



DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO BASEADO EM IMAGENS DIGITAIS PARA DETERMINAÇÃO INDIRETA DE FOSFONATOS EM ÁGUA PRODUZIDA

Hélida V. P. Vieira²; Renato M. M. Barcellos²; Maria Luisa A. Gonçalves²; Kelly C.B.Maia^{2*}; Rafaella M. B. de Faria³, Aline M. A. Novaes³, Rogério M. de Carvalho³, Ana Mehl^{1,*}

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

²EPQB, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

³Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez (Cenpes), Petrobras

*e-mail do autor correspondente: kellymaia.quim@gmail.com

Palavras-Chave: Fosfonato, imagem digital, método analítico

Introdução

Os métodos analíticos baseados em imagens digitais (MABIDs) se destacam como uma alternativa para o monitoramento rápido de parâmetros químicos relevantes na indústria de óleo e gás. A demanda por informações analíticas em tempo real impulsionou o desenvolvimento da tecnologia capaz de ser operada diretamente nas unidades de produção, especialmente em unidades *offshore*, onde a aplicação dos métodos convencionais é limitada por restrições de espaço físico e infraestrutura. Nesse contexto, os MABIDs possibilitam análises simples, portáteis, de baixo custo e adequadas às condições operacionais da indústria [1]. O desenvolvimento de um MABID envolve a definição de metodologia química capaz de correlacionar alterações visuais da amostra com a concentração do analito alvo. Para a aplicação da metodologia é necessário sistema de aquisição de imagens e ferramenta computacional para o processamento das imagens geradas. O sistema é composto por uma câmara projetada para padronizar distância focal e iluminação para captura da imagem, porta-amostra adequado às características da reação química, dispositivo móvel para captura das imagens onde é instalado software baseado em inteligência artificial para processamento das imagens e reporte dos resultados. O desenvolvimento de qualquer MABID demanda a construção de banco de dados contendo imagens obtidas sob diferentes condições experimentais, incluindo variações de concentração, composição da matriz, operadores e fabricante/lotos de reagentes. As imagens são convertidas para espaços de cores apropriados e utilizadas no treinamento de redes neurais, responsáveis pela estimativa da concentração dos analitos. Já foram desenvolvidos MABIDs para diversos parâmetros de interesse da indústria de óleo e gás, incluindo alcalinidade, cloreto, pH, sulfato, bissulfito, ferro +2 e ferro total. Os métodos desenvolvidos apresentam resposta semiquantitativa, com erros da ordem de 10% quando comparados a técnicas laboratoriais convencionais [1]. No presente trabalho é apresentado o desenvolvimento de MABID para monitoramento de fosfonatos, utilizados



como inibidores de incrustação em sistemas de produção de petróleo. O monitoramento desses inibidores é fundamental para avaliar a eficiência de tratamentos, nos quais o produto deve permanecer acima da concentração mínima necessária para garantir a proteção do sistema. A metodologia proposta baseia-se na conversão térmica dos fosfonatos em ortofosfato, seguida pela sua determinação por meio da reação do azul de molibdênio. A intensidade da coloração formada é registrada pelo sistema de aquisição de imagens e correlacionada à concentração do analito por meio de redes neurais convolucionais. O método permite a quantificação indireta dos fosfonatos, tendo sido otimizada para minimizar as interferências associadas à elevada salinidade das amostras, superando limitações tradicionalmente observadas em métodos colorimétricos para fósforo, como o denominado “erro de sal” (Murphy e Riley, 1958). O método foi avaliado em diferentes condições de salinidade, abrangendo concentrações equivalentes de cloreto de sódio de até aproximadamente 292 g L^{-1} , representativas de ambientes altamente salinos encontrados na produção de petróleo. Os resultados demonstraram eficiências na digestão do fosfonato a ortofosfato e evidenciam o potencial dos MABIDs como ferramentas analíticas de fácil implementação para o monitoramento de processos na indústria de óleo e gás.

Material e Métodos

O sistema analítico foi composto por uma câmara projetada e produzida por manufatura aditiva, um *smartphone* modelo Samsung A72 para captura das imagens e um aplicativo desenvolvido para processamento dos dados. O método para monitoramento de fosfonatos baseou-se inicialmente na conversão térmica dos fosfonatos em ortofosfato por aquecimento em mufla. Posteriormente, o desenvolvimento do protocolo reacional para quantificar as espécies de ortofosfato foi baseado na reação colorimétrica com molibdato de amônio em meio ácido e cloreto estânico como agente redutor. O método foi avaliado nas seguintes matrizes: água, água do mar sintética (35.277 mg.L^{-1} como NaCl), água de formação sintética ($103.023 \text{ mg.L}^{-1}$ como NaCl) e salmoura hipersalina ($292.250 \text{ mg.L}^{-1}$ como NaCl) [2]. Foram preparadas vinte diluições a partir de uma solução de dihidrogenofosfato de potássio ($5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) nas concentrações de 1 a 47 mg/L de $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ para realização das reações colorimétricas que foram usadas na montagem do banco de dados de imagens. As 515 imagens geradas a partir dessas soluções foram utilizadas para treinar uma rede neural *SqueezeNet*, correlacionando os dados de concentração de referência das amostras com os pixels extraídos das imagens. A validação do método foi realizada com novas imagens das reações, por comparação dos resultados das estimativas obtidas pela rede neural, com o valor esperado de concentração nominal (considerando a massa pesada no preparo da solução). Por fim, foi verificado o desempenho do MABID em condições controladas de laboratório, e em amostras de águas coletadas em campo.

Resultados e Discussão

Observou-se inicialmente que os métodos tradicionais para determinação de ortofosfato apresentavam forte influência da salinidade da matriz [3]. Em concentrações elevadas de cloreto, típicas de águas produzidas da indústria de petróleo, a formação do complexo azul de molibdênio é afetada, resultando em baixa intensidade de cor e impossibilitando a determinação do analito (Figura 1).

Figura 1: reação de azul de molibdênio em salmoura hipersalina nas concentrações de fosfato de 0, 0,95 e 47 mg.L⁻¹ de PO₄³⁻.



O protocolo reacional, com alto fator de diluição (300 µL da solução de PO₄³⁻/1,9 mL de água), permitiu superar a limitação associada ao “erro de sal”, conforme a literatura reporta. Com isso, a metodologia desenvolvida garantiu a formação estável do complexo azul de molibdênio mesmo em matrizes com salinidade equivalente a 292.250 mg L⁻¹ de NaCl (Figura 2).

Figura 2: reação de azul de molibdênio em presença de 292.250 ppm de NaCl nas concentrações de fosfato de 0, 0,95, 14,2 e 47 mg.L⁻¹ de PO₄³⁻ sem interferência da matriz.





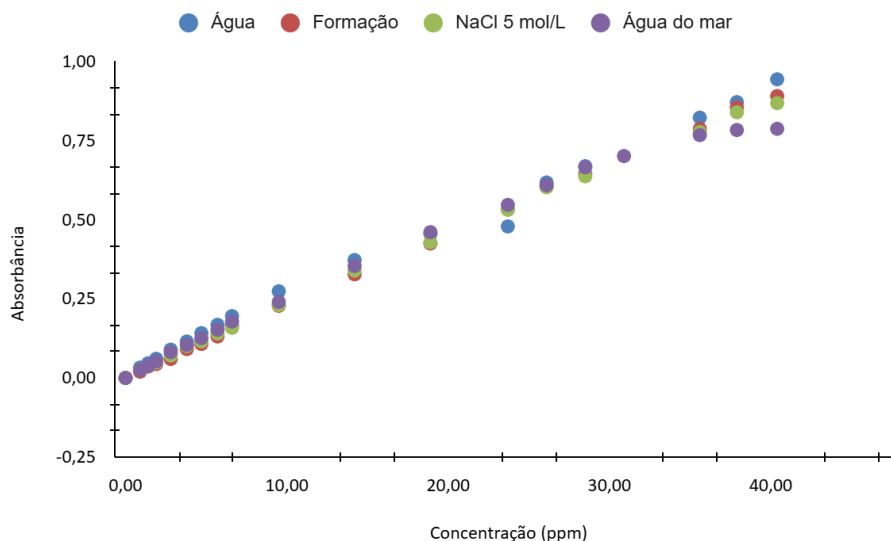
A variação de cor das reações na faixa de concentração de 1,0 a 47 mg/L de ortofosfato apresentaram comportamento satisfatório para serem avaliadas por imagem digital, independente da salinidade do meio (Figura 3).

Figura 3: Reação colorimétrica para aplicação em MABID.



A avaliação da similaridade das cores das reações em água, água do mar sintética, água de formação sintética e salmoura hipersalina foram acompanhadas por metodologia auxiliar, realizada por espectrofotometria no UV-Vis, que mostrou um comportamento semelhante independente da salinidade da amostra (Figura 4). A análise espectrofotométrica no UV-Vis foi conduzida no equipamento Cary 60 da Agilent no comprimento de onda 690 nm utilizando cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico.

Figura 4: Reação colorimétrica para aplicação em MABID por UV-Vis em diferentes salinidades.



Com relação ao desempenho do MABID para determinação de ortofosfato, a inferência da rede realizada com um total de 515 imagens, demonstrou a capacidade do modelo em correlacionar as características das imagens com a concentração das amostras, apresentando os seguintes erros relativos.

- Erro relativo na margem de 2,5%: 15,1%
- Erro relativo na margem de 5%: 31,1%
- Erro relativo na margem de 10%: 49,9%
- Erro relativo na margem de 20%: 75,9%



A validação da metodologia foi realizada por meio da comparação entre os resultados obtidos pelo método MABID e por determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) em amostras de água de campo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação dos resultados obtidos por MABID e ICP.

Amostras	Concentração de P por ICP (mg/L)	Concentração de P por MABID (mg/L)*
A	5,8	6,4 ± 0,3
B	1,1	1,8 ± 0,1

*Resultado corresponde a média de 4 análises.

Para converter a concentração de fósforo em concentração de fosfonato, é indispensável conhecer qual fosfonato está sendo analisado, bem como sua estrutura química. Isso porque diferentes fosfonatos apresentam diferentes massas molares e números de átomos de fósforo por molécula. Dessa forma, a relação entre a concentração de fósforo e a concentração do composto varia conforme a estequiometria de cada fosfonato.

Conclusões

Conclui-se que a metodologia de conversão térmica do fosfonato foi eficiente para promover sua conversão em ortofosfato, o que possibilitou sua posterior determinação por imagem digital. Além disso, a reação colorimétrica desenvolvida, mostrou-se eficiente para a determinação semiquantitativa de ortofosfato em amostras com diferentes salinidades, demonstrando potencial para aplicação em matrizes complexas. De forma geral, os resultados demonstram que a combinação entre reações colorimétricas, processamento digital de imagens e inteligência artificial possibilita o desenvolvimento de ferramentas analíticas portáteis, robustas e adequadas para aplicação em campo.

Agradecimentos

Este trabalho recebeu apoio da Petrobras no contexto do projeto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I) "Sistema baseado em imagens digitais para avaliação da qualidade da água de reinjeção". (SAP grant # 4600670311).

Referências

[1]Vieira, H. V. P., Barcellos, R. M. M., Gonçalves, M. L. A., Mesquita, R., Teixeira, M. A. G., Mehl, A., & Queiroz, E. M. (2025). A Framework for Developing Semiquantitative



Chemical Methods for Offshore Environments Using Smartphones. *SPE Journal*, 30(07), 4044-4052.

[2] Rosa, K. R. S. A. da et al. Study of thermal stability of scale inhibitors and its impact on processing plants. In: spe international oilfield scale conference and exhibition, 2016, Aberdeen. Proceedings [...] Aberdeen: Society of Petroleum Engineers, 2016. (SPE-179907-MS).

[3] Murphy, J., & Riley, J. P.. A Single-Solution Method for the Determination of Soluble Phosphate in Sea Water. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 37(01), 9,1958.