



Investigação da caracterização de fluidos complexos por espectroscopia ultrassônica

Marcelo Ferreira de Souza Alves

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Profa. Ana Mehl, D.Sc.

Fabio Pedro do Nascimento, D.Sc.

Fevereiro de 2020

INVESTIGAÇÃO DA CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS COMPLEXOS POR ESPECTROSCOPIA ULTRASSÔNICA

Marcelo Ferreira de Souza Alves

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Profa. Ana Mehl, D.Sc.

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Prof. Marco Antônio Gomes Teixeira, D.Sc.

Orientado por:

Profa. Ana Mehl, D.Sc.

Fábio Pedro do Nascimento, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2020

Ficha Catalográfica

Alves, Marcelo Ferreira de Souza.

Investigação da caracterização de fluidos complexos por espectroscopia ultrassônica / Marcelo Ferreira de Souza Alves. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

xiv, 113 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadores: Ana Mehl e Fábio Pedro do Nascimento.

1. Ultrassom. 2. Espectroscopia acústica. 3. Petróleo. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Ana Mehl e Fabio Pedro do Nascimento. I. Título.

“Se as coisas parecem sob controle,
você não está indo rápido o suficiente.”

Mario Andretti

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família e amigos por nada menos que tudo.

Agradeço à Lourdes Pereira, professora de química e coordenadora na escola em que fiz ensino médio, por todos os ensinamentos, conversas e orientações que me ajudaram tanto a ingressar na UFRJ como ao longo do curso.

Agradeço à minha orientadora, professora Ana Mehl pelo apoio e carinho ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço ao coorientador deste trabalho, Fabio Pedro do Nascimento, pelas sugestões no texto.

Agradeço às professoras Maria Letícia Murta Valle e Silvia Maria Zanini Sebrão que, embora não tenham sido orientadoras neste trabalho, me escutaram muito falar sobre este e contribuíram com várias dicas.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Investigação da caracterização de fluidos complexos por espectroscopia ultrassônica

ALVES, M. F. S.
Fevereiro, 2020

Orientadores: Profa. Dra. Ana Mehl, D.Sc.
Dr. Fábio Pedro do Nascimento, D.Sc.

A espectroscopia acústica é uma técnica baseada no acompanhamento da onda de ultrassom ao longo de sua propagação por uma amostra sob análise (CARVALHO, 2013). É uma tecnologia ainda não completamente aproveitada (BONACUCINA et al., 2016) em que é utilizado ultrassom de alta frequência, que não afeta o meio pelo qual se propaga (MASON e LORIMER, 1988). Com o objetivo de utilizar a espectroscopia acústica para a caracterização de sistemas bifásicos presentes na indústria de O&G como espumas, suspensões e emulsões, neste trabalho, foi feita uma revisão na literatura científica aberta e nas soluções comerciais para entender o estado da arte, as ferramentas disponíveis, aplicações, limitações e conceitos teóricos do ultrassom, podendo, assim, sugerir utilizações pela indústria de óleo e gás. Concluiu-se ser possível uso do ultrassom para caracterização de fluidos. No contexto das dispersões bifásicas de interesse, sugere-se: medida da velocidade do som com técnica tempo de voo para quantificação de fases; medida de atenuação em diferentes frequências com técnica tempo de voo ou análise da intensidade das reflexões em diferentes frequências para análise de tamanhos de partículas dispersas; análise de múltiplos parâmetros medidos acusticamente, como velocidade de propagação e densidade, para, com base em curva de calibração previamente construída, determinar composições; análise de mudança ou não de algum parâmetro determinado acusticamente, como velocidade de propagação do som, para medida relativa de estabilidade. Ressalta-se que, embora teoricamente aplicável para as três dispersões de interesse, não foram encontrados nem estudos e nem soluções comerciais para espumas, sendo esta uma importante lacuna na literatura a ser preenchida.

ÍNDICE

1	Introdução	13
2	Sistemas Multifásicos da indústria de petróleo	15
2.1	Petróleo	15
2.2	Espumas	16
2.2.1	<i>Classificação quanto ao conteúdo de líquido</i>	18
2.2.2	<i>Estabilização</i>	19
2.2.2.1	<i>Papel dos surfactantes</i>	21
2.2.3	<i>Anti espumantes e destruidores de espumas</i>	21
2.3	Suspensões	22
2.3.1	<i>Estabilidade</i>	23
2.4	Emulsões	23
2.4.1	<i>Classificação de emulsões</i>	25
2.4.2	<i>Estabilidade de emulsões</i>	27
2.4.3	<i>Formação de emulsões</i>	27
2.4.4	<i>Agentes emulsificantes</i>	29
2.4.5	<i>Desemulsificação</i>	29
3	Caracterizações tradicionais de petróleo e dispersões de interesse	31
4	Introdução ao ultrassom e seu uso	33
4.1	Introdução à espectroscopia acústica	34
4.2	Aspecto técnico da espectroscopia acústica	37
4.2.1	<i>Impedância acústica, reflexão da onda e velocidade do som</i>	38
4.2.2	<i>Atenuação de onda ultrassônica</i>	40
4.3	Componentes de equipamentos na espectroscopia acústica	42
4.3.1	Classificações baseadas na forma como a onda é gerada	43
4.3.2	Classificações de acordo com a frequência usada	43
4.3.3	Componentes dos equipamentos	44
4.3.3.1	Transdutor	44
4.3.3.2	Refletor	44
4.3.3.3	Linha de retardo	45
4.3.3.4	Célula de medida	45
5	Utilizações do ultrassom	46
5.1	Usos na medicina	46
5.2	Perfilagem de poços de petróleo	47

5.3 Ensaio não destrutivo (END)	48
5.4 Usos na indústria têxtil	50
5.5 Indústria de alimentos	50
5.6 Predição de propriedades de hidrocarbonetos	51
5.7 Aplicação de ultrassom para obtenção de dados de equilíbrio e transição de fases	52
5.8 Detecção do onset de agregação de soluções com asfaltenos	53
5.9 Outros usos	55
6 Revisão bibliográfica	56
6.1 Espectroscopia ultrassônica para caracterização e monitoramento de fluidos	56
6.2 Conclusões Parciais	78
7 Soluções comerciais	79
7.1 DSA 5000M - ANTON PAAR	79
7.2 L-COM 5500 - ANTON PAAR	81
7.3 OPUS - SYMPATEC	84
7.4 DT-100 – DISPERSION	85
7.5 OPTISONIC 7300 – KROHNE	87
7.6 OPTISONIC 8300 - KROHNE	89
7.7 Medidores de Vazão Doppler Ultrassônicos Portáteis Série FD613 - OMEGA	90
7.8 LVU-150-R Series – OMEGA	93
7.9 LVSW-701 – OMEGA	94
7.10 FDT-25W - OMEGA	95
7.11 Transmissor de nível ultrassônico refletivo – OMEGA	98
7.12 Série LVU2700 – OMEGA	100
7.13 Conclusões sobre soluções comerciais	100
8 Conclusões sobre caracterização de fluidos via espectroscopia acústica ..	102
8.1 Quantificação de fases	102
8.2 Determinação de distribuição de tamanhos	102
8.3 Determinação de composição	103
8.4 Estabilidade	103
8.5 Múltiplas análises	104
8.6 Caracterização de espumas	104
8.7 Controle de temperatura	104
9 Referências Bibliográficas	105
9.1 Artigos, dissertações, teses, livros e normas	105
9.2 Sites	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Micrografia de uma espuma contendo gotas de óleo cru. Fonte: Adaptado de SCHRAMM (2005).....	17
Figura 2 - Efeito da drenagem de espuma; mais em cima, há espuma como menos líquido e embaixo com mais. Fonte: HUTZLER et al. (2005), fotografada por J. Cilliers, UMIST	20
Figura 3 - Evolução temporal de uma espuma evidenciando o fenômeno de coarsening já que houve encolhimento/desaparecimento de algumas bolhas para que outras crescessem. Fonte: Adaptado de SAINT-JALMES (2006)	20
Figura 4 - Representação de emulsão água em óleo, com surfactante. Fonte: Adaptado de KHAN et al. (2011)	25
Figura 5 - Representação de emulsão óleo em água, com surfactante. Fonte: Adaptado de KHAN et al. (2011)	26
Figura 6 - Representação dos sistemas água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O). Fonte: BASTIDAS (2007)	27
Figura 7 - Formação de uma emulsão óleo em água com destaque para o surfactante entre fases dispersa e contínua. Fonte: Adaptado de OLUWATOSIN, 2016	28
Figura 8 - Sinais possíveis de serem aplicados na espectroscopia acústica. Fonte: CARVALHO (2013)	37
Figura 9 - END por ultrassom. Fonte: Disponível em https://inspesolda.com/ensaios-por-ultrassom/?amp&gclid=CjwKCAiAi4fwBRBxEiwAEO8_HvORFo6xXFnu4KFFEEFiO5heNo9OS9NIJLcmnIMph4xTiEmX02CW2RoC6E0QAvD_BwE . Acessado em 24/12/2019 às 18:59.....	48
Figura 10 - Uso da técnica pulso eco para calcular velocidade do som. Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS e POVEY (1989)	57
Figura 11 – Dois gráficos de MCCLEMENTS e POVEY (1989). a) variação de velocidade com mudança de fração mássica de óleo de girassol na temperatura 273,1 K, frequência de 1,25 MHz e raio médio em relação à razão volume-área superficial de 0,27 µm. b) variação de velocidade com mudança de fração volumétrica. Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS e POVEY (1989)	58

Figura 13 - Célula para medição com modo tempo de voo. Fonte: Adaptado de SCHABRON et al. (2006).....	60
Figura 14 - Célula para medição com modo pulso-eco. Fonte: Adaptado de SCHABRON et al. (2006).....	60
Figura 15 - Na parte a), há o aparato de medição montado. Já em b), mostra-se, em separado, tanto o transdutor de duplo elemento utilizado como a câmara de amostra e refletor. Fonte: Adaptado de HIGUTI et al. (2007).....	62
Figura 16 - Sinal de ultrassom recebido com o sistema completamente líquido. Fonte: Adaptado de MEHL (2009).....	63
Figura 17 - Sinal de ultrassom recebido no ponto de bolha. Fonte: Adaptado de MEHL (2009).....	63
Figura 18 - Aparato experimental usado por MEHL (2009) para medidas acústicas. Fonte: Adaptado de MEHL (2009).....	64
Figura 19 - Montagem experimental de NAZÁRIO et al. (2009). Fonte: Adaptado de NAZÁRIO et al. (2009).....	65
Figura 20 - Aparato experimental de CARVALHO (2013). 1. Bomba peristáltica; 2. Cuba com água recirculada oriunda de banho termostática, estando a célula de medição nela imersa; 3. Gerador/Receptor de sinal de ultrassom; 4. Osciloscópio. Fonte: Adaptado de CARVALHO (2013).....	67
Figura 21 - Esquema (à esquerda) e imagem (à direita) da célula na posição vertical. Fonte: Adaptado de CARVALHO (2013).....	68
Figura 22 - Diagrama esquemático da montagem experimental de LI e SONG (2015). Fonte: Adaptado de LI e SONG (2015).....	69
Figura 23 - Diagrama esquemático do posicionamento dos transdutores TRA e TRB, assim como percurso de onda ultrassônica. Fonte: Adaptado de LI e SONG (2015).....	69
Figura 24 - a) Esquema do aparato experimental e b) Foto das camadas de compatibilidade; ressalta-se que diferentes espessuras são para obter diferentes frequências de ressonância. Pxi representa transmissor de ondas acústicas e Rxi um receptor. Fonte: Adaptado de SCHIRRU et al. (2019).....	73
Figura 25 - Corte do espectrômetro utilizado por TIAGO et al. (2019). Fonte: Adaptado de TIAGO et al. (2019).....	75

Figura 26 - Diagrama simplificado do sistema ultrassônico de medida de conteúdo de água proposto por TEIXEIRA et al. (2019). Fonte: Adaptado de TEIXEIRA et al. (2019).....	76
Figura 27 - Ilustração de como a distância de penetração do ultrassom é usada para identificar bolha. Fonte: Adaptado de KONG et al. (2019)	77
Figura 28 - DSA 5000M - Fonte: Imagem disponível no site da Anton Paar	79
Figura 29 - L-Com 5500 - Imagem disponível no site da Anton Paar	82
Figura 30 - Esquema do sistema de medida. Fonte: Adaptado de imagem disponível no site da Anton Paar	82
Figura 31 - Gráfico para determinação de composição de mistura álcool-extrato-água. Fonte: Adaptado de imagem disponível no site da Anton Paar	83
Figura 32 - Equipamento OPUS fornecido pela empresa Sympatec. Fonte: Imagem disponível no site da empresa Sympatec	84
Figura 33 - Modelo DT 100 fornecido pela DISPERSION. Fonte: Disponível no site da empresa DISPERSION	86
Figura 34 - OPTISONIC 7300 versão compacta com flange. Fonte: Imagem disponível no folheto do equipamento disponibilizado pela KROHNE	87
Figura 35 - Ilustração do princípio de medida. 1) é a onda sonora em sentido contrário ao fluxo e 2) a à favor. 3) indica o sentido do fluxo. Fonte: Adaptado de folheto do equipamento disponibilizado pela empresa KROHNE.....	88
Figura 36 - Equipamento OPTISONIC 8300. Fonte: Disponível no site da empresa KROHNE	89
Figura 37 - Medidor de vazão ultrassônico por efeito Doppler fornecido pela empresa OMEGA. Fonte: Disponível no site da empresa OMEGA.....	90
Figura 38 - Ilustração do princípio de medida do equipamento. Fonte: Adaptado de imagem disponível no site da empresa OMEGA.....	91
Figura 39 - Ilustração de equipamentos da série LVU-150-R. Fonte: Disponível no site da empresa OMEGA.....	93
Figura 40 - LVSW-701. Fonte: Imagem disponível no site da empresa OMEGA	94
Figura 41 - LVSW-710. Fonte: Imagem disponível no site da empresa OMEGA	95
Figura 42 - FDT-25W. Fonte: Imagem disponível no site da empresa OMEGA	96
Figura 43 - Método W. Fonte: Adaptado de imagem disponível no manual do equipamento fornecido pela OMEGA.....	97

Figura 44 - Comparação entre transdutor refletivo e horizontal. Fonte: Adaptado de imagem disponível no site da empresa OMEGA.....	99
Figura 45 - Ilustração de posições de instalação. Fonte: Adaptado de imagem disponível no site da empresa OMEGA.....	99
Figura 46 - Equipamento da série LVU2700. Fonte: Imagem disponível no site da empresa OMEGA	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos tradicionais utilizados na caracterização de emulsões, suspensões e espumas.....	31
Tabela 2 - Influência de frequência e temperatura, à pressão atmosférica, na velocidade do som no álcool 3-pentanol	39
Tabela 3 - Faixas das variáveis no equipamento DSA 5000M	80
Tabela 4 - Faixas de medidos e de processo no equipamento L-Com 5500.....	83
Tabela 5 - Preços da série, em dólar	100

1 Introdução

Na produção e refino de petróleo, sistemas bifásicos como emulsões, espumas e suspensões fazem parte do desafio diário da operação. Para remediar os problemas causados por estas, é fundamental a sua caracterização. Métodos padrão têm sido amplamente utilizados na rotina da indústria de óleo e gás (O&G). Porém, muitos destes demandam longas análises e recursos.

O presente trabalho faz parte do projeto de pesquisa e desenvolvimento intitulado “Caracterização de fluídos e insumos químicos associados a indústria do petróleo por técnicas acústicas”, cooperação entre Escola de Química/UFRJ e CENPES/Petrobras. O projeto visa levar para a indústria de O&G soluções de caracterização de sistemas bifásicos que utilizem a espectroscopia acústica, técnica baseada no acompanhamento da onda de ultrassom ao longo de sua propagação por uma amostra (CARVALHO, 2013). Esta técnica é considerada rápida e objetiva (MEHL, 2009), sendo aplicada em diferentes campos da ciência.

O ultrassom é uma onda mecânica caracterizada por frequências acima do limite na audição humana, isto é, acima de 20 KHz. Baseado na frequência usada, pode afetar ou não o meio pelo qual se propaga (MASON e LORIMER,1988). A segunda forma é a que pode ser utilizada para caracterizações, sendo seu uso para tal aplicação já antigo. Entretanto, os maiores desenvolvimentos foram voltados áreas da ciência que não a de óleo e gás, como a médica.

Algumas adaptações foram feitas ao longo dos anos para usos em engenharia, a exemplo de medidores de vazão ultrassônicos. Contudo, segundo BONACUCINA et al. (2016), esta tecnologia ainda não é completamente aproveitada.

O objetivo geral do presente estudo é, a partir de uma revisão na literatura científica aberta e nas soluções comerciais, entender o estado da arte, as ferramentas disponíveis, aplicações, limitações e conceitos teóricos do ultrassom, podendo, assim, chegar a soluções para indústria de O&G.

Nesse sentido, o trabalho foi dividido primeiramente delimitando-se os sistemas a serem estudados, que são espumas, emulsões e suspensões. No capítulo 2 é apresentada a definição destes assim como suas características e principais parâmetros. No capítulo 3 são apresentadas algumas técnicas

tradicionalmente usadas para caracterização destes sistemas, importantes para fins comparativos, já que são amplamente aceitas e consideradas padrões na indústria. Parte-se, então, para o ultrassom. No capítulo 4 são apresentados tanto conceitos teóricos sobre ultrassom como em seu uso para caracterizações, denominado espectroscopia acústica. São apresentados, também, os principais componentes utilizados nestes sistemas. O capítulo 5 apresenta e discute diferentes aplicações do ultrassom na indústria. Finalmente, no capítulo 6, é feita uma revisão bibliográfica do uso do ultrassom para caracterização de fluidos. No capítulo 7, é apresentado o resultado de extensiva busca por soluções comerciais para identificação e caracterização de fluidos. São apresentados os equipamentos, suas aplicações e princípio de funcionamento, assim como discutidas vantagens e limitações de seus usos. Por fim, no capítulo 8, são apresentadas conclusões sobre como usar ultrassom para caracterização de espumas, emulsões e suspensões.

Capítulo 2

2 Sistemas Multifásicos da indústria de petróleo

Embora a extração e processamento de óleo livre de contaminantes ou impurezas poupasse muitos esforços e recursos, ela é uma utopia para as tecnologias atuais. Devido a própria forma de extração, o petróleo está frequentemente junto à água, gases e sólidos, formando sistemas multifásicos.

Neste capítulo, serão apresentados conceitos fundamentais relacionados ao petróleo e aos sistemas multifásicos de interesse neste trabalho: espumas, suspensões e emulsões.

2.1 Petróleo

Petróleo é um líquido oleoso com densidade, em geral, menor do que a da água, embora esta varie com a origem do óleo. É composto, majoritariamente, por diversos hidrocarbonetos sendo estes alifáticos (ex.: alcanos), naftênicos, aromáticos entre outros. Também, em sua composição, possui heteroátomos como Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre, metais pesados (Níquel, Chumbo, Vanádio e Arsênio, por exemplo), entre outros. Como já se pode notar, o petróleo não é uma substância pura e sim uma mistura de diversos componentes, sendo sua composição variável de acordo com a origem do óleo (THOMAS, 2004).

Entretanto, embora existam óleos com diferentes composições, pode-se dividi-los, por exemplo, de acordo com os compostos predominantes. À grosso modo, segundo THOMAS (2004) existem 3 classes de petróleos:

- Parafínico - rico em alcanos
- Cicloparafínico - rico em hidrocarbonetos naftênicos, isto é, cicloalcanos
- Benzênico - rico em hidrocarbonetos aromáticos

Quanto à sua origem, embora existam algumas divergências na literatura, em geral, atribui-se a origem deste na decomposição de matéria orgânica encontrada junto a sedimentos (local chamado de rocha geradora) e em condições termoquímicas adequadas, favorecido por fluxo de calor oriundo do interior da Terra (THOMAS, 2004).

Depois de gerado, o líquido tende a migrar pelo solo. Essa migração ocorre até o caminho ser interrompido pelo encontro com alguma armadilha geológica que o impede de seguir. É gerado, então, o acúmulo de óleo, que fica aprisionado preenchendo os poros da chamada rocha reservatório (THOMAS, 2004).

Durante a extração do óleo, portanto, este deve ser retirado dos poros da rocha, sendo esta uma tarefa não trivial. Além disso, um complicador extra à produção é que durante tanto a sua extração como o seu processamento, o óleo não permanece "puro". Contaminantes como água e sedimentos se juntam ao óleo e dão origem a, por exemplo, **emulsões** e **suspensões**. Outro problema comum é a formação de **espumas**, facilitada pela turbulência a qual é submetido nas tubulações e equipamentos.

Estes três sistemas bifásicos são problemas recorrentes na indústria de óleo e gás, demandando esforços e recursos tanto para sua caracterização como para que seus impactos sejam amenizados. É necessário retornar ao óleo puro para este ser refinado, originando diversos produtos.

Este trabalho foca no estudo de metodologias para a caracterização destas três dispersões usando métodos acústicos, isto é, técnicas envolvendo o som. Para alcançar este objetivo, é necessário, antes, entender esses sistemas e entender como eles são descritos, quais características de interesse são avaliadas.

2.2 Espumas

A espuma é caracterizada como um sistema em que pequenas bolhas de gás se encontram dispersas em uma fase contínua líquida, podendo estas estarem ou não estabilizadas. O gás, fase dispersa, é, geralmente, referenciado como fase interna ao passo que o líquido, fase contínua, é referido como externa. (SCHRAMM, 2005) Em termos de características, as espumas podem apresentar as mais

diversas como ser desde opaca até transparente, com aspecto fluido ou parecendo um sólido, ser condutora ou isolante entre outras (SAINT-JALMES, 2006).

A presença de espuma é um inconveniente na produção de petróleo. Em equipamentos de separação no processamento primário, por exemplo, esta dificulta o controle de nível, ocupa um volume que poderia estar disponível para alguma fração de interesse e ainda pode ser arrastada por alguma destas correntes (THOMAS, 2004).

A formação de espumas é muito fácil pois praticamente qualquer geração de dinâmica em uma interface ar-água gera bolhas (ABBOTT, 2015). Entretanto, havendo apenas o líquido e o gás, esta espuma será instável e tende a rapidamente de separar. Caso haja surfactante presente, esta espuma pode perdurar devido à ação deste na interface gás-líquido. Alguns de seus efeitos são redução de tensão interfacial, mudança na viscoelasticidade das interfaces e indução de forças repulsivas entre as bolhas. (SAINT-JALMES, 2006) Além disso, a espuma é mais facilmente formada se, ao se borbular o gás, o líquido possuir surfactante (ABBOTT, 2015). Ressalta-se, também, que embora a formação seja relativamente simples, a espuma formada será dependente de vários fatores, como a grau de turbulência e a presença de surfactante (ABBOTT, 2015).

Além de gás, líquido e surfactante, as espumas podem conter outras substâncias como partículas sólidas e/ou óleo disperso, principalmente no contexto da indústria de petróleo (SCHRAMM, 2005). Na figura 1, é apresentada uma imagem de uma espuma em meio aquoso com gotas de óleo cru dispersas.

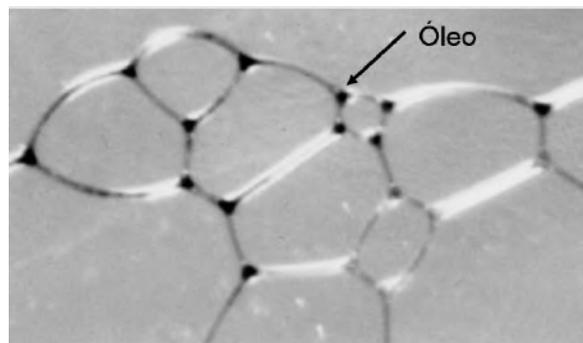


Figura 1 - Micrografia de uma espuma contendo gotas de óleo cru. Fonte: Adaptado de SCHRAMM (2005)

Quanto à estrutura de espumas, segundo SAINT-JALMES (2006), o líquido das espumas fica em canais comunicados através de nodos, sendo estes canais

denominados bordas de *Plateau* (*Plateau borders*), ou aprisionado em filmes finos formados entre faces das bolhas. Essas conexões podem ser vistas na figura 1. Ainda segundo SAINT-JALMES (2006), a quantidade de líquido nas bordas de *Plateau* é geralmente bem maior do que a nos nodos e filmes.

Para caracterizar o grau de empacotamento das bolhas em uma espuma, SAINT-JALMES (2006) sugere o parâmetro ε , denominado fração de líquido, definido segundo a equação 1

$$\varepsilon = \frac{V_{liq}}{V_{esp}} \quad (1)$$

V_{liq} = volume de líquido

V_{esp} = volume de espuma analisado

Este parâmetro pode ser usado para estimar o formato das bolhas. Para $\varepsilon \leq 0.05$, ou seja, baixo conteúdo de líquido, as bolhas têm formato poliédrico com faces levemente curvadas; a partir de um valor crítico $\varepsilon_c = 0.36$, as bolhas não mais seriam deformadas e estariam como esferas.

Com o conhecimento e caracterização das espumas, pode-se, por exemplo, estimar seu comportamento temporal. Alguns parâmetros físicos importantes ao avaliá-las são densidade, viscosidade de *bulk*, tensão superficial (influenciada pela presença de surfactante), viscosidade da superfície, difusividade do gás e distribuição de tamanhos das bolhas na espuma (WEAIRE e HUTZLER, 1999). Vale lembrar, também, que, embora não seja o foco deste trabalho, também existem espumas sólidas, isto é, dispersões de gás em um sólido (SCHRAMM, 2005).

Quanto à formação, existem 3 classes de métodos para formação de espuma: **método físico** (que pode ser tanto mecânico, a exemplo de agitação, como devido à uma mudança de fases), **método químico** (pode ser tanto por uma reação química como uma eletroquímica) ou **método biológico** (a exemplo da geração de gás por leveduras) (DRENCKHAN e SAINT-JALMES, 2015).

2.2.1 Classificação quanto ao conteúdo de líquido

Baseado na quantidade de líquido presente na espuma, medido por ϕ , razão entre volume de líquido e volume de gás, há classificações para espumas. Segundo HUTZLER et al. (2005):

- **Dry Foam (espuma seca)** – caracterizada por valores de ϕ menores que 0,05. Este é o tipo de espuma instável por possuir pouco líquido e, daí, finos filmes de líquido. Estes são mais facilmente rompidos levando à união das bolhas de gás. Contudo, a forma das bolhas neste tipo de espuma é bem definida. Vale, ainda, ressaltar que este tipo de espuma é transparente.
- **Wet Foam (espuma úmida)** – caracterizada por valores de ϕ maiores que 0,15. Este tipo de espuma é opaca devido ao espalhamento de luz.
- **Bubbly Liquids (líquidos borbulhantes)** - caracterizada por valores de fração de líquido maiores que 0,36.

Ainda segundo HUTZLER et al. (2005), em condições de equilíbrio sob gravidade, a maioria das espumas é seca. Isso pode ser entendido pois a gravidade atua mais fortemente sobre o líquido, mais denso, forçando-o para baixo e separando-o do gás.

2.2.2 Estabilização

Quanto mais estável uma espuma, mais esta tende a perdurar. Segundo WEAIRE e HUTZLER (1999), o tempo de vida de uma espuma depende de diversos fatores.

Com relação à estabilidade de espumas, os principais fenômenos envolvidos são **drenagem da espuma** (*foam drainage*), **coalescência** e o **aumento do tamanho médio das bolhas** (*coarsening* – segundo definição de HUTZLER et al., 2005). Segundo HUTZLER et al. (2005), a evaporação do líquido também é um limitante do tempo de vida das espumas.

Drenagem da espuma é uma medida do escoamento de líquido pela espuma. Ocorre naturalmente até atingir o equilíbrio, movido por gravidade e capilaridade.

Este fluxo gera não uniformidade na espuma à medida que o líquido fica mais concentrado embaixo da espuma e o topo mais seco, como observado na figura 2 (HUTZLER et al, 2005).

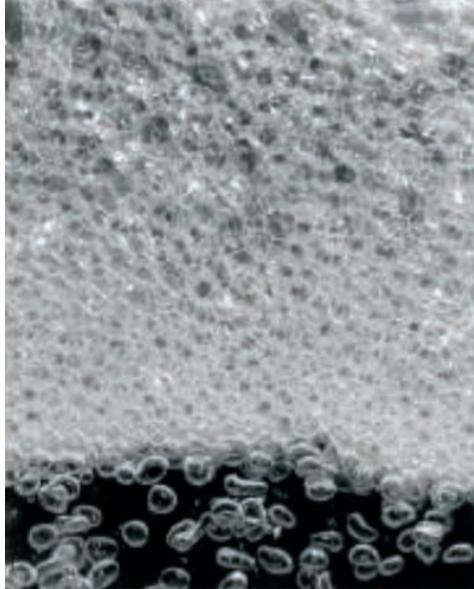


Figura 2 - Efeito da drenagem de espuma; mais em cima, há espuma como menos líquido e embaixo com mais. Fonte: HUTZLER et al. (2005), fotografada por J. Cilliers, UMIST

Já *coarsening* é o aumento do tamanho médio das bolhas em uma espuma, com conseqüente diminuição do número total de bolhas presentes. Este fenômeno ocorre pela difusão do gás através do líquido (HUTZLER et al, 2005), sendo esta difusão causada por diferenças de pressão entre as bolhas. (SAINT-JALMES, 2006) Este fenômeno pode ser observado na figura 3.

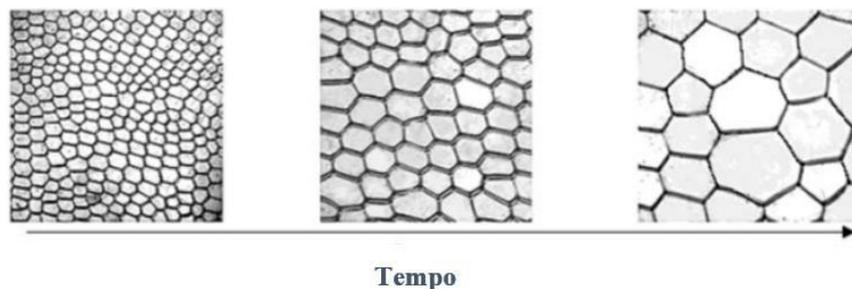


Figura 3 - Evolução temporal de uma espuma evidenciando o fenômeno de coarsening já que houve encolhimento/desaparecimento de algumas bolhas para que outras crescessem. Fonte: Adaptado de SAINT-JALMES (2006)

Coalescência, por sua vez, é quando diferentes bolhas se aproximam e se unem em uma só. Para tal, o líquido contido entre elas deve ser expulso.

2.2.2.1 Papel dos surfactantes

Como já mencionado, surfactantes presentes contribuem tanto para a formação das espumas como para sua estabilidade. Alguns dos motivos para isto, são:

- Surfactantes fazem a superfície se tornar mais elástica, suportando mais forças e deformando-se ao invés de simplesmente se romperem facilmente (ABBOTT, 2015).
- Dificulta a união, junção de bolhas. Chamada de “*disjoining pressure*”, que pode ser traduzida como pressão anti-ruptura, esta força pode ser gerada ou por cargas no surfactante ou impedimento estérico introduzido pelas cadeias deste (ABBOTT, 2015).
- Surfactantes ajudam a aumentar a barreira para a difusão de gás e, com isso, minimiza-se o efeito de amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*), que consiste em bolhas pequenas encolherem e grandes aumentarem de tamanho, por conta da difusão (ABBOTT, 2015).
- Quando há surfactante, as paredes de líquido ficam mais firmes e, com isso, mais resistentes à drenagem, que ocorrerá mais lentamente. Vale ainda ressaltar que, em geral, havendo mais líquido envolta das bolhas, menos suscetíveis a danos estas serão (ABBOTT, 2015).

2.2.3 Anti espumantes e destruidores de espumas

Segundo SCHRAMM (2005), a formação de espumas indesejadas ocorre em diversos processos e, por isso, são utilizados agentes anti-espumantes e destruidores de espumas. Os anti-espumantes previnem a formação de espumas ao passo que destruidores de espuma reduzem a estabilidade destas e são aplicados após estas já formadas, com objetivo de destruí-las. Segundo SCHRAMM (2005), a

atuação destes agentes é na interface entre as diferentes fases e eles alteram a estabilização promovida por surfactantes.

Segundo ABBOTT (2015), anti-espumantes podem atuar tanto dificultando a formação da espuma como destruindo o surfactante. SCHRAMM (2005) também ressalta que adicionar um agente químico que reaja com o surfactante é uma forma de eliminar espumas. Além disso, podem ser utilizados químicos para desestabilizar as espumas alterando suas propriedades, como reduzindo a viscosidade, com conseqüente aumento na drenagem (SCHRAMM, 2005). Ressalta-se, entretanto, que o anti-espumante ideal depende da espuma, de seus componentes.

É importante avaliar não só a termodinâmica da ação dos anti-espumantes, mas também a cinética e a possibilidade de acesso do anti-espumante às bolhas, relacionada com a chamada barreira de entrada (ABBOTT, 2015).

Menciona-se, ainda, que para destruir uma espuma, não necessariamente é preciso utilizar um anti-espumante; um método físico possível, por exemplo, é assoprar ar seco na espuma, promovendo evaporação acelerada e conseqüente rompimento das bolhas (ABBOTT, 2015).

2.3 Suspensões

Uma suspensão é uma dispersão coloidal caracterizada por uma mistura heterogênea com partículas sólidas suspensas em um líquido qualquer. Alguns chamam a fase sólida dispersa de fase interna e a contínua de externa. Vale ressaltar, que a fase contínua de suspensões pode ser aquosa ou não (SCHRAMM, 2005). Um exemplo de suspensão é areia espalhada por um óleo.

As partículas dispersas podem apresentar diferentes formas e tamanhos, assim como uma distribuição de tamanhos. Dependendo desse conjunto, existem algumas classificações para as suspensões. Como exemplo, pode-se citar as nano suspensões, que possuem partículas sólidas nanométricas dispersas.

O regime de escoamento é importante para suspensões. Geralmente, sólidos possuem densidade maior do que o meio contínuo, fase líquida, e, por isso, tendem a sedimentar. Caso a fase contínua esteja estática ou em movimento lento (regime laminar), essa sedimentação ocorrerá. Em contrapartida, se o movimento do fluido for intenso, regime turbulento por exemplo, a suspensão se comportará

aproximadamente como uma mistura homogênea no sentido de que as partículas sólidas serão arrastadas, transportadas.

2.3.1 Estabilidade

Estabilidade da suspensão se refere à tendência de ela permanecer como é, isto é, das partículas permanecerem dispersas no fluido, sem se unirem ou depositarem. Os principais fenômenos causadores de mudança são sedimentação ou *creaming*, agregação e coalescência. Esses fenômenos podem ocorrer também com emulsões. Estes estão relacionados a partículas se encontrando.

- **Sedimentação e *creaming*:** estes dois fenômenos ocorrem quando há diferença de densidade entre meio contínuo e fase dispersa. A sedimentação ocorre quando as partículas possuem densidade maior e, nesse caso, estas tendem a se depositar, ainda com separações individuais entre elas, ao fundo. Já o *creaming* ocorre quando a densidade das partículas é menor que a do fluido daí as partículas tendem a flutuar, também separadas individualmente.
- **Agregação:** ocorre quando diferentes partículas se aproximam e ficam juntas, mas ainda havendo limitações destas individualmente. Trata-se de uma floculação.
- **Coalescência:** ocorre quando diferentes partículas se unem, sem mais limitações individuais.
- A presença de alguns compostos na mistura pode ajudar na estabilização de suspensões, por exemplo com fenômenos interfaciais ocorrendo. A turbulência também contribui para a estabilidade pois diminui a ocorrência de sedimentação de partículas (SCHRAMM, 2015).

2.4 Emulsões

Emulsão é um sistema em que gotas de um líquido estão dispersas em outro, sendo estes dois líquidos imiscíveis (LIM et al., 2015). Além dos líquidos, pode haver contaminantes nas emulsões, como sólidos. Nas emulsões presentes na indústria de petróleo, muitos dos sólidos provém da fase oleosa (por exemplo, parafinas e/ou asfaltenos precipitados) e podem agir como estabilizantes, devido à sua natureza química (MIKULA, 1992). Heteroátomos, que geralmente se concentram nas frações mais pesadas presentes no óleo, também tem papel importante nestas emulsões. Por exemplo:

- Compostos com Enxofre (S) aumentam a estabilidade de emulsões pois aumentam a polaridade dos óleos (SZKLO, ULLER e BONFÁ, 2012).
- Compostos com Nitrogênio (N) aumentam a capacidade do óleo em reter água em emulsão (SZKLO, ULLER e BONFÁ, 2012).

O estudo de emulsões é justificado devido a sua formação frequente na indústria de óleo e gás, que pode ocorrer tanto no reservatório como durante as operações de *upstream* (engloba exploração e produção) e *downstream* (engloba refino e transporte). Segundo WONG, LIM e DOL (2015), pode ocorrer, inclusive, dentro das tubulações, o que é comum. A turbulência, bombas, válvulas dentre outros contribuem para a formação de emulsões.

No processamento, geralmente são indesejadas pois um óleo emulsionado possui qualidade inferior e custo unitário de processamento maior, quando comparado ao óleo livre de emulsão. Os maiores custos operacionais se devem à corrosão nos dutos de transporte do óleo, contaminação de catalisadores do refino ao que o óleo será submetido e custo para a separação da emulsão (WONG, LIM e DOL, 2015), que pode incluir tratamentos químicos, mecânicos e elétricos (EVDOKIMOV et al. , 2008).

Entretanto, quando o assunto é exploração de petróleo, as emulsões podem desempenhar um papel desejado. A existência de emulsões afeta a viscosidade aparente da mistura de água e óleo sendo explorada. Durante a recuperação avançada no poço, pode-se manipular variáveis operacionais, injeção de água e reagentes químicos, de forma a alterar as características da emulsão a ser formada

em busca de uma com menor viscosidade aparente possível; isto é explicado pois quanto menor viscosidade, menor será a perda de carga ao longo do processo e isso reflete um menor consumo energético.

2.4.1 Classificação de emulsões

Conhecer o tipo de emulsão que está sendo formada é importante para poder melhor controlar e/ou prevenir sua formação, assim como melhorar os processos de remediação, caso necessário (EVDOKIMOV et al., 2008). Além disso, em termos de escoamento nas tubulações, o conhecimento do tipo de emulsão ajuda a estimar a perda de carga existente pois a viscosidade aparente, fortemente ligada à perda de carga, varia com o tipo de emulsão e até mesmo com a composição dessa emulsão.

Quanto às fases que as compõem, existem três classificações na literatura para emulsões existentes na indústria de óleo e gás. São estas:

- **Água em óleo**

A emulsão do tipo água em óleo ou, no inglês, *Water-in-oil* (W/O), é caracterizada por ter a água como fase dispersa e o óleo como contínua. A figura 4 apresenta um esquema de emulsão água em óleo, em que estão representadas, também, moléculas de surfactante anfifílico.

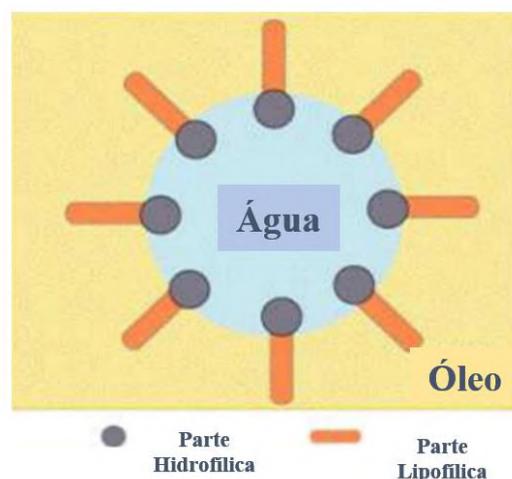


Figura 4 - Representação de emulsão água em óleo, com surfactante. Fonte: Adaptado de KHAN et al. (2011)

Esse tipo de emulsão é a mais recorrente na indústria de óleo e gás (WONG, LIM E DOL, 2015) e é também conhecido como *mousse* ou *mousse* de chocolate (FINGAS E FIELDHOUSE, 2003).

- **Óleo em água**

A emulsão óleo em água ou, no inglês, *Oil-in-water (O/W)* é o oposto da W/O. Na óleo em água, aglomerados de óleo encontram-se dispersos em uma fase contínua de água. Essa emulsão está ilustrada na figura 5.

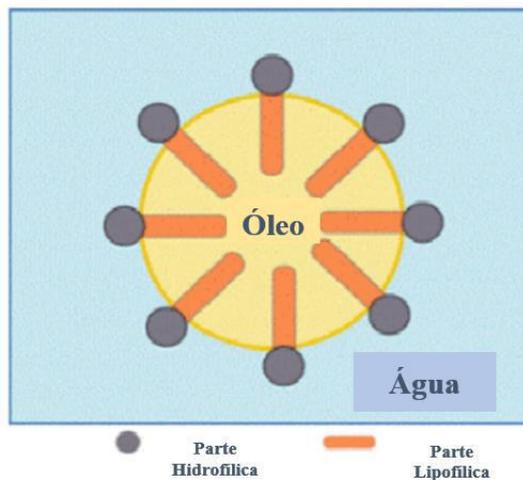


Figura 5 - Representação de emulsão óleo em água, com surfactante. Fonte: Adaptado de KHAN et al. (2011)

- **Emulsão múltipla**

Esse é o sistema mais complexo dentre as emulsões abordadas. Nele, o sistema água em óleo ou o sistema óleo em água se encontram dispersos em uma outra fase contínua, óleo ou água. Deve-se ressaltar que na classificação de sistema de emulsão múltipla, estão inclusos os sistemas de água em óleo em água (A/O/A) e o sistema de óleo em água em óleo (O/A/O). Estes são ilustrados na figura 6.

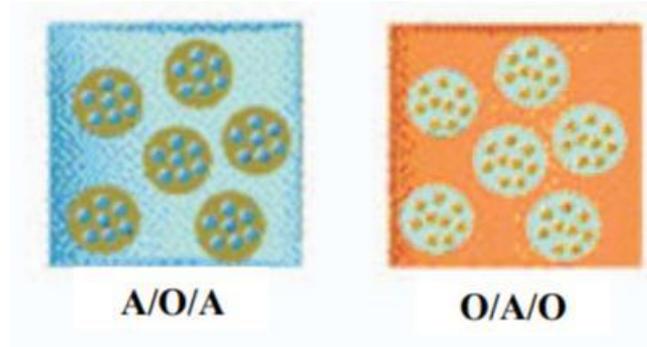


Figura 6 - Representação dos sistemas água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O). Fonte: BASTIDAS (2007)

Já estabilidade cinética se refere ao tempo necessário para ocorrer a separação entre as fases que compuseram a emulsão. Existem três classificações quanto a este critério, segundo FINK (2015):

- **Loose emulsions** – a separação de fases ocorre rapidamente após o cessamento da turbulência exercida na emulsão (em menos de 10 minutos).
- **Medium emulsions** – a quebra da emulsão ocorre em cerca de 10 minutos de repouso da emulsão.
- **Tight emulsions** – permanecem emulsionadas por um longo tempo após sua formação (até semanas) e, por vezes, não ocorre separação total das fases mesmo após este tempo.

2.4.2 Estabilidade de emulsões

A estabilidade de uma emulsão é uma medida da resistência da fase dispersa a unir-se. Os conceitos de sedimentação ou *creaming*, agregação e coalescência já abordados neste trabalho também se aplicam a emulsões.

2.4.3 Formação de emulsões

Uma emulsão é formada quando ocorre a dispersão de uma fase líquida em outra. Para isto, é necessária energia (mecânica ou não) e um agente emulsificante (IIDA, 2007), conceito que será melhor discutido mais adiante. Este agente emulsificante fica na interface entre as fases dispersa e contínua. A figura 7 apresenta um esquema representando a formação de uma emulsão.

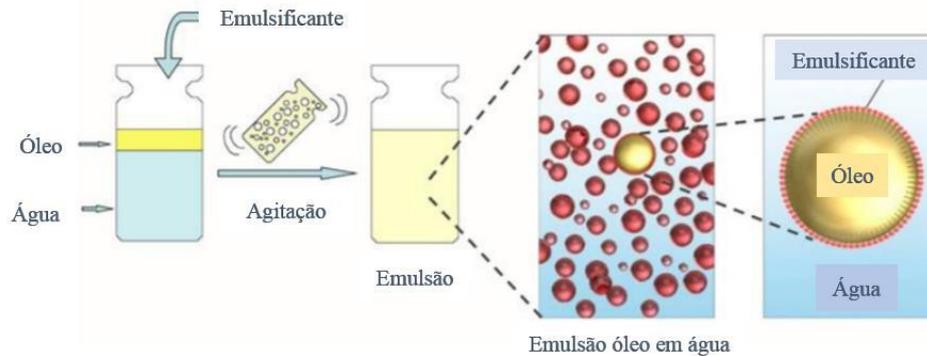


Figura 7 - Formação de uma emulsão óleo em água com destaque para o surfactante entre fases dispersa e contínua. Fonte: Adaptado de OLUWATOSIN, 2016

Vários autores, a exemplo de CHEN e TAO (2015), JOHNSEN e RØNNINGSEN (2003) e FARAH et al. (2005), relataram que os principais fatores influenciadores nas propriedades da emulsão formada são:

- **Proporção entre as fases presentes** – influencia o tipo de emulsão formada. Se, por exemplo, houver uma água com um baixíssimo conteúdo de óleo, ocorre a formação de emulsão do tipo óleo em água.
- **Temperatura** – afeta tanto tensão interfacial como viscosidade das fases presentes e isto afeta, por exemplo, a separação de fases (DEVILLART, MARQUES e LIMEIRA, 2017).
- **Turbulência** – afeta, por exemplo, o tamanho das gotas da fase dispersa.
- **Concentração de surfactante** – essas substâncias favorecem a formação e perduração de emulsões pois as estabilizam.

2.4.4 Agentes emulsificantes

Agentes emulsificantes, também conhecidos como surfactantes ou tensoativos, são substâncias que facilitam a formação e estabilização de emulsões pois diminuem a tensão interfacial entre as diferentes fases líquidas. Além disso, formam um filme na interface e isso dificulta a coalescência, união das gotas de fase dispersa (IIDA, 2007); isso dificulta a separação de fases.

Estruturalmente, os tensoativos são moléculas que possuem tanto uma parte apolar como uma polar. De acordo com a fonte de polaridade na molécula, estes podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros (DALVIN, 2011).

- **Aniônico** – parte polar com carga negativa.
- **Catiônico** - parte polar com carga positiva.
- **Não iônicos** – não apresentam carga verdadeira, isto é, oriunda da dissociação de um sal. A polaridade vem de ligações com características polares concentradas em uma parte da molécula.
- **Anfóteros** – essa classe apresenta comportamento na parte polar que varia com o pH, apresentando carga negativa em meio alcalino e positiva em meio ácido.

Embora não sejam surfactantes, asfaltenos e resinas, compostos presentes no petróleo, apresentam ação surfactante e estabilizam emulsões formadas. Nesse sentido, é quase que inevitável a formação de emulsões nesta indústria, mesmo com esforços para controlá-las.

2.4.5 Desemulsificação

Até nos casos em que a emulsificação é desejada, posteriormente há a necessidade da separação de fases. Como já mencionado, um óleo emulsionado não é de interesse para a indústria.

Entretanto, há diferentes tipos de emulsão possíveis de estarem presentes e para cada uma delas um tratamento diferente pode ser necessário para a quebra.

Em geral, deve-se primeiro caracterizar o tipo de emulsão em relação as fases e caracterizar como estas se encontram, isto é, se estão estabilizadas por surfactante, por exemplo. Em um segundo momento, o processo de separação em si é iniciado, primeiro havendo a aglomeração ou coagulação das gotas dispersas e depois havendo a coalescência destas gotas. Só depois destas etapas, uma separação mecânica das fases ocorre (SCHRAMM, 2005).

Além de entender como ocorre o processo de separação, tal como foi descrito no parágrafo anterior, é importante conhecer as forças motrizes que podem gerar tal separação. Segundo SCHRAMM (2005), algumas dessas podem ser mudança de temperatura, aplicação de cisalhamento mecânico ou adição de um agente desemulsificante. Entretanto, quando um componente químico é usado, deve-se, ainda, atentar para a faixa de efetividade destes, pois uma dosagem superior à ideal pode acabar por gerar outra emulsão. Isso pode ser entendido, por exemplo, ao se saber que, muitas vezes, outro surfactante é usado para desemulsificação. Exemplos de princípios ativos de desemulsificantes de uso comercial são etoxilados, óxido de propileno ou de etileno e resinas alquil-fenólicas (SCHRAMM, 2015).

Embora o agora discutido seja o método mais tradicional, a separação de fases também pode ocorrer de uma forma forçada fisicamente, usando diretamente um processo físico como passagem por uma membrana de ultrafiltração, em que duas correntes serão geradas, sendo uma mais rica em fase dispersa (SCHRAMM, 2005).

Como é frequente a presença de sólidos nas emulsões presentes na indústria de óleo e gás, é importante dizer que estes também podem causar estabilização de emulsão e, nesse sentido, também devem ser lembrados durante as ações para desemulsificação.

Capítulo 3

3 Caracterizações tradicionais de petróleo e dispersões de interesse

A indústria de O&G utiliza métodos padrões para caracterizar as emulsões, espumas e suspensões. A tabela 1 apresenta os principais parâmetros que devem ser monitorados na caracterização e acompanhamento destes sistemas, os respectivos métodos padrões utilizados e suas referências.

Tabela 1 – Métodos tradicionais utilizados na caracterização de emulsões, suspensões e espumas

Dispersão	Parâmetro	Método	Referência
Emulsão	Tamanho das gotas	Técnica de Difração a Laser ¹ , Microscopia ²	¹ SANTOS JR (2012), ² MIKULA (1992)
	Distribuição do tamanho de gotas	Técnica de Difração a Laser ¹ , Microscopia ²	¹ SANTOS JR (2012), ² MIKULA (1992)
	Determinação das fases contínua e dispersa	Método da diluição ¹ , método de coloração da fase contínua ² , avaliação da condutividade ou capacitância elétrica da emulsão ²	¹ BRIGGS e SCHMIDT (1915), ² MIKULA (1992)
	Quantificação das fases	Dean-Stark modificado, centrifugação, titulação potenciométrica de Karl Fisher, método a base de propriedades elétricas, método de atenuação de raios gama	MIKULA (1992)
	Estabilidade	Teste da garrafa	SCHRAMM (2015)
Suspensão	Tamanho das gotas	Técnica de Difração a Laser ¹ , Microscopia ² , NIRS ³ , peneiramento ⁴	¹ SANTOS JR (2012), ² MIKULA (1992), ³ SANTOS JR (2012), ⁴ PECANHA (2014)
	Distribuição do tamanho de gotas	Técnica de Difração a Laser ¹ , Microscopia ²	¹ SANTOS JR (2012), ² MIKULA (1992)
	Quantificação de sólidos	Mud testing ¹ , filtração ²	¹ MELO (2015), ² PECANHA (2014)
	Caracterizações dos	Método da embebição ¹ ,	¹ SCHRAMM (2005),

	sólidos	RAMAN ¹ , espectroscopia ótica ou de difração ¹ , análises via microscópio ²	² DA COSTA CABRA et al. (2018)
	Estabilidade	Teste da garrafa	SCHRAMM (2015)
Espumas	Tamanho das gotas	Técnica de Difração a Laser ¹ , Microscopia ²	¹ SANTOS JR (2012), ² MIKULA (1992)
	Distribuição do tamanho de gotas	Técnica de Difração a Laser ¹ , Microscopia ²	¹ SANTOS JR (2012), ² MIKULA (1992)
	Fração de líquido	Uso de propriedades elétricas e o uso de luz	SAINT-JALMES (2006)

Fonte: Elaboração própria

Capítulo 4

4 Introdução ao ultrassom e seu uso

Embora o objetivo deste trabalho seja a aplicação de ultrassom na caracterização de sistemas bifásicos presentes na produção e processamento do petróleo, alguns conceitos fundamentais devem ser previamente abordados permitindo assim uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem com as ondas sonoras em cada uma das aplicações. Desta forma, pode-se extrapolar usos, criando novos. E é a este entendimento que este tópico se destina.

O conhecimento e uso do ultrassom não são recentes. LOOMIS em 1927 já havia escrito sobre efeitos químicos e biológicos do ultrassom (VAJNHANDL e LE MARECHAL, 2005). Em 1949, o uso do ultrassom já era aplicado na caracterização de fluidos, para, por exemplo, medição de viscosidade (HONG et al., 2011). Entretanto, embora com o passar dos anos novas aplicações e utilizações tenham sido desenvolvidas, esta tecnologia ainda não é completamente aproveitada. Segundo BONACUCINA et al. (2016), o uso do som é uma tecnologia emergente e que permite encurtar processos, melhorar qualidade e garantir segurança nas suas diversas aplicações, como indústrias química e alimentícia.

Segundo MASON e LORIMER (1988), ultrassons são ondas mecânicas cuja definição é feita em relação à audição humana. Sons em frequência acima do limite superior da audição humana são denominados ultrassons. Este limiar é a frequência de 20 KHz. Por serem uma onda mecânica, necessitam de um meio para se propagar. Este pode ser sólido, líquido ou gasoso, sendo as moléculas do meio as responsáveis pela sua propagação, através de seu movimento. Entretanto, a oscilação das partículas do meio depende do estado físico deste. Em gases e líquidos, o movimento das partículas é longitudinal em relação à direção de propagação da onda de som ao passo que, em sólidos, é transversal (MASON e LORIMER, 1988).

Segundo MASON e LORIMER (1988), a propagação do ultrassom ocorre através de ciclos de compressão e rarefação (expansão). Quanto aos ciclos, segundo VAJNHANDL e LE MARECHAL (2005), os de compressão exercem uma pressão positiva no meio, fazendo com que as moléculas se aproximem, enquanto

os de expansão exercem pressão negativa e fazem as moléculas se afastarem. Vale, ainda, ressaltar que, segundo VAJNHANDL e LE MARECHAL (2005) as moléculas não absorvem a energia do ultrassom, apenas ocorrendo vibração das ligações intermoleculares. Nesse sentido, uma molécula se move e transmite este movimento a uma molécula adjacente, voltando, depois, para sua posição inicial, aproximadamente. A magnitude dos efeitos do ultrassom no meio depende, entre outros, da frequência da onda. Dependendo desta, vários usos são possíveis ao ultrassom.

Quando é utilizada baixa frequência, entre 20 e 100 KHz, tem-se o chamado *power ultrasound*, um ultrassom de alta energia. Sua propagação é “sentida” pelo meio, isto é, causa efeitos permanentes. Essas frequências possuem aplicações como limpeza, soldagem de plásticos e fornecimento de energia para reações químicas. Já as altas frequências estão relacionadas à baixa energia e passam pelo meio sem o afetar ou destruir. Esse tipo, de interesse neste trabalho, é usado em exames diagnósticos, caracterizações químicas entre outras (MASON e LORIMER, 1988).

O estudo do ultrassom é justificável pois propriedades acústicas podem ser utilizadas para caracterizar sistemas ao se utilizar o ultrassom de alta frequência. Segundo HONG et al. (2011), cada meio possui determinadas propriedades e estas afetam as ondas passando por ele. Segundo o mesmo autor, a mais importante dessas propriedades é a impedância acústica do meio. Segundo COUPLAND e MCCLEMENTS (2001) até mesmo o tipo de ligações entre as moléculas e suas massas afetam as ondas acústicas.

Além de poder caracterizar amostras por suas características acústicas, estas podem ser utilizadas para a determinação de outras propriedades. Estas segundas são chamadas de propriedades derivadas. Exemplos são densidade, compressibilidade isotérmica, compressibilidade isobárica, distribuição de tamanhos de fase dispersa em dispersões, entre outras.

4.1 Introdução à espectroscopia acústica

A espectroscopia acústica é uma técnica que utiliza o som para investigar amostras, podendo estas serem fluidas ou sólidas. Segundo MULLINS et al. (2007),

a espectroscopia acústica emprega ondas acústicas de alta frequência, podendo variar de 20 KHz até faixas em GHz. SCHABRON et al. (2006) complementam dizendo que a faixa comumente usada é de 0,1 a 100 MHz. Já HONG et al. (2011) dizem que, para aplicações técnicas, uma das faixas mais importantes é de 20 kHz a 10 MHz.

O uso da espectroscopia acústica é justificado pois é possível, a partir de propriedades acústicas macroscópicas medidas, inferir características microscópicas da amostra, como composição, distribuição de tamanho de fase eventualmente dispersa, entre outros. SCHABRON et al. (2006) dizem que a espectroscopia acústica possui potencial até de instalação em linha, inclusive em ambientes hostis (elevadas temperatura e pressão, por exemplo).

Segundo BONACUCINA et al. (2016), o princípio da espectroscopia acústica é propagar um pulso ultrassônico inicialmente conhecido por uma amostra e medir intensidade e fase após sua propagação no meio em estudo. Da comparação de intensidades inicial e final, obtém-se a atenuação, que é uma medida da energia perdida por distância percorrida pela onda sonora (SCHABRON et al. , 2006). Além disso, MARTINEZ, LEIJA e VERA (2010) dizem que a velocidade da onda de ultrassom também é um parâmetro importante na utilização deste. Velocidade é uma razão entre distância percorrida por tempo gasto para tal. Em suma, **velocidade**, **atenuação** e **fase** são as três propriedades principais na espectroscopia acústica.

Existem diferentes métodos e condições operacionais que podem ser aplicadas, obtendo diferentes informações. Quanto às técnicas para aquisição de dados na espectroscopia acústica, existem, basicamente, duas classes: **pulso-eco** e **tempo de voo**. Exemplos de autores que citam essas classes são MARTINEZ, LEIJA e VERA (2010) e NASCIMENTO (2016).

- **Pulso-eco**

Nesta técnica, a onda mecânica viaja do equipamento em que é emitida até um anteparo que funcione como um refletor, no qual a onda bate e inverte seu sentido de propagação. Este deve estar em uma posição conhecida. Depois, a onda sonora viaja até o ponto onde será detectada. Existem basicamente duas configurações de montagem para o ponto de detecção. A mais tradicional em pulso eco é quando este ponto é o mesmo em que foi emitida. Segundo

PLANTIER et al. (2000), um mesmo equipamento pode, inclusive, atuar tanto como emissor como receptor das ondas ultrassônicas. Outra configuração possível é que após a reflexão, viaje até outro ponto e daí, necessariamente outro equipamento. Esta segunda é comum quando a amostra está em movimento pois este carrega a onda sonora.

Na técnica pulso-eco, interações que ocorrem entre meio e som são potencializadas visto que o ultrassom percorre a amostra mais de uma vez. Segundo CARVALHO (2013), vantagens da técnica são facilidade de construção e baixo custo enquanto a maior desvantagem necessitar de um volume relativamente grande de amostra para medidas precisas (CARVALHO, 2013).

- **Tempo de voo (Through-transmission)**

Segundo MARTINEZ, LEIJA e VERA (2010), nesta técnica a onda ultrassônica viaja de um equipamento emissor direto ao receptor, estando estes alinhados. O nome “tempo de voo” é uma referência ao tempo gasto pela onda no percurso. Com base neste, pode-se, por exemplo, calcular a velocidade do som, sendo necessariamente conhecida a distância entre emissor e receptor.

Em se comparando as técnicas, LABES et al. (1994) ressaltam que a técnica de pulso-eco não é recomendada para sistemas em que a atenuação do ultrassom é muito grande. Nestes casos, deve-se utilizar a técnica de tempo de voo pois o percurso da onda é menor daí esta seria menos atenuada de uma forma geral havendo, assim, um sinal mais intenso para ser analisado.

Outro ponto sobre como realizar a espectroscopia acústica é que, além de poder variar a técnica de aquisição de dados, também se pode variar a forma de aplicar o sinal ultrassônico. Segundo CARVALHO (2013), existem três formas de excitação, ilustradas na figura 8. Estas são onda contínua, pulso estreito e pulso de banda larga.

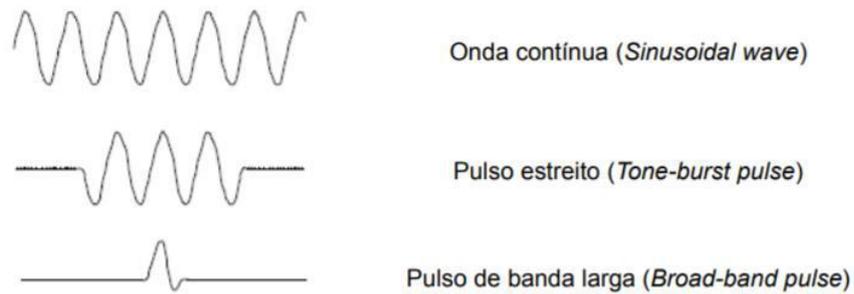


Figura 8 - Sinais possíveis de serem aplicados na espectroscopia acústica. Fonte: CARVALHO (2013)

Nos sistemas que utilizam onda contínua, apenas a técnica de tempo de voo é aplicável, enquanto nos sistemas que utilizam pulso, tanto tempo de voo como pulso-eco podem ser usadas. Outro comentário importante sobre as formas de excitação é que o tipo pulso estreito possui apenas uma frequência enquanto os outros podem possuir mais de uma.

Com respeito à análise de dados obtidos pela espectroscopia acústica, além de serem possíveis análises diretamente no domínio do tempo, como por exemplo gráficos de amplitude da onda ultrassônica versus tempo, também podem ser feitas transformações nos dados para outras análises. SCHABRON et al. (2006) sugerem uso da transformada rápida de Fourier (FFT – fast Fourier transform), por exemplo, para transformar dependências temporais em dependências de frequência, podendo observar como a variação desta afeta as medidas.

Por fim, alguns dos benefícios da espectroscopia acústica são ser rápida e não destrutiva, o que é observado pelas baixíssimas deformações nas ondas ultrassônicas aplicadas. Além disso, a técnica é capaz de ser aplicada a diversos materiais já que ondas ultrassônicas podem ser propagadas na maioria dos materiais, incluindo os opticamente opacos. Nestes, técnicas ópticas não poderiam ser aplicadas (MULLINS et al ,2007).

4.2 Aspecto técnico da espectroscopia acústica

Como já discutido, na espectroscopia acústica, atenuação, velocidade e fase da onda são as principais propriedades sonoras avaliadas. Algo ainda não discutido é o porquê destas propriedades variarem de amostra para amostra ou até mesmo com as condições operacionais. Tal conhecimento é o objetivo deste tópico.

4.2.1 Impedância acústica, reflexão da onda e velocidade do som

Segundo HOZUMI, YOSHIDA e KOBAYASHI (2019), tanto a impedância acústica como a velocidade do som são parâmetros elásticos.

A impedância acústica de um material é a oposição ao movimento das partículas deste pela onda de som (HONG et al., 2011). É semelhante à inércia da física mecânica e está ligado ao material, isto é, diferentes materiais possuem, em geral, diferentes impedâncias acústicas. A impedância acústica *específica*, por sua vez, é definida como uma razão entre a pressão do som pela velocidade associada da partícula no ponto em análise (LONG, 2005).

Já o conceito de velocidade do som (v) é, tal qual na física clássica, uma razão entre distância percorrida pelo som (L) por tempo gasto para tal (Δt), como na equação 2 .

$$v = \frac{L}{\Delta t} \quad (2)$$

DASHTI e RIAZI (2014) dizem que a velocidade do som é uma propriedade termodinâmica e pode, assim, ser usada para estimação de propriedades termofísicas da amostra, seja ela pura ou uma mistura. Ainda sobre velocidade, segundo MEHL (2009), a velocidade do som (c) coincide com a velocidade do ultrassom (u) se não houver fenômenos dispersivos na amostra, o que seria possível, por exemplo, em baixas frequências.

Segundo ROCHA e AZEVEDO (2009), a velocidade do som varia com o meio em que se propaga, sendo esta maior em sólidos do que em líquidos e gases. Ou seja, a velocidade do som é dependente da densidade do meio em que se propaga e é, em geral, maior quanto maior for a densidade do meio. Também se podem encontrar, na literatura, estudos mostrando a influência da temperatura na velocidade de propagação. Um comentário é que parte da **influência da temperatura** pode ser atribuída à própria variação de densidade da amostra com a variação da temperatura. Além disso, existem estudos da **influência da frequência** da onda sonora em sua velocidade de propagação, porém, observa-se que, em geral, a frequência praticamente não influencia a velocidade. Isto pode ser observado, por exemplo, nos resultados de GONZÁLEZ-SALGADO et al. (2006) para medidas de velocidade do som no 3-pentanol sob pressão atmosférica e

diferentes temperaturas e frequências. Como observado na tabela 2, mantida constante a temperatura, a velocidade se mantém praticamente constante com a frequência.

Tabela 2 - Influência de frequência e temperatura, à pressão atmosférica, na velocidade do som no álcool 3-pentanol

Temperatura (K)	Frequência 5MHz	Frequência 2MHz	Frequência 0,5MHz
	Velocidade (m/s)	Velocidade (m/s)	Velocidade (m/s)
303,15	1234,7	1235,0	1237,6
313,15	1194,7	1193,3	1194,3
323,15	1155,2	1154,2	1153,8
333,15	1115,9	1115,8	1114,4

Fonte: Adaptado de GONZÁLEZ-SALGADO, D. et al. (2006)

Segundo SCHABRON et al. (2006), a velocidade do som está relacionada tanto com a impedância acústica específica (Z) como com a densidade (ρ) de um material, segundo a equação 3.

$$Z = \rho v \quad (3)$$

Em que:

Z - impedância acústica específica,

ρ - densidade e

v - velocidade da onda.

Por fim, vale comentar sobre o fenômeno de reflexão. Segundo SCHABRON et al. (2006), reflexão de ondas ultrassônicas ocorre quando estas cruzam fronteiras entre materiais com diferentes impedâncias acústicas. Possíveis aplicações deste fenômeno são usar ultrassom para medição da espessura de materiais e detecção de falhas não visíveis a olho nú (SCHABRON et al. , 2006).

A quantificação de energia que continua o percurso e energia que é refletida ao se cruzar uma interface pode ser estimada pela expressão 4, sugerida por SCHABRON et al (2006), no caso de incidência normal.

$$\frac{I_t}{I_i} = \frac{4Z_1Z_2}{(Z_1+Z_2)^2} \quad (4)$$

Em que:

I_t - intensidade transmitida,

I_i - intensidade incidida e

Z_i - impedância acústica do material i .

Esta quantificação é importante, por exemplo, para avaliar compatibilidade de materiais em uma interface. Se possuírem impedâncias acústicas muito diferentes, boa parte da energia será refletida, não seguindo seu percurso. Dependendo de qual interface esta é, tal reflexão pode ou não ser interessante.

4.2.2 Atenuação de onda ultrassônica

A atenuação do som é uma medida da energia perdida por distância percorrida pela onda sonora. Comumente expressa em Neper/cm, é um parâmetro ultrassônico **dependente da frequência** e importante na caracterização de materiais. Também existe o conceito de atenuação específica, que é obtido dividindo a atenuação pela frequência. (SCHABRON et al. , 2006) Quanto ao seu valor, a atenuação pode ser calculada a partir da comparação de medidas da amplitude inicial e final da onda ao percorrer uma certa distância conhecida.

A atenuação do som em uma amostra ocorre devido a vários mecanismos. (SCHABRON et al., 2006) Segundo BONACUCINA et al. (2016), existem seis mecanismos de interação do som com sistemas dispersos. Estes são:

1. **Viscoso:** segundo a empresa Dispersion Technology Inc, este é um efeito que tem natureza hidrodinâmica. BONACUCINA et al. (2016) dizem que este efeito surge da diferença de densidade entre fases dispersa e fase contínua.

Esta faz as partículas oscilarem no campo de pressão acústico gerado, originando ondas de cisalhamento.

2. **Térmico:** segundo BONACUCINA et al. (2016), este efeito ocorre por gradientes de temperatura próximos à superfície das partículas.
3. **Espalhamento:** este fenômeno não envolve dissipação de energia acústica e sim um redirecionamento das ondas causado pelas partículas. Porém, pode-se considerar como uma atenuação pois parte da energia emitida no emissor não chega ao receptor (Dispersion Technology Inc). Segundo BONACUCINA et al. (2016), este fenômeno para o som é similar ao espalhamento que ocorre com a luz. Vale ainda ressaltar que quanto menores as partículas, menos ocorre esse efeito.
4. **Intrínseco:** este efeito não é relacionado a gradientes e sim, segundo BONACUCINA et al. (2016), a uma perda intrínseca de energia acústica conforme ocorre a propagação do som, seja pelas partículas ou pelo meio contínuo.
5. **Estrutural:** segundo BONACUCINA et al. (2016), este é um mecanismo de perda presente apenas nos casos em que há sistemas de partículas estruturadas, a exemplo de suspensões concentradas. Nesses casos, ocorre perda estrutural devido a oscilações na rede de interações das partículas.
6. **Eletrocinético:** segundo BONACUCINA et al. (2016), este mecanismo está relacionado com interações entre ultrassom e eletricidade, em que ocorrem transformações entre estes dois tipos de energia. Porém, este tipo de atenuação pode, segundo os mesmos autores, ser negligenciada face à atenuação total.

Embora o efeito eletrocinético seja negligenciável na espectroscopia acústica, vale comentar que ele é a base de outro tipo de espectroscopia, a **eletroacústica**. Esta faz uso de interações entre campos acústico e elétrico. É aplicado um campo

acústico e medido o campo elétrico gerado, ou vice-versa (BONACUCINA et al., 2016). Entretanto, uma limitação deste tipo de espectroscopia é não poder ser aplicado em substâncias homogêneas. São necessárias partículas uma vez que, segundo a empresa Dispersion Technology Inc, a transformação entre os dois tipos de energia citados é devido a oscilação de partículas carregadas.

O **coeficiente de atenuação**, referido como α , pode ser utilizado para estimar a atenuação quando a onda percorre uma certa distância, mas é necessário um modelo matemático. MARTINEZ, LEIJA e VERA (2010), por exemplo, sugerem um modelo com uma exponencial que leva em conta um coeficiente de atenuação (α) e a distância percorrida pela onda (x). Este é mostrado na equação 5.

$$A = A_0 e^{-\alpha x} \quad (5)$$

Em que:

A - amplitude da onda

A_0 - amplitude desta no tempo inicial.

MARTINEZ, LEIJA e VERA (2010) ressaltam que cuidado deve ser tomado ao se usar os modelos pois estes são dependentes de condições do experimento, tais como temperatura, frequência, estrutura interna da amostra entre outros.

Quanto à influência da temperatura na atenuação, SCHABRON et al (2006) dizem que, geralmente, a atenuação da onda ultrassônica é considerada independente da temperatura. Entretanto, deve-se atentar se a amostra não tem sua natureza modificada pela variação da temperatura. Precisam ser feitos estudos para determinar se tal variação ocorre ou não. TECHAVIPOO et al. (2004), por exemplo, avaliaram o efeito da temperatura na possível degradação de amostra biológica de fígado canino com o aumento da temperatura e concluíram que o aquecimento afeta sim a atenuação de tal amostra, devido à coagulação no tecido.

4.3 Componentes de equipamentos na espectroscopia acústica

Nesta parte, serão discutidas algumas classificações para equipamentos / instrumentos envolvidos no uso do ultrassom, com foco em espectroscopia acústica e, posteriormente, será discutido seu funcionamento

Segundo BONACUCINA et al. (2016), existem classificações baseadas na periodicidade que as ondas são geradas e na(s) frequência(s) utilizada(s). Duas classificações para esses aspectos são:

4.3.1 Classificações baseadas na forma como a onda é gerada

- Contínuo
- Quase-contínuo
- Pulsado

Um comentário relevante é que, quando a excitação do transdutor é contínua, apenas um sinal sonoro é gerado e isso torna a análise de resultados pior em relação à uma excitação pulsada, por exemplo, em que vários sinais são gerados e podem ser analisados.

4.3.2 Classificações de acordo com a frequência usada

- Frequência única
- Faixa ampla (escaneamento de frequências)

Quando se trata de frequências em ultrassom, em algumas aplicações, uma determinada frequência “enxerga” bem um fenômeno e, por isso, é mantida constante para observá-lo. Entretanto, outras aplicações fazem uso de que certas frequências “enxergam” algo e outras não para fazer um escaneamento de frequências da amostra e observar diferentes fenômenos; por exemplo, pode-se usar escaneamento de frequências para determinação de distribuição de tamanhos de partículas pois, se o tamanho da partícula for muito menor que o comprimento de onda (atrelado à frequência) usado, esta será invisível à propagação da onda; variando a frequência, determina-se a proporção de diferentes tamanhos de partículas.

4.3.3 Componentes dos equipamentos

Para o completo entendimento dos equipamentos envolvendo medidas acústicas, é necessário o conhecimento dos seus componentes principais envolvidos nas medidas. Nesse sentido, esta parte do trabalho visa expô-los.

4.3.3.1 Transdutor

O transdutor é uma das partes mais importantes do sistema de medição ultrassônico pois é o aparelho que gera e/ou recebe as ondas sonoras. Segundo HONG et al. (2011), transdutor é qualquer equipamento que faça conversão de uma forma de energia em outra. No caso de transdutor ultrassônico para aplicação na espectroscopia acústica, o tipo de sinal utilizado é o eletromecânico, em que as duas formas de energia envolvidas são energia elétrica e energia mecânica, no caso, o som.

Vale ressaltar que existem, ainda, outros tipos de transdutores, como o *gas driven*, que é basicamente um apito, e o *liquid driven*, que envolve fluxo de líquido para geração de ondas sonoras, mas estes não possuem aplicação na espectroscopia acústica por não gerarem ondas com frequência suficientemente alta (MASON e LORIMER, 2002).

Segundo MASON e LORIMER (1988), a maioria dos transdutores possui um material piezoelétrico. Estes materiais respondem à aplicação de um potencial elétrico entre faces opostas com dimensões um pouco diferentes. Alternando-se o potencial entre estas faces em uma frequência alta, energia elétrica é convertida em mecânica, que, no contexto, será o som. Se o potencial sendo alternado for alto o suficiente, gera-se ultrassons.

4.3.3.2 Refletor

Refletores são utilizados, normalmente, quando o método usado na espectroscopia acústica é o pulso-eco, em que a onda de som precisa bater em um anteparo e voltar, inverter a direção de sua propagação. Geralmente são usados

metais, a exemplo do aço carbono usado por MARTINEZ, LEIJA e VERA (2010) e do aço inoxidável usado por ADAMOWSKI et al. (1995).

Vale ressaltar que a reflexão da onda de som pode ocorrer não só pela presença de um anteparo colocado como refletor, mas também descontinuidades no meio em que o som está se propagando, interfaces. Exemplos são fases dispersas ao passar por diferentes porções da célula de medição, como na interface parede-amostra.

4.3.3.3 Linha de retardo

Linhas de retardo são usadas principalmente quando o método pulso-eco é utilizado e possuem como objetivo aumentar a resolução entre os diferentes ecos (sinais recebidos). As linhas de retardo fazem com que os ecos (as componentes do eco) demorem mais a se propagar e, por isso, ficam mais separados temporalmente, daí, melhor separados.

É interessante que o material da linha de retardo possua impedância acústica parecida com os materiais posicionados antes e depois destas com fim de minimizar reflexões indesejadas, como pode ser observado nos trabalhos de SCHIRRU et al. (2019) e ADAMOWSKI et al. (1995). Exemplos de materiais que foram encontrados na literatura em uso como linhas de retardo são polimetil-metacrilato, tri-flúor etileno e vidro.

4.3.3.4 Célula de medida

A célula de medida é onde a amostra a ser analisada vai ser colocada durante as medidas acústicas. Esta pode ser construída em diferentes materiais, dependendo das condições em que as medidas serão realizadas, como necessidade de resistir à pressão, temperatura ou fluidos corrosivos.

Algumas células de medida são dotadas de visor, com objetivo que o operador possa observar visualmente alguns fenômenos também, podendo ter informações complementares nas análises. Um exemplo é na aplicação para observação de transição de fases em sistemas transparentes, podendo a observação visual ratificar resultados do ultrassom. Estes visores costumam ser de

safira, pois suportam pressão e possuem boas propriedades ópticas, isto é, a imagem não fica distorcida.

Capítulo 5

5 Utilizações do ultrassom

O ultrassom vem sendo usado em diferentes campos da ciência. Desde aplicações na área da saúde até àquelas relacionadas à avaliação da integridade física de materiais. A seguir são apresentadas algumas destas aplicações.

5.1 Usos na medicina

Talvez o uso mais conhecido popularmente do ultrassom seja nos exames obstétricos durante a gravidez, para observação do feto. Contudo, além deste, existem, ainda, outros usos medicinais do som tanto em termos de diagnóstico como em tratamentos. Ressalta-se, ainda, que diferentes faixas de frequência são utilizadas, desde frequências que não geram perturbações, como nos exames de imagens, até as que geram efeitos, como no uso para destruir coágulos.

Quanto ao uso para obtenção de imagens, segundo MASON e LORIMER (2002), este usa frequências de 2 MHz até 10 MHz. MARTINEZ, LEIJA e VERA (2010) dizem que, dependendo da estrutura interna de tecidos ou amostra no teste, a onda ultrassônica pode refratar, refletir, dispersar, espalhar ou atenuar. Com isso, consegue-se “mapear” diferentes tecidos com o ultrassom e gerar imagens. Vale ressaltar que os usos de ultrassom para exames de imagens são diversos e, geralmente, utilizam a técnica pulso-eco.

Existem, também, usos fisioterapêuticos, que utilizam frequências entre 20 e 50 KHz. Essas frequências menores são “sentidas” pelo corpo, diferentemente das usadas para imagens. Usos incluem tratamento de lesões musculares, destruição de coágulos sanguíneos e até mesmo tratamento de câncer.

Benefícios do uso de ultrassom para fins médicos é uma tecnologia relativamente barata e prática, podendo ser levada até o paciente (HANSEN, NIELSEN e JENSEN , 2017).

5.2 Perfilagem de poços de petróleo

Existem vários estudos realizados para a determinação de potenciais poços de petróleo. Contudo, segundo ROCHA e AZEVEDO (2009), mesmo com os avançados métodos geofísicos e geológicos, a perfuração do poço é necessária para confirmar as previsões. Identificação de rochas presentes e quantificação de hidrocarbonetos são feitas com esta, podendo, assim, avaliar o potencial comercial.

Nesse sentido, perfilagem de um poço é definida como a caracterização de uma ou mais propriedades das rochas atravessadas por um poço ao longo de sua profundidade. Esta pode ser realizada a cabo, isto é, após a perfuração, ou durante a perfuração (*LWD - logging while drilling*) (ROCHA e AZEVEDO, 2009).

Durante esta, uma sonda (sensor de perfilagem) é deslocada através da profundidade do poço. Diferentes rochas são caracterizadas devido a suas propriedades elétricas, acústicas e radioativas. Propriedades de interesse, como porosidade e saturação de fluidos, são inferidas baseado nas diferentes medidas do equipamento de perfilagem (ROCHA e AZEVEDO, 2009).

Neste trabalho, o foco são as medidas envolvendo acústica e, por isso, apenas estas serão abordadas. Segundo ROCHA e AZEVEDO (2009), na perfilagem sônica, o parâmetro medido é o tempo que a onda sonora leva para percorrer uma determinada distância, isto é, tempo de trânsito. Derivadas deste parâmetro, propriedades como porosidade, velocidade do som e constantes elásticas das rochas podem ser obtidas.

Segundo ROCHA e AZEVEDO (2009), a sonda de perfilagem conta com um transmissor em sua parte superior e dois receptores mais abaixo, com distâncias fixas e conhecidas entre eles. O transmissor emite ondas ultrassônicas, que se propagam pelas rochas e são detectadas pelos receptores. Mede-se não só o tempo gasto pelas ondas para atingir os receptores, mas também o tempo gasto entre os receptores.

Quanto maior a densidade do meio, maior, no geral, será a velocidade do som neste meio e, por consequência, menor o tempo de trânsito. ROCHA e AZEVEDO (2009) apresentam, inclusive, valores típicos de tempo de trânsito. Dizem que para a matriz rochosa dos poços este costuma ser da ordem de 40 a 55 $\mu\text{s}/\text{ft}$ e para a água 200 $\mu\text{s}/\text{ft}$, embora não digam em qual temperatura isto é válido.

Ao se considerar uma matriz rochosa porosa preenchida com fluido, ROCHA e AZEVEDO (2009) dizem que quanto maior a porosidade, em rochas semelhantes, maior será o tempo de trânsito, em uma relação direta, o que configura uma vantagem ao método.

5.3 Ensaios não destrutivos (END)



Figura 9 - END por ultrassom. Fonte: Disponível em https://inspesolda.com/ensaios-por-ultrassom/?amp&gclid=CjwKCAiAi4fwBRBxEiwAEO8_HvORFo6xXFnu4KFFEEFiO5heNo9OS9NIJLc_mnlMph4xTiEmX02CW2RoC6E0QAvD_BwE. Acessado em 24/12/2019 às 18:59

Ensaios não destrutivos (figura 9) são testes que visam checar a integridade de algum material sem afetá-lo, destruí-lo ou alterar suas características (físicas, químicas, mecânicas entre outras). Estes testes são muito utilizados, por exemplo, no setor de qualidade de produções e em inspeções para averiguar necessidade de manutenção, monitorando deterioração e corrosão. Segundo a empresa METAL.CHEK, alguns dos ensaios não destrutivos comumente usados são a própria observação (ensaio visual), líquido penetrante, radiografias por raios x ou gama, testes com ultrassom entre outros. O ultrassom é o método mais utilizado para

materiais sólidos, segundo HONG et al. (2011). Com ele, consegue-se ter uma boa ideia das dimensões das falhas.

O fundamento de seu uso é a reflexão sofrida pelas ondas ao mudar o meio de propagação. Na aplicação, é utilizado o método pulso-eco e quando “obstáculos”, descontinuidades são encontradas, é gerado um sinal. Na forma convencional de uso, a falha precisa estar perpendicular à emissão para o sinal retornar ao transdutor e ser detectado. Entretanto, existe, por exemplo, o método *Phased Arrays* (matriz de fases), em que são usados múltiplos emissores e receptores. Nele, as emissões de ondas podem ser efetuadas com certo intervalo de tempo entre elas de forma a gerar tanto interações construtivas como destrutivas nas ondas sonoras e, assim, podendo alterar suas direções de movimento.

Um benefício do uso do ultrassom nos END é conseguir observar o interior da área analisada. Com isso, consegue-se mapear as falhas e descontinuidades. Alguns aparelhos permitem, inclusive, imagens dos interiores das peças analisadas. Além disso, é um ensaio que pode ser realizado de forma rápida e sem a necessidade de interrupção da operação, bastando o acesso à uma das superfícies da peça.

Entretanto, vale dizer que o método apenas pode ser aplicado se houver possibilidade de acoplar o transdutor perfeitamente na peça a ser analisada. Peças pouco espessas também são ditas difíceis de inspecionar; provavelmente porque o eco do som deve ficar mal resolvido (separado temporalmente) do som emitido.

Embora o ideal fosse o contato direto entre transdutor e área de análise, devido a imperfeições microscópicas, este não é possível. Utiliza-se, então, um gel acoplante para maximizar o contato entre eles. Desta forma, os resultados são mais confiáveis pois diminui-se a possibilidade de espaços “vazios” (com ar) entre transdutor e área de inspeção, que interfeririam na análise. Usa-se o acoplante pois a propagação do som no meio sólido é muito mais parecida com a em um líquido do que com ar, já que são fases contínuas .

Alguns equipamentos para ensaios não destrutivos com ultrassom podem ser encontrados, por exemplo, nos sites das empresas OLYMPUS (<https://www.olympus-ims.com/pt/ndt-instruments/>) e BCEND (<https://bcend.com.br/>).

5.4 Usos na indústria têxtil

Embora talvez uma aplicação pouco conhecida, segundo VAJNHANDL e LE MARECHAL (2005), já nas décadas de 1950 e 1960 havia relatos de benefícios do uso do ultrassom na indústria têxtil.

Nessa indústria, o ultrassom de baixa frequência pode ser utilizado para acelerar os processos e, como benefícios em relação aos processos convencionais, pode acontecer em condições mais brandas, em menores temperaturas e com menores concentrações de químicos. Há aplicações em banhos para auxiliar formação de emulsões e preparação de soluções de pigmentos, mas, embora haja bons resultados em laboratório, não há aplicações industriais do ultrassom em processos úmidos da indústria (VAJNHANDL e LE MARECHAL, 2005).

O princípio do uso é a geração de cavitação no líquido e, como consequência, melhora-se difusão, desgaseificação, dispersão e agitação. A cavitação é gerada pois ondas sonoras se propagam em ciclos de compressão e expansão. Se a energia for suficiente, o ciclo de expansão pode afastar moléculas além da distância crítica necessária para manter o líquido unido e gera-se, assim, uma bolha, que tende a depois colapsar, gerando turbulência (VAJNHANDL e LE MARECHAL, 2005).

Aplicado em processos de tingimento, as moléculas de pigmento não se agregam e isso melhora as taxas de tingimento (VAJNHANDL e LE MARECHAL, 2005).

A turbulência causada pela cavitação acústica também pode ser explorada para lavagens, uma vez que aumenta as taxas de transferência de massa (VAJNHANDL e LE MARECHAL, 2005).

5.5 Indústria de alimentos

Na indústria de alimentos, existem aplicações desde o processamento até a conservação. Assim como comentado para indústria têxtil, a indústria de alimentos também faz uso das frequências mais baixas de ultrassom e os usos são diversos, a exemplo:

- Para aumentar a transferência de massa, diminuindo gradientes (de concentração e temperatura) e acelerando processos. Isso é obtido graças à cavitação gerada (VERRUCK e PRUDENCIO, 2018).
- Há uso como alternativa aos tratamentos térmicos de eliminação de microrganismos uma vez que ondas sonoras de alta intensidade são capazes de romper células e desnaturar enzimas, gerando efeito similar a tratamentos como pasteurização. Como não é necessária alta temperatura, há o benefício de não haver degradação de nutrientes ou mudança nas propriedades organolépticas (CHEMAT et al., 2017).
- Além do objetivo de eliminação de microrganismos, pode ser feito uso do ultrassom para rompimento de células com o objetivo de acessar algum conteúdo intracelular, como extração de proteínas, lipídeos e enzimas (RANA, PARMAR e ANITA RANA, 2017).
- Aplicações durante cozimento, congelamento, cristalização e secagem, em que o ultrassom é usado para uma transferência mais uniforme de calor.
- Aplicações durante emulsificação, a exemplo de ketchup, em que a cavitação é explorada.

Além das aplicações de baixa frequência, existem, também, métodos e equipamentos que fazem uso de alta frequência, como para aplicar espectroscopia acústica. Um exemplo é o equipamento L-Com 5500, fornecido pela empresa Antoon Paar. Este é um sensor de densidade e velocidade do som usado para identificar composição de algumas misturas ternárias presentes na indústria de alimentos, como álcool-extrato-água, presente na indústria cervejeira.

Vale destacar que, além das soluções já industrialmente aplicadas, há, também, muitos estudos para novas aplicações. Um exemplo é o conduzido por NAZÁRIO et al. (2009) em que foram utilizadas medidas de densidade, velocidade de propagação do ultrassom e coeficiente de atenuação para estudar adulteração de leite bovino.

5.6 Predição de propriedades de hidrocarbonetos

Conhecer as propriedades físicas e termodinâmicas dos óleos a serem processados na indústria do petróleo e de suas frações é fundamental para a produção e refino. Muitas destas propriedades são usualmente calculadas baseado em análises PVT (pressão-volume-temperatura) e generalizações de correlações termodinâmicas. Entretanto, estes métodos necessitam das constantes críticas e fator acêntrico dos compostos. Tais informações não estão geralmente disponíveis na literatura e a tentativa de estimação delas com métodos atuais leva, normalmente, a grandes erros tanto na predição delas como nos projetos depois realizados (DASHTI e RIAZI, 2014 e RIAZI, 2005).

DASHTI e RIAZI (2014) dizem ser possível estimar propriedades de hidrocarbonetos pesados e suas misturas à partir da velocidade do som.

5.7 Aplicação de ultrassom para obtenção de dados de equilíbrio e transição de fases

Segundo LU et al. (1999), podem ser utilizadas medidas da velocidade e atenuação do som para detectar mudança de fases e até mesmo pontos críticos. Vale ressaltar que mudanças de fase englobam fenômenos como ponto de bolha e separação líquido-líquido.

Segundo KORDIKOWSKI e POLIAKOFF (1998), a propriedade base para as investigações de mudança de fase é a compressibilidade isotérmica, que pode ser inferida com medidas de velocidade do som no sistema. Ainda segundo os autores, a mudança de fase pode ser identificada por um máximo de compressibilidade isotérmica.

Já segundo MEHL (2009), a base para observação da mudança de fase é a diferença de impedância acústica entre as fases. Para transições líquido-vapor, a autora diz que quando uma bolha cruza o percurso da onda sonora, há um sinal mínimo de amplitude recebido ao se passar ultrassom pois o vapor gera atenuação por espalhamento devido a diferença de impedância acústica em relação ao meio líquido em que estava sendo propagada a onda sonora.

Alguns dos benefícios do método acústico para obtenção de dados de equilíbrio (detecção de transição de fases) são:

- Ser objetivo, visto que a transição é identificada por uma mudança em uma ou mais propriedades acústicas (MEHL, 2009).
- Não perturba o sistema, pois não necessita de amostragem. Além disso, não necessitar de amostragem também é um benefício pois esta pode ser difícil em alguns casos (MEHL, 2009).
- Pode ser utilizado mesmo em sistemas opacos, diferentemente do muito utilizado método visual, em que é feita a observação da transição de fases visualmente pelo operador (MEHL, 2009).

Exemplos na literatura de autores que utilizaram ultrassom para obtenção de dados de equilíbrio são NASCIMENTO (2016) e MEHL (2009), que estudaram sistemas contendo CO₂ e hidrocarbonetos.

5.8 Detecção do onset de agregação de soluções com asfaltenos

Asfaltenos são compostos de alto peso molecular, poliaromáticos com anéis condensados e com presença de heteroátomos, como nitrogênio e oxigênio, em sua composição. Segundo MULLINS et al. (2007), são os compostos mais enigmáticos presentes no petróleo. Um problema comum relacionado a estes é sua precipitação em tubulações, as obstruindo e causando problemas relacionadas à garantia de escoamento.

A força motriz que leva à agregação de asfaltenos ainda é objeto de estudo, mas existem modelos na literatura. YEN (1990) propôs que esta ocorre se a concentração de asfaltenos em solução for suficientemente grande (MULLINS et al., 2007).

No livro "*Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*" (MULLINS et al, 2007), é exposto um uso do ultrassom para identificação do *onset* de agregação de asfaltenos. Utilizou-se espectroscopia acústica de alta resolução, que, segundo o livro, é um dos métodos mais diretos e sensíveis para tal detecção.

A espectroscopia acústica baseia-se em mudanças tanto na velocidade como atenuação do ultrassom quando a agregação ocorre. Do ponto de vista experimental, é feita uma titulação com surfactante enquanto estas propriedades estão sendo medidas. Quando uma transição de fases ocorre, é observada mudança na velocidade e atenuação da onda de ultrassom e, assim, essa mudança de fase pode ser identificada.

Possíveis justificativas para essas mudanças são:

- **Velocidade do som:** já foi discutido que há uma dependência entre esta propriedade acústica e a densidade do meio, sendo a velocidade do som no meio maior quanto maior a densidade. A questão é que, durante a titulação, espera-se uma densidade global aproximadamente constante, contudo, como há agregação de asfaltenos, formam-se partículas com densidade maior, localmente. Embora a densidade global seja basicamente a mesma com ou sem agregação, quando esta ocorre, o som precisa mudar de meio de propagação, isto é, ora está se propagando em um fluido (velocidade menor), ora em uma partícula sólida (velocidade maior). A literatura geralmente explica a diferença de velocidades em meios com mesmo teor de sólidos, mas tendo estes com diferentes tamanhos de partículas pelo maior ou menor número de vezes que o som muda de meio. Isso é justificável pois ele gasta certo tempo para acelerar / desacelerar cada vez que há mudança de meio.
- **Atenuação do som:** há na literatura que se o comprimento de onda do som for muito maior do que o tamanho de uma partícula, esta será invisível à onda e não contribuirá para sua atenuação. Alternativamente, pode-se olhar para isto inversamente, isto é, mantendo um comprimento de onda / frequência e alterando o tamanho de partícula (é o que ocorre durante agregação). Quando a partícula atingir um certo tamanho, haverá maior atenuação da onda sendo propagada.

Observa-se que esta aplicação é um caso particular de aplicação em mudança de fase. Por fim, um dos benefícios da espectroscopia acústica para esta

aplicação é que a velocidade do som é medida por uma sonda posicionada no *bulk* da amostra e daí não afetada por problemas com fenômenos de superfície.

5.9 Outros usos

Além dos usos citados, ainda outros existem. Embora não seja foco deste trabalho, o ultrassom pode ser usado em frequências baixas para, por exemplo, soldagem, fornecimento de energia para reações, banhos de limpeza entre outros. Mais detalhes podem ser encontrados em MASON e LORIMER (2002).

Capítulo 6

6 Revisão bibliográfica

Este capítulo encontra-se dividido em duas partes. Primeiramente é feita uma revisão sobre caracterização e monitoramento de fluidos via espectroscopia ultrassônica. Depois, são feitas conclusões baseadas na revisão.

6.1 Espectroscopia ultrassônica para caracterização e monitoramento de fluidos

URICK (1947) utilizou ultrassom para determinar a compressibilidade adiabática de sólidos de caulinita suspensos em líquido com método proposto por HERZFELD (1930). Os sólidos possuíam tamanho entre 1 e 10 micrômetros. Utilizou-se aparato ultrassônico baseado na técnica pulso-eco. A distância entre transdutor utilizado (com cristal piezoelétrico) e refletor era variável pois havia um parafuso para ajustar posição do refletor. Utilizou-se uma bobina para fornecer voltagem ao transdutor, que gerava ondas de frequência 1 MHz. O aparato foi mergulhado em banho termostático para manutenção da temperatura. Embora sólidos não sejam escopo desta revisão, o método utilizado inclui fluidos. Foram medidas tanto velocidade do som como densidade tanto da suspensão como do líquido puro. As medidas na suspensão e no líquido puro foram comparadas e, a partir da comparação, correlacionou-se a razão destas com a compressibilidade dos sólidos. Não se chegou a conclusão da faixa de tamanhos de partículas em que se pode usar o método, mas esta provavelmente seria uma importante limitação. Além disso, foram feitas medidas em emulsões de água em xileno e de xileno em água, mostrando-se que a velocidade do som era a mesma nos dois tipos dada uma certa composição global constante. Entretanto, não foi considerada a distribuição de tamanhos de fase dispersa, que poderia influenciar visto que, quanto menores os tamanhos, mais vezes o som precisa mudar de meio e isso pode influenciar sua velocidade.

MCCLEMENTS e POVEY (1989) sugerem o uso da velocidade do som para estimar distribuição de tamanhos de fase dispersa em emulsões. Além disso, mostram que existe uma faixa de frequências em que a velocidade do som é dependente da frequência, variando esta de acordo com o tamanho das partículas presentes. Isso é explicado pois se o tamanho da partícula for muito menor do que o comprimento de onda usado, esta seria como que invisível à onda, sendo sua propagação independente. Utilizaram nos experimentos o método pulso-eco nas frequências de 1,25 MHz, 2,25 MHz, 6,0 MHz e 10,0 MHz. As amostras foram colocadas em cubeta de vidro e mergulhadas em banho de água para controle de temperatura em 293,1 K. Calibrou-se o tamanho da cubeta com base em medidas com água destilada. A velocidade do som foi determinada por meio da medida de tempo entre diferentes ecos recebidos, oriundos de reflexões nas paredes da cubeta, como mostrado na figura 10.

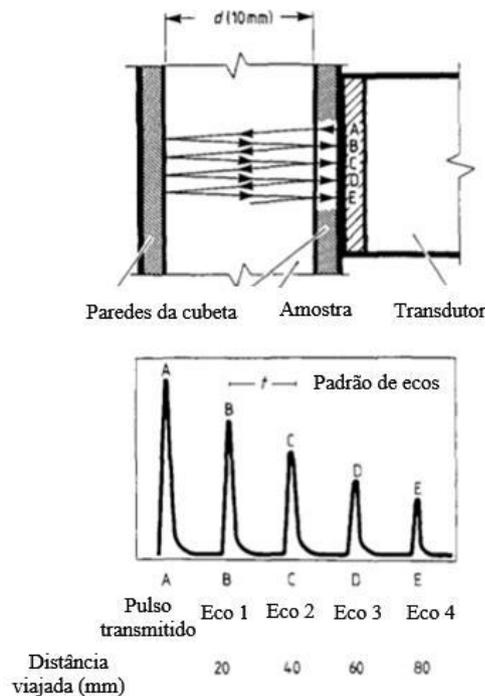


Figura 10 - Uso da técnica pulso eco para calcular velocidade do som. Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS e POVEY (1989)

Além da frequência, foram variadas fração volumétrica de fase dispersa e tamanho médio de partículas nos experimentos. Calculou-se a velocidade do som nas diferentes medidas com base nos experimentos e estas foram então comparadas a previsões teóricas considerando, e não considerando, efeitos de espalhamento. Dois destes resultados são mostrados na figura 25.

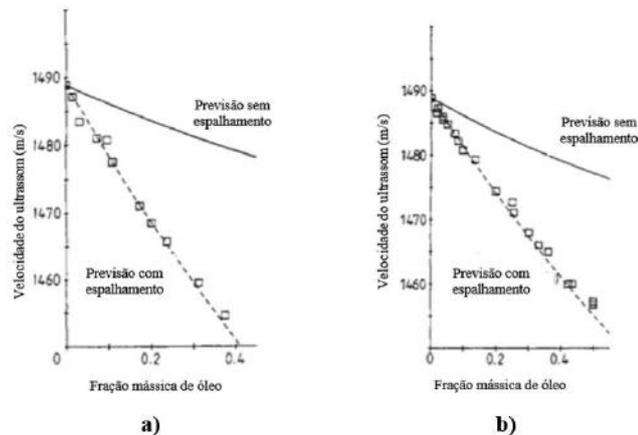


Figura 11 – Dois gráficos de MCCLEMENTS e POVEY (1989). a) variação de velocidade com mudança de fração mássica de óleo de girassol na temperatura 273,1 K, frequência de 1,25 MHz e raio médio em relação à razão volume-área superficial de $0,27 \mu\text{m}$. b) variação de velocidade com mudança de fração volumétrica. Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS e POVEY (1989)

Os autores concluíram ser possível extrair indicação de distribuição de tamanhos de fase dispersa em emulsão com base na análise da velocidade do som em diferentes frequências, mas ressaltam a importância de análise de uma maior faixa de frequências. Deve-se atentar porém, aos dados analisados para tal conclusão. As velocidades encontradas para diferentes sistemas analisados pouco diferiram, segundo os próprios autores. Além disso, os dados apresentados graficamente não incluíam barras indicativas do erro experimental, importante para avaliar se os diferentes valores medidos podem ser ditos, de fato, diferentes. Por fim, para se avaliar diferentes distribuições de tamanho, o único parâmetro avaliado foi o raio médio em relação à razão volume-área superficial, que não é uma medida da dispersão. As conclusões podem ter sido, então, não realistas. Caso o método seja realmente efetivo, é de se esperar que seu desempenho seja melhor para suspensões do que para emulsões, visto que na primeira, a diferença de velocidade do som é maior entre as diferentes fases. O mesmo raciocínio poderia ser aplicado a espumas, mas a maior atenuação do som pelo gás talvez limite o método consideravelmente.

ADAMOWSKI et al. (1995) utilizaram um transdutor de duplo elemento com emissor de cerâmica piezoelétrica e uma membrana de PVDF (*poly-vinylidene fluoride*) com eletrodos como receptor. Utilizou-se uma membrana de área maior que

o emissor, sendo esta suficientemente grande para que se comportasse como filtro de onda plana e houvesse menor perda por difração do sinal. Tal transdutor pode ser visualizado na figura 12. Utilizou-se o transdutor em contato com câmara de amostra para calcular densidade de líquidos tanto estacionários como em movimento (até 13 m/s). Foram avaliados água, etanol e óleo de rícino (*castor oil*). Diferentes líquidos foram usados para abranger diferentes densidades e atenuações do som proporcionadas. A densidade foi calculada medindo-se, tanto velocidade de propagação do som (c) como coeficiente de reflexão na interface entre a amostra de líquido e um material conhecido. Para a medida da velocidade, mediu-se a diferença de tempo entre ecos consecutivos. Já o coeficiente de reflexão é medido avaliando-se diferentes ecos refletidos no sistema ultrassônico montado. Com as medidas de reflexão, calcula-se impedância acústica específica (Z) que, junto com velocidade do som (c), é usada para calcular a densidade (ρ) segundo a equação 3 ($Z = \rho c$). Foi utilizado método pulso-eco e usado aço inoxidável como refletor. O metal era relativamente longo para evitar reflexões internas, causadoras de interferência. Quanto aos resultados, os autores alcançaram acurácia de 1% nas medidas de densidade. Uma limitação do trabalho foi avaliação apenas em líquidos puros (água, etanol e óleo de rícino).

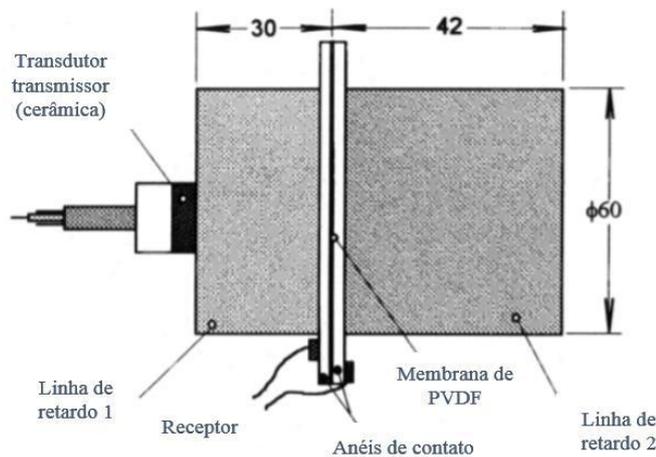


Figura 12 - Ilustração do transdutor de duplo elemento. Fonte: Adaptado de ADAMOWSKI et al. (1995)

SCHABRON et al. (2006) conduziram estudos iniciais para uso de espectroscopia acústica no monitoramento de resíduos de pirólise. Foi utilizada medição tanto de velocidade do som como de atenuação em frequências de 1 a 10 MHz e com ondas pulsadas quadradas. Quanto às medidas, a amostra foi colocada

em recipientes de alumínio. Foram feitos experimentos tanto no modo tempo de voo como em pulso-eco, sendo que, para o segundo, acoplou-se linha de retardo no transdutor. Foi utilizada glicerina como acoplante. As figuras 13 e 14 mostram as células de medida utilizadas.

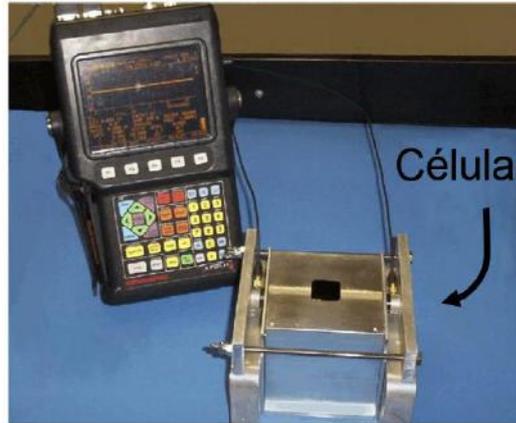


Figura 12 - Célula para medição com modo tempo de voo. Fonte: Adaptado de SCHABRON et al. (2006)

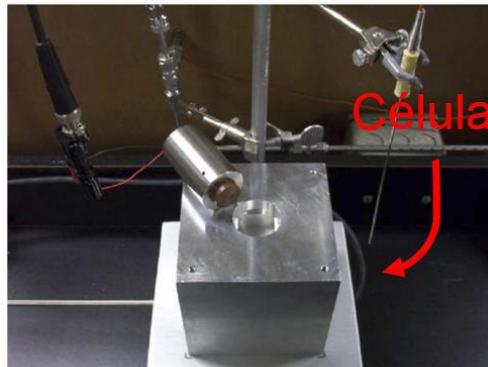


Figura 13 - Célula para medição com modo pulso-eco. Fonte: Adaptado de SCHABRON et al. (2006)

Embora, à temperatura ambiente, o resíduo seja sólido e, portanto, fora do escopo desta revisão, em temperaturas mais elevadas, este é líquido, daí fluido. Entretanto, embora tenham obtido êxito com o resíduo sólido, com ele fluido, nesta aplicação, não conseguiram identificar mudanças com método acústico entre amostra original e pirolizada. Segundo os autores, isso significaria que não há efeitos térmicos ou viscosos devido a partículas dispersas nessa temperatura. Sobre a diferença, foi levantada a hipótese de mudanças na microestrutura das partículas devido à diferença de temperatura. Pontos interessantes do trabalho são mostrar a possibilidade de se trabalhar com método acústico mesmo em temperaturas elevadas (usaram até 150°C.) e mostrar que há uma faixa ideal de frequência para se

trabalhar dependendo da temperatura e, conseqüentemente do estado da amostra, afetado pela temperatura. Vale ressaltar que, para medições em alta temperatura, além de usar transdutor resistente à temperatura (comprado da empresa Panametrics Inc.), deixou-se este em contato com amostra apenas por alguns segundos.

HIGUTI et al. (2007) utilizaram célula ultrassônica usando técnica pulso-eco para medida de velocidade de propagação e cálculo de densidade de líquidos em temperaturas entre 15 e 40°C. Medidas foram feitas tanto em temperatura constante como sob aplicação de gradiente. Os líquidos testados foram água destilada, álcool e leite. Utiliza-se tanto a medida de velocidade como coeficientes de reflexão ao longo do aparato utilizado para cálculo da densidade, como pode ser visto em ADAMOWSKI et al. (1995). Comparando-se com medidas em picnômetro, os autores relatam acurácia para as medidas de densidade via método acústico de 0.2% sob temperatura estabilizada e 0.4% para condições de gradiente. Além disso, descreveram um método para calibração de célula de medição ultrassônica para variações de temperatura, necessária para boa acurácia. Segundo NAZÁRIO et al. (2009), devido à expansão e contração térmica dos materiais, a distância a ser percorrida pelo som varia com a temperatura. Para calibração, HIGUTI et al. (2007) sugerem utilizar como amostra um fluido cuja velocidade de propagação seja conhecida para várias temperaturas, a exemplo de água destilada. Mede-se, então, o tempo de propagação através da célula de medida e, como velocidade é uma razão entre distância e tempo, calcula-se a distância, e, daí, o comprimento da célula. Um ponto a se comentar é a necessidade de garantia de uniformidade na temperatura ao longo da célula para garantir repetibilidade nas medidas, algo que o artigo não menciona como fazer. Ressalta-se a importância de tal garantia pois é dito no artigo que o estado estacionário de temperatura medida na câmara de medição demorou entre 50 e 80 minutos para ser atingido após um gradiente de apenas 4°C ser aplicado. Pode-se pensar, entretanto, em múltiplos sensores de temperatura ou um sensor móvel com o qual o operador possa checar a temperatura manualmente em várias superfícies. A célula utilizada pelos autores, concebida em ADAMOWSKI et al. (1995), é mostrada na figura 15.

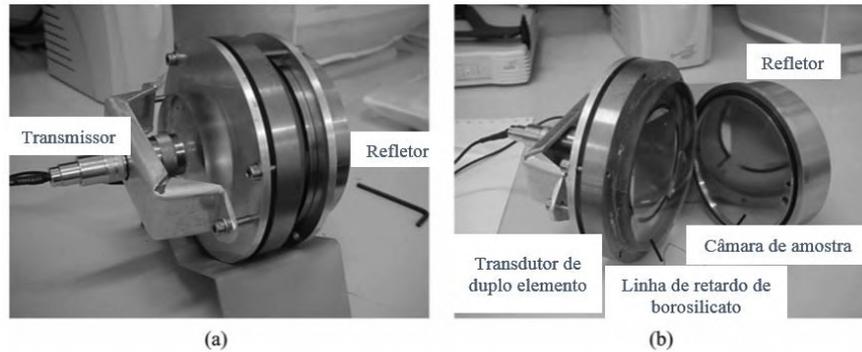


Figura 14 - Na parte a), há o aparato de medição montado. Já em b), mostra-se, em separado, tanto o transdutor de duplo elemento utilizado como a câmara de amostra e refletor. Fonte: Adaptado de HIGUTI et al. (2007)

MEHL (2009) conduziu, via método acústico, o estudo de equilíbrio de fases em altas pressões de sistema CO_2 supercrítico e hidrocarbonetos encontrados tanto no petróleo como em seus resíduos. Foi utilizada técnica de tempo de voo para identificar ponto de bolha. A metodologia consistiu em passar um sinal ultrassônico continuamente pela amostra. Enquanto líquida, observa-se amplitudes relativamente grandes do sinal ultrassônico recebido, porém, quando há uma bolha no caminho do sinal, as amplitudes recebidas se reduzem bruscamente, possibilitando identificação. Isto ocorre, segundo a autora, por maior atenuação da onda pelo gás em relação à sofrida pelo líquido. Nas figuras 16 e 17 há imagens de dados da autora que possibilitando melhor entendimento do método.

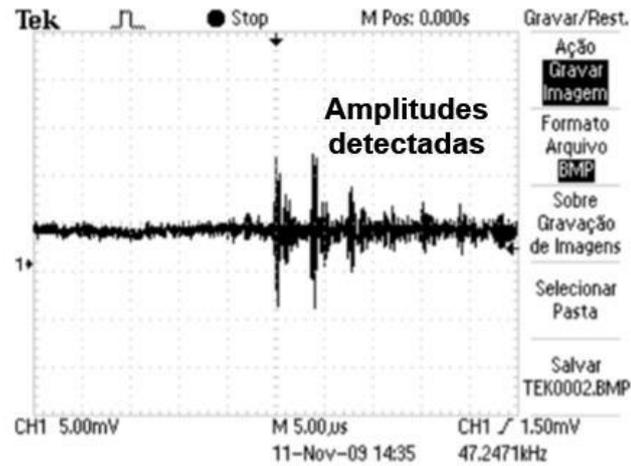


Figura 15 - Sinal de ultrassom recebido com o sistema completamente líquido. Fonte: Adaptado de MEHL (2009)

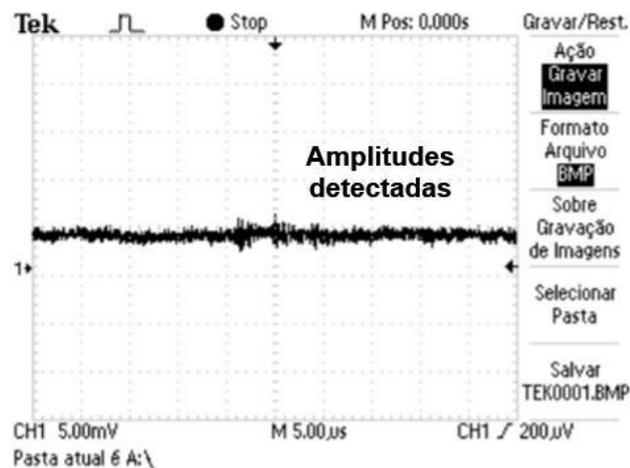


Figura 16 - Sinal de ultrassom recebido no ponto de bolha. Fonte: Adaptado de MEHL (2009)

Foi utilizada uma célula de aço inox 304 com uma parte com paredes planas e paralelas para poder acoplar transdutores de ultrassom de forma paralela e alinhada e outra parte cilíndrica com um pistão móvel, utilizado para possibilitar pressurização do sistema. Os transdutores utilizados possuíam frequência de 4 MHz. A célula possui ainda duas janelas construídas em safira sendo uma na parte superior utilizada para iluminação (não necessária para método acústico) e outra frontal, para visualização. Na frente desta segunda, foi posicionada uma câmera com objetivo de

conduzir estudos via método visual, com fim de comparação. Há, ainda, entradas para sensores de pressão e temperatura e entrada para injeção de solvente. Pela geometria da célula, a distância entre os transdutores é mantida fixa, sendo esta uma limitação da célula usada. Ainda sobre o aparato experimental, há uma placa geradora e receptora de sinais conectada a um microcomputador para trabalhar com ondas ultrassônicas e um osciloscópio para monitoramento das ondas em tempo real. Na figura 18 há um esquema do aparato como um todo.

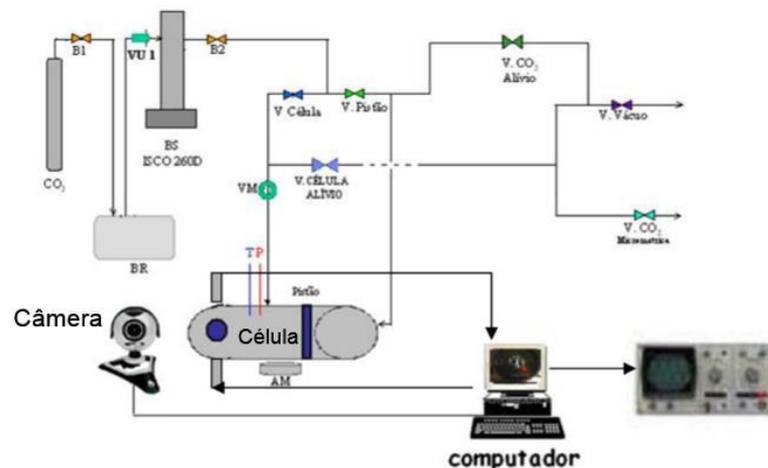


Figura 17 - Aparato experimental usado por MEHL (2009) para medidas acústicas. Fonte: Adaptado de MEHL (2009)

Antes dos experimentos de interesse, a metodologia foi validada com testes preliminares com mistura etanol – CO₂ (50% em massa). Nos dois casos, a autora conseguiu, com a metodologia acústica, reproduzir dados da literatura, validando o método. Entretanto, no trabalho foi feito estudo apenas mantendo a temperatura constante e variando a pressão, mas não o inverso. Além disso, o estudo de equilíbrio de fases se limitou a equilíbrio líquido-vapor.

NAZÁRIO et al. (2009) utilizaram medidas ultrassônicas com a técnica pulso-eco para estudar adulteração de leite bovino do tipo UHT no que tange adição de água e concentração de gordura. Foram feitas medidas de velocidade de propagação e coeficiente de atenuação, além de densidade, utilizando célula ultrassônica montada em ADAMOWSKI et al. (1995) e posteriormente aperfeiçoada para caracterização de líquidos. Trabalhou-se em temperaturas entre 25 e 35°C. Quanto às medidas acústicas, assim como ADAMOWSKI et al. (1995), foi utilizado transdutor de duplo elemento, isto é, um equipamento que contém tanto emissor

como receptor. Utilizou-se um pulsador e receptor para tanto excitar o transdutor emissor como para captar e amplificar sinal recebido no receptor. Os sinais recebidos foram digitalizados em osciloscópio e enviados a computador. Também foram feitas medidas auxiliares de pressão e temperatura, em que se usou placa de aquisição e programa em MATLAB para digitalizá-las. Tais sensores estavam presentes não só na câmara de amostra, mas nas linhas de retardo também. A temperatura foi controlada mergulhando-se a célula de medida em banho termostático. Para calibração da célula de medição em termos de temperatura, NAZÁRIO et al. (2009) utilizaram água destilada, tal qual HIGUTI et al. (2007). Na figura 19, há um esquema da montagem experimental.

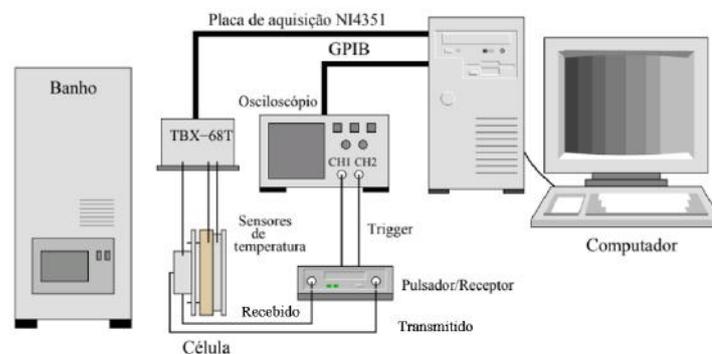


Figura 18 - Montagem experimental de NAZÁRIO et al. (2009). Fonte: Adaptado de NAZÁRIO et al. (2009)

As amostras foram previamente calibradas usando-se métodos tradicionais da indústria de laticínios. As medidas foram alimentadas em redes neurais artificiais para análise de dados, funcionando como uma espécie de calibração. É introduzida a ideia de necessidade de mais de um parâmetro acústico para identificação das amostras. Após treinamento, foram feitas medidas de amostras desconhecidas para a rede e foi obtida correta classificação em 95% dos casos para teor de gordura e 96,3% nos de adição de água. Já em termos de resolução, esta foi de 0,1% para determinação de teor de gordura e para água adicionada, 1% na faixa de 1 a 10% de água adicionada e 5% na faixa de 10 a 60%. Entretanto, um ponto não explicado no artigo foi a diferença no comportamento da velocidade do som com variação de temperatura nos casos em que diluía-se leite integral com leite semi-desnatado e quando diluía-se com água destilada, ambos afetando tanto percentual de gordura e diminuindo a densidade da amostra. Possivelmente, essa diferença é causada por componentes presentes no leite e não na água destilada. Isso mostra que a

interpretação de resultados de medidas ultrassônicas pode não ser trivial. Outra grande contribuição do artigo é mostrar que dependendo da característica que se deseja observar na amostra, uma ou outra medida acústica é melhor de se aplicar. Por exemplo, pelos resultados do artigo, observa-se que a densidade varia pouco quando o teor de gordura é variado e, portanto, não é a melhor propriedade termofísica para diferenciar estes teores. Já a velocidade do som varia muito mais e, portanto, seria mais indicada. Mostra, ainda, que as condições operacionais também influenciam. Por exemplo, ao se avaliar coeficiente de atenuação para diferentes teores de gordura, quando maior a frequência, na faixa analisada de 2 MHz a 7 MHz, maiores as diferenças de atenuação ao se variar teor de gordura.

HONG et al. (2011) propuseram uso do ultrassom para medida de pressão de gases. Utilizou-se método do tempo de voo com dois transdutores de frequência 500 MHz. Eles foram posicionados dentro de uma câmara conectada a válvulas que permitiram mudança da pressão do sistema. Os transdutores ficaram afastados por 2 mm, sendo o único meio de contato entre eles o gás na câmara de medida, isto é, a amostra. Após recebido no transdutor receptor, o sinal era amplificado e enviado a osciloscópio. Foram feitos teste com He, N₂, ar seco, Ar e Kr em pressões de $1,33 \times 10^3 Pa$ (vácuo) até 2.026×10^5 (praticamente 2 atmosferas). Abaixo da menor, não foi recebido sinal. Tal fato é coerente visto que o som é uma onda mecânica, daí necessita de um meio para se propagar. Foi mostrado que a magnitude do sinal recebido era maior conforme a pressão aumentava. O comportamento também foi diferente variando-se o gás. Tal fato pode ser, talvez, utilizado, também, para identificação de composição. Por fim, o efeito observado em HONG et al. (2011) se assemelha ao observado em MEHL (2009), entretanto, no primeiro as diferenças são por variação apenas de pressão em um mesmo estado da matéria enquanto no segundo ocorre mudanças de estado.

CARVALHO (2013) utilizou espectroscopia acústica em sistemas multifásicos de petróleo, com foco em emulsões. Foi feita quantificação e estudo da influência de sólidos inorgânicos presentes em emulsões em sua estabilidade e propriedades usando tanto técnicas convencionais como método acústico. Foram preparadas, em laboratório, uma série de amostras com diferentes concentrações de sólidos para

permitir estudos. CARVALHO (2013) realizou experimentos montando, em laboratório, um protótipo tal qual descrito em ADAMOWSKI et. al. (1995), com apenas um transdutor que funciona como emissor e receptor, no modo pulso-eco e fazendo uso da técnica de múltiplas reflexões, usando a frequência de 5 MHz e excitação por pulsos estreitos. Usou osciloscópio para digitalização de sinais e os processou usando o programa LabView. Calibrou a câmara de amostra com água destilada à 25°C. Foi utilizada bomba peristáltica para recircular amostra na câmara de medida e tentar garantir homogeneidade, entretanto, CARVALHO (2013) afirma que, durante a recirculação, obteve sinais instáveis, com grandes oscilações. Dessa forma, apenas dados após a recirculação interrompida foram aproveitados. O aparato experimental é mostrado na figura 17.



Figura 19 - Aparato experimental de CARVALHO (2013). 1. Bomba peristáltica; 2. Cuba com água recirculada oriunda de banho termostática, estando a célula de medição nela imersa; 3. Gerador/Receptor de sinal de ultrassom; 4. Osciloscópio. Fonte: Adaptado de CARVALHO (2013)

Encontrou-se relação linear entre atenuação do som e concentração de sólidos inorgânicos no petróleo para concentrações acima de 1%, até 5%. Entretanto, deve-se ressaltar que, devido à baixa quantidade de pontos avaliados no intervalo, esta relação pode não representar completamente a realidade. Foi observada oscilação não linear entre 0 e 1% com o auxílio de 4 pontos de concentração, entretanto, de 1 a 5%, intervalo 4 vezes maior, foram usados apenas 4 pontos, novamente, para concluir linearidade. Em termos de velocidade do som, conforme se variou teor de sólidos, houve diferença, também, nos valores de velocidade do som. Já para avaliar estabilidade de emulsões, foram feitas várias medidas de velocidade do som e atenuação ao longo de 20 minutos, separadas por 20 segundos. O autor não chegou a valores absolutos de estabilidade, mas conseguiu usar método acústico para comparação. Quanto mais os parâmetros

acústicos variassem, menos estável a emulsão. Foi possível, também, identificar separação de fases por método acústico pois houve variação brusca na velocidade do som quando esta ocorreu. Foram feitos, também, alguns testes com a célula de medição em posição vertical, tal qual na figura 18. Na literatura, geralmente as medidas são na horizontal para identificação de fluidos. Entretanto, o autor disse que para estudo de estabilidade de emulsões, seria mais indicado utilizá-la na horizontal pois haveria maior altura disponível à amostra. Um questionamento que fica é que, na vertical, o sinal ultrassônico passaria pelas fases eventualmente separadas em série e, na horizontal, em paralelo. No uso do ultrassom na literatura geralmente diferentes sinais são interpretados ao passarem em série por diferentes componentes da amostra, e não em paralelo.

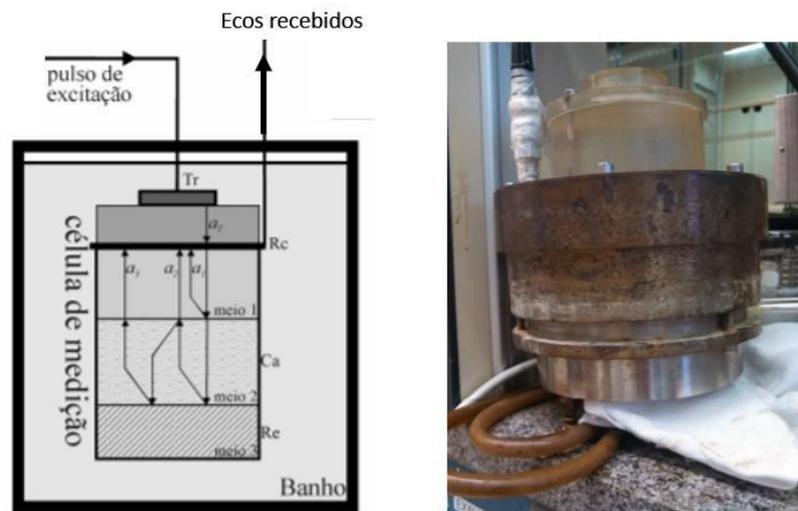


Figura 20 - Esquema (à esquerda) e imagem (à direita) da célula na posição vertical. Fonte: Adaptado de CARVALHO (2013)

Por fim, vale comentar que, segundo o autor, vantagens de uso da espectroscopia acústica para estudos de sólidos em sistemas da indústria de petróleo são a não necessidade de diluição, não ocorrendo alteração da amostra, e nem de amostras transparentes.

LI e SONG (2015) utilizaram um sistema hidráulico com aparato ultrassônico para medida de pressão em um líquido (óleo hidráulico de aeronaves tipo 10#) escoando por uma tubulação. Afirmam que o método é válido para tubulações de diâmetro até 15 mm. O esquema experimental é mostrado na figura 22.

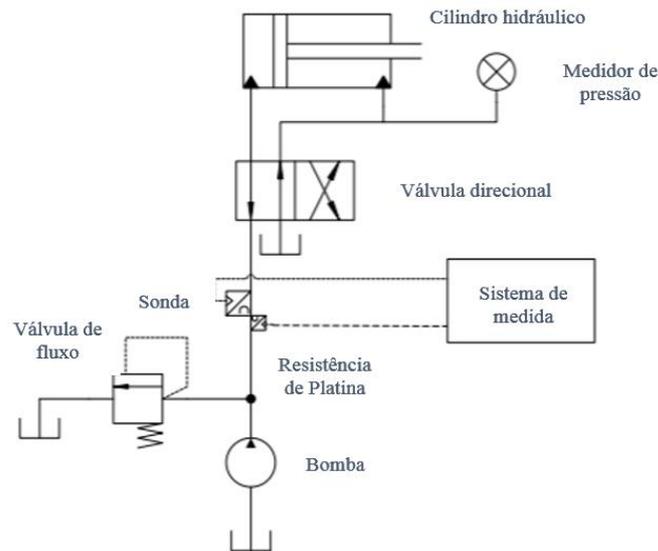


Figura 21 - Diagrama esquemático da montagem experimental de LI e SONG (2015). Fonte: Adaptado de LI e SONG (2015)

O líquido foi escoado em tubo de aço com diâmetro interno de 12 mm e um medidor de pressão digital foi usado para comparação. Medidas acústicas foram feitas na frequência de 2,5 MHz e utilizando método pulso-eco, mas com dois transdutores visto que, devido ao fluxo e reflexões, a onda ultrassônica é descolada. Os transdutores, denominados TRA e TRB, foram posicionados no mesmo lado do tubo e a uma distância fixa, como ilustrado na figura 23. A fixação da distância pode ser interpretada como uma limitação, uma vez que velocidades maiores do fluido deslocariam mais a onda ultrassônica, impossibilitando sua acurada detecção pelo segundo transdutor. Foi utilizada graxa lubrificante como meio acoplante entre transdutores e tubo.

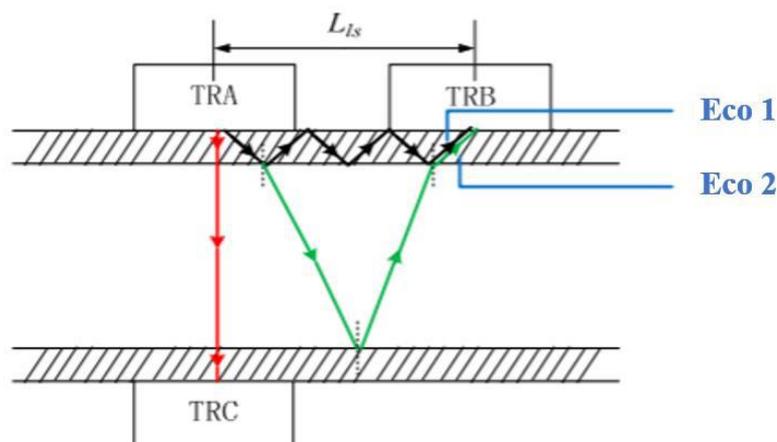


Figura 22 - Diagrama esquemático do posicionamento dos transdutores TRA e TRB, assim como o percurso de onda ultrassônica. Fonte: Adaptado de LI e SONG (2015)

O princípio foi relacionar pressão e velocidade de propagação do ultrassom, medida indiretamente via tempo de propagação. Foi considerado este e não feito cálculo da velocidade pois haveria necessidade de conhecimento do atraso temporal devido a material acoplante, espessura do tubo, cabos de conexão e outros atrasos para o cálculo do valor absoluto. Também foi considerada que quanto maior temperatura, menor a velocidade de propagação. Nesse sentido, o tempo de propagação foi considerado função tanto da pressão como temperatura. Obteve-se erro relativo menor que 6%, dito maior do que de métodos convencionais, embora seja uma medida não intrusiva. Vale ressaltar que o método necessita de uma comparação, isto é, necessita de medidas em uma condição para inferir outra condição. Além disso, uma possível limitação do método proposto é que foi testado apenas em um fluido *Kneser*, isto é, um fluido em que a velocidade de propagação é esperada a aumentar comportadamente com aumento de pressão, dada uma temperatura, segundo EVEREST e POHLMANN (2009). Por fim, deve-se destacar a semelhança deste trabalho com HONG et al. (2011), mas LI e SONG (2015) mediram pressão de um líquido e HONG et al. (2011) de um gás.

NASCIMENTO et al. (2015) adaptaram célula descrita em MEHL et al. (2011), baseada em MEHL (2009). Foi medida a velocidade do som para tanto hidrocarbonetos líquidos puros como para diferentes misturas binárias destes. Foram utilizados n-decano, n-hexadecano e tetralina, compostos frequentemente encontrados em frações do petróleo. As medidas foram conduzidas nas pressões de 0,1, 5, 10, 15, 20 e 25 MPa, mostrando aplicação da espectroscopia acústica em altas pressões, e temperaturas de 313,15, 323,15 e 333,15 K. A pressurização é feita com auxílio de uma válvula seringa com dióxido de carbono e o controle de temperatura envolvendo uma fita de aquecimento na célula. Foi utilizado método tempo de voo usando dois transdutores com frequência de 4 MHz mantidos a uma distância fixa. Pulsos foram gerados com intervalo de 2 ms. Um osciloscópio foi usado para monitorar tanto sinal emitido como recebido. A calibração do tamanho da célula foi feita usando água destilada, entretanto, esta foi feita em 298,15 K apenas. Como ocorrem expansões e contrações nos materiais, talvez maior acurácia nas medidas de velocidade do som tivesse sido alcançada caso fosse realizada uma calibração para cada temperatura de trabalho. Na frequência trabalhada, 4 MHz, os autores afirmam não existirem efeitos dispersivos nestes líquidos e, por isso, a

velocidade do ultrassom coincide com velocidade do som, podendo esta ser utilizada como propriedade termodinâmica. Então, com as medidas acústicas de velocidade do som nas diversas condições e medida de densidade via método tradicional à pressão atmosférica (nas diferentes temperaturas) foi feito cálculo de propriedades derivadas em altas pressões, com auxílio de modelo termodinâmico, sendo escolhido *Prigogine–Flory–Patterson* (PFP). Estas foram densidade, volume molar de excesso e compressibilidade isentrópica de excesso. O trabalho foi continuado, sendo usadas as mesmas condições de pressão e temperatura, em NASCIMENTO et al. (2016), mas com os hidrocarbonetos decalina, n-decano e n-hexadecano e usando o modelo termodinâmico *Perturbed-Hard-Chain Theory* (PHCT), e em NASCIMENTO, PAREDES e PESSOA (2016), que utilizaram tetralina, decalina, n-decano e n-hexadecano e o modelo termodinâmico PC-SAFT. No terceiro trabalho, além de dados para os líquidos puros e misturas binárias, apresentaram dados em misturas ternárias e quaternárias. Nos três trabalhos, embora tenham sido apresentados resultados para diferentes composições de misturas e para os líquidos puros, não se utilizou medidas acústicas para cálculo das composições.

DING et al. (2016) avaliaram a atenuação do som utilizando a solução comercial OPUS, da empresa SYMPATEC, para estudar distribuição de tamanho de partículas em emulsões com água e óleo pesado, contendo diferentes teores de chamadas macromoléculas estabilizadoras. Esta solução comercial será comentada neste trabalho. Foi utilizado 26% em massa de água nas emulsões, configurando uma dispersão de alta concentração. Também foi feito estudo, de forma comparativa, de estabilidade das dispersões formadas baseado em medidas de distribuição de tamanho em diferentes tempos; quanto mais estável, menos mudanças tendem a ocorrer. Tanto DING et al. (2016) como CARVALHO (2013) estudaram a estabilidade baseado em mudança de propriedades acústicas com o tempo, mas mediram diferentes parâmetros.

LEE, BONING e ANTHONY (2018) determinaram a concentração absoluta de micropartículas em suspensão usando imagens obtidas por ultrassom. Estudou-se partículas de 10 e 15 μm . Utilizaram tanto um equipamento com um único transdutor como uma solução comercial (*VisualSonics Vevo 2100*), ambas baseadas no modo pulso-eco, estudando os ecos gerados pelas partículas. Os autores ressaltam a não

necessidade de calibração por ser um método visual. O método se mostrou tão eficiente quanto os tradicionalmente usados na área biológica até a concentração máxima detectada pelo método. Quando maior, há erro na detecção de partículas. Isto ocorre, pois havendo muitas partículas, muitos ecos chegam e não conseguem ser diferenciados. Com os diferentes equipamentos, obtiveram diferentes faixas de medida possíveis. Foram geradas imagens baseadas cada uma em várias medidas com foco do transdutor em partes da amostra com uma determinada distância entre elas, sendo estas sobrepostas. É dito que meios mais atenuadores ocasionaram piores imagens pois gera-se ecos mais fracos. Além de concentração, baseado nos ecos também é possível determinar a espessura da amostra pois, para um mesmo tamanho, quanto mais fraco o eco, mais longe a partícula. Entretanto, a espessura é dita complicada de ser calculada pois, diferentemente do causado por uma superfície plana, o eco gerado na suspensão pode ser mascarado pelo efeito de espalhamento. Neste sentido, a distância de penetração deste pode ser mascarada, resultando em incorreta inferência de espessura. O método foi usado tanto para sistemas monodispersos como polidispersos em termos de tamanho de partículas. No segundo caso, é necessário dividir diferentes ecos por tamanho de partículas e só depois analisá-los. Isto é feito via cálculo do coeficiente de *backscattering* (retroespalhamento) de cada eco, dito diferente para diferentes tamanhos. No contexto biológico e clínico, os autores ressaltam a importância do ultrassom por ser não invasivo, não destrutivo e ter potencial para uso *in vivo*.

SCHIRRU et al. (2019) utilizaram ultrassom para estudo de viscosidade de líquidos, estudo reológico. Foram usados tanto fluidos newtonianos (água e hexadecano) como não-newtoniano (mistura de esqualeno com polisopreno). A base para o estudo foi a observação, por MASON (1949), da influência da viscosidade do líquido na resposta a um sinal ultrassônico. Em comparação com os viscosímetros tradicionais, SCHIRRU et al. (2019) dizem que quanto maior a frequência utilizada, maior a tensão cisalhante correspondente. Quanto ao aparato experimental, usou-se pulso-eco, mas com diferentes transdutores emitindo e recebendo. O sistema contou com três camadas sendo um elemento piezoelétrico, um material sólido (alumínio), que funciona como linha de retardo e confere maior robustez ao aparato, e uma camada, chamada "*matching layer*", sobre a qual o líquido é colocado. Esta última é usada para permitir as medidas ultrassônicas. O motivo do uso desta

camada é que em interfaces, como discutido neste trabalho, ocorre reflexão de ondas ultrassônicas, que é tão mais intensa quanto à diferença de impedância acústica entre os materiais. A camada tem a função de ser um intermediário de propriedades e permitir que a onda seja suficientemente transmitida até a amostra, gerando um sinal aproveitável do ponto de vista experimental. O material usado foi poliimida e foram usadas duas espessuras desta no aparato, visto que diferentes espessuras resultam em diferentes frequências de ressonância na camada. A figura 24 mostra o aparato usado.

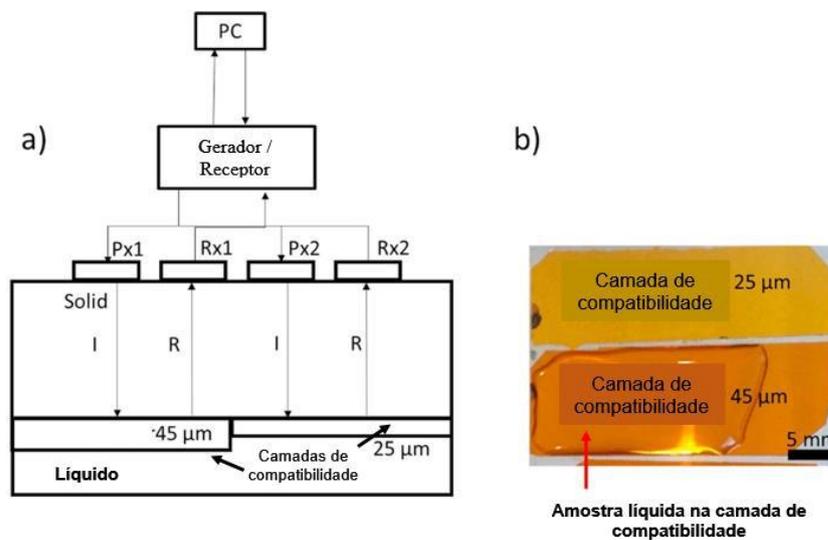


Figura 23 - a) Esquema do aparato experimental e b) Foto das camadas de compatibilidade; ressalta-se que diferentes espessuras são para obter diferentes frequências de ressonância. Pxi representa transmissor de ondas acústicas e Rxi um receptor. Fonte: Adaptado de SCHIRRU et al. (2019)

Os autores propuseram um modelo matemático e a validação experimental, obtendo resultados de acordo com dados da literatura. Entretanto, há frequências adequadas às medidas, que são as próximas à de ressonância da camada de compatibilidade usada entre amostra e linha de retardo. Fora essas frequências, a onda foi completamente refletida, não chegando ao fluido. Isto é uma limitação ao uso pois não permite uma análise de toda a curva de viscosidade de forma contínua, ao invés de em pontos discretos, visto que cada frequência corresponde a uma tensão cisalhante no método convencional.

TIAGO et al. (2019) usaram espectrômetro acústico com frequências de 20 a 80 MHz para conduzir medidas de velocidade de propagação e coeficiente de

atenuação em líquidos. Foram usadas misturas de água com NaCl, óleo de rícino e silicone. Usando água destilada como referência, os autores relatam acurácia de 0.001% na velocidade e 0.2% na atenuação. Também foram estudados efeitos de espalhamento do ultrassom por partículas no meio. No terceiro caso, foram usadas partículas de poliestireno de 10 e 15 μm . Foi utilizada a técnica de tempo de voo nas medidas de velocidade de propagação e atenuação do sinal em líquidos e a técnica do pulso-eco para o estudo do efeito de espalhamento por partículas, sendo o objeto de estudo o fenômeno de *backscattering*, caracterizado pela componente do sinal que volta ao ponto de emissão não por reflexão, mas sim por espalhamento causado pelas partículas. Foram estudadas as magnitudes do eco para partículas de um tamanho fixo com a variação da frequência. Embora múltiplas reflexões ocorram com a montagem experimental, afetando o eco recebido, além das partículas, os autores dizem que este sinal seria constante e, por isso, pode ser medido, armazenado e usado para tratar o sinal posteriormente medido. O espectrômetro utilizado foi dito versátil pela utilização de cubetas comerciais que facilitam o manuseio, necessidade de pequenos volumes de amostra, possibilidade de variar distância a ser percorrida pelo som, bom controle térmico e grande faixa de frequências possíveis. Quanto à distância variável, deve-se mencionar que há um limite, determinado pelo orifício em que a cubeta contendo amostra é inserida. Tal variação é alcançada variando o tamanho da cubeta. Sobre o uso de cubetas, os autores destacam a praticidade de sua utilização por não haver posterior necessidade de desmontagem de partes da célula de medida para limpeza, mas mencionam possíveis problemas de acurácia pela variabilidade do tamanho de diferentes cubetas e alcance do equilíbrio térmico. Outro ponto negativo de cubetas é, como não são tampadas, há possibilidade de contaminação com ar. Além disso, dificulta a pressurização da amostra. Já o controle térmico foi alcançado com uso de células *Peltier*, eliminando a necessidade de fluidos para aquecimento ou resfriamento, como nos banhos termostáticos, usados, por exemplo, em NAZÁRIO et al. (2009) e CARVALHO (2013). Ainda em termos de aparato experimental, entre transdutor e cubeta foi utilizada água destilada como fluido acoplante. Tal escolha foi justificada por esta apresentar baixa atenuação e propriedades conhecidas. Além disso, os transdutores utilizados contam com linha de retardo de sílica embutida. A figura 25 apresenta um corte do espectrômetro utilizado por TIAGO et al. (2019), fora de escala.

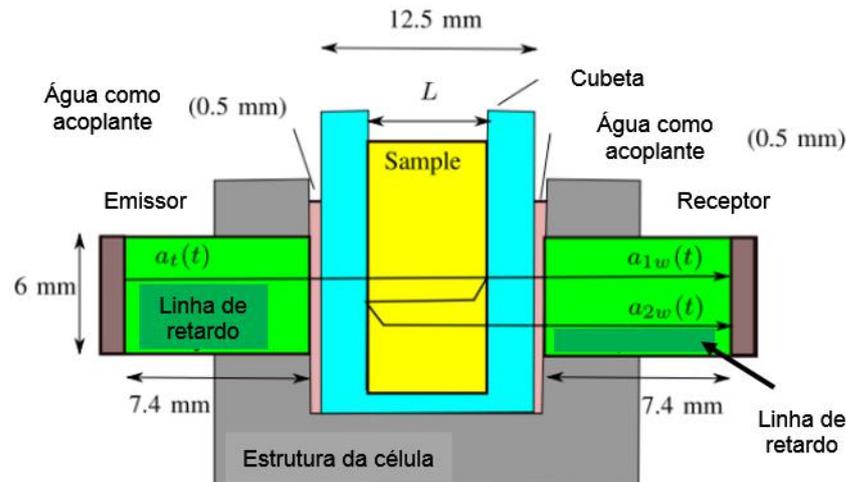


Figura 24 - Corte do espectrômetro utilizado por TIAGO et al. (2019). Fonte: Adaptado de TIAGO et al. (2019)

A calibração em termos do comprimento disponível à amostra na cubeta, isto é, percurso da onda sonora na amostra, é feito baseado tanto no tempo de voo direto como quando a onda sofre uma reflexão múltipla. Estas são indicadas como a_{1w} e a_{2w} , respectivamente, na figura 25. Este procedimento difere um pouco do apresentado em HIGUTI et al. (2007), mas faz sentido pois lá, todo o percurso do ultrassom ocorria através da amostra e aqui não. Quanto ao estudo de *backscattering*, é dito necessário a troca de transdutores por modelos com foco. Isto é feito pois este tipo de transdutor consegue focar em apenas um determinado ponto da amostra. Caso isto não fosse feito, ecos de diversas partículas seriam recebidos juntos e a distinção entre eles talvez não conseguisse ser feita. Uma dúvida que fica é como garantir representatividade ao usar transdutor focado caso o interesse fosse estudar amostra com diferentes tamanhos de partícula usando tal aparato. Outro ponto interessante descrito no trabalho é que dependendo da frequência, pode-se ter incompatibilidade acústica entre fronteiras (denominado *mismatch*). Para solucionar tal problema, emissor e receptor são conectados por um cabo curto.

TEIXEIRA et al. (2019) propuseram uso de ultrassom em sistema para medida *on-line* de teor de água em óleo combustível pesado. Utilizou-se método do tempo de voo e dois transdutores (um transmissor e outro receptor) foram posicionados paralelamente em tubo de vidro adaptado. Foi utilizado um pulsador para manter constante a excitação do transmissor. Alterações no fluido geram

mudanças nas componentes de frequência do sinal recebido. O sinal recebido no transdutor receptor foi filtrado e amplificado. O sistema de aquisição de dados permitia, também, entrada de medida de sensores, permitindo, assim, medidas e compensação de temperatura. Foram feitos experimentos tanto em laboratório como em protótipo para aplicação em campo. O diagrama simplificado do sistema ultrassônico proposto por TEIXEIRA et al. (2019) é mostrado na figura 26.

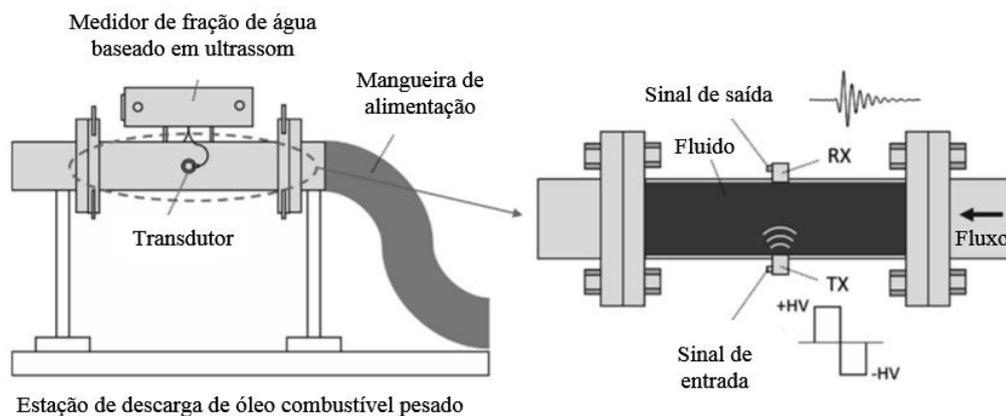


Figura 25 - Diagrama simplificado do sistema ultrassônico de medida de conteúdo de água proposto por TEIXEIRA et al. (2019). Fonte: Adaptado de TEIXEIRA et al. (2019)

Para efeito de comparação, também foram feitas medidas com o dito método tradicional de medida, que faz uso de propriedades elétricas capacitivas. Tratou-se os dados tanto do método acústico como do tradicional com artifício matemático do princípio de componentes principais e obteve-se diferença de 0.2% entre os métodos. Ressalta-se que o erro do método foi praticamente constante com o variar da temperatura nos experimentos, entre aproximadamente 35 e 45°C, lidos visualmente em gráfico no trabalho.

KONG et al. (2019) utilizaram sonda ultrassônica para monitorar o aparecimento de bolhas na superfície de um reator fluidizado com gás e sólido. O objeto de estudo foi a frequência de aparecimento de bolhas na superfície. Foi utilizado pulso-eco e analisada a distância percorrida pelo sinal até a superfície da mistura gás-sólido. Posicionou-se uma sonda ultrassônica no topo do reator. A sonda contava com dois transdutores, um emissor e um receptor. Utilizou-se emissor ultrassônico produzindo pulsos em forma de onda quadrada com 40 KHz e duração

de 10 segundos. O transdutor usado gera emissão de sinal em formato de cone com cerca de 30° de abertura. Portanto, há não um ponto e sim uma área investigada na superfície. A base do método é a reflexão do sinal ultrassônico pela superfície da mistura no reator. Quando uma bolha se aproxima da superfície, levanta esta e o percurso do ultrassom diminui. Quando a bolha estoura, o sinal penetra mais, havendo maior percurso. Como os fenômenos ocorrem em sequência, há sinais de magnitude oposta em sequência. O princípio de identificação de bolhas é mostrado na figura 27. Embora tenha sido ilustrada a distância, a propriedade medida provavelmente foi o tempo necessário para a onda ir e vir. Além disso, a figura 27 ilustra o que acontece com uma bolha, mas as medidas acústicas são o conjunto do que acontece com várias bolhas. Além disso, a erupção de uma bolha é dita passível de influenciar o sinal e outras bolhas. Nesse sentido, os sinais devem ser tratados. O método utilizado é descrito em KONG et al. (2019).

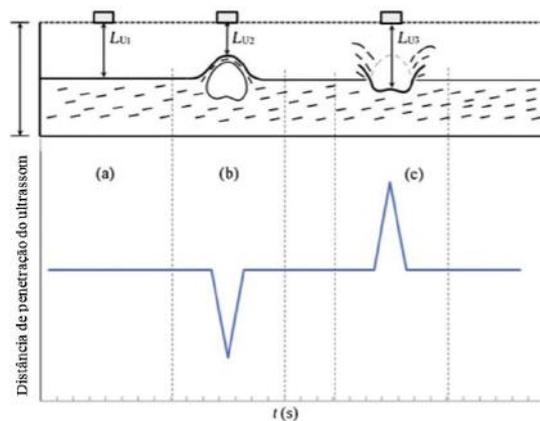


Figura 26 - Ilustração de como a distância de penetração do ultrassom é usada para identificar bolha. Fonte: Adaptado de KONG et al. (2019)

Não foi encontrada referência à correção de medidas por variação em condições experimentais, como temperatura. Tais correções seriam razoáveis visto que a velocidade do som varia com as condições de medida. Os resultados de medidas ultrassônicas foram comparados tanto com resultados obtidos com vídeo monitoramento como com teoria de sistemas bifásicos. A discrepância com o primeiro foi dita 4.8% e com o segundo 4.1%. Embora o método proposto tenha sido para gás-sólidos, os autores dizem que estão trabalhando para aperfeiçoar o método para outros sistemas bifásicos.

6.2 Conclusões Parciais

- Diferentes parâmetros de dispersões podem ser avaliados via metodologia acústica. Estes incluem distribuição de tamanhos de fases dispersas e fração de fase dispersa.
- As condições em que as medidas acústicas são realizadas influenciam os parâmetros medidos. Por exemplo, diferentes frequências sofrem atenuação diferenciada dependendo dos tamanhos de fase dispersa.
- Para observação de algumas características, certas condições específicas devem ser usadas, e não qualquer uma. Por exemplo, MCCLEMENTS e POVEY (1989) mostram existir uma faixa de frequências em que a velocidade do som é dependente da frequência, variando esta de acordo com o tamanho das partículas presentes.
- A medida de apenas um parâmetro acústico pode não ser suficiente para correta estimativa de uma determinada característica de interesse. Isso ocorre pois não só a característica de interesse pode afetar a medida. Para contornar essa dificuldade, diferentes parâmetros devem ser medidos, tal qual em NAZÁRIO et al. (2009).
- Foram encontrados vários estudos tanto para fluidos puros como misturas. Em termos de dispersões, há bastante material sobre emulsões e suspensões, mas não sobre espumas.

Capítulo 7

7 Soluções comerciais

Neste capítulo, serão abordados alguns equipamentos disponíveis para venda no mercado. Ao longo do texto, serão não só abordadas as principais características deles, com foco, é claro, nas medidas ultrassônicas, mas, também, discutidos benefícios e limitações de sua utilização. O foco desta parte do trabalho são equipamentos utilizados para fluidos, tanto em sua caracterização como monitoramento de suas condições.

São apresentados, os equipamentos cujo funcionamento é baseado em medidas ultrassônicas encontrados ao longo de uma busca exaustiva.

7.1 DSA 5000M - ANTON PAAR



Figura 27 - DSA 5000M - Fonte: Imagem disponível no site da Anton Paar

O equipamento DSA 5000M, fabricado pela empresa Anton Paar, é aplicado em usos laboratoriais e consiste em um analisador não destrutivo que mede densidade e velocidade do som, sendo capaz de fazer ambas medidas com um único ajuste e sob mesmas condições. Baseado nestas duas medições, propriedades derivadas também podem ser calculadas sendo exemplos concentrações de soluções com 2 ou 3 componentes e compressibilidade

adiabática. O equipamento pode ter aplicado tanto para líquidos puros como para dispersões.

Segundo o fabricante, a medida demora de 1 a 4 minutos por amostra e possíveis aplicações do equipamento são investigação de transição de fases e estudos de propriedades termodinâmicas.

Quanto à medida de velocidade do som, esta é feita pelo método tempo de voo. Um transdutor piezoelétrico emite um pulso ultrassônico que atravessa a amostra contida em uma célula com distância fixa em cerca de 2700 μm . Do outro lado, um outro elemento piezoelétrico atua como receptor e faz a detecção do pulso. Mede-se o tempo necessário para o percurso da onda sonora e, como a distância entre os elementos piezoelétricos é conhecida, calcula-se a velocidade do som.

Com respeito à medida de densidade, esta é feita com um tubo em U excitado. O princípio desta medida é observar a frequência de oscilação do tubo frente à excitação sendo esta frequência depende da densidade da amostra. Compara-se a frequência observada com a de uma amostra de referência e o equipamento usa uma fórmula para transformar as medidas em densidade, aplicando correções para temperatura e viscosidade.

Uma medida derivada importante de ser ressaltada é a determinação de concentrações de amostra com 2 ou 3 componentes. Esta é feita baseada em uma curva de calibração prévia tanto com velocidade do som como com densidade. Estas variáveis variam conforme as concentrações mudam. Em algumas faixas de concentração apenas uma destas basta, em outras, as duas são necessárias. O equipamento já vem com calibração para algumas misturas e permite programação para outras misturas.

A Anton Paar fornece como faixas de medidas os valores na tabela 3.

Tabela 3 - Faixas das variáveis no equipamento DSA 5000M

Variável	Mínimo	Máximo
Velocidade do som (m/s)	1000	2000
Densidade (g/cm^3)	0	3
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	0	100
Pressão (bar)	0	8

Fonte: Elaboração própria com dados no site da empresa ANTON PAAR

Alguns benefícios e limitações do uso deste equipamento são:

Benefícios:

- Fornece uma análise automática e, portanto, há menor possibilidade de erros humanos.
- O volume de amostra necessário é de apenas 3,5 mL e isso é bom para casos em que não se dispõem de muito material para análises.
- Possui um dispositivo chamado *ThermobalanceTM* que elimina variações de temperatura.
- Possui mecanismo para alertar à presença de bolhas ou partículas em todo compartimento de medida, visto que estas afetariam as medidas.

Limitações:

- Embora suspensões e emulsões possam ser analisadas no equipamento, este não possui nenhum artifício para manter estas misturas em uma condição constante, como uma agitação para evitar sedimentação. Por este motivo, pode haver leitura incorreta devido à separação de fases. A própria oscilação atrelada às medidas é dita capaz de agravar este problema. Para contornar isto, a Anton Paar recomenda que a amostra fique na célula de medição o menor tempo possível e sugere mudanças na amostra, quando possível, antes da medição, como um aquecimento ou resfriamento. Deve-se ressaltar que, por ser um volume pequeno de amostra, este problema de separação de fases pode ser acentuado pois uma gota ou uma partícula vai representar um percentual maior do total quanto menor for a amostra, assim como efeitos de possíveis interações com as paredes da célula de medição.

Quanto a preço do equipamento, não foi encontrado um valor no site da empresa.

7.2 L-COM 5500 - ANTON PAAR



Figura 28 - L-Com 5500 - Imagem disponível no site da Anton Paar

Este equipamento é bem parecido com o DSA 5000M, isto é, mede tanto densidade como velocidade do som, mas é mais compacto e para aplicação em linha. O equipamento é construído em aço inoxidável e possui sensor de temperatura embutido e de pressão opcional, para compensar variações nas medições.

Em termos de medida de densidade e velocidade do som, o aparelho conta com um tubo em U excitado por piezoelectricidade para a medida de densidade e, na saída deste tubo, é adaptado um medidor de velocidade do som. Na figura 30 há um esquema encontrado no site da empresa, Anton Paar:

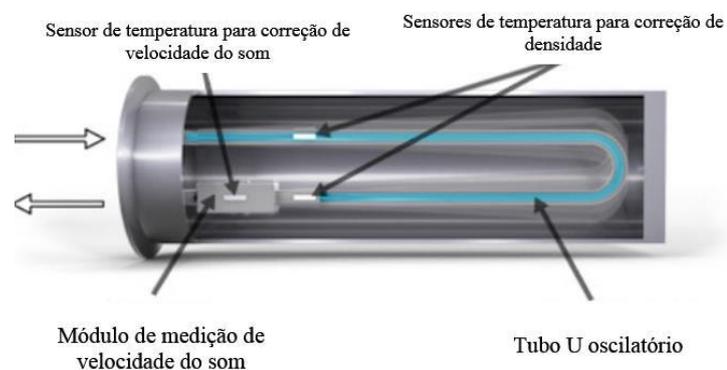


Figura 29 - Esquema do sistema de medida. Fonte: Adaptado de imagem disponível no site da Anton Paar

Vale ressaltar que, também podem ser extraídas propriedades derivadas das medidas do equipamento, como, por exemplo, concentrações de misturas de 2 e 3 componentes. A figura 31 mostra um exemplo do modo usado pelo equipamento para determinação de composições. É como uma triangulação de propriedades. Baseado no conjunto densidade e velocidade do som, a partir de uma calibração, determinam-se composições. É mostrado o estudo de mistura álcool-extrato-água, fornecido pela Anton Paar, no seu site.

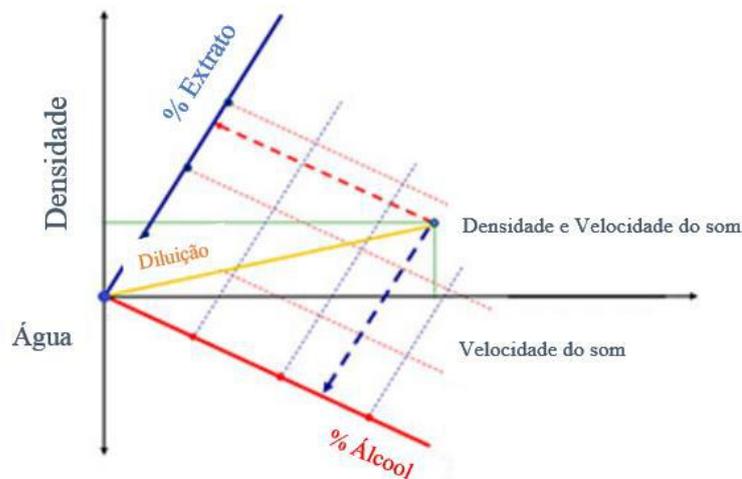


Figura 30 - Gráfico para determinação de composição de mistura álcool-extrato-água. Fonte: Adaptado de imagem disponível no site da Anton Paar

A faixa de medidas possíveis das variáveis de interesse assim como as principais condições de processo possíveis são mostradas na tabela 4.

Tabela 4 - Faixas de medidos e de processo no equipamento L-Com 5500

Variável	Mínimo	Máximo
Medida de velocidade do som (m/s)	800	2000
Medida de densidade (kg/m^3)	700	1200
Temperatura de processo ($^{\circ}C$)	-25	125
Pressão de processo	-	50
Densidade de processo (kg/m^3)	-	2000

Fonte: Elaboração própria com dados no site da empresa ANTON PAAR

Outra informação fornecida pela Anton Paar é a precisão das medidas, sendo estas $5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ para medição da densidade e 0,1 m/s para medição da velocidade de som. Entretanto, não foi encontrada a informação da frequência em que as medidas da velocidade do som são feitas. Essa informação é importante pois, como mostrado em GONZÁLEZ-SALGADO et al. (2006), as propriedades acústicas medidas podem variar um pouco de acordo com a frequência utilizada na medição.

Vale ressaltar que uma limitação é a necessidade de vazão constante passando por ele para garantir medidas estáveis, sendo a vazão recomendada entre 100 L/h e 500 L/h. Um benefício é não necessitar de consumíveis. Não foi encontrada informação se é aplicável a sistemas multifásicos. Quanto a preço do equipamento, não foi encontrado um valor no site da empresa.

7.3 OPUS - SYMPATEC



Figura 31 - Equipamento OPUS fornecido pela empresa Sympatec. Fonte: Imagem disponível no site da empresa Sympatec

Este é um analisador de tamanho e concentração de partículas via medidas acústicas fornecido pela empresa Sympatec. Seu uso é principalmente industrial e possui versões tanto para uso em linha (OPUS-FT, OPUS-BP e OPUS-AF) como *off-line* (OPUS-FT off-line), além de poder ser colocado em vasos. Aplicável para partículas de menos de 1 micrômetro a 3000 micrômetros, segundo o fornecedor, ele mede a distribuição de tamanhos através de espectro de extinção de ultrassons de diferentes frequências, isto é, várias frequências (31) são utilizadas e a

atenuação do ultrassom é medida em cada uma delas. Aplicam-se ondas sonoras de baixa energia, daí, alta frequência.

O princípio utilizado é que partículas interagem com o som, o atenuando, daí, tanto concentração como tamanho de partículas afetam a atenuação total do som. Entretanto, partículas com tamanhos muito menores que o comprimento de onda do ultrassom utilizado praticamente não atenuam, daí, pode-se, variando a frequência, ir medindo percentuais da amostra com tamanho menor/maior que um certo valor e, assim, construindo, ao final, a distribuição de tamanhos. Em termos de concentração, quanto maior esta, maior será a atenuação.

Em relação às condições de processo, o sensor é robusto, podendo trabalhar em temperaturas até 120 °C, pressões de 0 a 40 bar e faixa de pH de 1 a 14, além de poder ser usado com amostra abrasivas. O fornecedor ainda oferece algumas opções de material para as partes que entram em contato com a amostra a ser analisada, com fim de adaptá-lo ao uso.

Um grande benefício desse analisador informado pelo fabricante é não necessitar de diluição para trabalhar com amostras concentradas, o que é um benefício do uso do ultrassom quando comparado a técnicas ópticas, pois não há necessidade de transparência na amostra.

Entretanto, uma limitação é, quando usado em linha, a necessidade de vazão fluindo através do sensor para possibilitar a análise, sendo necessários no mínimo 10 L/h.

Quanto a preço do equipamento, não foi encontrado um valor no site da empresa.

7.4 DT-100 – DISPERSION



Figura 32 - Modelo DT 100 fornecido pela DISPERSION. Fonte: Disponível no site da empresa DISPERSION

Fornecido pela empresa DISPERSION, este equipamento é aplicado para a medição de distribuição de tamanhos de partículas dispersas. A medição é feita de forma parecida com o OPUS (SYMPATEC), via espectroscopia acústica, em que diferentes frequências são aplicadas, de 1 a 100 MHz, e a atenuação do som é a propriedade medida. Pode ser aplicado para emulsões e suspensões, mesmo nas concentradas e opacas, uma vez que utiliza som e não luz no método. O equipamento identifica partículas com tamanhos de 0,005 até 1000 micrometros e pode trabalhar com temperaturas entre 0 e 100°C.

A medição é feita via técnica tempo de voo e o sistema contém dois cristais piezoelétricos, em que um é o transmissor e outro o receptor. Esta configuração faz muito sentido pois o sistema se propõe em ser útil para sistemas concentrados e quanto maior a concentração, mais o sinal será atenuado, sendo perdido ao longo de seu percurso. Caso fosse usado o pulso-eco, o sinal poderia retornar muito fraco ou então nem ser recebido. Ainda sobre o sistema de medição, o fornecedor informa que a distância entre transmissor e receptor é variável e as configurações padrão incluem 21 espaçamentos e 18 frequências percorridas ao longo da espectroscopia, que demoraria cerca de 5 minutos. Um software trata os dados de espectro de frequências de atenuação do ultrassom e o transforma em tamanho de partículas.

Uma vantagem do DT-100 é permitir agitação da amostra com o uso de agitador magnético ou bomba peristáltica sendo, assim, possível análise em amostras instáveis. O volume mínimo de amostra necessária é 15 mL. Alternativamente, a DISPERSION também fornece o modelo DT 110, mas este é limitado a amostra estáveis já que não possui agitação de amostra. Neste outro

modelo, o volume mínimo de amostra necessário é de 3 mL, sendo a célula de amostra descartável. Isso se assemelha ao uso de TIAGO et al. (2019) descrito na revisão bibliográfica, em que se utilizam cubetas.

Quanto a preço do equipamento, não foi encontrado um valor no site da empresa.

7.5 OPTISONIC 7300 – KROHNE



Figura 33 - OPTISONIC 7300 versão compacta com flange. Fonte: Imagem disponível no folheto do equipamento disponibilizado pela KROHNE

Este equipamento é um medidor de vazão ultrassônico de gás fornecido pela empresa KROHNE e para de uso industrial. É capaz de realizar medições em ambas os sentidos de escoamento e em ampla faixa de composição do gás. Para tal, o fornecedor afirma que diferentes transdutores podem ser utilizados. Quanto à velocidade do gás, esta pode ser, em módulo, até 30 m/s.

Quanto à medida, esta é feita baseada na diferença no tempo de voo de dois pulsos emitidos em sentidos opostos, sendo ambos emitidos inclinados em relação ao fluxo, isto é, em um ângulo diferente de 90°. Um pulso possui uma componente a favor do fluxo, se decompondo nas direções perpendicular e paralela ao fluxo, e outro possui componente que vai contra. Isso pode ser visualizado na figura 35, disponível no folheto do equipamento disponibilizado pelo fornecedor.

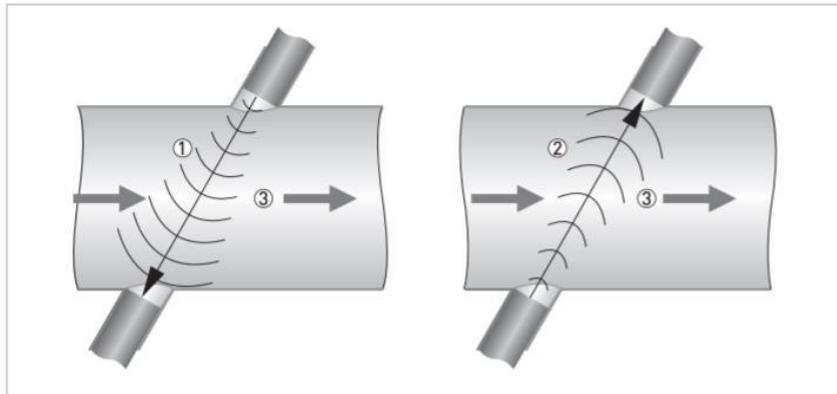


Figura 34 - Ilustração do princípio de medida. 1) é a onda sonora em sentido contrário ao fluxo e 2) a à favor. 3) indica o sentido do fluxo. Fonte: Adaptado de folheto do equipamento disponibilizado pela empresa KROHNE

A velocidade do fluxo é inferida com base na diferença dos tempos medidos pois esta será tão maior quanto maior for a velocidade. O escoamento “carreia” a onda sonora. Com isso, entende-se, também, o porquê de haver uma faixa de velocidades que conseguem ser medidas, uma vez que se esta for muito grande, em módulo, o escoamento carreará a onda sonora para um ponto em que não será detectada pelo transdutor.

Em termos de construção, o equipamento é uma combinação do sensor de vazão ultrassônico OPTISONIC 7000 com o conversor de sinal ultrassônico GFC 300. O medidor possui, ainda, sensores de pressão e temperatura já integrados e faz uso destas medidas para, com o conversor de sinais integrado GFC 300, transformar as vazões em condições padrão, com o objetivo de comparações. Há, também, possibilidade de cálculo da vazão mássica e entalpia da corrente gasosa pelo computador integrado, GFC 300. Entretanto, deve-se ressaltar que esses cálculos, embora não tenha sido achada menção no site da empresa, são dependentes não só de pressão e temperatura, mas, também, da composição da corrente e esta não é medida pelos sensores, devendo, então, ser uma entrada.

A empresa disponibiliza, também, versão compacta (*OPTISONIC 7300 C*) e remota (*OPTISONIC 7000 F flow sensor with GFC 300 signal converter*) do equipamento. Já em termos de diâmetro nominal, existem versões de 2 a 24 polegadas e ainda a opção de requisitar diâmetros maiores. Há, também, uma versão pensada exclusivamente para uso com biogás, *OPTISONIC 7000 Biogas*, com tubo construído em aço inoxidável.

O fornecedor informa, também, alguns cuidados que devem ser respeitados para boas medidas serem feitas, como respeitar uma certa distância de apenas tubulação reta (sem acidentes) antes e depois do medidor e não o instalar verticalmente caso haja possibilidade de líquido contaminando a corrente gasosa.

Quanto às condições de processo, a pressão suportada, depende do transdutor utilizado, podendo chegar a 431 barg (6266 psia). Já em termos de temperatura de processo máxima, esta depende da versão do equipamento. Para a compacta, a faixa é de -40°C até 125°C enquanto para a de uso remoto, de -40°C até 180°C .

Uma limitação do equipamento é apenas medir a velocidade de fluxos monofásicos de gás. Além disso, diz-se que não se deve expor o conversor de sinais a vibrações; caso estas sejam esperadas, deve usar a versão remota. Uma vantagem é não possuir partes móveis.

Quanto a preço do equipamento, não foi encontrado um valor no site da empresa.

7.6 OPTISONIC 8300 - KROHNE



Figura 35 - Equipamento OPTISONIC 8300. Fonte: Disponível no site da empresa KROHNE

Este é um medidor de vazão sem partes móveis, também fornecido pela KROHNE, projetado para correntes gasosas de alta temperatura, até 620°C , e até 200 bar. Ele é uma combinação do sensor de vazão OPTISONIC 8000 com o conversor de sinal ultrassônico GFC 300. O sensor pode medir vazão dos dois sentidos de escoamento, sendo seu tubo construído em aço carbono ou liga de aço. O princípio de funcionamento é semelhante ao discutido para o equipamento OPTISONIC 7300.

Quanto a preço do equipamento, também não foi encontrado um valor no site da empresa.

7.7 Medidores de Vazão Doppler Ultrassônicos Portáteis Série FD613 - OMEGA



Figura 36 - Medidor de vazão ultrassônico por efeito Doppler fornecido pela empresa OMEGA. Fonte: Disponível no site da empresa OMEGA

Estes equipamentos são fornecidos pela empresa OMEGA e segundo o site da empresa, a série usa um transdutor com braçadeira não invasivo que deve ser colocado na parte externa de um tubo no qual se deseja medir a vazão. O equipamento mede taxas de fluxo, isto é, a velocidade de escoamento. A partir desta, pode-se obter o valor de vazão, conhecida a área de escoamento.

Entretanto, deve-se frisar desde agora que não é todo fluido que pode ter sua velocidade medida por este equipamento, configurando uma importante limitação. Segundo o fabricante, o fluido deve conter no mínimo uma concentração de 100 ppm de partículas sólidas com no mínimo 100 micrometros de diâmetro ou conter gases transportados (não informa a condição necessária a estes). Esta limitação está relacionada com a física da medida, em que estas partículas funcionam com refletores das ondas de som. Em suma, este equipamento serve apenas para fluidos que possuam mais de uma fase, sendo estas múltiplas fases detectáveis pelo equipamento.

A técnica de medição envolve transição de fases, descontinuidades. Além disso, o fabricante explica a utilização da teoria de efeito Doppler nas medidas.

Segundo ele, ao se impor uma energia oscilante (no caso, o ultrassom) a um líquido carreando os refletores em movimento (partículas ou gás), a energia refletida terá sua frequência de oscilação alterada em relação à frequência imposta, “alimentada”. A magnitude desta mudança é diretamente proporcional à velocidade do refletor sendo, assim, possível a determinação da vazão. Esta forma de medição é exemplificada na figura 38, disponível no site do fabricante.

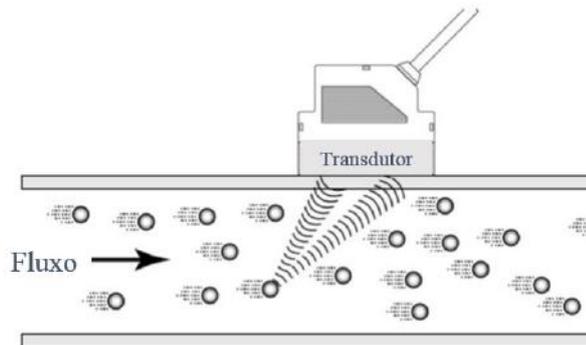


Figura 37 - Ilustração do princípio de medida do equipamento. Fonte: Adaptado de imagem disponível no site da empresa OMEGA

Observa-se que a medida é feita com a técnica pulso-eco, isto é, um mesmo transdutor tanto emite como capta os ultrassons. A OMEGA diz que a série de equipamentos utiliza dois cristais piezoelétricos contidos em um transdutor sendo um responsável pela emissão da energia ultrassônica e outro por recebê-la. Provavelmente o emissor fica localizado em um lado do equipamento e o receptor de outro, já que o fluxo desloca a onda. O equipamento possui, ainda, um software que processa os sinais recebidos e já fornece o valor da velocidade medida.

A faixa de medidas de velocidade do fluido fornecido é de 0,3 a 30,0 FPS (*feet per second* – pés por segundo) ou 0,10 a 9,00 MPS (*meter per second* – metros por segundo) e o fabricante ressalta que o equipamento pode ser empregado tanto para medidas em tubos plásticos como tubos de metal.

À respeito do processo de medição, segundo o manual do equipamento:

- Visando ter um fluxo estabelecido, é orientada a realização das medições a uma certa distância (tanto antes como depois) de perturbações de fluxo, como joelhos e válvulas. Caso isso não seja respeitado, o equipamento irá fornecer medidas replicáveis, mas não com acurácia ideal.
- É necessária a aplicação de um óleo siliconado na região do tubo em que o transdutor será posicionado com o fim de garantir um caminho acusticamente

condutivo entre transdutor e tubo. Este é, portanto, o acoplante. Isso pode ser comparado à aplicação de gel na barriga de uma grávida no momento do exame de ultrassonografia. O princípio é o mesmo.

- A região em que a medição será feita deve estar livre de tintas ou incrustações. Pode-se entender isso pois estas afetariam o percurso do ultrassom.
- A medição em si leva pelo menos 30 segundos para se estabilizar, fornecendo, assim, um valor confiável de velocidade de fluxo.
- Orienta-se um perfeito alinhamento entre transdutor e tubo, garantido paralelismo entre estes, o que pode ser uma dificuldade na prática.

Alguns benefícios e limitações da utilização deste medidor são:

Benefícios:

- Possibilidade de fácil instalação em tubulações já existentes e, com isso, versatilidade, permitindo medições em diferentes pontos da tubulação com apenas um equipamento.
- Ser não invasivo e sem partes móveis

Limitações:

- Não é qualquer fluido que pode ter sua velocidade medida pelo equipamento visto que é necessária uma quantidade mínima de fragmentos no fluido que possam refletir o sinal ultrassônico
- As partículas (sólidas ou gasosas) necessitam de tamanho relativamente grande (pelo menos cerca de 100 micrometros) para gerarem boas reflexões das ondas.
- O escoamento precisa ser suficientemente rápido para uma homogeneidade de partículas no fluido e garantia que elas permaneçam em suspensão.
- Para uma medição boa, há a necessidade de paralelismo entre transdutor e tubo, o que pode ser uma dificuldade no caráter prático.

A empresa fornece sensores aplicáveis a diferentes tamanhos de tubulação. Alguns preços para equipamentos da série obtidos no site da empresa OMEGA, incluindo taxas da legislação vigente em 10/11/2019, são 5815,00 reais para o sensor para tubulações com diâmetro entre 1/4 e 1" e 4810,00 reais para diâmetros maiores que 1". O conjunto de todo aparato necessário para medida e este segundo sensor custava 22.010,00 reais.

7.8 LVU-150-R Series – OMEGA



Figura 38 - Ilustração de equipamentos da série LVU-150-R. Fonte: Disponível no site da empresa OMEGA

Esta série, fornecida pela empresa OMEGA consta de medidores de nível por ultrassom. Como a aplicação é medição de nível, subentende-se aplicação em um vaso, tanque, reator etc.

O princípio de medição são diferentes atenuações sofridas pela onda ultrassônica. Na ponta do sensor, há duas superfícies paralelas afastadas, com um cristal piezoelétrico em cada uma delas. Um funciona como emissor e outro como receptor de ondas de ultrassom. É dito pela OMEGA que, quando o espaço entre as superfícies é preenchido por líquido, o ultrassom emitido consegue chegar no receptor. Isso é parecido com o princípio utilizado por MEHL (2009) para identificação de ponto de bolha de misturas. O ar causa uma atenuação maior do que líquidos na onda ultrassônica.

A série é robusta, podendo resistir a vapor e turbulência e suportar temperaturas de -40°C até 90°C , sendo a pressão máxima suportada dependente da

temperatura. Em temperaturas mais altas, diminui-se a pressão máxima suportada. A empresa informa que à 25°C, por exemplo, o sensor suporta 150 psi. A série conta, ainda, com algumas variações, em que são modificados o comprimento do equipamento, o tipo de material que o reveste e a conexão deles.

Um benefício desses sensores de nível é não possuírem partes móveis, daí, serem menos propensos à quebra, como sensores de níveis tradicionais. Estes segundos possuem uma parte que fica pendurada e, quando o nível de líquido sobe, essa parte, por possuir densidade tal que seja menos densa que o líquido, é suspensa e há o alerta de que o nível chegou naquele ponto. Outro ponto é que o sensor ultrassônico não é sensível a densidade do líquido, como um sensor tradicional pode vir a ser.

Uma limitação é o posicionamento vertical que a empresa diz ser necessário, pois este pode ser inviável em alguns vasos.

No dia do acesso ao site, os preços disponibilizados dos sensores flutuavam de 320,85 dólares para o modelo LVU-150-R até 455,40 dólares para o LVU-153-R.

7.9 LVSW-701 – OMEGA



Figura 39 - LVSW-701. Fonte: Imagem disponível no site da empresa OMEGA

Este, assim como os da série LVU-150-R, é um sensor de nível fornecido pela empresa OMEGA. Entretanto, este possui uma construção mais robusta, suportando pressões de até 1000 psi, superior aos da série LVU-150-R. Porém, a temperatura

de processo deve ser limitada a 71°C. O revestimento do equipamento é em aço inoxidável 316. Não foram encontrados detalhes sobre a forma de medida do equipamento, mas, provavelmente, é tal qual a série LVU-150-R. Um benefício desse sensor em relação aos da série LVU-150-R é poder ser colocado em qualquer posição, e não apenas verticalmente. Além disso, ainda há maior resistência à pressão. No dia de acesso ao site da empresa, o preço do sensor era 219,39 dólares.

Vale ressaltar que há, ainda, versões compactas do sensor, o LVSW-710 e o LVSW-720, que suportam fluidos de processo até 80°C e pressões até 250psi, diferenciando-se basicamente pela bitola em que devem ser instalados. O LVSW-710 necessita bitola de ¼” e o LVSW-720 bitola de ½”.



Figura 40 - LVSW-710. Fonte: Imagem disponível no site da empresa OMEGA

Quanto ao preço destas versões compactas, foram encontrados, no momento da pesquisa, valores de 208,06 dólares para o LVSW-710 e 188,00 dólares para o LVSW-720.

7.10 FDT-25W - OMEGA



Figura 41 - FDT-25W. Fonte: Imagem disponível no site da empresa OMEGA

Este é um medidor de vazão com visor a ser posicionado em uma parede e projetado para que seus transdutores fiquem fixados em uma certa posição por longos períodos, isto é, não é projetado para ser versátil, como a série portátil FD613, já comentada nesse trabalho. Deve-se usar um gel acoplante entre transdutor e tubo.

O equipamento possui dois transdutores que devem ser colocados na tubulação na qual a vazão deve ser medida, sem contato entre fluido de processo, que deve ser líquido, e os transdutores. Os dois transdutores podem funcionar tanto como emissor como receptor das ondas ultrassônicas, podendo ser instalados nas chamadas forma de V, isto é, de forma que o som percorra duas vezes o fluido e os transdutores fiquem de um mesmo “lado” do tubo, em forma de W, em que o som percorre 4 vezes o fluido ou instalados pelo método Z, em que o som percorre o fluido apenas uma vez e os transdutores encontram-se em lados opostos do tubo. Os desvios no percurso do som são devido à reflexão causada pelo tubo. O método W é ilustrado na figura 43. O fornecedor ressalta que a escolha do método de instalação depende tanto das características do líquido como do tubo. Se a reflexão do sinal for ruim, provavelmente o fornecedor não indicaria os métodos V e W, em que reflexão deve ocorrer. Estes também não deveriam ser indicados se o líquido atenuar muito o sinal pois, com maior distância a ser percorrida no fluido, o sinal ultrassônico poderia ficar muito fraco ou até “desaparecer”. Entretanto, quanto mais tempo o sinal fica em contato com o fluido, mais os efeitos e interações são potencializadas, daí poderiam ser recomendados métodos V ou W se o líquido interagisse pouco com o som. O fornecedor indica o método Z para tubos com diâmetro muito grande e métodos V ou W para tubos menores.

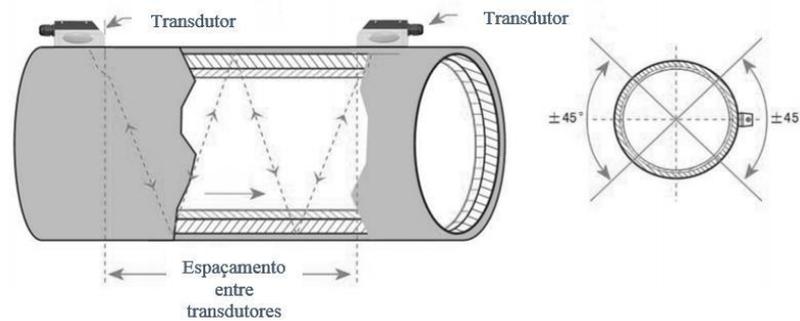


Figura 42 - Método W. Fonte: Adaptado de imagem disponível no manual do equipamento fornecido pela OMEGA

A medida ultrassônica se baseia na diferença de tempo de voo entre transdutores quando se usa, alternadamente, um transdutor como emissor e depois receptor das ondas ultrassônicas. Isto é parecido com o que foi discutido como princípio do medidor OPTISONIC 7300, da KROHNE. A diferença entre os tempos de voo é tão maior quanto maior for a vazão.

O fornecedor afirma, ainda, que há diferentes transdutores possíveis de serem usados, sendo estes diferenciados para aplicações de temperaturas mais altas e pela faixa de diâmetros em que podem ser aplicados, podendo variar de diâmetros nominais de 15 mm até 6000 mm, sendo tubos de metal ou plástico.

Em termos de condições operacionais, na versão comum o líquido cuja velocidade será medida pode estar em temperaturas entre -30°C e 90°C , enquanto em versão própria para alta temperatura, a máxima pode ir até 160°C . O fornecedor informa, ainda, que a repetibilidade das medidas é de 0,2% e acurácia de $\pm 1\%$.

Limitações do equipamento são a falta de versatilidade nas medidas e a necessidade do fluido ser líquido, puro ou com baixa quantidade de partículas. Daí, provavelmente não seria aplicável na indústria de óleo e gás, em que são comumente encontradas emulsões, suspensões e espumas.

Entretanto, a falta de versatilidade pode também ser enxergada como benefício pois, com transdutores fixados, uma vez que tenham sido bem instalados, não haverá problemas com falta de alinhamento entre eles, o que poderia ocorrer em um medidor portátil, como os da série FD613.

Quanto ao preço, no momento da busca ao site da empresa o valor era de 1,299.00 dólares.

7.11 Transmissor de nível ultrassônico refletivo – OMEGA

Com um transdutor de PVDF (Fluoreto de polivinilideno), a OMEGA fornece uma série de medidores contínuos de nível de líquido para tanques pequenos ou grandes. É permitida, ainda, configuração de níveis do tanque em que ações podem ser tomadas automaticamente, como encher ou esvaziar o tanque ou o disparar de um alarme.

As séries suportam pressões de processo até 30psi e temperaturas de processo de -40°C até 80°C , sendo os diferentes equipamentos das séries diferenciados pela altura do nível que conseguem medir. Por exemplo, o LVU501 é vendido com faixas de $1,5\text{m}$ e $3,0\text{m}$, enquanto LVU706 é vendido com faixas de 6m e 12m . Não fica claro o que é mudado nos transdutores para mudança das faixas, mas, provavelmente, é a amplitude inicial do sinal. Dessa forma, um percurso maior pode ser experimentado pois há uma amplitude maior a ser atenuada.

O princípio de medida é a reflexão pelo líquido da onda ultrassônica emitida pelo equipamento, permitindo seu retorno a este. Ou seja, é utilizado o método pulso-eco. No manual do equipamento, diz-se que é medido o tempo desde a emissão da onda até o seu retorno e este é convertido em distância. Vale ressaltar que não foi encontrada informação se há apenas um transdutor usado como emissor e receptor ou mais de um transdutor.

Para possuir boa acurácia, o equipamento usa medidas de temperatura para corrigir a velocidade do som, já que esta varia de acordo com o meio em que o som é propagado. Não foi encontrado se também há compensação por pressão. Talvez, pela pressão máxima suportada pelo equipamento ser baixa (por volta de 2 bar), usem uma relação para obter pressão em função da temperatura, como um modelo de gás ideal, e usem isto para compensação.

Um benefício da série é a utilização de um refletor auxiliar a 45° para permitir que o transdutor seja posicionado não horizontalmente, mas sim verticalmente. Isto diminui acúmulo de eventual líquido condensado, pois este escorrerá. A montagem pode ser visualizada na figura 44. Caso líquido ficasse na superfície do transdutor, atenuaria o sinal ultrassônico, diminuindo a faixa de medidas, além de causar reflexão, comprometendo medidas.

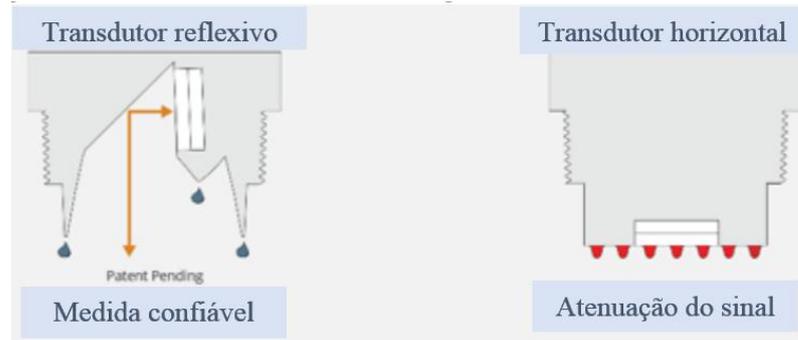


Figura 43 - Comparação entre transdutor refletivo e horizontal. Fonte: Adaptado de imagem disponível no site da empresa OMEGA

Quanto às medidas, a versão LVU501 possui acurácia de 3mm, resolução de 0,5mm e banda morta de 3,8cm. Vale ressaltar que estes valores variam de equipamento para equipamento. O feixe ultrassônico emitido também possui largura variável. É de 5cm na versão LVU501, 7,6cm na LUV706 e 15,2cm na LUV712.

Uma limitação do equipamento é a necessidade de ser instalado na posição vertical, perpendicular ao líquido, e, além disso, em uma posição tal que abaixo dele, haja líquido ou uma superfície capaz de refletir o sinal de volta ao equipamento, tal qual ilustrado na figura 45. A posição à direita não é aceitável pois não ocorre reflexão da onda sonora diretamente de volta ao transdutor.

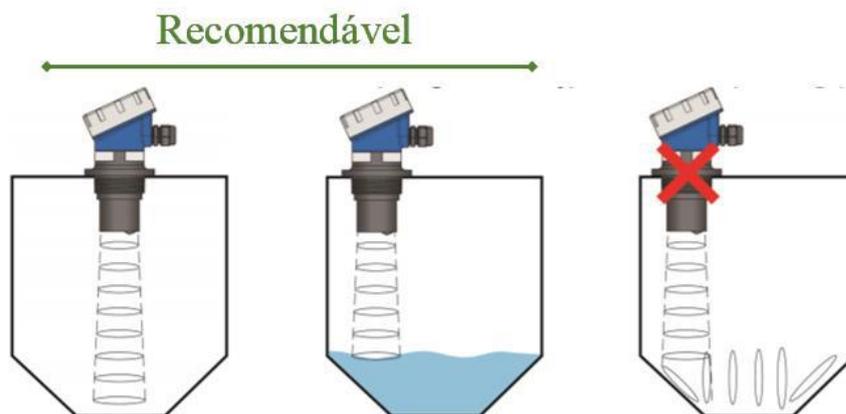


Figura 44 - Ilustração de posições de instalação. Fonte: Adaptado de imagem disponível no site da empresa OMEGA

Quanto aos preços da série, os valores, em dólar, disponíveis no site da empresa no momento da busca eram:

Tabela 5 - Preços da série, em dólar

Modelo	Preço (dólar)
LVU501	495,0
LVU501-B	450,0
LVU503-B	550,0
LVU503	595,0
LVU501-G-B	455,0
LVU501-G	500,0
LVU503-G	600,0
LVU503-G-B	555,0

Fonte: Elaboração própria com dados disponíveis no site da empresa no momento da busca.

7.12 Série LVU2700 – OMEGA



Figura 45 - Equipamento da série LVU2700. Fonte: Imagem disponível no site da empresa OMEGA

Esta série é composta com medidores ultrassônicos de nível contínuos, mas não foram encontradas informações sobre o método de medição e, por esse motivo, não serão abordadas, a fundo, características e preços da série. O princípio é, provavelmente, a reflexão de ondas ultrassônicas emitidas em direção ao líquido.

7.13 Conclusões sobre soluções comerciais

Das buscas por soluções comerciais, observou-se que estas costumam ser dedicadas e limitadas, isto é, servem para medir apenas um conjunto limitado de propriedades acústicas e, muitas vezes, são pensadas para um fim bem específico. Por exemplo, existem equipamentos que, no contexto de propriedades acústicas, só medem velocidade do som ou só atenuação do som.

Entretanto, como benefício, oferecem praticidade tanto pelos sistemas já prontos para as análises como por acessórios que facilitem os operadores, a exemplo de trocadores de amostra automático. Vale ressaltar que os acessórios dos equipamentos não foram o foco deste trabalho. Além disso, por serem baseados em medidas ultrassônicas, não necessitam de consumíveis a cada medida.

Quanto aos sistemas bifásicos de interesse a esse trabalho (espumas, suspensões e emulsões), encontram-se vários equipamentos aplicáveis para suspensões e emulsões, entretanto, apenas um foi dito capaz de ser usado com espumas, o DSA 5000M, fornecido pela Anton Paar. Entretanto, para tal, a empresa diz ser necessário uso de um acessório. Não foram encontrados detalhes sobre este ou sobre a caracterização de espumas com ele, assim como limitações de tal uso.

8 Conclusões sobre caracterização de fluidos via espectroscopia acústica

Nesta seção, resumem-se as conclusões a respeito do uso de ultrassom para identificação de fluidos, com foco nos sistemas multifásicos da indústria de petróleo de interesse no trabalho, isto é, espumas, suspensões e emulsões.

8.1 Quantificação de fases

Para quantificação de duas fases presentes em um sistema fluido, pode-se utilizar a velocidade de propagação do ultrassom pela amostra como indicativo de quantidade relativa das fases. Usa-se técnica de tempo de voo. Entretanto, o uso deste parâmetro sozinho apenas é reproduzível de uma análise para outra se ou as fases estiverem separadas ou, caso haja dispersão, não haja mudança na distribuição de tamanhos de fases dispersa, pois quanto mais mudanças de meio ocorrem, mais a velocidade é alterada e, então, mascarada.

8.2 Determinação de distribuição de tamanhos

Para determinar tamanho médio de partículas dispersas ou distribuição de tamanhos destas, pode ser usada a técnica tempo de voo e medida atenuação do ultrassom em diferentes frequências. A base do método é a invisibilidade à onda ultrassônica para partículas cujo tamanho é muito menor que o comprimento de onda usado, inversamente proporcional à frequência. Dessa forma, alterando-se a frequência, diferentes tamanhos são identificados.

Também pode ser utilizado o modo pulso-eco e feita análise das intensidades de reflexões da onda. Estas ocorrem visto que mudanças de interface, como a entre meio contínuo e fase dispersa, geram reflexão. O estudo em também é conduzido em diferentes frequências devido à invisibilidade de certos tamanhos à cada frequência.

Vale ressaltar que nos dois casos a concentração de fase dispersa influenciará nas medidas individuais, isto é, em cada frequência analisada. Entretanto, tal influência não é um problema pois são avaliadas todas as medidas em conjunto, podendo-se descontar o efeito da concentração.

Ressalta-se, também, que foram encontrados estudos da análise da velocidade do som em diferentes frequências para atingir o mesmo objetivo, mas, embora com uma forte teoria, não se mostraram tão desenvolvidos ou com resultados tão categóricos. Além disso, no contexto das dispersões de interesse a esse trabalho, este método pode não funcionar para espumas devido à grande atenuação da fase gás.

8.3 Determinação de composição

Gerando-se curva de calibração prévia, é possível determinar a composição de misturas com base em diferentes medições acústicas, como velocidade de propagação e densidade. Faz-se como uma triangulação nas propriedades da mistura. Em algumas faixas de composição, às vezes, é possível a determinação com apenas um parâmetro acústico, mas, em outras, múltiplos devem ser usados.

Entretanto, deve-se ressaltar a limitação de componentes a serem identificados pois há limitação de parâmetros acústicos a serem medidos e condições operacionais a serem variadas para as medições. Por exemplo, a velocidade do ultrassom é um parâmetro comumente usado na determinação de composições. Poderia ser pensado medi-lo em diferentes frequências para expandir os parâmetros analisados e, assim, os componentes a se identificar. Entretanto, este é um parâmetro praticamente constante com a frequência, limitando a análise. Na literatura, foi encontrada aplicação para determinação de misturas de até três componentes.

8.4 Estabilidade

Embora não se tenha encontrado na literatura pesquisada forma de medida absoluta de estabilidade em dispersões, pode-se monitorá-la através do acompanhamento de mudanças ou não nos parâmetros acústicos medidos. Quanto

mais constantes as medições, mais estável a amostra. Por exemplo, pode ser monitorada a distribuição de tamanhos de partículas ou a velocidade de propagação do ultrassom na amostra.

8.5 Múltiplas análises

Para uma caracterização confiável e completa de uma dispersão, o desenvolvimento do método acústico deve ser aproveitado ao máximo. Diferentes parâmetros acústicos e técnicas precisam ser usadas e seus dados analisados em conjunto para que respostas oriundas de interferências e contaminantes nas amostras consigam ser distinguidos das características de interesse. Por exemplo, tanto concentração de fase dispersa como sua distribuição de tamanhos afetam a velocidade de propagação do ultrassom na amostra. Com apenas uma medida deste parâmetro acústico, não seria possível distinguir os efeitos. Recomenda-se, também, aplicação de ferramenta para análise automática e robusta de dados, como redes neurais.

8.6 Caracterização de espumas

Observa-se, na literatura, uma lacuna à respeito de caracterização de espumas via espectroscopia ultrassônica. Não foram encontrados estudos sobre sua caracterização ou soluções comerciais projetadas para trabalhar com espumas.

8.7 Controle de temperatura

É necessário o controle das condições experimentais ao longo das medidas em espectroscopia acústica, visto que estas afetam os parâmetros medidos. Em especial, destaca-se a temperatura que, além de afetar os parâmetros acústicos, também afeta a condição da amostra. Muitos dos aparatos experimentais encontrados nas buscas faziam uso de banho termostático, em que fluidos auxiliares são utilizados. Também foi encontrado uso de células Peltier.

9 Referências Bibliográficas

9.1 Artigos, dissertações, teses, livros e normas

ABBOTT, S. Surfactant science: Principles and practice. Creative commons BY-ND. 2015.

ADAMOWSKI, Julio C. et al. Ultrasonic measurement of density of liquids. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 97, n. 1, p. 354-361, 1995.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D4377, Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. 2000.

BASTIDAS, TJP. Geração de Emulsões durante a Produção de Petróleo. 2007.

BONACUCINA, Giulia et al. Acoustic spectroscopy: a powerful analytical method for the pharmaceutical field?. **International journal of pharmaceutics**, v. 503, n. 1-2, p. 174-195, 2016.

BRIGGS, T. Roland; SCHMIDT, Hugo F. Experiments on Emulsions, II. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 478-499, 1915.

CARVALHO, Rogério Mesquita de Avaliação da Utilização da Espectroscopia Acústica na Análise de Sistemas Multifásicos de Petróleo. 2013. Tese de Doutorado, UFRJ.

CHEMAT, F. et al. Review of green food processing techniques. preservation, transformation, and extraction. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.

Coupland, J., McClements, D.J., 2001. Ultrasonics. In S. Gunasekaran (Ed.): **Nondestructive food evaluation - Techniques to analyze properties and quality**. Marcel Dekker, Inc., New York.

CROUTHAMEL, Carl Eugene; ADAMS, Freddy; DAMS, Richard. **Applied gamma-ray spectrometry**. Elsevier, 2013.

DA COSTA CABRA, Rayssa et al. ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS APLICADO A ROCHA RESERVATÓRIO UTILIZANDO IMAGEJ. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-ALAGOAS**, v. 4, n. 2, p. 49, 2018.

DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Editora Blucher, 2011.

DASHTI, Hameeda H.; RIAZI, M. R. Acoustic velocities in petroleum fluids: Measurement and prediction. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 124, p. 94-104, 2014.

DE FARIAS, Robson Fernandes. **Introdução à química do petróleo**. Ciência Moderna, 2008.

DING, Bin et al. Determination of particle size of heavy oil in water dispersion system by ultrasonic attenuation method. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 764-769, 2016.

DRENCKHAN, Wiebke; SAINT-JALMES, Arnaud. The science of foaming. Everest, F.A.; Pohlmann, K. **Master Handbook of Acoustics**; McGraw-Hill Education: Columbus, OH, USA, 2009.

FINGAS, Merv; FIELDHOUSE, Ben. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. **Marine pollution bulletin**, v. 47, n. 9-12, p. 369-396, 2003.

FINK, Johannes. **Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids**. Gulf Professional Publishing, 2015.

GONZÁLEZ-SALGADO, D. et al. Study of the volumetric properties of weakly associated alcohols by means of high-pressure speed of sound measurements. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, n. 7, p. 893-899, 2006.

HANSEN, Kristoffer Lindskov; NIELSEN, Michael Bachmann; JENSEN, Jørgen Arendt. Vector velocity estimation of blood flow—A new application in medical ultrasound. **Ultrasound**, v. 25, n. 4, p. 189-199, 2017.

HIGUTI, Ricardo Tokio et al. Thermal characterization of an ultrasonic density-measurement cell. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 56, n. 3, p. 924-930, 2007.

HONG, S. S. et al. The study of new vacuum pressure measurement technique using ultrasonic acoustic impedance transducers. **Review of Scientific Instruments**, v. 82, n. 7, p. 075111, 2011.

HOZUMI, Naohiro; YOSHIDA, Sachiko; KOBAYASHI, Kazuto. Three-dimensional acoustic impedance mapping of cultured biological cells. **Ultrasonics**, v. 99, p. 105966, 2019.

HUTZLER, Stefan et al. The physics of foam drainage. In: **Proceeding of 52nd SEPAWA Congress**. 2005. p. 191-206.

IIDA, Patrícia Hiromi et al. Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo. **UFPR, Curitiba, PR**, v. 83, p. 3322.3222, 2007.

KHAN, Barkat Ali et al. Basics of pharmaceutical emulsions: A review. **African Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 5, n. 25, p. 2715-2725, 2011.

KIPPAX, Paul. Measuring particle size using modern laser diffraction techniques. **Chemie. De**, p. 1-2, 2005.

KOBEA, GNALY; HELENE, MARIE. Experimental Study of Flow and Rheology of Water-in-crude Oil Emulsions. 2019.

KONG, Weibin et al. The use of ultrasound probes to monitor multi-phase behavior in opaque systems. *Particuology*, v. 45, p. 91-97, 2019.

KORDIKOWSKI, Andreas; POLIAKOFF, Martyn. Acoustic probing of phase equilibria in near-critical fluids. **Fluid phase equilibria**, v. 150, p. 493-499, 1998.

LEE, John H.; BONING, Duane S.; ANTHONY, Brian W. Measuring the Absolute Concentration of Microparticles in Suspension Using High-Frequency B-Mode Ultrasound Imaging. *Ultrasound in medicine & biology*, v. 44, n. 5, p. 1086-1099, 2018.

LI, Xue; SONG, Zhengxiang. An ultrasound-based liquid pressure measurement method in small diameter pipelines considering the installation and temperature. *Sensors*, v. 15, n. 4, p. 8253-8265, 2015.

LIM, J. S. et al. A review on the effects of emulsions on flow behaviours and common factors affecting the stability of emulsions. **Journal of Applied Sciences**, v. 15, n. 2, p. 167-172, 2015.

LONG, Marshall. *Architectural acoustics*. Elsevier, 2005.

LU, Z. et al. Phase comparison technique for measuring liquid–liquid phase equilibrium. **Review of scientific instruments**, v. 70, n. 4, p. 2065-2068, 1999.

MACHADO, Fábio Braz; NARDY, Antônio José Ranalli. **Mineralogia óptica**. Oficina de Textos, 2017.

MARTINEZ, R.; LEIJA, L.; VERA, A. Ultrasonic attenuation in pure water: comparison between through-transmission and pulse-echo techniques. In: **2010 Pan American Health Care Exchanges**. IEEE, 2010. p. 81-84.

MASON, Timothy J.; LORIMER, John P. Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing. **Synthesis**, v. 61, n. 3, 2002.

MASON, W. P. et al. Measurement of shear elasticity and viscosity of liquids at ultrasonic frequencies. *Physical Review*, v. 75, n. 6, p. 936, 1949..

MEHL, A. **Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO2 supercrítico**. 2009. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, UFRJ.

MEHL, Ana et al. Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide+ Ethanol: Experimental Measurements with Acoustic Method and Thermodynamic Modeling. *Journal of Thermodynamics*, 2011.

MELO, LEANDRO LUTTERBACH DE MORAES E. **AVALIAÇÃO DA ATENUAÇÃO E DA VELOCIDADE DO SOM EM SOLUÇÕES E SUSPENSÕES UTILIZADAS EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**. 2015.

MCCLEMENTS, D. J.; POVEY, M. J. W. Scattering of ultrasound by emulsions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 22, n. 1, p. 38, 1989.

MIKULA, Randy J. Emulsion characterization. **Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry**, p. 79-129, 1992.

MULLINS, Oliver C. et al. **Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics**. Springer Science & Business Media, 2007.

NAZÁRIO, Sergio Luiz Sousa et al. Caracterização de leite bovino utilizando ultra-som e redes neurais artificiais. **Sba: Controle & Automação Sociedade Brasileira de Automatica**, p. 625-634, 2009.

NASCIMENTO, Fábio P. et al. Experimental high pressure speed of sound and density of (tetralin+ n-decane) and (tetralin+ n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 81, p. 77-88, 2015.

NASCIMENTO, Fábio P. Desenvolvimento da equação de estado Polar SAFT-VR Mie: Medida experimental do equilíbrio de fases e da velocidade do som de sistemas contendo CO₂ e hidrocarbonetos típicos das faixas da nafta ao diesel. 2016. Tese de doutorado. Tese de doutorado, UERJ.

NASCIMENTO, Fábio P. et al. High pressure speed of sound and density of (decalin+ n-decane),(decalin+ n-hexadecane) and (n-decane+ n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling with PHCT equation of state. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 95, p. 124-135, 2016.

NASCIMENTO, Fábio P.; PAREDES, Márcio LL; PESSOA, Fernando LP. Speeds of Sound and Densities of Ternary and Quaternary Mixtures of Tetralin, Decalin, n-Decane, and n-Hexadecane: Experiments and Thermodynamic Modeling with PC-SAFT Equation of State. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 61, n. 7, p. 2555-2564, 2016.

PAIVA, Túlio André. Aplicação de técnicas ultrassônicas para Análise de Escoamentos Multifásicos do tipo Líquido-Sólido e Líquido-Sólido-Gás. 2011.

PECANHA, Ricardo. *Sistemas Particulados#*: Operações unitárias envolvendo partículas e fluídos. Elsevier Brasil, 2014.

PEREZ, Gláucia Rodrigues de Melo et al. Estudo da estabilidade elétrica de fluidos de emulsão inversa usados para perfuração de poços de petróleo. 2008.

PINTO, Lindomar et al. Efeito das condições de operação e da geometria do reator sobre a distribuição de tamanhos de partícula de uma polimerização em suspensão. 2006.

RANA, A.; PARMAR, M. Y.; ANITA RANA, C. Ultrasonic processing and its use in food industry: A review. *International Journal of Chemical Studies IJCS*, v. 5, n. 56, p. 1961–1968, 2017.

RESNICK, Robert; HALLIDAY, David; WALKER, Jearl. **Fundamentos de física**. Grupo Patria Cultural SA DE CV, 2001.

ROCHA, Luiz Alberto Santos; AZEVEDO, Cecília Toledo de. Projetos de poços de petróleo: geopressões e assentamento de colunas de revestimentos. *Interciência, Rio de Janeiro*, v. 511, 2009.

SAINT-JALMES, Arnaud. Physical chemistry in foam drainage and coarsening. *Soft Matter*, v. 2, n. 10, p. 836-849, 2006.

SANTOS JR, Jorge Guimarães França dos. Monitoramento e Controle dos tamanhos de partículas em Polimerizações em Suspensão do MMA usando NIRS. 2012

SCHABRON, John F. et al. Initial studies using ultrasonic spectroscopy for monitoring changes in residua with pyrolysis. *Fuel*, v. 85, n. 14-15, p. 2093-2105, 2006.

SCHIRRU, M. et al. Development of a shear ultrasonic spectroscopy technique for the evaluation of viscoelastic fluid properties: Theory and experimental validation. *Ultrasonics*, v. 94, p. 364-375, 2019.

SCHRAMM, Laurier L. **Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2005.

SZTUKOWSKI, D. M., YARRANTON, H. W. Oilfield Solids and Water-in-Oil Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*. 285, 821-833, 2005.

TECHAVIPOO, U. et al. Temperature dependence of ultrasonic propagation speed and attenuation in excised canine liver tissue measured using transmitted and reflected pulses. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 115, n. 6, p. 2859-2865, 2004.

TEIXEIRA, Carlos Eduardo et al. An ultrasound-based water-cut meter for heavy fuel oil. *Measurement*, v. 148, p. 106907, 2019.

THOMAS, J. E. (org.). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. Ed. 2004 . Rio de Janeiro: Interciência, 2001

URICK, R. J. A sound velocity method for determining the compressibility of finely divided substances. *Journal of Applied Physics*, v. 18, n. 11, p. 983-987, 1947.

VAJNHANDL, Simona; LE MARECHAL, Alenka Majcen. Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes. *Dyes and Pigments*, v. 65, n. 2, p. 89-101, 2005.

VERRUCK, Silvani; PRUDENCIO, Elane Schwinden. ULTRASSOM NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS: APLICAÇÕES NO PROCESSAMENTO E CONSERVAÇÃO.

WONG, S. F.; LIM, J. S.; DOL, S. S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 498-504, 2015.

YEN, T.F. (1990). ACS Div. Pet. Chem. Preprint, 35, 314

9.2 Sites

Acoustics and Electroacoustics for Emulsions. **Dispersion Technology, Inc.**, 2018. Disponível em: <https://dispersion.com/acoustics-and-electroacoustics-for-emulsions/> . Acesso em 28/10/2019 às 17:18

BRANCO, Pécio de Moraes. Petróleo. 2014. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Petroleo-1256.html>>. Acesso em: 01 jan. 2020 às 14:30

Ensaio por ultrassom. **INSPE SOLDA**, 2007-2020. Disponível em: https://inspesolda.com/ensaios-por-ultrassom/?amp&gclid=CjwKCAiAi4fwBRBxEiwAEO8_HvORFo6xXFnu4KFFEEFiO5heNo9OS9NIJLcmnIMph4xTiEmX02CW2RoC6E0QAvD_BwE . Acesso em 24/12/2019 às 19:15

KROHNE Messtechnik GmbH. **OPTISONIC 7300 Technical Datasheet**. Duisburg: KROHNE Messtechnik GmbH, 2018. Disponível em: https://cdn.krohne.com/dlc/TD_OPTISONIC7300_en_180907_4001344705_R05.pdf
Acesso em 22/12/2019 às 16:30

L-Com 5500: Combined density and sound velocity sensor. **Anton Paar GmbH**, 2020. Disponível em: <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/l-com-5500-combined-density-and-sound-velocity-sensor/> . Acesso em 01/12/2019 às 17:10

Medidor de densidade e velocidade do som DSA 5000 M. **Anton Paar GmbH**, 2020. Disponível em: <https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/medidor-de-densidade-e-velocidade-do-som-dsa-5000-m/> . Acesso em 16/11/2019 às 18:11

Medidores de Vazão Doppler Ultrassônicos Portáteis. **OMEGA Engineering Inc**, 2003-2015. Disponível em: https://br.omega.com/pptst/FD613_614.html . Acesso em 10/11/2019 às 16:35

NOGUEIRA, Renato. **Afinal, o que é Phased Array?**. 2011. Disponível em: <<https://bcend.com.br/afinal-o-que-e-phased-array/>>. Acesso em: 26/12/2019 às 13:34

OPTISONIC 7300: Ultrasonic flowmeter for natural gas, process gas and utility gas applications. **KROHNE Messtechnik GmbH**, 2011. Disponível em:

<https://krohne.com/en/products/flow-measurement/flowmeters/ultrasonic-flowmeters/optisonic-7300/> . Acesso em 22/12/2019 às 16:15

OPUS. **Sympatec GmbH**, 2017-2020. Disponível em: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/ultrasonic-extinction/opus/> . Acesso em 16/11/2019 às 18:03

O que são Ensaios Não Destrutivos? **Metal-Chek**, 2016. Disponível em: <http://www.metalchek.com.br/ensaios-nao-destrutivos/o-que-sao-ensaios-nao-destrutivos> . Acesso em 24/12/2019 às 17:55

PARTICLE SIZING: Model DT-100 and DT-110. **Dispersion Technology Inc**, 2018. Disponível em: <https://dispersion.com/product/particle-sizing/> . Acesso em 30/11/2019 às 16:10

Reflective Ultrasonic Liquid Level Transmitter for Large Tanks. **OMEGA Engineering Inc**, 2003-2019. Disponível em: <https://www.omega.com/en-us/sensors-and-sensing-equipment/level/ultrasonic-sensor/p/LVU700> . Acesso em 23/12/2019 às 10:15

Reflective Ultrasonic Liquid Level Transmitter with Alarm Contacts (4) for Small Tanks. **OMEGA Engineering Inc**, 2003-2019. Disponível em: <https://www.omega.com/en-us/sensors-and-sensing-equipment/level/ultrasonic-sensor/p/LVU500> . Acesso em 23/12/2019 às 11:03

SHORT INTRODUCTION TO ACOUSTIC THEORY. **Dispersion Technology Inc**, 2018. Disponível em: <https://dispersion.com/acoustic-theory-short-introduction-and-references/> . Acesso em 27/12/2019 às 16:40

Ultrasonic flow measurement for the internal monitoring of natural gas quantities. **KROHNE Messtechnik GmbH**, 2018. Disponível em: <https://krohne.com/en/case-studies/ultrasonic-flow-measurement-internal-monitoring-natural-gas-quantities/> . Acesso em 10/11/2019 às 16:25

Ultrasonic Level Sensors. **OMEGA Engineering Inc**, 2003-2019. Disponível em: <https://www.omega.com/en-us/process-switches/level-switches/ultrasonic-level-switches/p/LVU150> . Acesso em 22/12/2019 às 17:40

ULTRASONIC LEVEL TRANSMITTER. **OMEGA Engineering Inc**, 2003-2019. Disponível em: <https://www.omega.com/en-us/sensors-and-sensing-equipment/level/ultrasonic-sensor/p/LVU2700> . Acesso em 23/12/2019 às 14:18

ULTRASONIC SOLID STATE LIQUID LEVEL SWITCH. **OMEGA Engineering Inc**, 2003-2019. Disponível em: <https://www.omega.com/en-us/process-switches/level-switches/ultrasonic-level-switches/p/LVSW-701-Series> . Acesso em 22/12/2019 às 20:50

Wall Mount Ultrasonic Flow Meter. **OMEGA Engineering Inc**, 2003-2019. Disponível em: <https://www.omega.com/en-us/sensors-and-sensing-equipment/flow/ultrasonic-flow-meters/fdt-25w-series/p/FDT-25W> . Acesso em 22/12/2019 às 20:21