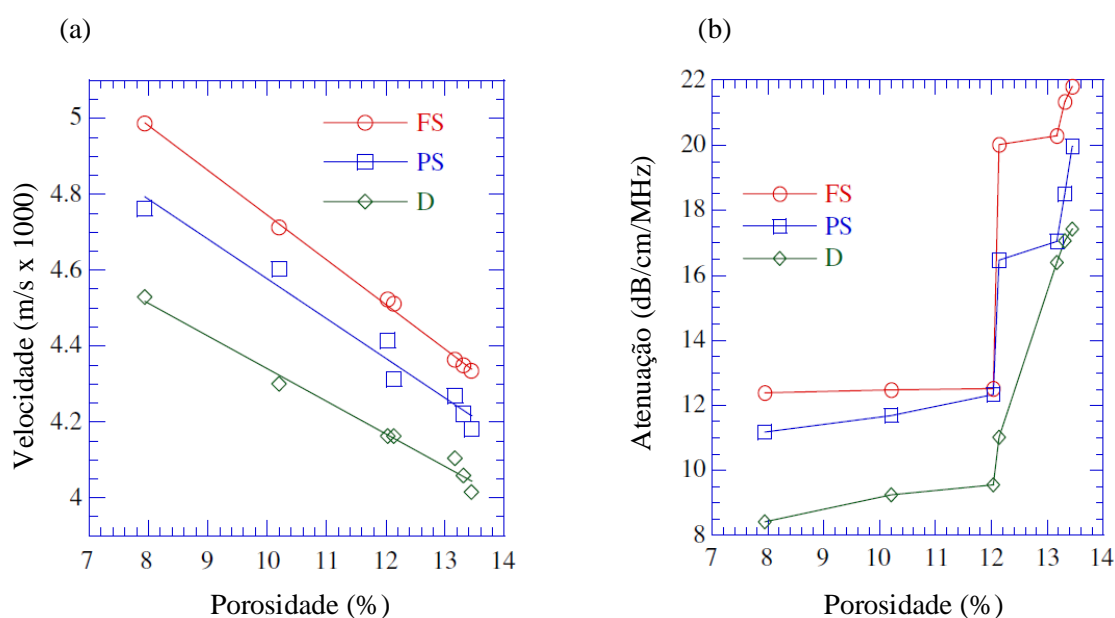


**Figura 24:** (a) diagrama esquemático do aparato experimental utilizado por Lafhaj et al. (2006); (b) sinais adquiridos.

Fonte: Adaptado de (LAFHAJ et al., 2006).

Foram analisadas sete amostras de argamassa, de diferentes proporções de água e cimento utilizadas nas misturas, em diferentes etapas do processo de secagem (amostra seca, amostra parcialmente saturada de água e amostra totalmente saturada de água), com porosidades na faixa de 8% a 14%.

Os autores concluíram que a velocidade de propagação do som diminui com o aumento da porosidade e permeabilidade, contudo, é relativamente maior quanto maior o nível de saturação da amostra (Figura 25a). Com relação ao coeficiente de atenuação, afirmam que o mesmo aumenta com o aumento da porosidade, permeabilidade e nível de saturação (Figura 25b). Em trabalho posterior, Lafhaj e Goueygou (2009) utilizando o mesmo método e tipo de amostras, ampliaram a faixa de investigação de porosidade para até 35%, e simularam em laboratório o processo de degradação desse material. Como resultados, obtiveram o mesmo padrão de comportamento para os parâmetros acústicos considerados.



**Figura 25:** (a) comportamento da velocidade de propagação do som; (b) comportamento do coeficiente de atenuação. Ambos em função da porosidade e do nível de saturação das amostras, onde FS (*Full Saturation*), PS (*Partial Saturation*) e D (*Dry*), representam os níveis de saturação completo, parcial e seco, respectivamente.

Fonte: Adaptado de (LAFHAJ et al., 2006).

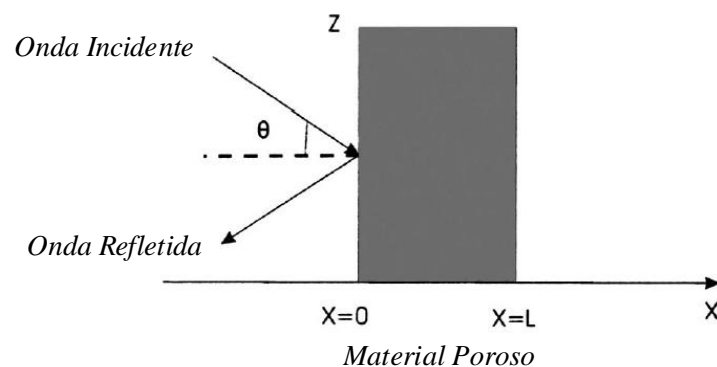
Laux et al. (2006) investigaram a fração de volume de membranas de argila na faixa de 38% a 60% de porosidade. Eren et al. (2012) caracterizaram a porosidade e detectaram falhas em revestimentos cerâmicos, os autores afirmam que a velocidade



de propagação do som é um meio confiável para estimar a porosidade em materiais cerâmicos, declaram, ainda, que a análise do tempo de trânsito dos sinais permite a detecção e localização de falhas no material. Zou e Meegoda (2018) propuseram um modelo baseado no método dos elementos finitos para estimativa da porosidade de pasta de cimento usando como parâmetro, entre outros, a velocidade de propagação do som no meio.

Fellah et al. (2003) modelaram o comportamento de propagação da onda de ultrassom para um meio poroso rígido de face plana, em incidência oblíqua do pulso ultrassônico sobre a amostra, propagando-se por um *buffer* líquido (Figura 26). Embora a configuração mostrada na Figura 26, na literatura, possa ser classificada como método de transmissão - recepção, por utilizar dois transdutores, um para emissor e outro para receptor, optou-se por descrevê-la na seção de pulso - eco, uma vez que o sinal recebido refere-se aos ecos refletidos pela estrutura interna do material que voltam na direção do transdutor.

Como resultado, obtiveram equações para o cálculo da tortuosidade (Equação 10) e da porosidade, em função da tortuosidade, (Equação 11), de materiais com base no coeficiente de reflexão para dois ângulos de incidência diferentes.



**Figura 26: Descrição da geometria do problema, utilizada para modelagem da propagação da onda de ultrassom efetuada por Fellah et al. (2003).**

**Fonte: Adaptado de (FELLAH et al., 2003).**

$$\alpha_{\infty} = \frac{\left(\frac{(1-r_2)(1+r_1)\cos\theta_2}{(1+r_2)(1-r_1)\cos\theta_1}\right)^2 \sin^2\theta_1 - \sin^2\theta_2}{\left(\frac{(1-r_2)(1+r_1)\cos\theta_2}{(1+r_2)(1-r_1)\cos\theta_1}\right)^2 - 1} \quad (10)$$

onde  $\alpha_{\infty}$  é a tortuosidade,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os dois ângulos de incidência distintos,  $r_1$  e  $r_2$  são os coeficientes de reflexão em cada ângulo.

$$\phi = \frac{\alpha_{\infty}(1-r_i)\cos\theta_i}{(1+r_i)\sqrt{\alpha_{\infty} - \sin^2\theta_i}} \quad i = 1, 2 \quad (11)$$

onde  $\phi$  é a porosidade,  $r_i$  é o coeficiente de reflexão,  $\theta_i$  é o ângulo de incidência.

Os autores validaram experimentalmente o método desenvolvido estimando a porosidade de três espumas plásticas industriais, com porosidades de 80%(M1), 92%(M2) e 98%(M3). Os resultados obtidos mostraram elevada correspondência em comparação com as medidas realizadas por um porosímetro. Abassi et al. (2013), utilizando esse mesmo método obtiveram êxito no cálculo da porosidade de meteoritos.

Kim et al. (2013) estimaram a porosidade de materiais compósitos laminados, na faixa de 0,01% a 11,90%, utilizando a Transformada *Wavelet* na decomposição dos sinais de *backscattering*, que representa a porção de interesse do sinal adquirido, como pode ser visto na Figura 27. Por usarem o transdutor em contato direto com a amostra, é possível notar (Figura 27) a ocorrência do fenômeno *main bang*, descrito anteriormente, e como ele interfere na aquisição do sinal.

Embora tenham disponível o sinal refletido na parede de trás da amostra, os autores não o utilizaram no processamento. Isso caracteriza uma nova abordagem na aplicação da técnica de pulso - eco para estimativa de porosidade, onde nenhum sinal de referência é necessário, tampouco o conhecimento prévio da espessura da amostra. Dessa forma, os parâmetros utilizados pelos autores foram a amplitude de pico (no domínio do tempo) e a magnitude da frequência de pico (no domínio da frequência) do sinal. Os autores mostraram (Figura 28) que ambos os parâmetros diminuem com o

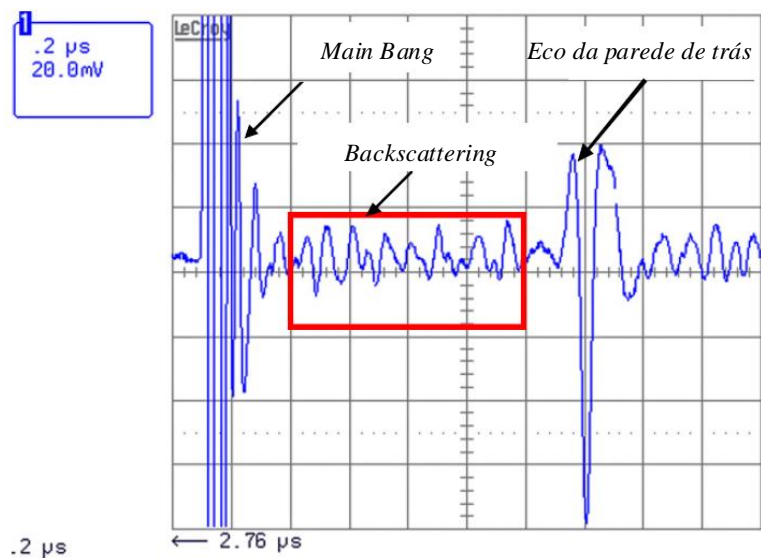


Figura 27: Sinais no domínio do tempo obtidos por Kim et al. (2013), destacando o sinal de *backscattering* representando a região de interesse utilizada no processamento.

Fonte: Adaptado de (KIM et al., 2013).

aumento da porosidade do material.

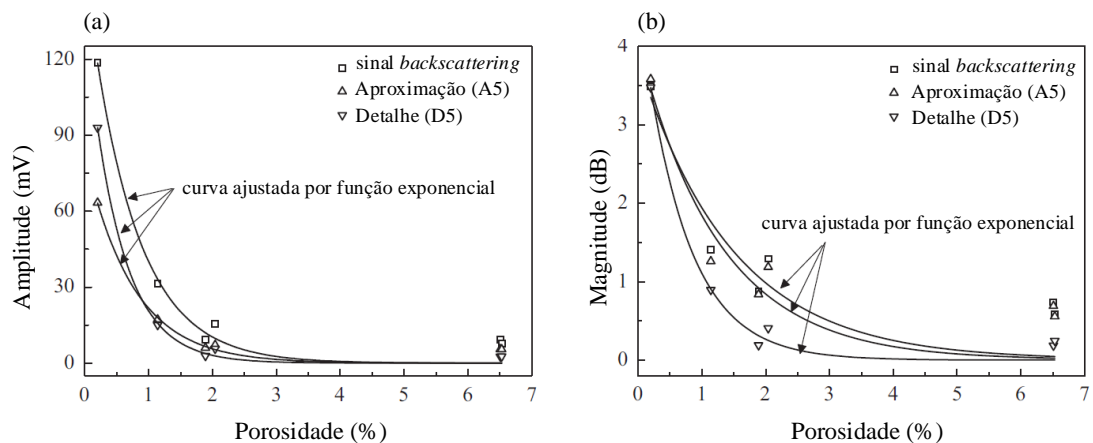


Figura 28: Resultados obtidos por Kim et al. (2013). (a) evolução da amplitude de pico em função da porosidade; (b) evolução da magnitude da frequência de pico em função da porosidade.

Fonte: Adaptado de (KIM et al., 2013).

Carrión et al. (2014) em seu trabalho, também não fizeram uso de um sinal de referência e nem da espessura da amostra. Os autores utilizaram uma porção do sinal de *backscattering* e propuseram um método baseado na medida do grau de previsibilidade de séries temporais para a caracterização de materiais. Ainda que o objetivo não seja efetivamente o cálculo de porosidade, como proposta de validação do método, estimaram a porosidade de pastas de cimento, obtendo resultados coerentes. Operaram na faixa de *scattering* classificada como *Rayleigh Scattering*, e sinalizam que o método deve ser empregado apenas nessa região. Portanto, até o momento, esse, e o trabalho de (KIM et al., 2013), são os únicos trabalhos encontrados na literatura com esse tipo de proposta.

Além dos já citados, diversos outros autores têm desenvolvido trabalhos para compreender a correlação existente entre a porosidade de materiais e parâmetros acústicos como, por exemplo: Klimentos e McCann (1990) estabelece correlações entre a atenuação da onda com a porosidade, conteúdo de argila e permeabilidade em arenitos; Kumar e Panakkal (1999) relaciona velocidade de propagação e porosidade em estruturas policristalinas; Chen (2009) avalia a porosidade de ligas de alumínio; Ishii et al. (2016) para a porosidade de compósitos laminados reforçados por fibra de carbono; Chou et al. (2018) relaciona a porosidade com a deterioração de ossos cancerosos.

#### 2.4.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS TÉCNICAS DE INSTRUMENTAÇÃO

Como visto, tanto o método de transmissão - recepção como o de pulso - eco são amplamente utilizados para caracterização de propriedades de materiais, onde apresentou-se trabalhos dedicados à estimativa da porosidade, bem como trabalhos que estudam o mecanismo de influência dessa propriedade estrutural sobre os parâmetros acústicos.

Observou-se que há consenso quanto aos resultados, onde a velocidade de propagação do som em um meio poroso diminui com o aumento da porosidade, enquanto que o coeficiente de atenuação aumenta. Portanto, são parâmetros sensíveis à porosidade e confiáveis para serem utilizados nesse tipo de análise. Aqui, vale ressaltar

que atenuação refere-se à diminuição da amplitude do sinal, em comparação com um sinal de referência, nas aplicações que fazem uso dessa metodologia, e como está ilustrado nas Figuras 18 e 22.

Dentre os dois métodos, o pulso - eco é o que fornece mais informações a respeito do material, como ilustrado pela Figura 23. Possui as vantagens de ser necessário apenas um transdutor e acesso a apenas uma face da amostra, em comparação com transmissão - recepção onde no mínimo dois transdutores são necessários, assim como o acesso em dois lados opostos do material.

Com exceção dos trabalhos de Kim et al. (2013) e Carrión et al. (2014), todos os outros trabalhos apresentavam algum tipo de restrição no processo de operação. Nesse âmbito, observou-se que é prática bem estabelecida e difundida utilizar o eco na parede de trás da amostra (em pulso - eco), ou um eco de referência (em transmissão - recepção) para o cálculo do coeficiente de atenuação e velocidade de propagação do som. Dessa forma, as restrições encontradas incluem: a necessidade de conhecer a espessura da amostra, geralmente utilizando amostras finas; restrições quanto à preparação das amostras para não alterá-las e eventualmente modificar o resultado da medição; necessidade de ter sinais de referência para os cálculos; restrições quanto ao acoplamento do sinal antes de atingir e interagir com a amostra de interesse. Assim, a seção 3.1 descreve a proposta de estudo deste trabalho, onde busca-se uma nova abordagem na avaliação dos parâmetros ultrassônicos para a estimativa de porosidade, onde não se tem as restrições já mencionadas.

### 3 APARATO E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo inicialmente apresenta a proposta de estudo deste trabalho, que utiliza instrumentação ultrassônica para estimativa da porosidade de hidrato de THF, dado o conhecimento adquirido e as considerações realizadas no capítulo 2. Em seguida, aborda o sistema de medição ultrassônico utilizado nos experimentos conduzidos para este trabalho, descrevendo em detalhes cada elemento que o compõe. Apresenta-se as amostras porosas de referência que foram utilizadas, o processo de confecção e a respectiva metodologia experimental envolvida. Com relação aos experimentos com hidratos, dois procedimentos foram adotados com abordagens distintas, sendo uma a formação estática de hidrato e outra com agitação, onde descreve-se por meio de um diagrama o aparato associado a cada uma delas. No que se refere ao processo de aquisição dos sinais e processamento dos dados, para o cálculo dos parâmetros de estudo deste trabalho, o método descrito para as amostras de referência, aplica-se também aos experimentos com hidratos.

#### 3.1 PROPOSTA DESTE TRABALHO

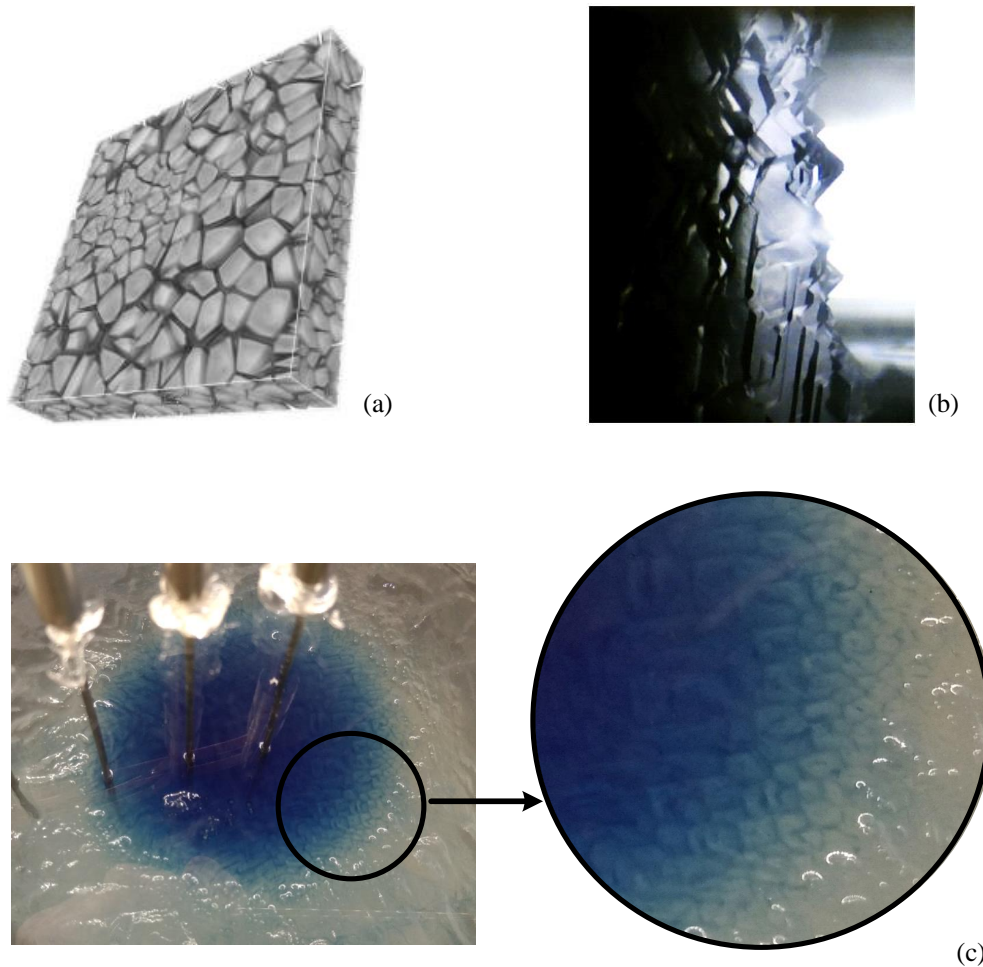
A finalidade deste trabalho é a de buscar uma alternativa para o estudo do comportamento da onda de ultrassom em materiais porosos e, conseqüentemente, propor uma metodologia para a estimativa de porosidade, em específico a porosidade de hidrato de THF, fazendo isso de forma a evitar as principais restrições discutidas na seção 2.4.3. Para tal, utiliza-se a técnica de pulso - eco que, como visto, é a técnica mais empregada em aplicações NDE e é a que pode fornecer uma maior quantidade de

informações a respeito do material. A análise envolve o estudo de quatro parâmetros relacionados à onda de ultrassom, que se podem obter por meio do processamento do sinal de *backscattering*. Tal metodologia tem a vantagem de não depender da espessura da amostra, não necessitando do eco relativo à parte de trás da mesma, e não requer um sinal de referência para embasar o processamento dos dados.

Esta proposta justifica-se pois, em aplicações industriais que utilizam técnicas de avaliação não-destrutiva por ultrassom, em particular as que utilizam pulso - eco, o eco referente à parede de trás da amostra pode não estar disponível, uma vez que a amostra pode ser muito espessa. Assim, mesmo conhecendo esse valor, o caminho de propagação do som torna-se muito extenso, fazendo com que o sinal seja severamente atenuado e pouca, ou até mesmo nenhuma, energia retorne ao transdutor, ou alcance o transdutor (em se tratando de transmissão - recepção), impossibilitando a medição. Além disso, o local disponível para instrumentação pode não permitir acesso a dois lados opostos, inviabilizando assim a utilização da técnica de transmissão - recepção.

A Figura 29 apresenta um exemplo de estrutura policristalina, e destaca dois experimentos que ilustram a morfologia do hidrato de THF. Pelas Figuras 29b e 29c, fica evidente a característica estrutural do hidrato e pela comparação dessas com a Figura 29a consideramos neste trabalho, o hidrato como sendo uma estrutura policristalina, assumindo que a porosidade possa ser determinada por meio da concentração de interstícios presentes na estrutura. Uma vez que o "grão" da morfologia do hidrato pode ser distinguido a olho nú, temos que o fenômeno de *scattering* que governa o comportamento da onda de ultrassom que se propaga na estrutura interna é o classificado como *Multiple Diffuse Backscattering*, de acordo com o que foi descrito na seção 2.3.1, exemplificado pela Figura 17.

A Figura 30 sintetiza e ilustra de maneira compreensiva a metodologia proposta. Os parâmetros a serem avaliados a partir do sinal de *backscattering* são: (1) - a amplitude de pico do módulo do eco; (2) - o coeficiente de atenuação do envelope do módulo do eco ( $\alpha$ ), onde tal envelope pode ser modelado por uma função exponencial, e aqui, destaca-se a diferença com relação ao coeficiente de atenuação descrito na



**Figura 29:** Exemplo de uma estrutura policristalina e da morfologia do hidrato de THF. (a) Modelo de uma estrutura policristalina; (b) Hidrato de THF, em experimento realizado por Varaminian et al. (2015); (c) Hidrato de THF, em experimento conduzido no NUEM-UTFPR. É possível notar a similaridade que há entre as figuras em (b) e em (c), bem como a semelhança dessas com a figura em (a). Assim, pela avaliação e comparação entre essas figuras, considera-se o hidrato de THF como sendo de natureza policristalina, assumindo que sua porosidade esteja relacionada com a concentração de interstícios nessa estrutura.

**Fonte:** (a) (BARKER et al., 2016); (b) (VARAMINIAN et al., 2015); (c) Autoria própria.

seção 2.4 e ilustrado pelas Figuras 18 e 22, onde nessa abordagem proposta avalia-se a atenuação do envelope, contrastando com a atenuação entre amplitudes de dois sinais

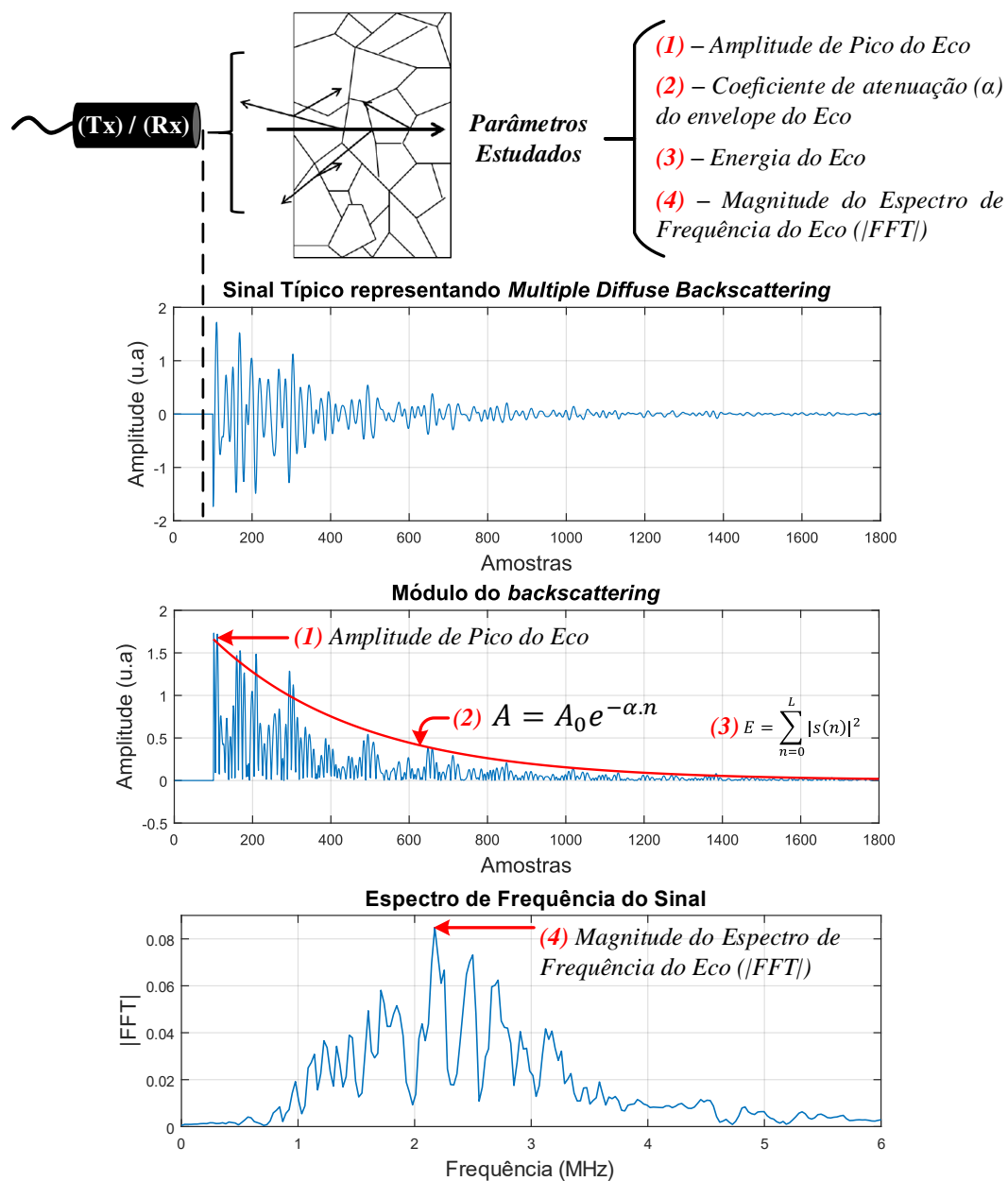


distintos; (3) - a energia do eco e (4) - magnitude da frequência de pico do eco. A partir de testes preliminares realizados com as amostras porosas de referência, tais parâmetros foram escolhidos por se mostrarem sensíveis à variação do conteúdo de porosidade.

### 3.2 SISTEMA DE MEDIÇÃO ULTRASSÔNICO

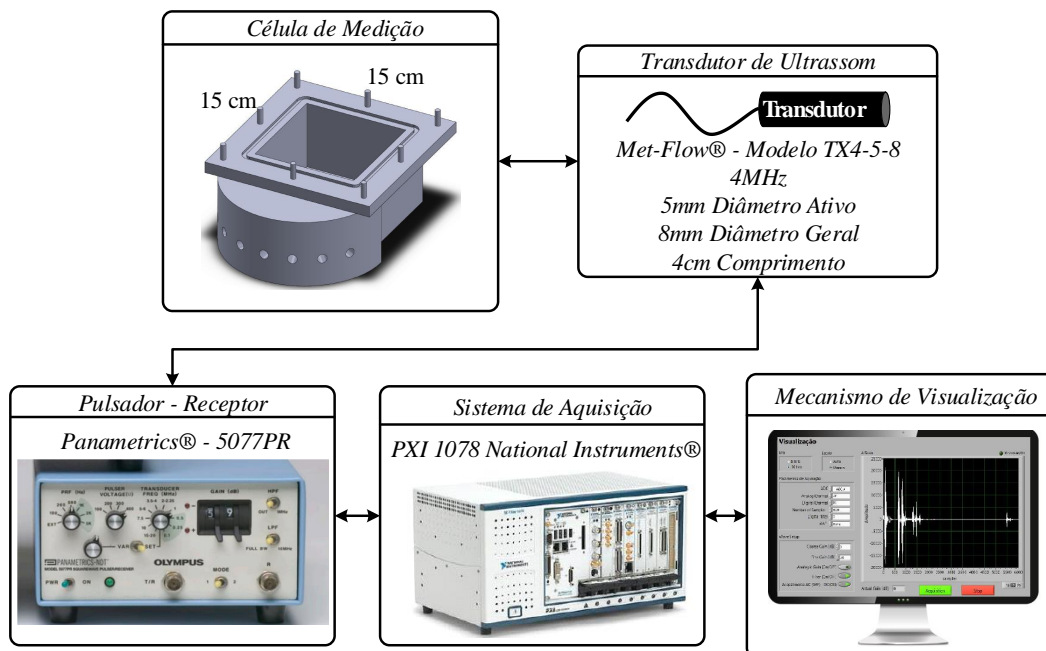
De acordo com Schmerr (2016), um sistema de medição ultrassônico é composto por ao menos cinco elementos fundamentais, sendo eles: 1 - material de teste; 2 - transdutor de ultrassom; 3 - pulsador/receptor; 4 - sistema de aquisição e 5 - mecanismo de visualização. A Figura 31 apresenta um diagrama com o sistema utilizado neste trabalho, e em seguida uma breve descrição de cada um dos componentes é fornecida.

- **Célula de Medição** - foi confeccionada em acrílico transparente a fim de confinar a solução de formação de hidrato e proporcionar a visualização do hidrato formado. Possui um volume de 405 ml, é fechada por meio de oito parafusos de aço inoxidável tipo borboleta, e vedada com auxílio de um anel de borracha (*O-Ring*), permitindo sua imersão em líquido. Pode ser utilizada para a técnica de instrumentação pulso - eco incidência normal ( $0^\circ$ ) e incidência oblíqua, com três ângulos de incidência distintos ( $19,93^\circ$ ;  $39,86^\circ$ ;  $59,79^\circ$ ). Conta, portanto, com sete orifícios para encaixe do(s) transdutor(es). Foi construída de tal forma que existe um *buffer* de acrílico de 5 cm entre a face do transdutor e a parte interna do reservatório. É utilizada, também, para as medições com as amostras porosas de referência.
- **Transdutor de Ultrassom** - o transdutor utilizado foi o modelo TX4-5-8 da *Met-Flow*®. Sua frequência central é de 4MHz, seu diâmetro ativo é de 5 mm e o diâmetro geral de 8 mm, com um comprimento do envólucro de 4 cm, formato cilíndrico. Em uma extremidade encontra-se o encapsulamento do elemento ativo (cristal piezoelétrico) e na outra um conector BNC. É um transdutor selado



**Figura 30:** Descrição da proposta de estudo deste trabalho, evidenciando os parâmetros que serão avaliados quanto aos seus comportamentos em função da porosidade do material de teste.

Fonte: Autoria própria.



**Figura 31: Diagrama do sistema de medição ultrassônica utilizado neste trabalho.**

**Fonte: Autoria própria.**

que permite a utilização em imersão. Foi empregado apenas um transdutor funcionando tanto como transmissor como receptor da onda sonora.

- Pulsador / Receptor** - dispositivo de *hardware* com a função de excitar o transdutor de ultrassom por meio de pulsos de alta tensão e curta duração. O equipamento utilizado foi o *Panametrics-NDT®* modelo 5077PR. Os parâmetros configuráveis são: PRF (*Pulse Repetition Frequency*), que é a taxa com que o aparelho envia pulsos de excitação ao transdutor (100Hz → 5kHz, ou sinal externo); Tensão do pulso de excitação (100V → 400V); Frequência do transdutor (0.1MHz → 20MHz); Ganho analógico, ou atenuação, (0dB → 59dB); Filtros passa-alta e passa-baixa (On → Off); Modo de operação (1 - transmissão - recepção, 2 - pulso - eco). Possui uma saída RF, que são os ecos recebidos pelo transdutor, e uma saída de sincronização que serve como *trigger* para o sistema de aquisição sempre que o transdutor é excitado, tem a mesma frequência que PRF.

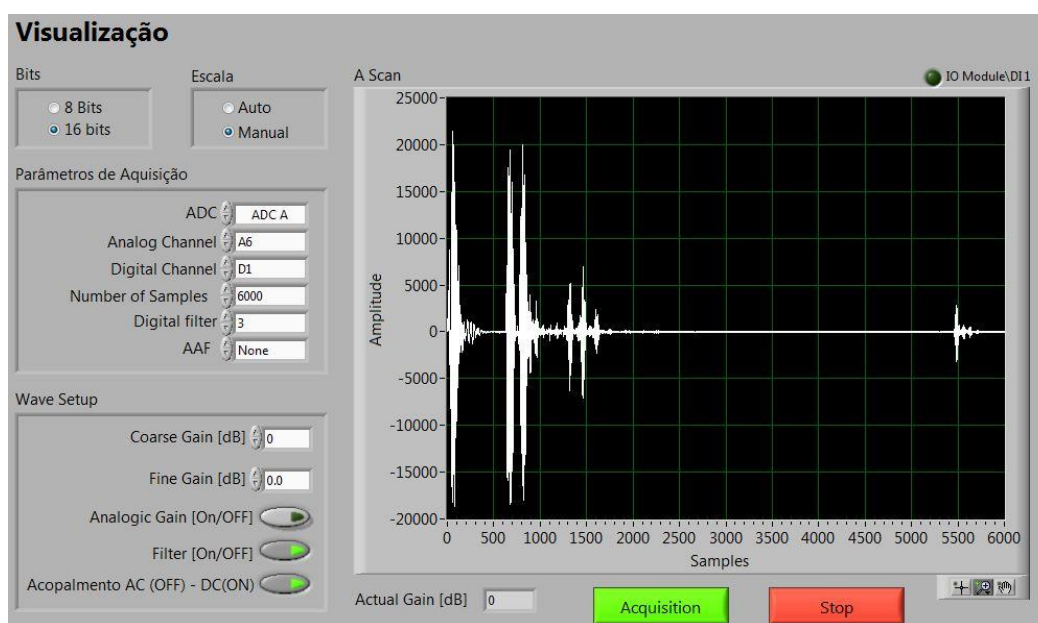
- **Sistema de Aquisição e Visualização** - o sistema de aquisição é composto, basicamente, por quatro módulos, todos da *National Instruments*® (NI). A base do sistema é um chassis modelo NI PXIe-1078, em que a sigla PXI refere-se a *PCI eXtensions for Instrumentation*. Trata-se de uma plataforma e aquisição de dados, por meio de módulos periféricos conectados a barramentos de comunicação dedicados à instrumentação. Esse chassis é controlado por um módulo NI PXIe-8135, que desempenha a função de um computador, disponibilizando recursos de *hardware* (processador, memória, armazenamento etc), e recursos de *software* (sistema operacional) para operacionalização da plataforma.

A aquisição dos dados é realizada por meio de um circuito sintetizado em uma FPGA (*Field Programmable Gate Array*), que é o módulo periférico conectado ao barramento, modelo NI PXIe-7966R. A interface entre a FPGA e o sinal analógico, proveniente da medição com o transdutor de ultrassom, se dá por meio de um adaptador conversor analógico-digital (*ADC-Analog to Digital Converter*) modelo NI 5752R que possui 32 entradas analógicas, divididas entre 4 ADCs, e frequência de amostragem de 50MHz. A programação da FPGA, e das interfaces gráficas, é efetuada através do *software LabView*®.

Essa aplicação em FPGA, bem como as interfaces gráficas associadas, que serão descritas adiante, foram desenvolvidas e vêm sendo aprimoradas e atualizadas por diversos integrantes do laboratório LASCA (Laboratório de Automação e Sistemas de Controle Avançado) - UTFPR, ao longo dos anos (BOSTELMANN, 2016). Nesse contexto, a principal contribuição do autor deste trabalho, refere-se à atualização do sistema para operar com mais de um canal de aquisição, que era uma demanda antiga do laboratório. Atualmente, existe uma versão do sistema com quatro canais de aquisição, contudo a atualização proposta foi feita de tal modo que o sistema agora é facilmente escalável para mais canais se necessário, respeitando a limitação de *hardware* da FPGA, obviamente. Além dessa, outras atualizações foram feitas como, por exemplo, melhorias na usabilidade das interfaces gráficas, inserção de caixa de diálogo para selecionar o diretório de armazenamento da aquisição, outra importante atualização foi a

seleção do modo de aquisição, que pode ser: por intervalo de tempo, onde a aquisição é feita ininterruptamente em intervalos de tempo pré-determinados; por quantidade, onde define-se o número de aquisições desejadas e o intervalo de tempo entre elas.

Com relação às interfaces gráficas, existem duas, uma para visualização (Figura 32) e outra para aquisição (Figura 33) do sinal de ultrassom.

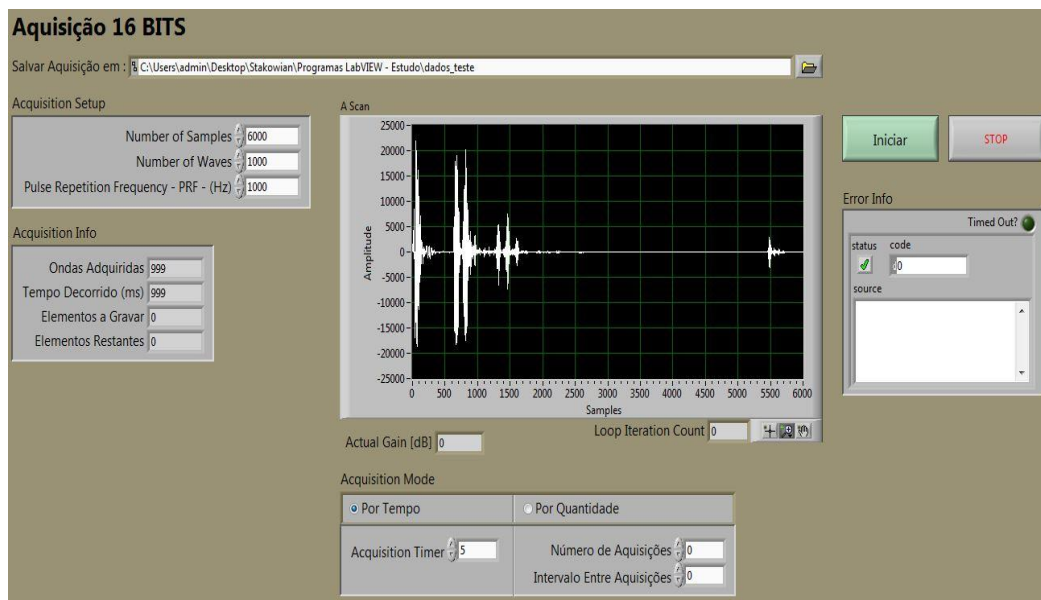


**Figura 32: Interface gráfica em LabView® para visualização de sinais de ultrassom em tempo real.**

**Fonte: Autoria própria.**

Na interface de visualização (Figura32), é possível configurar diversos parâmetros como, por exemplo, o conversor analógico-digital do adaptador NI 5752R, o canal analógico utilizado, configurar e ligar ou desligar o ganho digital e o número de amostras a serem adquiridas para a onda de ultrassom *A-Scan*. Ao clicar no botão *Acquisition*, o usuário é direcionado para a interface de aquisição de sinais (Figura33). Uma vez nessa interface, o usuário deve selecionar o diretório

onde o arquivo de aquisição será salvo, o número de amostras necessárias bem como a quantidade de ondas por aquisição, além de informar o PRF utilizado no pulsador-receptor. Por fim, seleciona-se o modo de aquisição, e ao clicar no botão "Iniciar" o processo de aquisição é estabelecido.



**Figura 33: Interface gráfica em *LabView*® para aquisição de sinais de ultrassom.**

**Fonte: Autoria própria.**

### 3.3 EXPERIMENTOS COM AMOSTRAS POROSAS DE REFERÊNCIA

Dada a metodologia proposta na seção 3.1 e com a finalidade de avaliar e compreender o comportamento dos parâmetros acústicos mencionados, em função da porosidade de materiais, especificamente os de porosidade cuja morfologia pode ser classificada como sendo de interstícios, em primeiro lugar realizou-se experimentos em amostras porosas de referência, cujo valor de porosidade é previamente conhecido. Essa abordagem caracteriza um ambiente controlado e de referência para fundamentar o desenvolvimento da análise.

As amostras de referência foram confeccionadas utilizando tecnologia de impressão 3D, em parceria com o laboratório NUFER (Núcleo de Manufatura Aditiva e Ferramental) da UTFPR, e podem ser vistas na Figura 34. Tais amostras foram impressas com uma impressora *3DCloner* utilizando filamento PLA (Poliácido Láctico) vermelho *Cherry*, 1,75 mm de diâmetro, da empresa 3DFila.



**Figura 34:** Amostras porosas de referência, impressas com tecnologia 3D, utilizadas neste trabalho.

**Fonte:** Autoria própria.

O processo de impressão permite diversos padrões de preenchimento do corpo sólido como, por exemplo, triangular, *grid*, *honeycomb*, *wigle* e *rectilinear*. Na confecção dessas amostras foi utilizado o padrão *rectilinear*, que é um preenchimento por meio de linhas retas, onde aplicou-se incrementos angulares de  $10^\circ$  na direção de orientação de depósito do filamento entre as camadas. Dentre os padrões e métodos de preenchimentos disponíveis, após um processo iterativo de confecção de algumas amostras porosas de teste, adotou-se o procedimento descrito pois foi o que forneceu uma melhor configuração para simulação de uma estrutura policristalina.

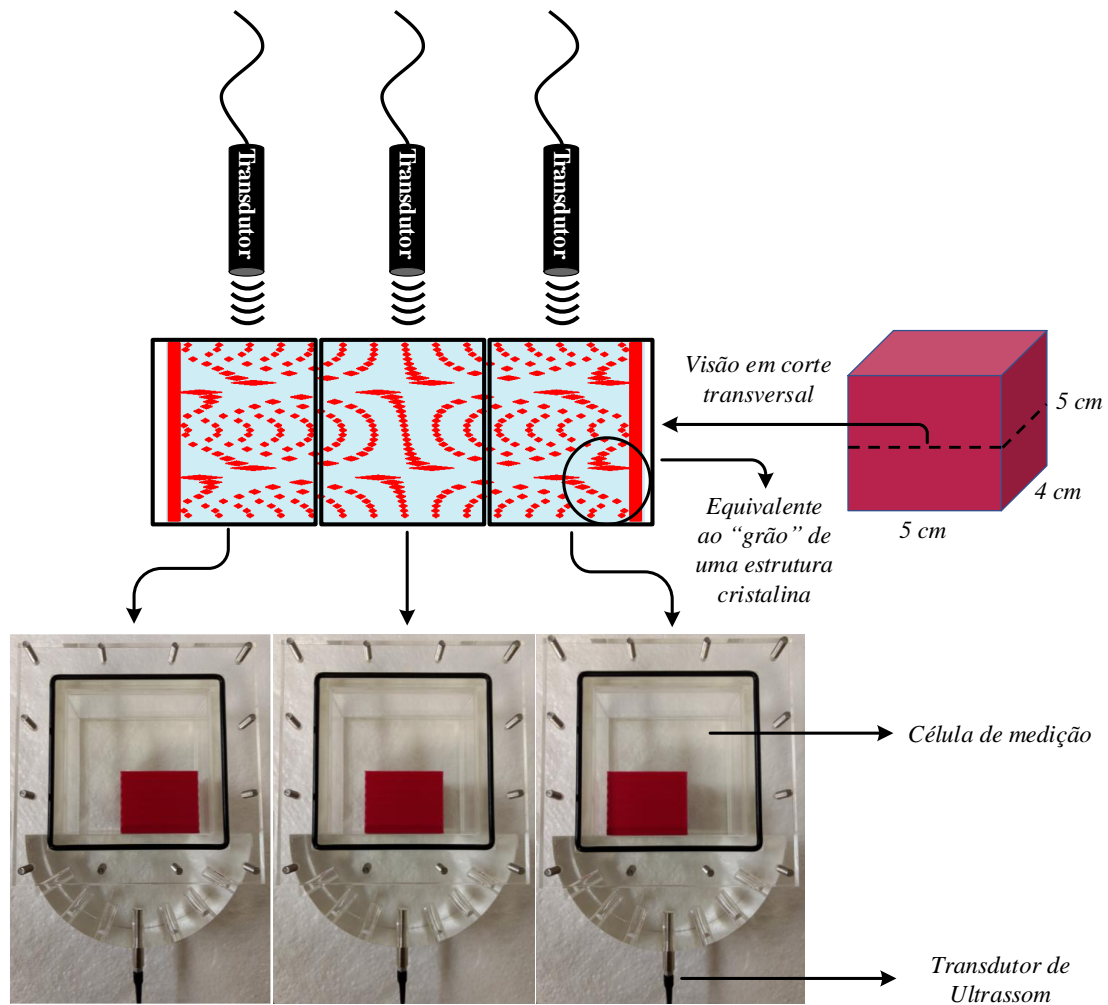
A porosidade de cada amostra é controlada pelo volume de preenchimento empregado, sendo assim, uma amostra dita ser 60% porosa apresenta um volume de preenchimento de 40%, ou seja, 40% de material sólido depositado durante o processo de impressão.

Foram produzidas 14 amostras com diferentes níveis de porosidade, sendo eles 0%, 35%, 40% e assim por diante com incrementos de 5% até chegar na amostra final de 95%, como pode ser observado na Figura 34. Não se tem amostras entre 0% e 35% pois os responsáveis pela confecção no laboratório NUFER, informaram que não seria possível garantir a precisão de impressão nessa faixa de porosidade. O método de preenchimento empregado, cuja visão em corte transversal de uma amostra está ilustrada na Figura 35, se assemelha a uma estrutura cuja morfologia de porosidade pode ser classificada como porosidade por interstícios e, portanto, levando em conta as considerações feitas na seção 3.1, assume-se ser plausível para fornecer uma simulação da morfologia encontrada em hidratos de THF.

O procedimento experimental envolvendo essas amostras pode ser descrito da seguinte forma: inicialmente o transdutor foi posicionado no orifício de encaixe presente na célula de medição, em incidência normal para aplicação da técnica de pulso - eco, utilizando gel acoplante da *Olympus*®; a célula foi preenchida com água; em seguida, cada uma das 14 amostras foram inseridas no aparato; três aquisições de sinal foram, então, realizadas, em três regiões diferentes da amostra, sendo uma medição na região central, uma à direita e outra à esquerda, onde a inspeção em diferentes seções da peça leva em consideração os diferentes comportamentos que podem ocorrer no processo aleatório de composição do sinal de *Multiple Diffuse Backscattering*; esse processo foi realizado duas vezes, cada uma delas em dias distintos e teve como objetivo minimizar qualquer eventual influência de ruído aleatório que possa surgir durante o processo de aquisição.

Dessa forma, obteve-se um total de 6 aquisições para cada valor de porosidade disponível das amostras de referência. De posse dos sinais adquiridos, todos os quatro parâmetros de interesse foram computados utilizando o *software MatLab*®. A





**Figura 35: Estrutura interna da amostra porosa de referência e descrição da metodologia de medição aplicada, em que três medições distintas, em três regiões diferentes da amostra são efetuadas. Nesta figura, utiliza-se como exemplo a amostra com porosidade de 50%.**

**Fonte: Autoria própria.**

amplitude de pico do eco foi calculada buscando-se pelo valor máximo do sinal, em módulo. Para o cálculo do coeficiente de atenuação do módulo do envelope do sinal, utilizou-se a função  $[yupper, ylower] = envelope(x)$  disponível no *MatLab*®, a qual mapeia a amplitude de cada elemento do vetor, retornando o envelope superior (*yupper*)

e o envelope inferior (*ylower*), porém, como utiliza-se o módulo do sinal, temos somente o envelope superior, a partir disso empregou-se a ferramenta *Curve Fitting* para modelar o envelope obtido por meio de uma função exponencial e, por fim, extrair o respectivo coeficiente de atenuação. A energia do sinal foi calculada por meio da Equação 12. A magnitude da frequência de pico foi obtida primeiro, calculando-se o espectro de frequência do sinal, por meio da Transformada de Fourier e, posteriormente, buscando-se pelo valor máximo do vetor de resultado.

$$E = \sum_{n=0}^L |s(n)|^2 \quad (12)$$

O resultado obtido para cada um dos parâmetros, relacionado a cada nível de porosidade das amostras de referência, representam a média das 6 aquisições realizadas para cada amostra, ou seja, tomando como exemplo a amplitude de pico do eco para a amostra de 0% de porosidade, o valor associado a esse parâmetro é resultado da média de seis valores de amplitude de pico.

### 3.4 EXPERIMENTOS COM HIDRATO DE THF

Os experimentos com hidrato de THF foram realizados em duas abordagens diferentes, a fim de avaliar a viabilidade do método proposto aplicado a esse tipo de composto, e comparar os resultados com os obtidos no experimento com as amostras porosas de referência. Dois procedimentos distintos foram adotados no que se refere ao processo de formação do hidrato, o primeiro deles é a formação estática e o segundo é a formação com agitação, em que tal distúrbio foi obtido por meio de um agitador magnético. Porém, antes de descrevê-los, bem como as metodologias envolvidas, apresenta-se o processo de preparação da solução de formação de hidrato.

A preparação da solução baseia-se nos procedimentos propostos por Mühlstedt (2017) e segue conforme os cálculos descritos a seguir. Utiliza-se água deionizada e THF 99,5% de pureza da Biotec para compor uma solução em equilíbrio

estequiométrico, na qual a fração molar de cada elemento envolvido é representada por



$$\rho_{H_2O} = 0,997(g/cm^3) \rightarrow \text{densidade da água}$$

$$\rho_{THF} = 0,985(g/cm^3) \rightarrow \text{densidade do THF}$$

$$m_{H_2O} = 18,02(g/mol) \rightarrow \text{massa molar da água}$$

$$m_{THF} = 72,11(g/mol) \rightarrow \text{massa molar do THF}$$



$$(17)18,02(g/mol) + (1)72,11(g/mol) \rightleftharpoons (1)hidrato$$

$$306,34(g) + 72,11(g) \rightleftharpoons 378,45(g) \text{ ou}$$

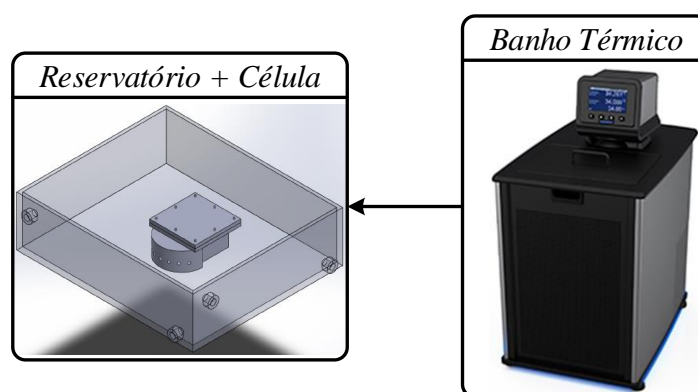
$$306,34(g) + 72,11(g) \rightleftharpoons 384,21(ml) \text{ uma vez que } V = \rho / m$$

$$M_{H_2O}(g) + M_{THF} \rightleftharpoons 400(ml) \rightarrow \text{volume desejado}$$

Como dito anteriormente, o volume útil da célula de medição é de 405 ml, portanto decidiu-se preparar 400 ml de solução. Efetuando o cálculo final indicado, que é basicamente a resolução de duas regras de três, chegamos ao resultado de  $M_{H_2O} = 318,93(g)$  e  $M_{THF} = 75,07(g)$ , que são as massas de água e THF necessárias, respectivamente, para obter-se 400 ml de solução. De posse desses valores, utilizou-se uma balança de precisão (JKL®) para obter o respectivo valor em massa dessas duas substâncias. Em primeiro lugar, pesou-se a massa de água que foi depositada em um béquer, em seguida a massa de THF foi pesada e adicionada à água. Com o intuito de promover uma melhor visualização da morfologia do hidrato quando formado, adicionou-se, também, à mistura uma pequena gota de corante alimentício comum, na cor azul. A solução resultante foi, por fim, transferida para a célula de mediação que, por sua vez, foi tampada e parafusada.

### 3.4.1 FORMAÇÃO DE HIDRATO - ESTÁTICO

Essa configuração do aparato experimental envolve três elementos, o reservatório de circulação de fluido de resfriamento, a célula de medição e o banho térmico (*PolyScience*® modelo AP15R-40), como pode ser observado na Figura 36. O banho térmico é responsável por controlar a temperatura para formação de hidrato e promover a circulação do fluido pelo reservatório. Após a completa formação de hidrato, a aquisição do sinal é realizada.



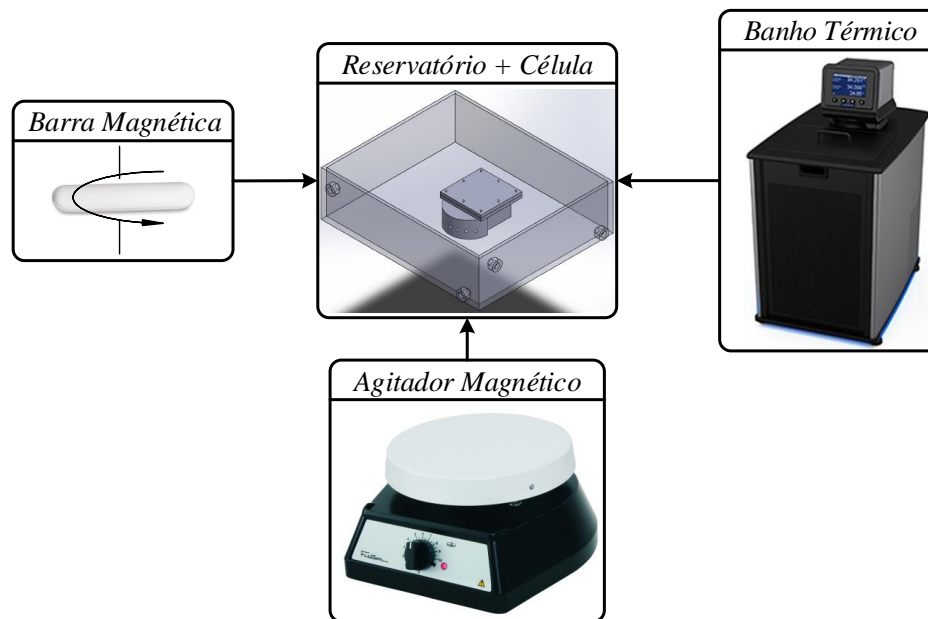
**Figura 36:** Aparato utilizado no processo de formação de hidrato estático.

**Fonte:** Autoria própria.

### 3.4.2 FORMAÇÃO DE HIDRATO - AGITAÇÃO

Nessa configuração experimental, que pode ser vista na Figura 37, aparecem dois elementos novos em comparação com a formação estática, que são a barra magnética e o agitador magnético (*Fisatom*®). A barra magnética é inserida dentro da célula de medição, e como o nome sugere, é composta por material capaz de interagir com campo magnético, sendo o componente que promove a agitação da solução ao longo do processo de formação de hidrato. Tal agitação é representada pelo movimento de rotação da barra em torno de seu eixo vertical, como indicado na Figura 37. O

agitador magnético é posicionado na parte inferior do reservatório de circulação de fluido, alinhado com a posição da célula, e é o responsável por gerar o campo magnético que viabiliza a movimentação da barra. Após a completa formação de hidrato, a aquisição do sinal é realizada.



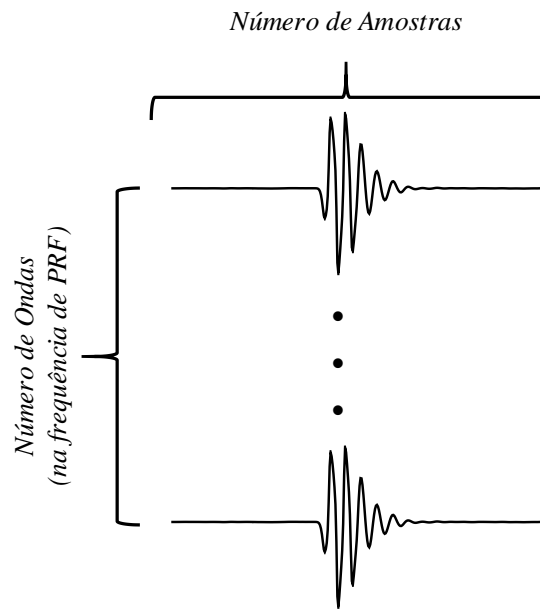
**Figura 37:** Aparato utilizado no processo de formação de hidrato com mecanismo de agitação.

**Fonte:** Autoria própria.

### 3.4.3 AQUISIÇÃO DOS SINAIS DE ULTRASSOM

Como foi dito na descrição da interface de aquisição do sistema (Figura 33), é possível configurar o número de amostras do sinal a serem adquiridas, bem como o número de ondas. Cada sinal de ultrassom utilizado no processamento é resultado da média da aquisição de 1000 ondas com 8000 amostras cada, em que a taxa de repetição de pulso utilizada foi de  $PRF = 1kHz$ , a uma frequência de amostragem de  $50MHz$ , a Figura 38 ilustra o conceito. Isso permite remover, ou pelo menos minimizar o efeito

do ruído aleatório produzido por eventuais perturbações eletrônicas, que podem ocorrer durante o processo de aquisição.



**Figura 38:** Ilustração de como é feita a aquisição de cada sinal de ultrassom utilizado no processamento.

**Fonte:** Autoria própria.

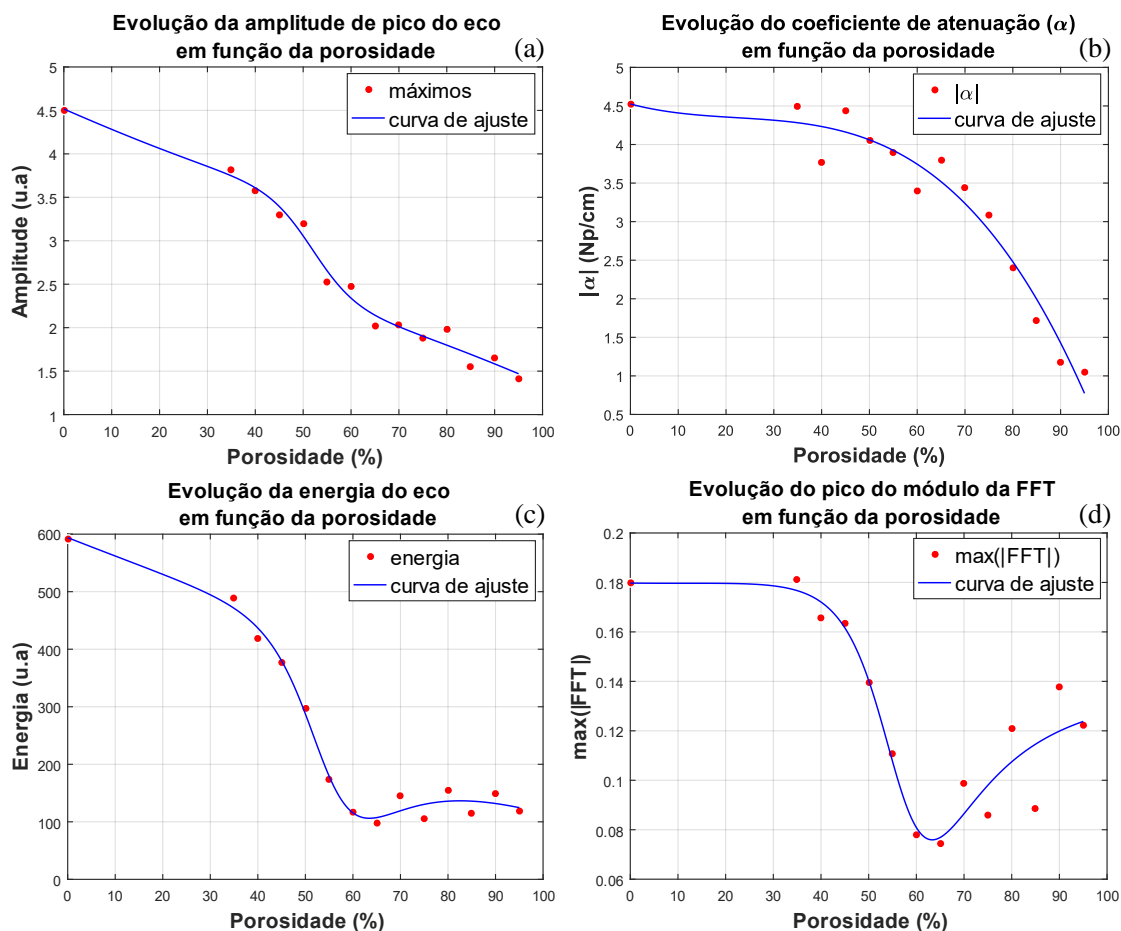
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo contempla os resultados obtidos, por meio do processamento dos sinais experimentais adquiridos, com o objetivo de avaliar e compreender o comportamento de determinados parâmetros ultrassônicos, em função da variação da porosidade do material de teste, seguindo a proposta descrita na seção 3.1. Inicialmente apresenta-se o estudo realizado com as amostras porosas de referência, bem como os resultados alcançados. Em seguida, discorre-se sobre os experimentos efetuados com hidrato de THF, buscando estabelecer uma correspondência, por comparação, com o que se obteve com as amostras de referência, uma vez que essas intencionam simular a estrutura policristalina do hidrato formado.

### 4.1 RESULTADOS: AMOSTRAS POROSAS DE REFERÊNCIA

A Figura 39 reúne os resultados obtidos através da realização dos experimentos com as amostras porosas de referência, no que se refere à evolução do comportamento dos parâmetros investigados em função do conteúdo de porosidade. A Figura 40 trás uma comparação entre os sinais e resultados obtidos para a amostra com 0% de porosidade com os da amostra com 95% de porosidade, que representam os limites inferior e superior, respectivamente, das amostras de referência disponíveis.

De maneira geral, pode-se observar que todos os parâmetros apresentam a mesma tendência de redução em seus valores, na medida em que o conteúdo de porosidade do material de teste aumenta, demonstrando, portanto, a sensibilidade e dependência desses em função da porosidade.



**Figura 39: Resultados obtidos demonstrando o comportamento dos quatro parâmetros avaliados, em função do conteúdo de porosidade das amostras porosas de referência. (a) amplitude de pico do eco; (b) coeficiente de atenuação do envelope do eco; (c) energia do sinal; (d) magnitude da frequência de pico.**

**Fonte: Autoria própria.**

Dos quatro parâmetros listados, a amplitude de pico do módulo do eco (Figura 39a) e o coeficiente de atenuação do envelope do eco (Figura 39b), são os de comportamento mais bem definidos, mostrando-se consistentes no sentido de diminuição de seus valores com o aumento da porosidade. Por outro lado, a energia do eco (Figura 39c) e a magnitude da frequência de pico (Figura 39d), apresentam um comportamento ambíguo a partir, aproximadamente, da porosidade de 50% (para a



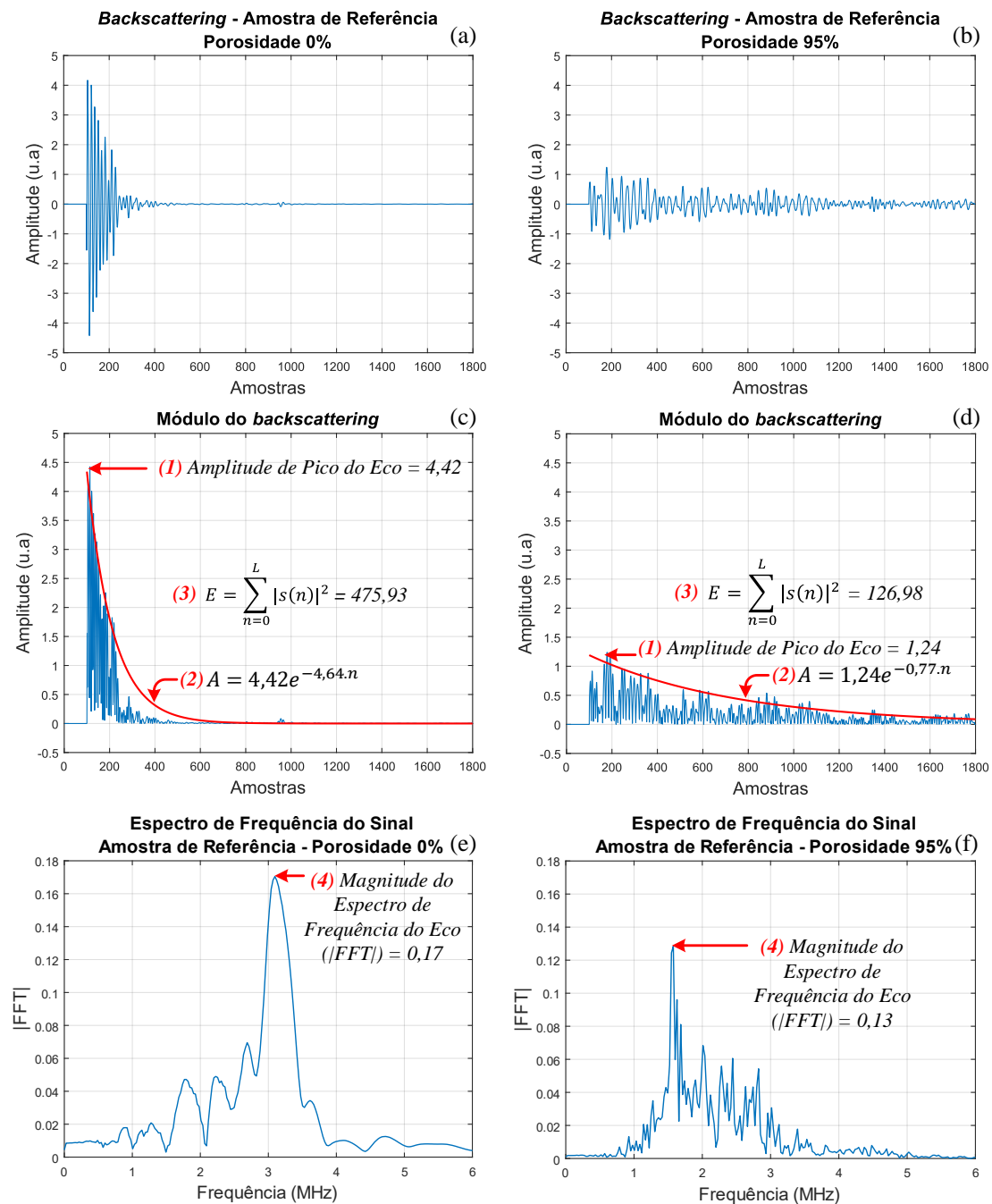
magnitude da frequência de pico) e 55% (para a energia).

Acredita-se que os comportamentos observados, nos quatro parâmetros, estão diretamente relacionados ao diâmetro médio do "grão" que compõe a estrutura policristalina. Porém, para o caso da energia do sinal e da magnitude do espectro de frequência, estudos mais aprofundados são necessários para descrever os mecanismos que levaram à esses resultados anômalos, principalmente a partir de determinada faixa de porosidade.

Quanto a amplitude de pico do eco e o coeficiente de atenuação do envelope do eco, temos que uma maior concentração de "grãos" (menor o diâmetro médio) promove, conseqüentemente, uma maior densidade de interfaces, ou seja, um maior número de interstícios no caminho de propagação da onda de ultrassom. Aqui, vale ressaltar que o "grão" da estrutura da amostra de referência é composto por água, e o interstício é representado pelo filamento impresso.

Dado o fenômeno das múltiplas reflexões que ocorrem no interior do material, o maior o número de interfaces representa uma barreira à propagação do som. Com isso, mais energia se dissipa, de forma mais rápida, na forma ondas de reflexão difusa. Assim, quando sofrem o processo de interferência construtiva ou destrutiva e se somam para compor o sinal de *backscattering* característico, têm mais chances de retornarem na direção do transdutor com maior intensidade, o que se traduz, em contrapartida, em uma menor profundidade de penetração da onda no material poroso. Dessa forma, tem-se uma maior amplitude de pico e um menor prolongamento da cauda do sinal de ultrassom, que significa um maior coeficiente de atenuação.

À medida que a porosidade das amostras aumenta, o diâmetro médio do "grão" aumenta e a concentração de interstícios, por conseguinte, diminui. Nesse caso, há menos interfaces no caminho de propagação da onda, permitindo assim uma maior profundidade de penetração do sinal no material. Dessa forma, o fenômeno das múltiplas reflexões abrange agora uma porção maior do material.



**Figura 40:** Comparação de resultados entre os limites de porosidade das amostras de referência (0% e 95%). (a,b) sinal de *backscattering* adquirido, salientando a diferença no formato do sinal; (b,c) síntese dos resultados para amplitude de pico, coeficiente de atenuação e energia do sinal; (e,f) magnitude do espectro de frequência obtidos por meio da Transformada de Fourier dos sinais em (a,b).

Fonte: Autoria própria.

Caracteriza-se por reflexões cada vez mais difusas em direções arbitrárias, dissipando energia por diferentes caminhos de propagação, isso resulta em que a amplitude do sinal de *backscattering* diminui. Contudo, observa-se o aumento do prolongamento da cauda do sinal de ultrassom, tendo seu formato marcado pela soma das múltiplas reflexões e, com isso, o coeficiente de atenuação do envelope diminui.

Essa diminuição observada do coeficiente de atenuação, contrasta com o que foi visto, quando da revisão das técnicas de instrumentação na seção 2.4, em que quanto maior o conteúdo de porosidade do material de teste maior era o coeficiente de atenuação. Essa diferença deve-se, justamente, pela abordagem proposta neste trabalho, em que avalia-se o envelope do sinal, e não a comparação entre dois níveis de amplitudes, entre dois sinais distintos.

A Figura 40 ilustra de maneira compreensiva a influência do nível de porosidade no sinal de ultrassom, comparando os níveis de porosidade limites disponíveis nas amostras de referência (0% e 95%), exemplificando as considerações feitas nos parágrafos anteriores. As Figuras 40(a,b) mostram os sinais de *backscattering* adquiridos para ambas as amostras, onde nota-se a significativa diferença de amplitudes entre eles e, principalmente, o conceito de prolongamento da cauda do sinal de ultrassom. Na Figura 40a as reflexões cessam de forma mais rápida, aproximadamente a partir da amostra 350 no gráfico, enquanto que para a porosidade de 95%, é possível observar reflexões que se estendem por mais tempo. Nas Figuras 40(c,d) os gráficos reúnem os resultados para a amplitude de pico do eco, energia do sinal e coeficiente de atenuação, evidenciando a significativa diferença que há entre eles. Destaca-se o efeito do prolongamento da cauda do sinal no coeficiente de atenuação, em que nessa comparação, para 95% de porosidade é em torno de 6 vezes menor do que para 0%.

## 4.2 RESULTADOS: HIDRATO DE THF

Esta seção apresenta os resultados obtidos por meio dos experimentos realizados com hidratos de THF, para as duas abordagens propostas, formação estática

e formação com agitação. Porém, antes disso, é necessário fazer algumas considerações a fim de elucidar o comportamento observado, bem como as comparações efetuadas. Além disso, considerando as dimensões das figuras que ilustram os resultados, optou-se por apresentá-las ao final do texto.

Como dito, as amostras porosas de referência foram confeccionadas para se obter um ambiente bem estabelecido para, inicialmente, compreender o comportamento dos parâmetros a serem avaliados. Além disso, foram produzidas com a intenção de simular a estrutura policristalina encontrada no hidrato. Nesse sentido, as amostras de referência buscam, portanto, mapear a concentração e disposição dos interstícios na estrutura do hidrato, fazendo isso por meio dos filamentos impressos, uma vez que a porosidade no hidrato de THF está associada com o volume de interstícios presentes em sua estrutura.

Nas amostras, o "grão" é constituído por água, já no hidrato, o "grão" é, de fato, hidrato. Assim, o sinal de ultrassom propaga-se predominantemente em água no primeiro caso e em hidrato, no segundo. Dada essa diferença entre meios de propagação, notou-se uma disparidade com relação à amplitude do sinal de *backscattering* adquirido, sendo maior para o hidrato em comparação com as amostras. Isso se deve à quantidade de energia que é transmitida ao interior da célula de medição em cada caso, que pode ser descrita por meio do coeficiente de transmissão de ultrassom.

A célula de medição apresenta um *buffer* de acrílico entre o transdutor e seu interior. Isso caracteriza uma interface do tipo acrílico - meio poroso, sendo elas: (1) acrílico - amostra de referência e (2) acrílico - hidrato. Sabendo que a densidade e velocidade de propagação do som para o acrílico são, respectivamente,  $\rho_{ac} = 1180(kg/m^3)$ ,  $V_{ac} = 2730(m/s)$ ; para a água são  $\rho_{H_2O} = 1000(kg/m^3)$  e  $V_{H_2O} = 1480(m/s)$  e para o hidrato são  $\rho_h = 985(kg/m^3)$  e  $V_h = 3513(m/s)$ , utilizando a Equação 1 obtemos  $Z_{ac} = 3,22(rayl/m^2)$ ,  $Z_{H_2O} = 1,48(rayl/m^2)$  e  $Z_h = 3,46(rayl/m^2)$  como os valores para as impedâncias acústicas do acrílico, água e hidrato. De posse desses valores, utilizando a Equação 3 para o cálculo do coeficiente de transmissão, temos que  $T_{ac-H_2O} = 0,863$  e  $T_{ac-h} = 0,9987$  são, nessa ordem, os coeficientes de

transmissão para a interface (1) e para a interface (2). Portanto, a partir dos coeficientes de transmissão, podemos observar que a quantidade de energia que se propaga no interior da célula de medição para o caso (2) é  $T_{ac-h}/T_{ac-H_2O} = 1,16$  vezes maior em comparação ao caso (1), gerando a discrepância de amplitudes. Dessa forma, realizou-se um ajuste do sinal, dividindo-se todo o vetor do sinal de *backscattering* por 1,16. Esse procedimento apenas ajusta as amplitudes, não tendo influência no coeficiente de atenuação do envelope do eco.

Assim sendo, para os resultados apresentados por meio das Figuras 41 e 42 para o caso de formação estática, e Figuras 43 e 44 para formação com agitação, adota-se o seguinte procedimento para a estimativa da porosidade do hidrato: assume-se como porosidade do hidrato o valor referente à concentração de interstícios, que são os elementos que causam as reflexões da onda de ultrassom em ambos os materiais, e, nesse caso, para fins de se estabelecer uma correlação com as amostras de referência, tomando como exemplo uma amostra que apresenta 80% de porosidade, sabe-se que a mesma é, conseqüentemente, constituída por 20% de interstícios; calcula-se os quatro parâmetros para o sinal experimental obtido para o hidrato; com os valores da amplitude de pico do eco e do coeficiente de atenuação do módulo do envelope, pelas Figuras 39a e 39b, obtém-se um valor de porosidade relativo à amostra de referência, utiliza-se esses dois parâmetros pois são os que não apresentam porções de ambigüidade em seus comportamentos; compara-se os sinais de *backscattering* entre hidrato e amostra de referência.

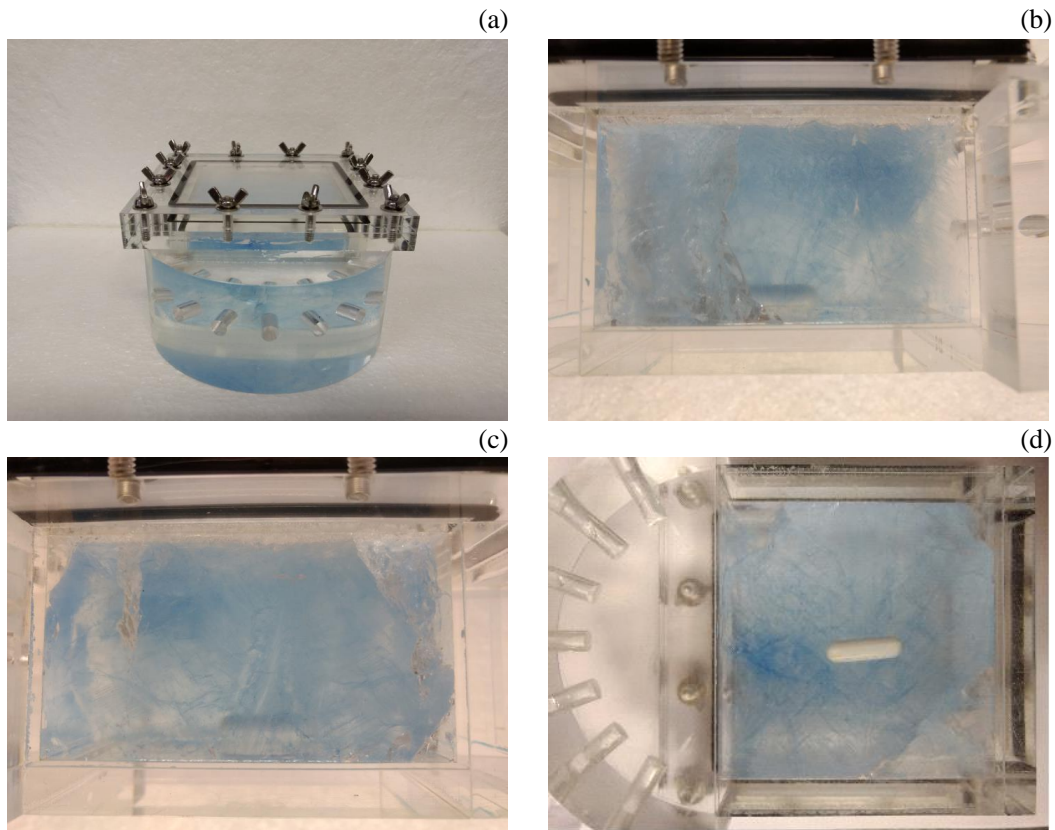
Para o hidrato com formação estática, obteve-se correspondência com a amostra de referência de 90% de porosidade, em que se estima a porosidade do hidrato por meio do volume de interstícios que, nesse caso, equivale à 10%. Com o experimento de formação com agitação, os parâmetros indicam correlação com a amostra de 65% de porosidade, resultando em uma porosidade de 35% para o hidrato. Essa maior porosidade observada para o experimento com agitação, pode ser descrita pelo fato de que a turbulência durante o processo de formação dificulta a estabilização e aglomeração das estruturas cristalinas que constituem o hidrato, resultando em

”grãos” de menor diâmetro e, conseqüentemente, maior concentração de interstícios na estrutura policristalina resultante. As Figuras 42 e 44 demonstram um elevado grau de semelhança entre os parâmetros, bem como no formato do sinal de *backscattering*. Isso representa um indicativo da viabilidade de se utilizar a metodologia proposta para a estimativa da porosidade de hidrato de THF.

É interessante notar que, mesmo com o comportamento ambíguo observado para a energia do sinal e a magnitude da frequência de pico, que se iniciam praticamente no mesmo nível de porosidade, o resultado obtido para o hidrato é similar ao da amostra de referência, isso nos leva a crer que, de fato, o comportamento anômalo observado nos gráficos, está associado ao tamanho do ”grão” que constitui a morfologia e, conseqüentemente à concentração e disposição dos interstícios. Além disso, esses resultados indicam que as amostras porosas de referência, propostas para simular a estrutura do hidrato, se mostraram adequadas para essa finalidade.

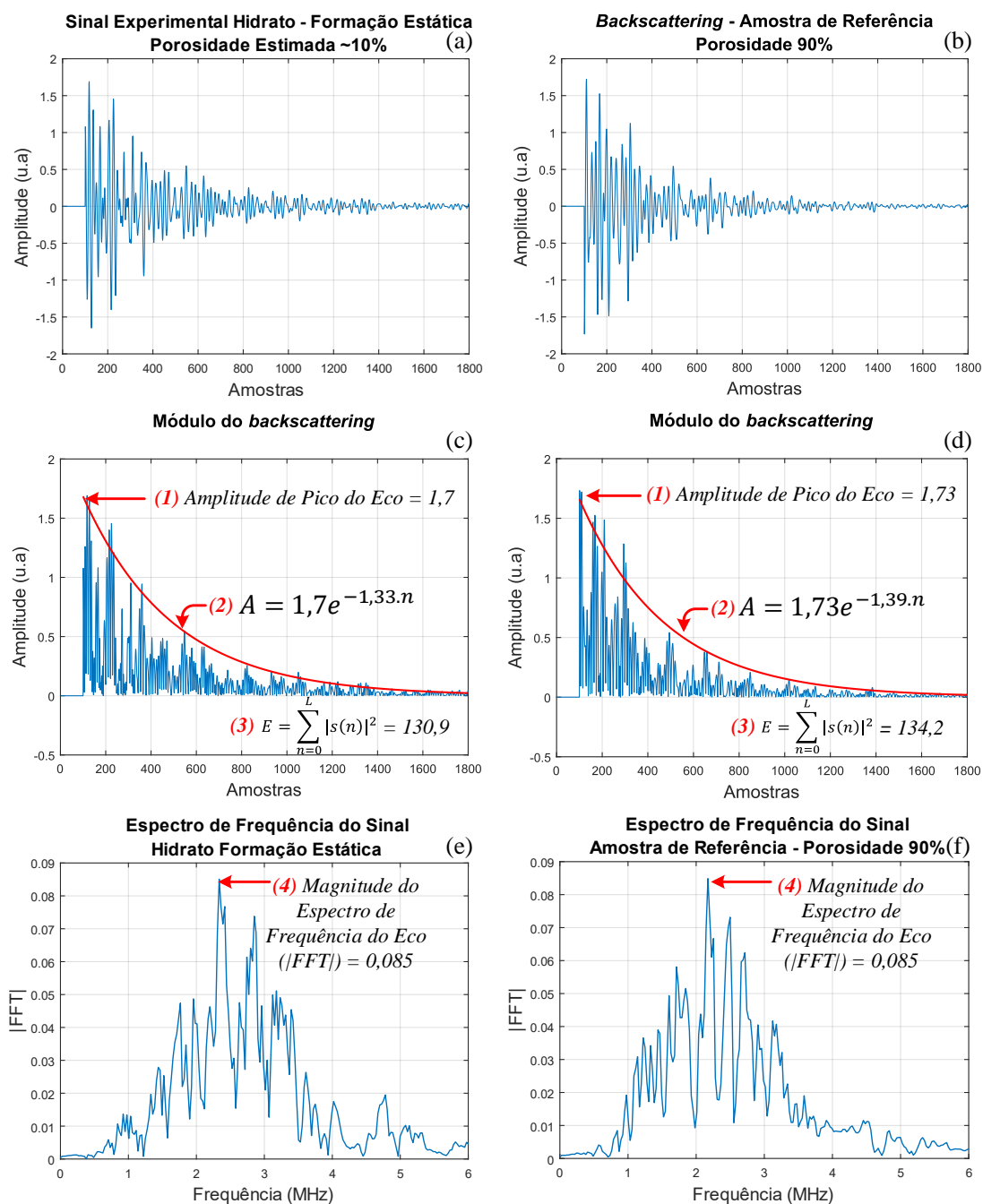
As figuras, com os resultados obtidos nos experimentos de formação de hidratos de THF, são apresentadas a seguir:

- **RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA HIDRATO - FORMAÇÃO ESTÁTICA**



**Figura 41: Visão em quatro perspectivas da célula de medição, para formação estática de hidrato. (a) visão frontal; (b) visão lateral esquerda; (c) visão lateral direita; (d) visão inferior. Nesta figura é possível observar a composição da morfologia do hidrato, evidenciada pelo corante, principalmente na visão em (d).**

**Fonte: Autoria própria.**

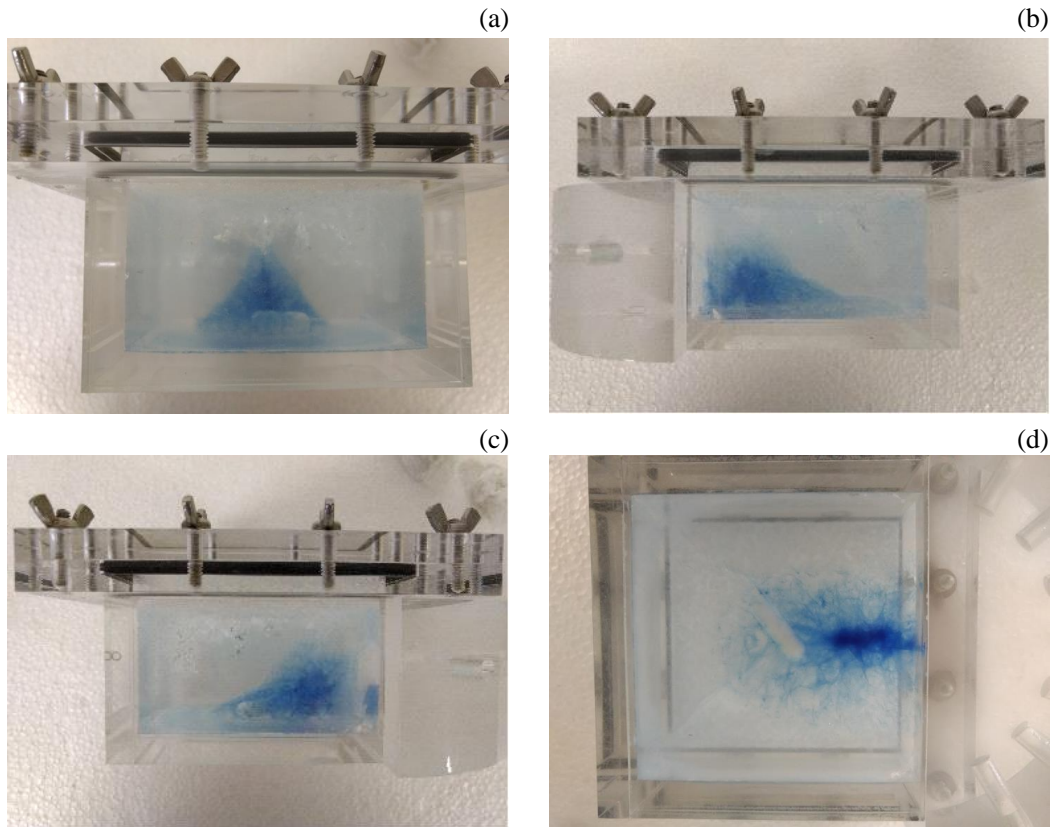


**Figura 42: Resultados obtidos para o experimento de formação estática de hidrato de THF. (a,b) sinal de *backscattering* adquirido; (b,c) síntese dos resultados para amplitude de pico, coeficiente de atenuação e energia do sinal; (e,f) magnitude do espectro de frequência.**

**Fonte: Autoria própria.**

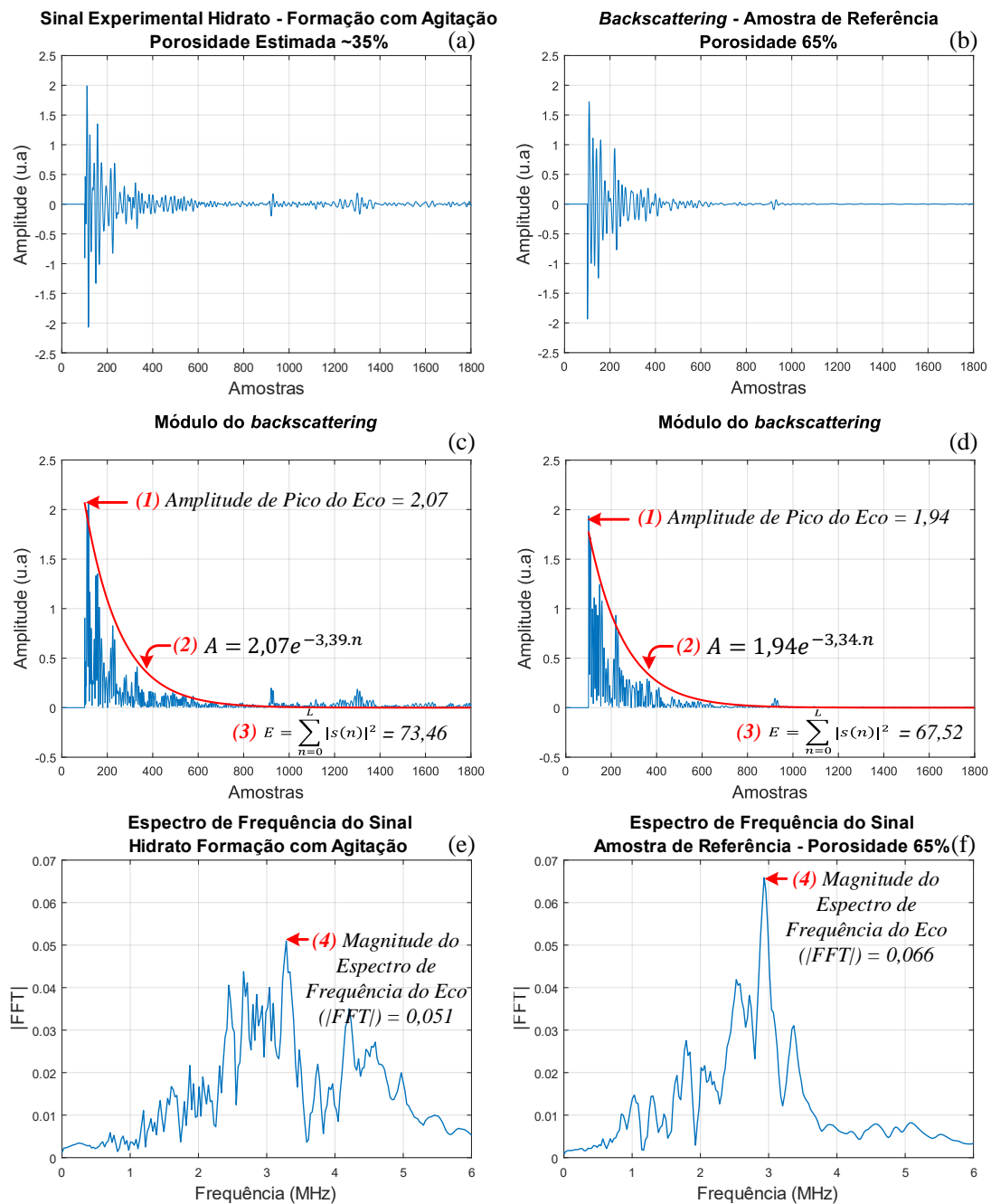


- **RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA HIDRATO - FORMAÇÃO COM AGITAÇÃO**



**Figura 43: Visão em quatro perspectivas da célula de medição, para formação de hidrato com agitação. (a) visão posterior; (b) visão lateral direita; (c) visão lateral esquerda; (d) visão inferior. Nesta figura observa-se o efeito da agitação no aspecto do hidrato formado. O movimento da barra magnética gerou uma estrutura semelhante a um vórtice na fase líquida, que influenciou o processo de solidificação do hidrato, bem como seu valor de porosidade.**

**Fonte: Autoria própria.**



**Figura 44: Resultados obtidos para o experimento de formação com agitação de hidrato de THE. (a,b) sinal de backscattering adquirido; (b,c) síntese dos resultados para amplitude de pico, coeficiente de atenuação e energia do sinal; (e,f) magnitude do espectro de frequência.**

Fonte: Autoria própria.

## 5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Nesta dissertação foi proposta a utilização de instrumentação ultrassônica, em uma nova abordagem utilizando o modo de operação pulso - eco, para a estimativa da porosidade de hidrato de THF, uma vez que a porosidade do hidrato representa parâmetro importante para a área de garantia de escoamento, no que se refere a modelos numéricos de crescimento de hidrato e velocidade de dissociação do plugue. A técnica de ultrassom, entre outras finalidades, permite a caracterização de materiais de forma não-invasiva e não-destrutiva, que são características desejáveis para aplicações industriais. Além disso, até onde é do nosso conhecimento, não há um procedimento estabelecido para a estimativa quantitativa da porosidade do plugue de hidrato que seja não-invasivo e não-intrusivo.

O estudo desenvolvido ao longo deste trabalho, realizou a avaliação de quatro parâmetros que podem ser obtidos a partir do sinal de ultrassom, proveniente da interação com o meio poroso, sendo eles: 1 - amplitude de pico do eco; 2 - coeficiente de atenuação do envelope do eco; 3 - energia do sinal e 4 - magnitude do espectro de frequência. Para a realização de experimentos com materiais porosos, foi necessário construir uma célula de medição, em acrílico, que permite acomodar meios porosos para inspeção, bem como é adequada para a formação de hidrato de THF.

Em primeiro lugar utilizou-se amostras porosas de referência, com a finalidade de compreender o comportamento do sinal de ultrassom, em função da variação do conteúdo de porosidade do material, além de simular a estrutura policristalina encontrada no hidrato de THF. Tais amostras foram obtidas por meio de tecnologia

de impressão 3D com porosidades de 0%, 35%  $\xrightarrow{+5\%}$  95%.

Os resultados obtidos com as amostras de referência mostram a clara sensibilidade e dependência dos quatro parâmetros avaliados, em função da porosidade do material. Dentre esses quatro, a energia do sinal e a magnitude do espectro de frequência apresentaram um comportamento anômalo a partir da faixa de porosidade que se inicia em aproximadamente 50%. Nesse sentido, estudos mais aprofundados se fazem necessários para descrever apropriadamente o fenômeno observado. Com relação à amplitude de pico do eco e o coeficiente de atenuação do envelope do eco, ambos diminuem com o aumento da porosidade do material, representando parâmetros relevantes a serem usados para se estimar a porosidade. Contudo, acredita-se que o coeficiente de atenuação do envelope do eco seja o parâmetro mais adequado. Visto que o corpo do sinal de *backscattering* carrega em si, de fato, a informação da morfologia interna da estrutura, por meio das múltiplas reflexões e pode ser visto como a "assinatura" do material.

Com relação aos experimentos com hidrato de THF, duas abordagens foram adotadas para o processo de formação, sendo uma a formação estática e a outra a formação com agitação. Por comparação com os resultados obtidos com as amostras de referência, foi possível obter estimativas da porosidade do hidrato em cada caso. Nesse sentido, considera-se que as amostras porosas de referência se mostraram adequadas nesse estudo para simular a concentração e disposição de interstícios em hidrato de THF. Observou-se que a inserção de turbulência durante o processo de formação, influencia a estrutura policristalina do hidrato resultante, obtendo-se uma porosidade maior para o hidrato formado com agitação em comparação com a formação estática. Além disso, afeta também o tempo de formação do hidrato. Para formação estática o experimento finalizou em 4 dias, já para a formação com agitação, a formação se completou com 6 dias.

Posto isto, a principal contribuição deste trabalho se dá pela obtenção de uma metodologia para a estimativa da porosidade de hidrato de THF de forma não-invasiva e não-intrusiva, utilizando a técnica de ultrassom. Pode-se citar também,

como contribuição deste trabalho, a nova abordagem na utilização de instrumentação ultrassônica para a determinação da porosidade de materiais. Nessa proposta, o processamento dos dados não depende do conhecimento da espessura do meio poroso sob investigação, e também não requer um sinal de referência, em geral a reflexão na parede de trás da amostra, que são restrições encontradas na grande maioria dos trabalhos que se dedicam a investigar a porosidade de materiais por meio da avaliação de parâmetros ultrassônicos.

Entende-se que a metodologia utilizada no presente trabalho, representa o primeiro passo no sentido de caracterizar a estrutura do hidrato, quanto ao seu conteúdo de porosidade, mostrando-se promissora. Assim sendo, a próxima etapa seria a comparação dos resultados obtidos neste trabalho, com alguma outra técnica, preferencialmente de imagem, como ressonância magnética ou raio-x, por exemplo.

No que se refere à continuidade da pesquisa aqui iniciada, sugere-se como trabalhos futuros, avaliar a viabilidade da técnica para a determinação da porosidade de hidrato de gás. Nesse cenário, o aparato experimental envolve a construção de uma célula de medição pressurizada para a formação de hidrato, que seja também adequada para a instrumentação ultrassônica. Em geral, este tipo de aparato utiliza paredes de aço, com janelas de visualização de safira, uma vez que são capazes de suportar as elevadas pressões. Estes dois materiais representam um desafio para a utilização da técnica de ultrassom, principalmente devido às suas densidades. Isso faz com que boa parte do sinal emitido pelo transdutor, seja refletido quando da incidência na interface com aço ou safira. Assim, pouca energia é transmitida ao interior da célula de medição nesse caso. Seguindo uma outra linha, pode-se pensar, também, em expandir o método para a caracterização e avaliação de propriedades de outros depósitos que podem ocorrer na tubulação, como é o caso da parafina e asfaltenos.

## REFERÊNCIAS

- ABASSI, D. E. et al. A simple method for the determination of the porosity and tortuosity of meteorites with ultrasound. **Journal of Geophysics and Engineering**, v. 10, 2013.
- ANOVITZ, L. M.; COLE, D. R. Characterization and analysis of porosity and pore structures. **Mineralogical Society of America**, 2015.
- AUSTVIK, T.; LI, X.; GJERTSEN, L. H. Hydrate plug properties formation and removal of plugs. **Gas Hydrates: Challenges For The Future**, v. 912, p. 294–303, 2000.
- AYGÜN, H.; BARLOW, C. Behaviour of ultrasonic waves in porous rigid materials: an anisotropic biot-attenborough model. **Journal of Physics**, 2015.
- BARKER, J.; BOLLERHEY, G.; HAMAEEKERS, J. A multilevel approach to the evolutionary generation of polycrystalline structures. **Computational Materials Science**, v. 114, p. 54–63, 2016.
- BARONE, G.; CHIANESE, E. Hydrates of natural gases and small molecules: Structures, properties, and exploitation perspectives. p. 992–1008, 2009.
- BERGE, L. I.; GJERTSEN, L. H.; LYSNE, D. Measured permeability and porosity of r11 (ccl<sub>3</sub>f) hydrate plugs. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 9, p. 1631–1638, 1998.
- BIRT, E. A.; SMITH, R. A. A review of nde methods for porosity measurement in fibre-reinforced polymer composites. **Insight**, v. 46, n. 11, p. 681–686, nov. 2004.
- BOSTELMANN, P. **Instrumentação Ultrassônica para Caracterização do Processo de Formação de Hidrato**. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2016.
- BURRASCANO, P. et al. **Ultrasonic Nondestructive Evaluation Systems**. [S.l.]: Springer, 2015. (Industrial Application Issues).
- CARCANGIU, S.; MONTISCI, A.; USAI, M. Waves propagation. **Ultrasonic Nondestructive Evaluation Systems**, 2015.

CARRIÓN, A.; MIRALLES, R.; LARA, G. Measuring predictability in ultrasonic signals: An application to scattering material characterization. **Ultrasonics**, 2014.

CARROLL, J. **Natural Gas Hydrates - A Guide for Engineers**. Third edition. [S.l.]: Elsevier Inc, 2014. ISBN 978-0-12-800074-8.

CHEEKE, J. D. N. **Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves**. [S.l.]: CRC Press, 2012.

CHEN, Y.-J. Relationship between ultrasonic characteristics and relative porosity in al and al-xsi alloys. **Materials Transactions**, v. 50, n. 9, p. 2308–2313, 2009.

CHONG, Z. R. et al. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. **Applied Energy**, v. 162, p. 1633–1652, 2016.

CHOU, X. et al. Variability in ultrasound backscatter induced by trabecular microstructure deterioration in cancellous bone. **BioMed Research International**, 2018.

CREEK, J. L. Efficient hydrate plug prevention. **American Chemical Society - Energy & Fuels**, v. 26, p. 4112–4116, 2012.

DEXTRE, G. N. D. **Desenvolvimento de um Modelo Numérico para a Simulação da Formação de Hidratos em Paredes de Tubulações**. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2017.

ENGLEZOS, P. Clathrate hydrates. **American Chemical Society**, v. 32, n. 7, p. 1251–1274, 1993.

ENSMINGER, D.; BOND, L. J. **Ultrasonics: Fundamentals, Technologies and Applications**. Third edition. [S.l.]: CRC Press, 2011.

EREN, E.; KURAMA, S.; SOLODOV, I. Characterization of porosity and defect imaging in ceramic tile using ultrasonic inspections. **Ceramics International**, v. 38, p. 2145–2151, 2012.

ESPINAL, L. Porosity and its measurement. **Characterization of Materials**, 2012.

FAY, B. Ultrasonic backscattering: Fundamentals and applications. **Physical Acoustics**, 1991.

FELLAH, Z. E. A. et al. Measuring the porosity and the tortuosity of porous materials via reflected waves at oblique incidence. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 113, n. 5, p. 2424–2433, 2003.

FIEDLER, T.; SOLÓRZANO, E.; ÖCHSNER, A. Numerical and experimental analysis of the thermal conductivity of metallic hollow sphere structures. **Materials Letters**, v. 62, p. 1204–1207, 2008.

FINK, J. K. **Petroleum Engineers Guide to Oil Field Chemicals and Fluids**. First edition. [S.l.]: Elsevier Inc, 2012.

GANS, L. H. A. **Modelo de Predição para o Crescimento de Hidratos em Paredes de Tubulações**. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2016.

GBARUKO, B. et al. Gas hydrates and clathrates: Flow assurance, environmental and economic perspectives and the nigerian liquified natural gas project. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 56, p. 192–198, 2007.

GENIS, V.; ZAGORSKI, M. Educational ultrasound nondestructive testing laboratory. **Acoustical Society of America**, 2008.

GOUEYGOU, M.; LAFHAJ, Z.; SOLTANI, F. Assessment of porosity of mortar using ultrasonic rayleigh waves. **NDT&E International**, v. 42, p. 353–36, 2009.

GRÄSEL, M.; GLÜER, C.-C.; BARKMANN, R. Characterization of a new ultrasound device designed for measuring cortical porosity at the human tibia: A phantom study. **Ultrasonics**, v. 76, p. 183–191, 2017.

HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 851–855, ago. 1934.

HANIFFA, M. A. M.; HASHIM, F. M. Review of hydrate prevention methods for deepwater pipelines. **IEEE Conference on Open Systems**, 2011.

HELLIER, C. J. **Handbook of Nondestructive Evaluation**. [S.l.]: McGraw-Hill Professional, 2001.

HERNÁNDEZ, M. et al. Application of a micromechanical model of three phases to estimating the porosity of mortar by ultrasound. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 617–614, 2006.

HESTER, K. C.; BREWER, P. G. Clathrate hydrates in nature. **Annual Review of Marine Science**, p. 303–327, 2009.

HIROSE, A.; LONNGREN, K. E. **Fundamentals of Wave Phenomena**. [S.l.]: SciTech Publishing, Inc., 2010. ISBN 978-1-891121-92-0.



HONG, D. N.; GRUY, F.; HERRI, J.-M. Experimental data and approximate estimation for dissociation time of hydrate plugs. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 1846–1853, 2006.

ISHII, Y.; BIWA, S.; KURAISHI, A. Influence of porosity on ultrasonic wave velocity, attenuation and interlaminar interface echoes in composite laminates: Finite element simulations and measurements. **Composite Structures**, v. 152, p. 645–653, 2016.

JEFFREY, G. A. Hydrate inclusion compounds. **Journal of Inclusion Phenomena**, p. 211–222, 1984.

JEONG, H. Effects of voids on the mechanical strength and ultrasonic attenuation of laminated composites. **Journal of Composite Materials**, 1997.

KASAP, S. et al. Ultrasonic measurements on a porous ceramic to determine soil suction. **Ultrasonics**, v. 32, n. 5, p. 379–383, 1994.

KIM, K.-B.; HSU, D. K.; BARNARD, D. J. Estimation of porosity content of composite materials by applying discrete wavelet transform to ultrasonic backscattered signal. **NDT&E International**, v. 56, p. 10–16, 2013.

KLIMENTOS, T.; MCCANN, C. Relationships among compressional wave attenuation, porosity, clay content, and permeability in sandstones. **Society of Exploration Geophysicists**, v. 55, n. 8, p. 998–1014, 1990.

KOCIS, S.; FIGURA, Z. **Ultrasonic Measurements and Technologies**. [S.l.]: Chapman & Hall, 1996.

KOH, C. A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. **The Royal Society of Chemistry**, p. 157–167, abr. 2002.

KOH, C. A. et al. Fundamentals and applications of gas hydrates. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, p. 237–257, 2011.

KOHOUT, T. et al. Ultrasonic determination of porosity in homogeneous ceramic samples. **Geophysical Society of Finland**, v. 49, p. 25–32, 2013.

KRAUTKRÄMER, J.; KRAUTKRÄMER, H. **Ultrasonic Testing of Materials**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1990. ISBN 978-3-662-10682-2.

KUMAR, N.; PANAKKAL, J. P. Analysis of ultrasonic velocity-porosity data in polycrystalline materials using rotation-iteration technique. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 4811–4814, 1999.

KURTIS, K. E. et al. Characterization of multi-scale porosity in cement paste by advanced ultrasonic techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 38–46, 2007.

KUTTRUFF, H. **Ultrasonics: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Elsevier Applied Science, 1991.

LAFHAJ, Z.; GOUEYGOU, M. Experimental study on sound and damaged mortar: Variation of ultrasonic parameters with porosity. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 953–958, 2009.

LAFHAJ, Z. et al. Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water/cement ratio and water content. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 625–633, 2006.

LANGTON, C. M.; PALMER, S. B.; PORTER, R. W. The measurement of broadband ultrasonic attenuation in cancellous bone. 1984.

LAUX, D. et al. Ultrasonic investigation of ceramic clay membranes. **Applied Clay Science**, v. 32, p. 82–86, 2006.

LEE, K. I. Dependences of quantitative ultrasound parameters on frequency and porosity in water-saturated nickel foams. **Acoustical Society of America**, 2014.

MAKOGON, Y. F. Natural gas hydrates - a promising source of energy. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, p. 49–59, fev. 2010.

MONDAL, S. et al. A possible reason behind the initial formation of pentagonal dodecahedron cavities in si-methane hydrate nucleation: A dft study. **Chemical Physics Letters**, v. 691, p. 415–420, 2018.

MORAIS, J. M. de. **Petróleo em Águas Profundas: Uma História Tecnológica da PETROBRAS na Exploração e Produção Offshore**. [S.l.]: IPEA, 2013.

MÜHLSTEDT, G. **Estudo Experimental da Formação e Crescimento de Hidratos de Tetrahidrofurano em uma Célula Cilíndrica**. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2017.

NAKAMURA, K. (Ed.). **Ultrasonic Transducers: Materials and design for sensors, actuators and medical applications**. [S.l.]: Woodhead Publishing Limited, 2012.

POHL, M.; PRASAD, M.; BATZLE, M. L. Ultrasonic attenuation of pure tetrahidrofurano hydrate. **Geophysical Prospecting**, v. 66, n. 7, p. 1349–1357, 2018.

PRASAD, S. **Wavelet Transform Based Techniques for Ultrasonic Signal Processing**. Dissertação (Mestrado) — Iowa State University, 1993.

QIN, Y.-X. et al. Prediction of trabecular bone qualitative properties using scanning quantitative ultrasound. **Acta Astronautica**, v. 92, p. 79–88, 2013.

RAO, I. et al. Gas hydrate deposition on a cold surface in water-saturated gas systems. **American Chemical Society**, v. 52, p. 6262–6269, 2013.

REED, F. A. et al. Porosity measurement in composites using ultrasonic attenuation methods. **Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation**, v. 12, 1993.

SAKATA, S. et al. Assessing bone status beyond bmd: Evaluation of bone geometry and porosity by quantitative ultrasound of human finger phalanges. **Journal of Bone and Mineral Research**, v. 19, n. 6, 2004.

SCHICKS, J. M. Gas hydrates. **The Royal Society of Chemistry**, v. 106, p. 101–117, 2010.

SCHMERR, J. L. W. **Fundamentals of Ultrasonic Nondestructive Evaluation: A Modeling Approach**. Second edition. [S.l.]: Springer, 2016.

SHULL, P. J. **Nondestructive Evaluation: theory, techniques, and applications**. [S.l.]: Marcel Dekker, Inc., 2002. ISBN 0-8247-8872-9.

SINGH, D. N. et al. Investigation on excess gas method for synthesis of methane gas hydrates. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 2017.

SLOAN, E. D. Gas hydrates: Review of physical/chemical properties. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 2, p. 191–196, abr. 1998.

SLOAN, E. D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. **Nature**, v. 426, p. 353–359, nov. 2003.

SLOAN, E. D. Introductory overview: Hydrate knowledge development. **American Mineralogist**, v. 89, p. 1155–1161, 2004.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3rd ed. ed. [S.l.]: CRC Press, 2008.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A.; SUM, A. K. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. [S.l.]: Elsevier Inc, 2011.

STENSTRÖM, C. **Diffuse Ultrasonic Scattering in Advanced Composites**. Dissertação (Mestrado) — University of Nebraska-Lincoln, 2010.

STRAUME, E. O. et al. Gas hydrates sloughing as observed and quantified from multiphase flow conditions. **American Chemical Society (Energy & Fuels)**, 2018.

STRAUME, E. O. et al. Experimental study of the formation and deposition of gas hydrates in non-emulsifying oil and condensate systems. **Chemical Engineering Science**, v. 155, p. 111–126, 2016.

SUM, A. K.; KOH, C. A.; SLOAN, E. D. Clathrate hydrates: From laboratory science to engineering practice. **American Chemical Society**, v. 48, n. 16, p. 7457–7465, 2009.

TRIMM, M. An overview of nondestructive evaluation methods. **Practical Failure Analysis**, v. 3, 2003.

TSOURIS, C.; GABITTO, J. F. Physical properties of gas hydrates: A review. **Journal of Thermodynamics**, 2010.

VARAMINIAN, F. et al. Experimental and computational study on clathrate hydrate of tetrahydrofuran formation on a subcooled cylinder. **International Journal of Refrigeration**, v. 59, p. 84–90, 2015.

WARRIER, P. et al. Overview: Nucleation of clathrate hydrates. **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, 2016.

WEAR, K. A. The effects of frequency-dependent attenuation and dispersion on sound speed measurements: Applications in human trabecular bone. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 47, n. 1, p. 265–273, 2000.

WOOD, D. A. Gas hydrate research advances steadily on multiple fronts: A collection of published research (2009-2015). **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 2015.

ZOU, Z.; MEEGODA, J. N. A validation of the ultrasound wave velocity method to predict porosity of dry and saturated cement paste. **Advances in Civil Engineering**, 2018.