



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Engenharia Química

Samuel Vitor Saraiva

**Acoplamento de Modelos de Máquinas de Aprendizado e  
Modelos Acústicos para Caracterização de Emulsões  
Através de Célula Ultrassônica**

Campinas

2020

Samuel Vitor Saraiva

**Acoplamento de Modelos de Máquinas de Aprendizado e  
Modelos Acústicos para Caracterização de Emulsões  
Através de Célula Ultrassônica**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Vasconcelos da Silva

Este trabalho corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Samuel Vitor Saraiva, e orientado pelo Prof. Dr. Flávio Vasconcelos da Silva

Campinas

2020



Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Saraiva, Samuel Vitor, 1994-  
Sa61a Acoplamento de modelos de máquinas de aprendizado e modelos acústicos para caracterização de emulsões através de célula ultrassônica / Samuel Vitor Saraiva. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Flávio Vasconcelos da Silva.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Aprendizado de máquina. 2. Modelos acústicos. 3. Ultrassom. 4. Emulsões. I. Silva, Flávio Vasconcelos da, 1971-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Coupling of machine learning models and acoustic models for characterization of emulsion through ultrasonic cell

**Palavras-chave em inglês:**

Machine learning

Acoustic models

Ultrasound

Emulsions

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Flávio Vasconcelos da Silva [Orientador]

Luís Fernando Mercier Franco

Jorge Luis Biazussi

**Data de defesa:** 18-02-2020

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-4424-7668>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4412620646554775>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Samuel Vitor Saraiva, em 18 de fevereiro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores.

Prof. Dr. Flávio Vasconcelos da Silva, Presidente e orientador  
DESQ / FEQ / Unicamp

Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco  
DESQ / FEQ / Unicamp

Dr. Jorge Luiz Biazussi  
CEPETRO / FEM / Unicamp

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

# Agradecimentos

À Deus por me dar o privilégio de terminar essa etapa da vida profissional. Destacando todos os momentos de dúvidas, desafios, desesperança que Ele sempre esteve presente para me impulsionar a seguir adiante.

À minha família por todo apoio, amor, sustento e suportar a saudade que inerente a distância. Família no nome dos meus pais, Raquel e Paulo Saraiva e minha querida avó Severina da Silva.

Aos meus orientadores, Flávio Vasconcelos da Silva e de forma indireta a professora Ana Maria Frattini Fileti por todo aprendizado, amizade e orientação referente ao presente trabalho. Agradeço aos professores da pós-graduação, em especial ao professor Luís Fernando pela amizade e inspiração.

Aos meus companheiros de pesquisas que atuaram de forma indireta nesse trabalho Thiago, Caio, Breno e Victor. E agradeço aqueles que atuaram de forma direta Carlos Moreira e Darlan Bonetti por todo tempo de compartilhamento de desafios e aprendizagem.

Aos meus amigos de fora do contexto da academia como o Pockets, Abbacasa, Igreja do Nazareno e JNI por todo tempo de mutualidade. Ao meu contínuo amigo e orientador professor Frede de Oliveira, por mesmo distante ser um grande apoio. À minha cúmplice, Gabrielle Melo.

Ao apoio financeiro da Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras).

O Presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*"Feliz o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento; Porque é melhor a sua mercadoria do que artigos de prata, e maior o seu lucro que o ouro mais fino. Mais preciosa é do que os rubis, e tudo o que mais possas desejar não se pode comparar a ela."*

Provérbios 3:13-15

# Resumo

A aplicação das técnicas ultrassônicas para caracterizar emulsões quanto a sua distribuição do tamanho de gotas (DTG) por meio de modelos físicos de propagação de ondas, tem atraído interesse nos últimos anos devido, principalmente, a vantagem de ser uma técnica não intrusiva e capaz de caracterizar emulsões concentradas e opacas. Não obstante, a maior parte desses modelos possuem restrições relacionadas a faixa de aplicação no regime de propagação da onda, a qual está relacionado com o comprimento da gotícula suspensa, e a estimação de parâmetros de difícil determinação para o cálculo da DTG. Entre tais parâmetros de difícil determinação destaca-se a fração de fase dispersa da emulsão. Esses desafios impossibilitam a aplicação dos modelos para caracterizar amostras sem dados das composições de cada fase. Neste contexto, uma alternativa proposta por alguns autores é a abordagem das técnicas de aprendizado de máquina, atuando nas limitações dos modelos acústicos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi utilizar técnicas de aprendizado de máquina para realizar o prognóstico da fração de fase dispersa e classificação do regime de propagação da onda nas emulsões, aperfeiçoando desta forma, a caracterização da DTG das emulsões com os modelos acústicos. Para tais fins, foram utilizadas as redes neurais artificiais (RNA) e as máquinas de suporte de vetores (SVM). Como resultado, destacou-se o acoplamento da SVM com os modelos acústicos de fase acoplada e de espalhamento elástico da onda, sendo o desafio, relacionado a classificação de regime de propagação da onda, mitigado, possibilitando a construção de um modelo geral que atende medições em tempo real para um amplo DTG. A utilização da SVM e RNA para o prognóstico da fração, apesar do resultado não satisfatório, abriu uma perspectiva de investigações relacionada as relações dos sinais acústicos com a fração de dispersão em emulsões.

# Abstract

The application of ultrasonic techniques to characterize emulsions in terms of their droplet size distribution (DSD) by means of physical wave propagation models, has attracted interest in recent years, mainly due to the advantage of being a non-intrusive technique capable of characterizing concentrated and opaque emulsions. However, most of these models have restrictions related to the application range in the wave propagation regime, which is related to the length of the suspended droplet, and the estimation of parameters that are difficult to determine for the calculation of the DSD. Among such difficult-to-determine parameters, the dispersed phase fraction of the emulsion stands out. These challenges make it impossible to apply the models to characterize samples without data on the compositions of each phase. In this context, an alternative proposed by some authors is to approach machine learning techniques, acting on the limitations of acoustic models. Therefore, the objective of this work was to use machine learning techniques to carry out the prognosis of the dispersed phase fraction and classification of the wave propagation regime in the emulsions, thus improving the characterization of the DSD of the emulsions with the acoustic models. For such purposes, artificial neural networks (ANN) and vector support machines (SVM) were used. As a result, the SVM coupling with the acoustic models of coupled phase and elastic spreading of the wave stood out, being the challenge, related to the classification of the wave propagation regime, mitigated, enabling the construction of a general model that meets measurements in real time for a broad DSD. The use of SVM and RNA for the prognosis of the fraction, despite the unsatisfactory result, opened a perspective of investigations related to the relationship of the acoustic signals with the dispersion fraction in emulsions.

# Lista de ilustrações

Figura 2.1 – Classificação das emulsões quanto as fases: Óleo em água (figura 2.1a); Água em óleo (figura 2.1b); Emulsão múltiplas (figura 2.1c). . . . .	24
Figura 2.2 – Influência dos fatores físicos na viscosidade das emulsões de óleo e água.	25
Figura 2.3 – Influência da distribuição do tamanho de gotas (DTG) na viscosidade aparente. . . . .	26
Figura 3.1 – Representação da correlação cruzada de 2 ecos (à esquerda) e as velocidade de grupo $c_p$ e fase $c_f$ (à direita). . . . .	31
Figura 3.2 – Ilustração da célula (figura 3.2a) e do sinal capturado pelo osciloscópio nas medições ultrassônicas (figura 3.2b). . . . .	32
Figura 3.3 – Representação das possíveis combinações dos ecos para o cálculo do coeficiente de reflexão. . . . .	34
Figura 3.4 – Ilustração do método relativo com as medidas do sinal eco do ar (figura 3.2a) e do sinal das amostras para análise e de referência (figura 3.2b). . .	36
Figura 4.1 – Ilustração dos mecanismos de dissipação acústica em meio heterogêneo. .	40
Figura 4.2 – Propagação da onda de pressão em meio dispersos sem interações térmicas entre partículas. . . . .	42
Figura 4.3 – Ilustrações dos modelos de dissipação térmica de esferas: Isakovitch (figura 4.3a); Core-Shell (figura 4.3b). . . . .	45
Figura 4.4 – Geometria do espalhamento elástico do som em esfera isotrópica em coordenadas polares. . . . .	51
Figura 4.5 – Fluxograma da inversão matemática dos modelos acústicos. . . . .	54
Figura 5.1 – Representação da topologia genérica de uma rede neural multicamadas MLP ( <i>Multilayer Perceptrons</i> ). . . . .	56
Figura 5.2 – Representação da topologia das máquinas de vetores de suporte utilizadas para regressão de dados. . . . .	58
Figura 6.1 – Sistema de digitalização dos sinais ultrassônicos. . . . .	64
Figura 6.2 – Célula de medição de propriedades acústicas de fluidos. . . . .	65
Figura 7.1 – Instrumentos utilizados nas análises das emulsões: (a) Microscópio ótico (Carl Zeiss®), (b) Light Scattering (Malvern®). . . . .	68
Figura 7.2 – Fotografia do aparato experimental para caracterização de emulsão por ultrassom. . . . .	68

Figura 8.1 – Arquitetura das máquinas de aprendizado utilizadas para prognóstico da fração da fase dispersa (Água) nas emulsões (esquerda) e para classificação do regime de propagação das ondas na emulsão (direita). . . . .	70
Figura 8.2 – Estratégia de acoplamento das máquinas com os modelos acústicos. . . . .	71
Figura 9.1 – Representação do sistema supervisorio para monitoramento das propriedades acústicas de fluidos. . . . .	73
Figura 9.2 – Fluxograma dos algoritmos do sistema supervisorio representado na Figura 9.1. . . . .	75
Figura 9.3 – Representação do sistema supervisorio para inversão matemática dos modelos acústicos. . . . .	76
Figura 9.4 – Caracterização da atenuação acústica do óleo de rícino a várias temperaturas com o uso de transdutor de 15 MHz. Espectroscopia à esquerda e análise da frequência 9 MHz à direita, no qual a referencia 1 esta relacionada ao trabalho de Tiago (2018), e referencia 2 ao trabalho de Kuskibiki, (1995). . . . .	77
Figura 9.5 – Amostras de emulsões de água em óleo naftênico com diferentes níveis de diluição. . . . .	78
Figura 9.6 – Caracterização da atenuação acústica de emulsões de água em óleo naftênico para diferentes níveis de diluição. Espectroscopia à esquerda e análise da frequência central à direita. . . . .	79
Figura 9.7 – Análise dos sinais ecos utilizados na construção da espectroscopia da atenuação via abordagem relativa. Dados obtidos da emulsão de água em óleo de girassol com fração de fase dispersa de 10%. Termo <b>CB</b> referente ao comprimento de banda com magnitude do sinal superior a -9dB. . . . .	79
Figura 10.1–Análise das relações lineares entre as variáveis de entradas e saída das máquinas utilizadas no prognóstico da fração de fase dispersa. . . . .	81
Figura 10.2–Análise da arquitetura da RNA no desempenho. . . . .	83
Figura 10.3–Avaliação das funções de ativação para as redes neurais (10.3a) e funções kernel para a SVM (10.3b), com os parâmetros de melhores desempenhos presentes na Tabela 10.1. . . . .	83
Figura 10.4–Curva de avaliação na divisão de dados (teste/treino) no desempenho (10.4a e 10.4b). Avaliação final das melhores configurações da SVM e RNA (10.4c). . . . .	84
Figura 10.5–Resultado da aplicação da SVM para classificação das emulsões quanto ao regime de propagação da onda (10.5a). Avaliando uma amostra da entrada do modelo de classificação SVM (10.5b). . . . .	85



Figura 11.1–Simulação das contribuições da atenuação acústica para diferentes raios médios. . . . .	86
Figura 11.2–Distribuição volumétrica do raio das gotas dispersas para as corridas experimentais 1 e 2. Medidas coletadas pelo equipamento <i>Light Scattering</i> /Mastersize. . . . .	87
Figura 11.3–Espectroscopia ultrassônicas dos pontos experimentais das corridas 1 e 2. Valores reais obtidos pelo sombreamento da triplicata e simulados pelos modelos acústicos utilizando o DTG medido através da técnica de <i>Light Scattering</i> . . . . .	88
Figura 11.4–Microscopia da emulsão de água em óleo de girassol para diferentes concentrações da fase dispersa ( $\phi$ ). . . . .	89
Figura 11.5–Curvas ajustadas pelos modelos que apresentaram menor MSE para o conjunto de teste. . . . .	90
Figura 11.6–Resposta em distribuição volumétrica das curvas ajustadas na Figura 11.5.	91
Figura 11.7–Curvas ajustadas pela soma dos modelos de Anderson e CP ( <i>CoupledPhase</i> ) com o acoplamento da SVM de classificação. . . . .	95
Figura 11.8–Resposta em distribuição volumétrica das curvas ajustadas na Figura 11.7.	96

# Lista de tabelas

Tabela 4.1 – Modelos de propagação de ondas acústicas em suspensões. . . . .	41
Tabela 7.1 – Matriz de teste do óleo girassol, com o número de pontos coletados para cada $\phi$ e procedimento (corridas 1 e 2). . . . .	69
Tabela 7.2 – Propriedades físicas dos óleo utilizados e da linha de atraso do sensor. . .	69
Tabela 10.1–Intervalo de busca dos parâmetros dos modelos das máquinas de aprendizagem. . . . .	82
Tabela 10.2–Resultados da aplicação dos critérios de avaliação das máquinas. . . . .	84
Tabela 11.1–MSE das curvas de espectroscopia simuladas dos modelos acústicos com as obtidas experimentalmente (Figura 11.3). . . . .	89
Tabela 11.2–Resultado em raio médio ( $r_m, \mu m$ ) e fração da fase dispersa ( $\phi$ %) dos cenários 1 a 4. . . . .	92
Tabela 11.3–Resultado em raio médio ( $r_m \mu m$ ) e fração dispersa ( $\phi$ %) dos cenários 5 e 6 (C:5-6). . . . .	94

# Lista de símbolos

<b>Símbolos</b>	-
DTG	Distribuição do Tamanho de Gotas
<b>Variáveis</b>	-
$R_{j,k}$	Coefficiente de reflexão entre os meios $j$ e $k$
$T_{j,k}$	Coefficiente de transmissão entre os meios $j$ e $k$
$Z_j$	Coefficiente de impedância do meio $j$
$L_j$	Comprimento de propagação da onda no meio $j$
$f$	Frequência $Hz$
$i$	Frequência Número complexo
$A$	Amplitude da onda sonora (Apenas no Capítulo 3)
$\alpha$	Atenuação acústica [ $Np/m$ ]
$\omega$	Frequência angular ( $= 2\pi f$ ) [ $1/s$ ]
$k$	Número de onda complexo
$\lambda$	Comprimento de onda [ $m$ ]
$a, r$	Raio da partícula dispersa [ $m$ ]
$C_p$	Capacidade calorífica a pressão constante [ $J/kgK$ ]
$\kappa$	Condutividade Térmica [ $W/mK$ ]
$\beta$	Coefficiente de expansão térmica [ $1/K$ ]
$\rho$	Massa específica [ $kg/m^3$ ]
$\chi_T$	Compensabilidade Isotérmica ( $= \frac{1}{\rho c^2}$ )
$c$	Velocidade do som [ $m/s$ ]
$P$	Pressão [ $Pa$ ]

$T$	Temperatura [ $K$ ]
$V$	Volume de controle [ $m^3$ ]
$N$	Número de partículas
$b$	Raio do meio efetivo (Abordagem do modelo <i>Core-Shell</i> )
$\eta$	Viscosidade [ $m^2/s$ ]
$j_n$	Função esférica de Bessel de primeira ordem
$n_n$	Função esférica de Bessel de segunda ordem
$P_n$	Polinômio de Lagrange
$\eta_n$	Mudança de fase da n-ésima onda espalhada (Modelo de espalhamento elástico)
$\varsigma$	Parâmetro físico
$\gamma$	Raio do calor específico ( $= 1 + c^2\beta T/C_p$ )
$\phi$	Fração do meio disperso na suspensão
<b>Subscrito</b>	-
0	Valores iniciais
1	Meio disperso
2	Meio contínuo
3	Meio efetivo ou intermediário entre 1 e 2
Médio	Valores médios ponderados entre os meios 1 e 2
Fl	Propriedade do meio contínuo
L	Propriedade longitudinal (meio disperso)
T	Propriedade Transversal (meio disperso)

# Sumário

<b>I</b>	<b>Discussão e teoria</b>	<b>17</b>
<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>18</b>
1.1	Objetivos	20
1.2	Divisão dos conteúdos da dissertação	21
<b>2</b>	<b>Emulsão na indústria de petróleo</b>	<b>23</b>
2.1	Fundamentos das emulsões	23
2.2	Propriedades das emulsões	24
2.2.1	Distribuição do tamanho de gotas	25
2.3	Formação de emulsão na indústria de petróleo	26
<b>3</b>	<b>Ultrassom e fenômenos acústicos</b>	<b>28</b>
3.1	Princípios	28
3.2	Cálculo das velocidades	30
3.3	Célula de medição ultrassônica	31
3.3.1	Abordagem direta	33
3.3.2	Abordagem relativa	36
<b>4</b>	<b>Modelos Acústicos</b>	<b>39</b>
4.1	Teoria da Atenuação Térmica	41
4.2	Teoria das Camadas Térmicas	45
4.3	Teoria da Atenuação Viscosa	47
4.4	Teoria do espalhamento acústico simples	49
4.5	Teoria do espalhamento acústico simples acoplado com o modelo Core-Shell	50
4.6	Teoria do espalhamento elástico	51
4.7	Abordagem simples das contribuições da dissipação acústica	53
4.8	Inversão matemática dos modelos acústicos	54
<b>5</b>	<b>Máquinas de aprendizagem</b>	<b>56</b>
5.1	Redes Neurais	56
5.2	Máquinas de vetores de suporte	58
5.3	Critérios de avaliação	60
5.3.1	Avaliação de erros e ajuste	60
5.3.2	Avaliação do balanço viés-variância	60
5.3.3	Correlação cruzada	61

<b>II</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>62</b>
<b>6</b>	<b>Descrição dos materiais e aparato instrumental</b>	<b>63</b>
6.1	Materiais	63
6.2	Sistema de digitalização de sinais ultrassônicos	63
6.3	Descrição da célula ultrassônica	65
<b>7</b>	<b>Metodologia experimental</b>	<b>67</b>
7.1	Preparo das emulsões	67
7.2	Matriz de Testes Experimentais	68
<b>8</b>	<b>Arquitetura das máquinas de aprendizado</b>	<b>70</b>
<b>III</b>	<b>Resultados experimentais e conclusões</b>	<b>72</b>
<b>9</b>	<b>Implementação do sistema supervisorio</b>	<b>73</b>
9.1	Sistema supervisorio para monitoramento das propriedades acústicas de fluidos	73
9.2	Sistema supervisorio para monitoramento e inversão matemática dos modelos acústicos	76
9.3	Análise preliminar de óleos e emulsões	77
9.4	Aspectos experimentais na aplicação dos modelos acústicos	79
<b>10</b>	<b>Resultados das máquinas e análises estatísticas dos dados</b>	<b>81</b>
10.1	Análise exploratória dos dados	81
10.2	Análise do desempenho das máquinas de aprendizagem para o prognóstico da fração da fase dispersa	82
<b>11</b>	<b>Resultados da aplicação dos modelos acústicos</b>	<b>86</b>
11.1	Contribuições dos efeitos dissipativos na atenuação	86
11.2	Factibilidade dos modelos acústicos	87
11.3	Aplicação das estratégias com as máquinas de aprendizagem	91
<b>12</b>	<b>Considerações finais</b>	<b>97</b>
12.1	Proposta para futuros trabalhos	98
	<b>Referências</b>	<b>99</b>

# Parte I

## Discussão e teoria

# 1 Introdução

O uso de técnicas ultrassônicas para caracterizar fluidos tem se mostrado útil em uma vasta gama de aplicações, tanto em escala de laboratórios quanto industriais. No que diz respeito a utilização dessas técnicas em escala industrial, podemos destacar o trabalho realizado por Bamberger and Greenwood (2004), que desenvolveram um sensor com intuito de caracterizar escoamento de um lodo com base na impedância e atenuação acústica. Em escala de laboratório, Hoche *et al.* (2013) apresentam uma vasta revisão bibliográfica sobre os sensores desenvolvidos para caracterização de fluidos, focando em células ultrassônicas com linhas de atraso.

Especificamente, no que tange a construção de sensores ultrassônicos para caracterização de fluidos com base na espectroscopia, podemos destacar os trabalhos em escala laboratorial (BJORNDAL *et al.*, 2008; Tiago *et al.*, 2019) e industriais (OPUS - sympatec). A aplicação dessas técnicas pode ser encontrada nas áreas da indústria farmacêutica, alimentícia, e principalmente, a petrolífera (CHALLIS *et al.*, 2005).

Segundo os apontamentos de Li (2005) e Povey (2013), o interesse pelo uso dessas técnicas está nas vantagens associadas as suas aplicações, quando comparadas às técnicas clássicas baseadas em imagem e nas interações da luz com partículas suspensas. Dentre as vantagens, destaca-se como fundamental, a capacidade de examinar materiais opacos de forma não intrusiva com altas concentrações sem a necessidade de diluição, como é o caso de algumas emulsões. Sendo assim, essa caracterização dado por meio de modelos físicos de propagação da onda em meio suspensos são denominados modelos acústicos.

Quanto aos modelos acústicos, historicamente os estudos das interações sonoras com sistemas particulados se iniciaram no século XIX com os clássicos trabalhos de Strutt e Rayleigh (1878), podendo destacar os modelos clássicos, presentes na literatura, abordados e desenvolvidos pelos autores (ISAKOVICH, 1948; FARAN, 1951; EPSTEIN; CARHART, 1953; WATERMAN; TRUELL, 1961; ALLEGRA; HAWLEY, 1972; HERRMANN *et al.*, 1996; EVANS; ATTENBOROUGH, 1997; MCCLEMENTS *et al.*, 1999).

O pesquisador Isakovitch em 1948 desenvolveu um modelo fundamentado na absorção acústica devido às dissipações térmicas causadas pela heterogeneidade do meio. Herrmann *et al.* (1997) destacaram os principais pontos do modelo do Isakovitch apontando suas limitações. Sendo esse modelo proposto para regime de propagação de onda longa (LWR *Long wave regime*), ou seja, o comprimento de onda sonora  $\lambda$  é superior ao raio das partículas  $r$ . Outrossim, o modelo adequa-se apenas a emulsões diluídas, visto que negligenciou as



interações térmicas entre as partículas. Herrmann *et al.* (1997), neste contexto, propuseram o modelo denominado *Core Shell*, que apresentou uma melhor precisão na caracterização de sistema mais concentrado.

O modelo ECAH (EPSTEIN; CARHART, 1953; ALLEGRA; HAWLEY, 1972) apresenta uma abordagem matemática ampla de todos os fenômenos de dissipação acoplados (térmico, viscoso e espalhamento) para um amplo espectro e extensão do tamanho das partículas. Entretanto, como reportado por Povey (2013), esse modelo possui uma alta complexidade matemática, o que segundo eles levaram alguns autores, a exemplo de Pinfield e Challis (2011) a desenvolverem aproximações, principalmente para regime de onda longa (LWR - *Long wave regime*). Neste cenário, os modelos de Waterman e Truell (1961) apresentam uma boa aproximação do ECAH considerando a contribuição dos múltiplos espalhamentos.

Em contribuição com o modelo de Waterman e Truell (1961), McClemente *et al.* (1999) propõem o acoplamento dos modelos de *Core Shell* e de espalhamento múltiplo resultando no modelo *Core shell Scattering*. Nesse estudo, os autores mostraram uma boa precisão na caracterização de emulsões concentradas quando comparada aos modelos de Waterman e Truell e *Core Shell* separados.

Como alternativa aos modelos de espalhamento, o modelo de fase acoplada (*Coupled Phase*), abordado e aperfeiçoado por Evans (1997), acopla vários fenômenos de difícil inclusão nos modelos de espalhamento, tais como as interações das ondas térmicas e viscosas. Deste modo, esse modelo apresenta uma precisão superior ao caracterizar emulsões concentradas, nas quais as interações das gotas não podem ser negligenciadas.

Por conseguinte, os diversos modelos apresentados têm como parâmetros de entradas, as atenuações das fases da emulsão separada (atenuação da fase contínua e dispersa) e um vasto conjunto de parâmetros termodinâmicos das fases, sendo que alguns são de difícil determinação. Ademais, esses modelos foram formulados para regime de onda longa (LWR) com raio das partículas menor que  $10 \mu m$ .

O modelo de espalhamento elástico, formulado com base das teorias de Faran (1951) e Anderson (1950) (revisado por Feuillade (1999)), apresenta uma boa alternativa empregada para regime de onda intermediária (IWR *Intermediate wave regime*). Além disso, esse modelo requer uma menor quantidade de parâmetros físicos, visto que não considera as interações térmicas. Esses pontos tornam o modelo do Anderson (1950) vantajoso para aplicações as quais parâmetros térmicos são desconhecidos e tamanho de gotas são relativamente grandes (regime de onda intermediária ou longa).

Em resumo, dentre os tantos desafios abordados nos modelos acústicos, um dos

principais é a identificação do regime de propagação da onda, com o intuito de se alternar qual modelo é mais adequado para caracterizar a emulsão. Outro desafio está relacionado com o conhecimento dos parâmetros físicos de entrada nos modelos, dentre eles, a fração de fase dispersa ( $\phi\%$ ). Neste caso, uma boa alternativa para atenuar as limitações dos modelos, seria o uso dos algoritmos inteligentes como sugerido por Challis (2005).

O uso de algoritmos inteligentes, baseados em modelos de máquinas de aprendizado, destaca-se na engenharia como um todo (HAYKIN, 2008) e possui uma boa perspectiva de crescimento para os próximos anos (HUANG *et al.*, 2015). As técnicas de aprendizado de máquinas se destacam por apresentar uma boa adaptabilidade a maioria dos problemas não lineares presentes na literatura, tanto para regressão quanto para classificação de padrões. Alguns autores reportam tais técnicas como aproximadores universais de funções (DEBNATH; SHAH, 2006). Dentre essas técnicas, pode-se enfatizar duas que apresentam um bom desempenho abordado na literatura: as clássicas redes neurais artificiais e as máquinas de vetores de suporte.

As redes neurais são extensivamente estudadas na literatura para os mais variados problemas da engenharia, desde a área de modelagem dinâmica (SARAIVA *et al.*, 2015), classificação de padrões (BARRETO *et al.*, 2017) e utilização em sensores virtuais para inferência de variáveis de difícil medição (DOMINGUES *et al.*, 2017). As máquinas de vetores de suporte, por sua vez, apresentam algumas vantagens em relação às redes neurais, sendo a principal delas o menor número de parâmetros a ser ajustados no treinamento. O que implica na necessidade de menos conjunto de dados para o seu treinamento.

Conforme o que foi percorrido, a utilização das técnicas de aprendizado de máquina para atuar nas limitações dos modelos acústicos, como sugerido por Challis (2005), é objetivo desse trabalho sendo que, até o momento, não foi encontrado na literatura trabalhos que atuem nesse tema específico.

Portanto, o objetivo da presente dissertação é a construção de modelos empíricos baseados no aprendizado de máquinas RNA (Redes Neurais Artificiais) e SVM (Máquina de Vetores de Suporte) para atuar nas limitações dos modelos acústicos, mais especificamente, atuar no prognóstico da fração de fase dispersa ou na classificação do regime de propagação da onda.

## 1.1 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é desenvolver modelos empíricos baseados em máquinas de aprendizado para a caracterização de emulsões via medição ultrassônica com a finalidade

de realizar prognósticos da fração de fase dispersa de emulsões ou classificação do regime de propagação da onda na suspensão. Sendo esses modelos empíricos, em um segundo instante, acoplados aos modelos acústicos clássicos, buscando uma melhor precisão das respostas dos modelos em distribuição do tamanho de gotas.

Os objetivos específicos para a concretização do tema proposto são listados abaixo:

- Elaboração de algoritmos para aquisição, tratamento e análise dos sinais ultrassônicos para extração de parâmetros físicos e acústicos dos fluidos;
- Estudo e aplicação dos modelos acústicos utilizando os parâmetros obtidos;
- Implementação da inversão matemática dos modelos acústicos clássicos;
- Levantamento de uma matriz de dados ultrassônicos e as respostas referentes a caracterização das emulsões para o treinamento e teste das máquinas de aprendizagem;
- Desenvolver e validar os modelos empíricos;
- Analisar e discutir as contribuições dos modelos acústicos na atenuação acústica do som;
- Avaliar a estratégia do acoplamento das máquinas com os modelos acústicos.

## 1.2 Divisão dos conteúdos da dissertação

- Capítulo 2

Neste capítulo é apresentada uma breve discussão teórica sobre emulsões. Abordando a formação, estabilidade e propriedades reológicas com foco na indústria petrolífera.

- Capítulo 3

Neste capítulo é apresentada todas as abordagens relacionadas ao equacionamento acústico presentes na célula ultrassônica e processamento do sinal a fim de extrair as principais propriedades acústicas das amostras líquidas.

- Capítulo 4

Neste capítulo é apresentada uma breve abordagem matemática dos modelos de propagação acústica em suspensões.

- Capítulo 5

Neste capítulo é abordada uma breve teoria matemática das máquinas de aprendizado utilizadas no trabalho. Uma abordagem dos critérios para avaliar o desempenho também é apresentado.

- Capítulo 6

Neste capítulo é apresentada descrição da instrumentação utilizada na digitalização dos sinais ultrassônicos e os materiais estudados (óleos e emulsificantes).

- Capítulo 7

Neste capítulo é apresentada toda a metodologia experimental utilizada na realização dos experimentos e a matriz de teste experimental. A matriz de teste, neste caso, foi a base da construção dos dados para o treinamento das máquinas.

- Capítulo 8

Neste capítulo é apresentada a estratégia e arquitetura das máquinas.

- Capítulo 9

Este capítulo apresenta os resultados referentes a construção, implementação e análise dos sistemas supervisórios para monitoramento das propriedades acústicas de fluidos, distribuição de tamanho de gotas e percentagem de fase dispersa das emulsões.

- Capítulo 10

Este capítulo apresenta uma análise exploratória dos dados referentes a matriz de teste (Capítulo 7) e o desempenho das máquinas de aprendizado. Abordando as discussões convenientes.

- Capítulo 11

Este capítulo apresenta, a princípio, o levantamento das propriedades físicas dos materiais utilizados nos resultados (Capítulo 6). Em seguida, é apresentado os resultados da implementação dos modelos acústicos, com as discussões referentes às contribuições dissipativas do som. E, por fim, os resultados do acoplamento dos modelos acústicos e das máquinas de aprendizagem.

- Capítulo 12

Este capítulo apresenta as discussões gerais dos resultados apresentados na dissertação, abordando as conclusões relacionadas aos objetivos gerais e específicos propostos. Recomendações sobre futuros trabalhos também são apresentados.

## 2 Emulsão na indústria de petróleo

### 2.1 Fundamentos das emulsões

A emulsão é produzida quando dois fluidos imiscíveis (sistema heterogêneo) são misturados de forma que uma fase se torne dispersa na outra, geralmente na presença de agentes emulsificantes. A fase dispersa ou interna é fragmentada em gotículas na outra fase. A fase na qual as gotículas estão suspensas é denominada de contínua ou externa (LEAL-CALDERON *et al.*, 2007).

A estrutura básica de uma emulsão é identificada como um coloide metaestável (caracterizada como sistemas termodinâmicos instáveis) e sua existência está relacionado a três itens fundamentais:

- A mistura de líquidos imiscíveis ou parcialmente imiscíveis;
- Energia concedida a mistura na forma de trabalho mecânico por agitação;
- A presença de um componente surfactante ou emulsificante.

Devido as suas características de solubilizar substâncias hidrofóbicas em fase aquosa, as emulsões tem uma ampla aplicabilidade na indústria, podendo citar o seu uso nas áreas farmacêuticas, alimentícia, cosmética e entre outras. Além disso, de uma forma geral, as emulsões mais comuns aplicadas em todos os segmentos industriais são as formadas por óleo e água com a presença de surfactante.

Surfactantes são compostos que atuam na interface das fases de uma emulsão prevenindo ou retardando a separação de fases. Esses compostos formam uma fina e rígida camada que engloba as gotículas dispersas, reduzindo a tensão interfacial. Eles atuam como uma barreira mecânica que previne a coalescência e uma barreira dielétrica, formando uma resistência para a aproximação das gotas (FURTADO, 2014). Esses surfactantes são, na estrutura básica, formados por duas extremidades em suas cadeias: uma parte hidrofílica (que é atraída pela fase aquosa) e uma parte lipofílica (que é atraída por uma fase oleosa).

A estabilidade da emulsão pode ser mensurada pelo tempo em que as gotículas se mantém suspensas até a formação de fases. Essa estabilidade é dependente de fatores físicos (agitação, temperatura), químicos (presença de surfactantes) e sua característica de fase dispersa ou contínua.

As emulsões de água e óleo, de acordo com a dispersão das gotículas, podem ser divididas entre: emulsões de água em óleo (A/O) (Figura 2.1b), quando a fase dispersa é água e a contínua é óleo; emulsões de óleo em água (O/A) (Figura 2.1c), quando a fase dispersa é oleosa e a contínua é aquosa; emulsões múltiplas ou complexas (Figura 2.1c), quando gotículas da fase contínua são suspensas em grandes bolhas da fase dispersa no seio oleoso.

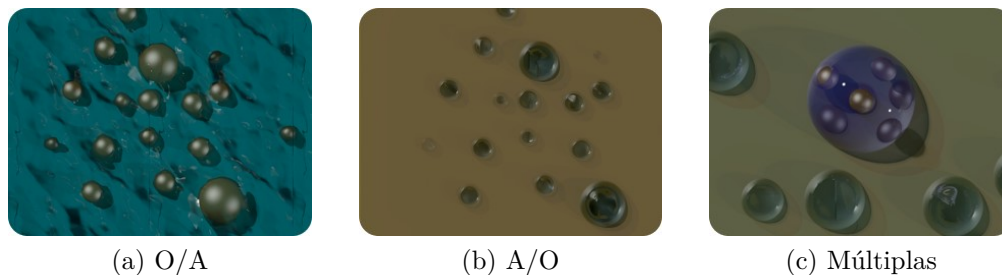


Figura 2.1 – Classificação das emulsões quanto as fases: Óleo em água (figura 2.1a); Água em óleo (figura 2.1b); Emulsão múltiplas (figura 2.1c).

Fonte: Autor

## 2.2 Propriedades das emulsões

As emulsões podem ser classificadas por diferentes características que estão intrinsecamente ligadas à estabilidade. Neste contexto, Fingas (2015) classifica as emulsões com base nas propriedades de viscosidade, densidade, saturação e a presença de sólidos, as quais se distinguem entre misturas estáveis e metaestáveis. Outra propriedade importante destacada por Singh *et al.* (2004) é a distribuição dos tamanhos das gotas, o que distingue as emulsões entre macro emulsões e micro emulsões, quando as gotículas dispersas são maiores e menores que  $0,1 \mu\text{m}$ , respectivamente. Essa divisão de categorias das emulsões é influenciada diretamente pelas suas características, entre as quais se destacam:

- Viscosidade;
- Distribuição do tamanho das partículas;
- Nível de emulsificação.

A viscosidade da emulsão está diretamente relacionada a concentração da fase dispersa, tanto para emulsões de água em óleo (A/O), quanto para emulsões de óleo em água (O/A). No caso de emulsões de água em óleo, a viscosidade aumenta exponencialmente com o aumento

da fase dispersa (Figura 2.2). Em emulsões de óleo em água o aumento da fase contínua reduz substancialmente a viscosidade da emulsão, devido à sua baixa viscosidade, como evidenciado na Figura 2.2.

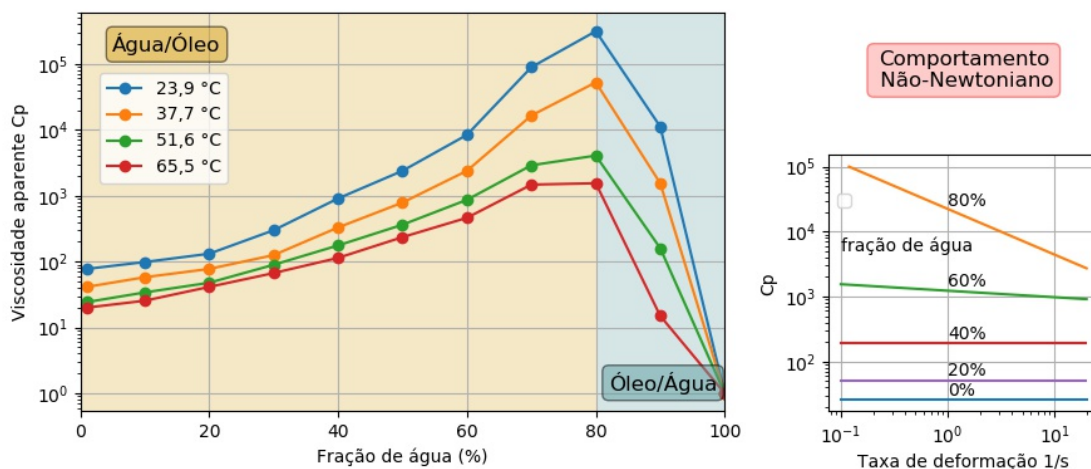


Figura 2.2 – Influência dos fatores físicos na viscosidade das emulsões de óleo e água.  
Fonte: Adaptado de Kokal (2005).

À medida que se aumenta a concentração da fase dispersa, a viscosidade cresce até atingir um valor máximo. Esse valor é conhecido como ponto de inversão da emulsão, o qual qualquer incremento na fase dispersa conduzirá a uma inversão das fases dispersas e contínuas na emulsão (Figura 2.2). O ponto de inversão das fases é distinto e dependente da natureza química do óleo, além das condições operacionais no processo de análise, tais como temperatura, pressão, cisalhamento, aditivos químicos e viscosidade das fases separadas (PLASENCIA *et al.*, 2013).

Outro fator que influencia a viscosidade é a temperatura (Figura 2.2). Essa influência é inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a temperatura, menor será o comportamento pseudoplástico e a viscosidade da emulsão.

### 2.2.1 Distribuição do tamanho de gotas

A emulsificação dificilmente resultará em partículas com tamanho uniforme, antes, formam partículas polidispersas. O conhecimento da morfologia da distribuição do tamanho das gotas é de considerável importância, pois afeta propriedades macroscópicas da emulsão. Dentre essas propriedades, podem-se destacar a estabilidade, viscosidade e opacidade.

RICHARDSON (1953) investigou a viscosidade da mesma emulsão com distribuição do tamanho de gotas diferentes, destacando que emulsões com distribuição mais

homogênea (monodispersa) apresentaram um maior valor de viscosidade. De forma geral, o comportamento reológico das emulsões, referente a dependência da viscosidade e distribuição dos tamanhos das gotas, pode ser caracterizado pela Figura 2.3.

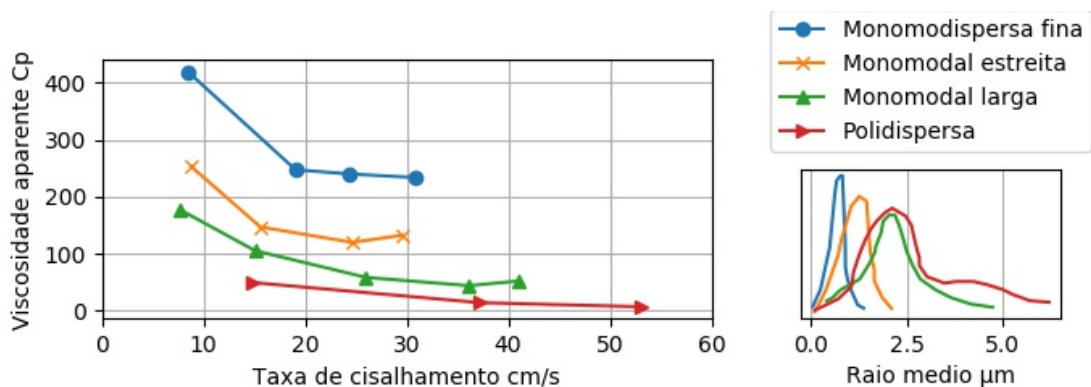


Figura 2.3 – Influência da distribuição do tamanho de gotas (DTG) na viscosidade aparente. Fonte: Adaptado de (RICHARDSON, 1953).

## 2.3 Formação de emulsão na indústria de petróleo

Apesar de que na maioria dos ramos industriais, a formação de emulsão é desejada para o aprimoramento de seus produtos; na extração de petróleo na indústria petrolífera, essa formação é indesejada e onerosa (KOKAL, 2005).

As emulsões na indústria de petróleo estão presentes em todas as etapas da produção. Um dos motivos desse fenômeno é a presença de água nas linhas de produção. A origem dessa água pode ser geológica ou por injeção. A geológica ocorre com frequência quando o reservatório de petróleo se encontra próximo a aquíferos. A origem por injeção, por sua vez, está relacionada a injeção de água/vapor em poços maduros para aprimorar a recuperação de óleo, mantendo a pressão nos reservatórios (UMAR *et al.*, 2018).

Na indústria petrolífera, a formação de emulsões ocorre nos pontos de turbulência e extrema mistura do óleo com a água, geralmente com a presença de sais e emulsificantes naturais, tais como asfaltenos, ácidos naftênicos, resinas e entre outros compostos orgânicos (KOKAL; AL-JURAIID, 2000). Alguns dos principais pontos de formação das emulsões estão presentes durante a extração do óleo cru até o tanque de separação, incluindo: fluxo através das rochas do reservatório; elevação, geralmente por bombas (BCS); linhas submersas; válvulas e entre outros (UMAR *et al.*, 2018). Essa formação é indesejada e onerosa, tanto em termos produtivos quanto em termos químicos (KOKAL, 2005).

Em termos produtivos, por exemplo, a formação das emulsões, principalmente na



extração do óleo bruto, resulta em uma alta queda de pressão no transporte do óleo devido a sua alta viscosidade. Ademais, em termos químicos, a emulsão causa sérios problemas de corrosão devido à presença de sais dissolvidos na fase aquosa.

Neste contexto, existe um intenso esforço no âmbito acadêmico e na indústria de petróleo para investigação dessa problemática (UMAR *et al.*, 2018).

## 3 Ultrassom e fenômenos acústicos

### 3.1 Princípios

Ultrassom são ondas mecânicas caracterizadas por frequências superiores as perceptíveis à audição humana, ou seja, acima de 20 kHz. Essas ondas sonoras são empregadas em uma variedade de aplicações, nas quais se deseja determinar características acústicas de meios, distâncias de objetos, entre outras.

As ondas sonoras são classificadas em dois grupos de acordo com direção de vibração das partículas em relação à direção de propagação. O primeiro grupo são as ondas longitudinais que são ondas cuja vibração das partículas e a oscilação se propaga na direção longitudinal à fonte. Essas ondas também são identificadas como ondas de compressão, devido às forças de compressão e de dilatação presente na sua propagação, criando uma flutuação na densidade. O segundo grupo são as ondas transversais que são ondas cuja vibração das partículas se dá na transversal, enquanto a oscilação se propaga na direção longitudinal.

Neste contexto, alguns dos principais fenômenos mensurados para avaliar os sinais sonoros e sua propagação nos meios são a impedância acústica, reflexão, transmissão, difração e atenuação sonora.

- Impedância acústica;

A impedância acústica ( $Z$ ) do meio representa a facilidade com que a onda sonora se propagar no material. Essa propriedade é mensurada pelo produto da densidade ( $\rho$ ) e a velocidade do som no meio ( $c$ ) (Equação 3.1).

- Reflexão e transmissão;

O fenômeno da transmissão e reflexão ( $T$ ,  $R$ ) está relacionado à propagação da onda entre a interface de dois meios. Essa propagação, geralmente, altera as características da onda incidente como direção e intensidade. Essas mudanças dependem diretamente das propriedades físicas e acústicas dos meios (KRAUTKRAMER; KRAUTKRAMER, 1970).

A equação do coeficiente de transmissão ( $T$ ) e reflexão ( $R$ ) estão relacionadas com as pressões acústicas das ondas incidentes ( $P_{incidente}$ ), transmitidas ( $P_{transmitida}$ ) e refletidas ( $P_{refletida}$ ). Esses coeficientes estão relacionados a impedância acústica do

meio ( $Z_i$ ) (KRAUTKRAMER; KRAUTKRAMER, 1970), como expostos nas Equações 3.2 e 3.3.

$$Z_j = \rho_j c_j \quad (3.1)$$

$$R = \frac{P_{\text{refletida}}}{P_{\text{transmitida}}} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (3.2)$$

$$T = \frac{P_{\text{transmitida}}}{P_{\text{incidente}}} = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1} \quad (3.3)$$

Sendo  $j$  os meios ( $j = 1, 2$ ). Neste caso, valem as relações:

$$T_{jk} = 1 + R_{jk} \quad (3.4)$$

$$R_{jk} = -R_{kj} \quad (3.5)$$

Sendo  $k = 1, 2$  e  $k \neq j$

- Difração;

Difração no campo da acústica está relacionada ao encurvamento sofrido pela onda quando essa encontra algum obstáculo, que pode ser, como exemplo, o comprimento da fonte ou abertura. Quando a abertura da fonte é maior que o comprimento de onda as ondas tendem a ser planas, porém, quando a abertura da fonte é menor as ondas tendem a divergir, expandindo-se em formas esféricas. Esse fenômeno espalha a energia da onda.

- Atenuação sonora.

A atenuação sonora  $\alpha$ , por sua vez, está ligada à dissipação da energia carregada pela onda durante sua propagação em um determinado meio. Essa dissipação ocorre devido a um conjunto de fatores, entre os quais a absorção e o espalhamento são os mais enfatizados. De uma forma geral, a atenuação pode ser mensurada pelo decaimento exponencial da amplitude da onda sonora em sua propagação (Equação 3.6).

$$A = A_0 e^{\alpha x} \quad (3.6)$$

Sendo  $A$  a amplitude da onda se propagando na direção axial  $x$ (m).  $A_0$  é a amplitude do pico inicial e  $\alpha$  o coeficiente de atenuação acústica ( $\text{Np.m}^{-1}$ ).

## 3.2 Cálculo das velocidades

A velocidade do som em um meio é um dos parâmetros mais importante quando se deseja caracterizá-lo. Através desse parâmetro, por exemplo, pode-se medir distâncias de objetos, espessuras em ensaios não destrutivos e etc.

A determinação da velocidade do som é comumente realizada pela técnica de correlação cruzada de sinais ecos, com o conhecimento prévio da distância. A velocidade por correlação cruzada se dar por meio da Equação 3.7, considerando  $L$  a espessura do meio,  $A_1$  e  $A_2$  dois sinais ecos, conforme apresentado na Figura 3.1.

$$c = \frac{2L}{\tau_{max}}, \quad (3.7)$$

sendo

$$max \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A_1(t) A_2(t + \tau) dt. \quad (3.8)$$

Outra forma de se mensurar a velocidade é através da técnica bem conhecida da espectroscopia banda, descrito, por exemplo, em (PETERS; PETIT, 2003). Com essa técnica é possível calcular a velocidade de fase e de grupo. A velocidade de fase é definida como  $c_f = \lambda f = \frac{\omega}{k}$ .  $c_f$  define qual a velocidade em que a fase da onda se propaga. A velocidade de grupo, por sua vez, também conhecida como velocidade do pacote de onda  $c_p$ , é a velocidade com que um conjunto de onda com amplitude modulada se propaga. O cálculo das velocidades de fase e grupo são apresentados nas Equações 3.9 e 3.10, respectivamente.

$$c_f = \frac{-2L}{\frac{\Delta\theta}{\omega} - \tau_{max}} \quad (3.9)$$

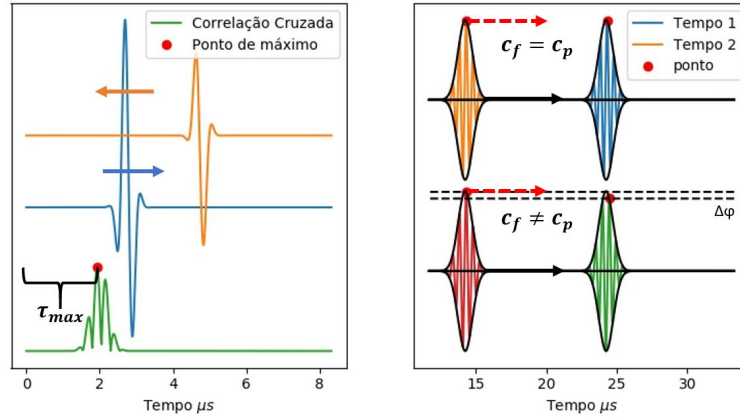


Figura 3.1 – Representação da correlação cruzada de 2 ecos (à esquerda) e as velocidades de grupo  $c_p$  e fase  $c_f$  (à direita).

$$c_g = \left| \frac{2L}{\frac{\partial \Delta\theta}{\partial w}} \right| \quad (3.10)$$

No qual  $\Delta\theta$  é a diferença de fase dos ecos, sendo essa diferença mensurada pelo desempacotamento da fase, dada por  $\text{unwrap}(\arg(\frac{A_1(f)}{A_2(f)}))$  e  $w$  a frequência angular. Quando a velocidade de propagação é independente da frequência, ou seja, a velocidade de grupo é igual a de fase, o meio não é dispersivo. Por outro lado, quando a velocidade de grupo é diferente da de fase, diz-se que o meio é dispersivo. A Figura 3.1 esquematiza os meios dispersivos e não dispersivos.

### 3.3 Célula de medição ultrassônica

As células de medição ultrassônicas são configuradas de forma a utilizar a impedância acústica do meio e ondas longitudinais e transversais para determinar parâmetros físicos.

No que diz respeito a caracterização de fluidos, existe uma variedade de células ultrassônicas desenvolvidas no âmbito de pesquisa e industrial para essa finalidade. Hoche *et al.* (2013) apresentam uma revisão com os principais métodos e ideias em torno da caracterização de fluidos por meios não invasivos através de sensores ou células ultrassônicas com linhas de atrasos. Os autores apontam que um dos principais métodos para a caracterização de fluidos é o método transmissão-recepção. Esse método possui como uma das principais vantagens a possibilidade de variar as configurações para quantificar as propriedades, funcionando alternativamente como pulso-eco ou transmissão-recepção, como será explicado posteriormente.

A célula de medição, configurada com o método transmissão-recepção, é acoplada com transdutores, linhas de atraso e linha da amostra. A onda sonora é emitida pelo transdutor emissor a qual é refletida e recebida pelo mesmo, funcionando com uma medição pulso-eco. Parte da onda emitida é transmitida pelos meios até atingir o transdutor receptor, caracterizando uma medição emissor-receptor. As várias reflexões e transmissões no aparato mecânico geram ecos que são capturados pelos transdutores e comunicados a um osciloscópio que digitaliza e exibe os dados. A Figura 3.2 apresenta uma ilustração da célula utilizada neste trabalho.

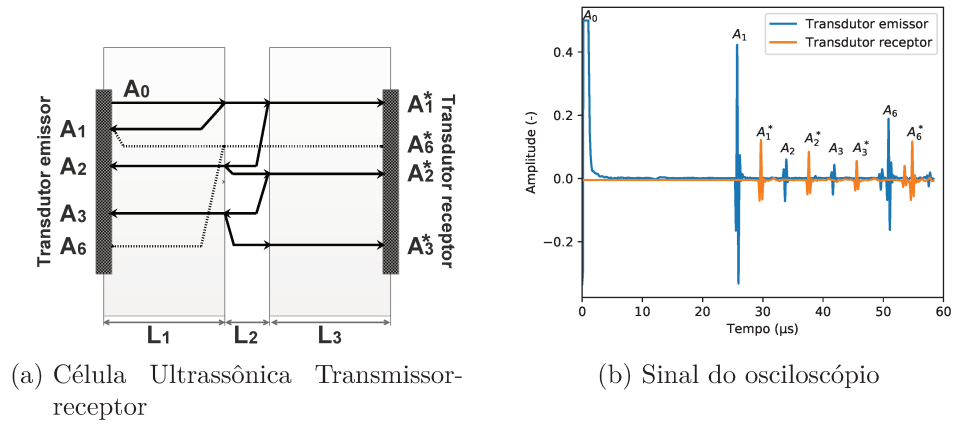


Figura 3.2 – Ilustração da célula (figura 3.2a) e do sinal capturado pelo osciloscópio nas medições ultrassônicas (figura 3.2b).

Fonte: Adaptado de Bjorndal (2008)

Os ecos recebidos pelos transdutores, ilustrados na Figura 3.2b, podem ser modelados pelo equacionamento físico da propagação da onda em diferentes meios. Esses equacionamentos tem como base as mudanças na amplitude da onda sonora na sua propagação devido as reflexões, transmissões e a atenuação do meio (KRAUTKRAMER; KRAUTKRAMER, 1970). Neste caso, teremos para os ecos apresentados o Equacionamento 3.11 a 3.18.

$$A_1 = A_0 R_{12} e^{-2\alpha_1 L_1} \quad (3.11)$$

$$A_2 = A_0 T_{12} R_{23} T_{21} e^{-(2\alpha_1 L_1 + 2\alpha_2 L_2)} \quad (3.12)$$

$$A_3 = A_0 T_{12} R_{23}^2 R_{21} T_{21} e^{-(2\alpha_1 L_1 + 4\alpha_2 L_2)} \quad (3.13)$$

$$A_6 = A_0 R_{12}^2 R_{10} e^{-4\alpha_1 L_1} \quad (3.14)$$

$$A_1^* = A_0 T_{12} T_{23} e^{-(2\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2)} \quad (3.15)$$

$$A_2^* = A_0 T_{12} R_{23} R_{21} T_{23} e^{-(2\alpha_1 L_1 + 3\alpha_2 L_2)} \quad (3.16)$$

$$A_3^* = A_0 T_{12} R_{23}^2 T_{23} e^{-(2\alpha_1 L_1 + 5\alpha_2 L_2)} \quad (3.17)$$

$$A_6^* = A_0 R_{12} R_{10} T_{21} T_{23} e^{-(4\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2)} \quad (3.18)$$

Sendo, neste caso,  $A$  a amplitude,  $R_{jk}$  e  $T_{jk}$  ( $j, k = 1, 2, 3$ ) os coeficientes de reflexão e transmissão, respectivamente,  $\alpha$  a atenuação acústica do meio e os subíndices 1, 2 e 3 os meios pelos quais a onda se propaga. Para esse modelo  $A_0$  representa a amplitude da onda emitida pelo transdutor emissor.

Combinando as equações 3.11 a 3.13 com as Equações 3.4 a 3.5, sendo os meios 1 e 3 iguais em material e dimensão, temos as relações:

$$A_1 = A_0 R_{12} e^{-2\alpha_1 L_1} \quad (3.19)$$

$$A_2 = A_0 R_{12} (R_{12}^2 - 1) e^{-(2\alpha_1 L_1 + 2\alpha_2 L_2)} \quad (3.20)$$

$$A_3 = A_0 R_{12}^3 (R_{12}^2 - 1) e^{-(2\alpha_1 L_1 + 4\alpha_2 L_2)} \quad (3.21)$$

E para o transdutor receptor tem-se das Equações 3.15 a 3.17:

$$A_1^* = A_0 (1 - R_{12}^2) e^{-(2\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2)} \quad (3.22)$$

$$A_2^* = A_0 R_{12}^2 (1 - R_{12}^2) e^{-(2\alpha_1 L_1 + 3\alpha_2 L_2)} \quad (3.23)$$

$$A_3^* = A_0 R_{12}^4 (1 - R_{12}^2) e^{-(2\alpha_1 L_1 + 5\alpha_2 L_2)} \quad (3.24)$$

### 3.3.1 Abordagem direta

A abordagem direta se refere à abordagem na amplitude relativa desenvolvida por Bjorndal (2008). No presente trabalho, essa abordagem, em princípio, desenvolvida no

domínio do tempo, foi implementada no domínio da frequência combinando as Equações 3.19 a 3.24:

$$R_{12}(f) = \pm \left( 1 - \frac{A_2(f)}{A_1(f)} \left( \frac{A_3(f)}{A_2(f)} \right)^{1+b} \left( \frac{A_2^*(f)}{A_1^*(f)} \right)^d \left( \frac{A_2^*(f)}{A_3^*(f)} \right)^{2+b+d} \right)^{0.5} \quad (3.25)$$

Esse método deriva de uma expressão para o cálculo do coeficiente de reflexão, podendo operar nos modos pulso-eco ou transmissor-receptor. Os valores de  $b$  e  $d$  na Equação 3.25 podem ser definidos de acordo com a quantidade de sinais ecos utilizados. A Figura 3.3 apresenta as possíveis combinações dos sinais ecos para se calcular o coeficiente de reflexão, sendo *ecoXXX – YYY* o nome da abordagem utilizada, em que *XXX* representa os ecos do transdutor emissor e *YYY* os ecos do transdutor receptor.

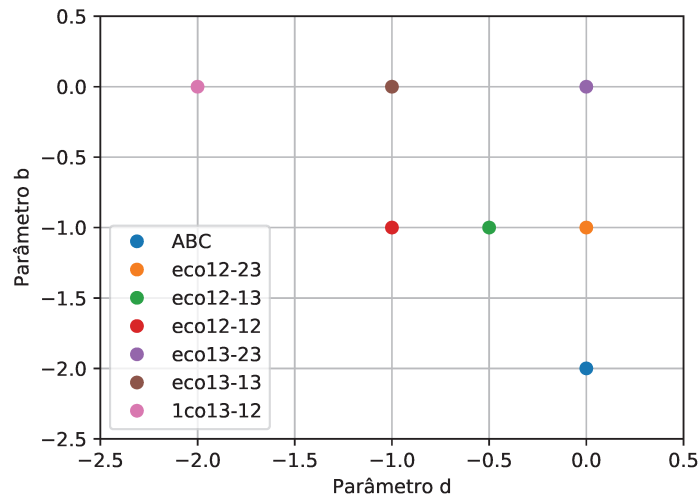


Figura 3.3 – Representação das possíveis combinações dos ecos para o cálculo do coeficiente de reflexão.

Fonte: Adaptado de (BJØRNDAL; FROYSA, 2008)

Para o presente trabalho, as abordagens utilizadas foram a ABC ( $d = 0$  e  $b = -2$ ) e o echo12-12 ( $d = -1$  e  $b = -1$ ) (Figura 3.3), resultando na expressão 3.26 para o cálculo do coeficiente de reflexão.

$$R_{12}(f) = \underbrace{\left( 1 - \frac{A_2^2(f)}{A_1(f)A_3(f)} \right)^{-0.5}}_{\text{ABC}} = \underbrace{\left( 1 - \frac{A_2(f)A_1^*(f)}{A_1(f)A_2^*(f)} \right)^{-0.5}}_{\text{echo12-12}} \quad (3.26)$$

A densidade do meio 2 (Figura 3.2a) pode ser calculada através da expressão 3.27.



$$\rho_2(f) = \frac{\rho_1 c_1}{c_2} \left[ \frac{1 + R_{12}(f)}{1 - R_{12}(f)} \right] \quad (3.27)$$

Sendo  $c_1$  e  $\rho_1$  a velocidade som e a massa específica do meio 1. A atenuação (Equação 3.28 a 3.31) pode ser calculada através da combinação algébrica das Equações 3.19 a 3.23.

$$\alpha_2(f) = \frac{1}{2L_2} \ln \left( \frac{A_1(f) (R_{12}^2(f) - 1)}{A_2(f)} \right) \quad (3.28)$$

$$\alpha_2(f) = \frac{1}{2L_2} \ln \left( \frac{A_2(f) R_{12}^2(f)}{A_3(f)} \right) \quad (3.29)$$

$$\alpha_2(f) = \frac{1}{2L_2} \ln \left( \frac{A_1^*(f) R_{12}^2(f)}{A_2^*(f)} \right) \quad (3.30)$$

$$\alpha_2(f) = \frac{1}{2L_2} \ln \left( \frac{A_2^*(f) R_{12}^2(f)}{A_3^*(f)} \right) \quad (3.31)$$

Para corrigir o efeito da difração nas medições realizadas na célula representada na Figura 3.2, um fator de correção é aplicado. Para a configuração do pistão circular emissor e receptor em ondas plana, segundo BJØRNDAL *et al.*, (2008) e KUSHIBIKI *et al.*, (2000) a correção é calculada de acordo com a formulação da Equação 3.32.

$$D_c = 1 - \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/2} e^{i \frac{S(ka)^2}{2\pi}} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{16\pi^2 \cos^2 \theta}{S^2 (ka)^2}} \right] \text{sen}^2 \theta d\theta; S = \frac{zc}{a^2 f} \quad (3.32)$$

Em que  $k$  é o número de onda,  $a$  é o raio do pistão plano,  $z$  é a distância axial e  $f$  a frequência do transdutor. Sendo os fatores de correção para os ecos apresentados na Figura 3.2:

$$S_{A1} = \frac{2L_1 c_1}{a^2 f}; S_{A2} = S_{A1} + \frac{2L_2 c_2}{a^2 f}; S_{A3} = S_{A1} + \frac{4L_2 c_2}{a^2 f}; S_{A6} = 2S_{A1}; \quad (3.33)$$

$$S_{A1}^* = \frac{2L_1 c_1}{a^2 f} + \frac{L_2 c_2}{a^2 f}; S_{A2}^* = S_{A1}^* + \frac{2L_2 c_1}{a^2 f}; S_{A3}^* = S_{A1}^* + \frac{4L_2 c_2}{a^2 f}; S_{A6}^* = S_{A1}^* + \frac{2L_1 c_1}{a^2 f} \quad (3.34)$$

### 3.3.2 Abordagem relativa

O método da abordagem relativa, apresentado neste trabalho, envolve a medição das propriedades acústicas das amostras em função de uma amostra referência, nas quais as propriedades acústicas são bem conhecidas (KUSKIBIKI *et al.*, 1995). A Figura 3.4 apresenta a ilustração descritiva do método.

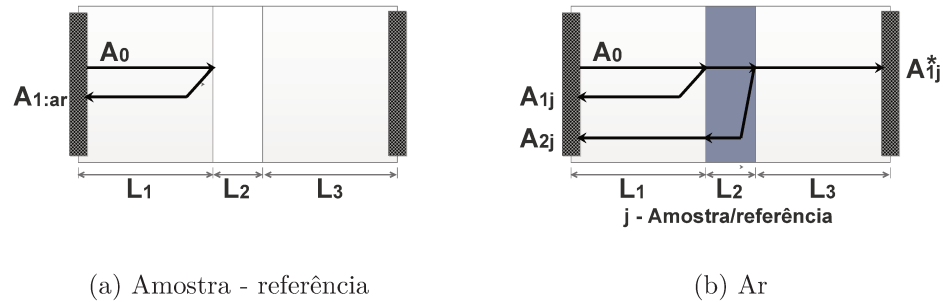


Figura 3.4 – Ilustração do método relativo com as medidas do sinal eco do ar (figura 3.2a) e do sinal das amostras para análise e de referência (figura 3.2b).

Fonte: Adaptada de Kushibiki *et al.* (1995)

A princípio, o sistema de medição, análogo à abordagem direta, é composto por dois transdutores em paralelo, nos quais caracterizam uma medição pulso-eco e transmissão recepção. No método relativo, a análise da atenuação é feita em três etapas.

Na primeira etapa, o sistema funciona como uma medição pulso-eco, com a célula isenta de amostra (Figura 3.4a) onde é coletado o eco refletido  $A_{1:ar}$ . Na segunda etapa, o sistema funciona no modo transmissão recepção, sendo uma amostra referência, na qual a atenuação acústica é conhecida, colocado na célula. Os sinais ecos  $A_{1:ref}$ ,  $A_{2:ref}$  e  $A_{1:ref}^*$  são coletados. Na última etapa, a amostra, que se deseja analisar, é colocada na célula e os mesmos sinais ecos da etapa 2 são coletados (Figura 3.4b).

A modelagem matemática dos ecos apresentados na Figura 3.4 são apresentadas pelas Equações 3.35 a 3.38.

$$A_{0:ar} = A_0 R_{12:ar} D_{c:0} e^{-2\alpha_1 L_1} \quad (3.35)$$

$$A_{1:j} = A_0 R_{12:j} D_{c:1} e^{-2\alpha_1 L_1} \quad (3.36)$$

$$A_{2:j} = A_0 T_{12:j} R_{23:j} D_{c:2} e^{-2\alpha_2 L_2 - 2\alpha_1 L_1} \quad (3.37)$$

$$A_{1:j}^* = A_0 T_{12:j} T_{23:j} D_{c:3} e^{\alpha_1 L_1 - \alpha_2 L_2 - \alpha_3 L_3} \quad (3.38)$$

Sendo  $D_c$  o termo referente ao efeito da difração do som, os meios 1 e 3 análogos em material e em comprimento, como descrito na Figura 3.4.

A atenuação pode ser mensurada através da relação dos ecos  $A_2$  e  $A_1^*$  da amostra e da referência. Usando a relação da Equação 3.4 e 3.5 obtém-se as Equações 3.39 e 3.40

$$A_{2:j} = -A R_{12:j} (1 - R_{12:j}^2) D_{c:2} e^{-2(\alpha_2 L_2 + \alpha_1 L_1)} \quad (3.39)$$

$$A_{1:j}^* = A_0 (1 - R_{12:j}^2) D_{c:3} e^{-(\alpha_2 L_2 + 2\alpha_1 L_1)} \quad (3.40)$$

O coeficiente de reflexão  $R_{12}$  pode ser calculado através da razão entre os ecos  $A_{1:j}$  e  $A_{1:ar}$  (Equação 3.41), considerando que  $R_{12:ar} = -1$ .

$$\frac{A_{1:j}}{A_{1:ar}} = \frac{A_0 R_{12:j} D_{c:1} e^{-2\alpha_1 L_1}}{A_0 R_{12:ar} D_{c:0} e^{-2\alpha_1 L_1}} = -R_{12:j} \quad (3.41)$$

Tomando a razão entre os ecos  $A_{2:j}$  da amostra e de referência temos a Equação 3.42.

$$\frac{A_{2:amostra}}{A_{2:ref}} = \frac{A_0 R_{12:amostra} (1 - R_{12:amostra}^2) D_{c:2amostra} e^{-2\alpha_{amostra} L_2 + 2\alpha_{ref} L_2}}{A_0 R_{12:ar} (1 - R_{12:ref}^2) D_{c:2ref}} \quad (3.42)$$

Sendo as velocidades do som na referência e na amostra, próximas, a aproximação  $D_{c:2amostra} = D_{c:ref}$  pode ser introduzida na Equação 3.42. A atenuação da amostra é assim calculada pela Equação 3.43. Esse modo é definido como modo do pulso-eco.

$$\alpha_{amostra} = \alpha_{ref} + \frac{1}{2L_2} \ln \left\{ \frac{(1 - A_{1:amostra}/A_{1:ar}) A_{1:amostra} A_{2:ref}}{(1 - A_{1:ref}/A_{1:ar}) A_{1:ref} A_{2:amostra}} \right\} \quad (3.43)$$

Em uma maneira similar, a atenuação da amostra pode ser calculada pela Equação 3.44. Esse modo é definido como modo de transmissão.

$$\alpha_{amostra} = \alpha_{ref} + \frac{1}{L_2} \ln \left\{ \frac{\left(1 - (A_{1:amostra}/A_{1:ar})^2\right) A_{1:ref}^*}{\left(1 - (A_{1:ref}/A_{1:ar})^2\right) A_{1:amostra}^*} \right\} \quad (3.44)$$

Para amostras com alta atenuação acústica, o modo transmissão é recomendado segundo Kushibiki *et al.* (1995).

As propriedades acústicas de velocidades de grupo, de fase e a densidade são calculadas através dos métodos já descrito na abordagem direta (Equações 3.9, 3.10 e 3.27).

A vantagem do uso da abordagem relativa é muito evidente quando a amostra apresenta uma alta atenuação acústica, o que inviabiliza as equações da abordagem direta, pois, os sinais ecos ( $A_3$ ,  $A_2^*$  e  $A_3^*$ ) apresentariam uma magnitude na ordem do ruído. Além disso, na abordagem relativa, o efeito da difração do som pode ser negligenciado, visto que as velocidades do som na amostra e na referência são próximas.

## 4 Modelos Acústicos

Os mecanismos de dissipação ou atenuação sonora podem ser divididos em duas categorias distintas. A primeira categoria está relacionada a absorção da energia sonora que se converte em energia térmica, e a segunda se relaciona ao espalhamento que redireciona a energia acústica incidente. De forma geral, o ultrassom é semelhante à luz em respeito a dissipação energética, sendo *atenuação = absorção + espalhamento* aplicado também a propagação acústica.

A diferença básica da luz, em contraponto aos fenômenos acústicos, é que, neste caso, é praticamente impossível separar a absorção do espalhamento matematicamente (DUKHIN; GOETZ, 2001). No caso do som, na propagação em uma suspensão, os fenômenos são separados entre espalhamento, o qual é dominante em frequências altas e absorção que é dominante para baixas frequências. No geral, o efeito de atenuação total pode ser expresso pela soma dos efeitos dissipativos da propagação da onda (CHALLIS *et al.*, 2005; DUKHIN; GOETZ, 2001), sendo os principais:

$$\alpha_{Total} = \alpha_{Viscosa} + \alpha_{Termica} + \alpha_{Espalhamento} + \alpha_{Intrinseca} + \alpha_{Oscilação} \quad (4.1)$$

A atenuação viscosa está relacionada a dissipação hidrodinâmica causada pelo movimento das moléculas devido ao gradiente de pressão gerado pela onda mecânica. Essa dissipação é gerada pelas ondas de cisalhamento que se formam quando a densidade da superfície da partícula difere do meio. Esse contraste de densidade provoca um movimento das partículas e, como resultado, as micro-camadas líquidas que rodeiam as partículas deslizam provocando perdas devido ao cisalhamento. A contribuição da atenuação viscosa é dominante para suspensões de partículas rígidas (Figura 4.1).

A atenuação térmica está relacionada ao gradiente térmico gerado próximo a superfície das partículas. Esse gradiente se forma no acoplamento da temperatura e a pressão quando a onda mecânica incide no meio. A atenuação térmica é dominante para partículas não rígidas, como é o caso das emulsões (Figura 4.1).

O mecanismo da atenuação por espalhamento, por sua vez, ocorre de forma análoga à luz. No espalhamento, a energia sonora que incide em uma partícula não é dissipada, porém, uma parte dela é redirecionada para os entornos das partículas, o que resulta em uma fração de energia que não alcança o transdutor receptor (Figura 4.1). A contribuição

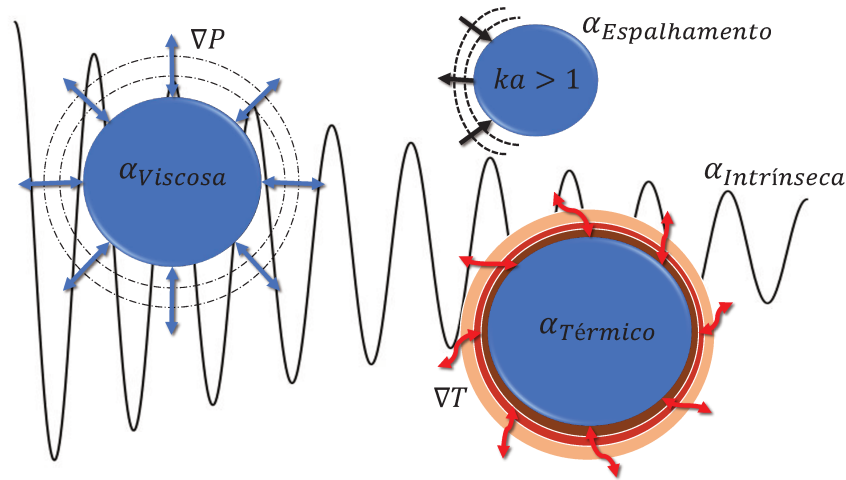


Figura 4.1 – Ilustração dos mecanismos de dissipação acústica em meio heterogêneo.

Fonte: Autor

do espalhamento incide na atenuação como um todo e esse fenômeno é predominante em partículas grandes.

A atenuação intrínseca está associada às atenuações de cada meio separadamente, considerando as fases homogêneas. Nessa atenuação é levado em consideração quando o nível de diluição é baixo ou as partículas são pequenas (Figura 4.1).

E, por último, seguindo a Equação 4.1, a atenuação por oscilação está ligada a perdas energéticas devido aos movimentos quando as partículas estão conectadas umas com as outras.

Cada mecanismo de dissipação apresenta uma formulação matemática complexa e possui um papel predominante na atenuação, a depender do tamanho das partículas e o nível de diluição da suspensão. Essas características da emulsão interferem nos fenômenos de dissipação em relação aos mecanismos é predominante na atenuação do som. Um adimensional importante nessa análise é o *relative wavelength* (comprimento de onda relativo) (DUKHIN; GOETZ, 2001):

$$ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad (4.2)$$

no qual  $a$  e  $\lambda$  são o raio da partícula e o comprimento de onda do ultrassom, respectivamente.

Para partículas pequenas ( $ka \ll 1$ ), o espalhamento acústico pode ser negligenciado. Por outro lado, para partículas grandes, valores de  $ka > 1$ , o efeito da absorção acústica é negligenciado.

Em termos matemáticos a atenuação, expressa na Equação 4.1, é definida como a

Tabela 4.1 – Modelos de propagação de ondas acústicas em suspensões.

Modelo	Referência	Secção	Limitação
Isakovich	(HERRMANN <i>et al.</i> , 1996)	4.1	$ka \ll 1$
Core-Shell	(HEMAR <i>et al.</i> , 1997)	4.2	$ka \ll 1$
Coupled Phase	(EVANS; ATTENBOROUGH, 1997)	4.3	$ka \ll 1$
Waterman	(WATERMAN; TRUELL, 1961)	4.4	$ka \ll 1$
Core Shell Scattering	(MCCLEMENTS <i>et al.</i> , 1999)	4.5	$ka \ll 1$
Anderson	(FEUILLADE; CLAY, 1999)	4.6	$ka \geq 1$

parte imaginária do número de onda da equação da propagação de onda, ou seja, a variável  $k$  na equação característica da onda, apresentada na Equação 4.3.

$$A(\mathbf{r}, t) = A_0 e^{i(wt + k\mathbf{r})} \quad (4.3)$$

Sendo que  $A$  representa a amplitude,  $w$  a frequência angular,  $t$  o tempo e  $\mathbf{r}$  a variável independente do espaço. Considerando que a onda é atenuada, o que significa que a amplitude diminuirá durante a propagação, o número de onda complexo é definido na Equação 4.4.

$$k = k' + i\alpha = \frac{w}{c} + i\alpha \quad (4.4)$$

Sendo  $\alpha$  a atenuação (unidade típica em Np/m ou dB),  $w$  a frequência angular e  $c$  a velocidade do som (m/s). Neste caso, aplicando a Equação 4.4 em 4.3 retorna a Equação 4.5. Podendo essa expressão ser abordada no domínio do tempo ou da frequência.

$$A(\mathbf{r}, t) = A_0 e^{i(wt + k'\mathbf{r})} e^{-\alpha\mathbf{r}} = \underbrace{A_0 \cos(wt + k'\mathbf{r}) e^{-\alpha\mathbf{r}}}_{\text{Amplitude da onda}} + \underbrace{A_0 i \sin(wt + k'\mathbf{r}) e^{-\alpha\mathbf{r}}}_{\text{Fase da onda}} \quad (4.5)$$

As secções subsequentes abordarão alguns dos modelos presentes na literatura para equacionar o valor de  $k$  (Tabela 4.1).

## 4.1 Teoria da Atenuação Térmica

Para se modelar a absorção da energia mecânica pela dissipação térmica num meio heterogêneo, Isakovitch (1948) propôs um método geral que pode ser aplicado para qualquer

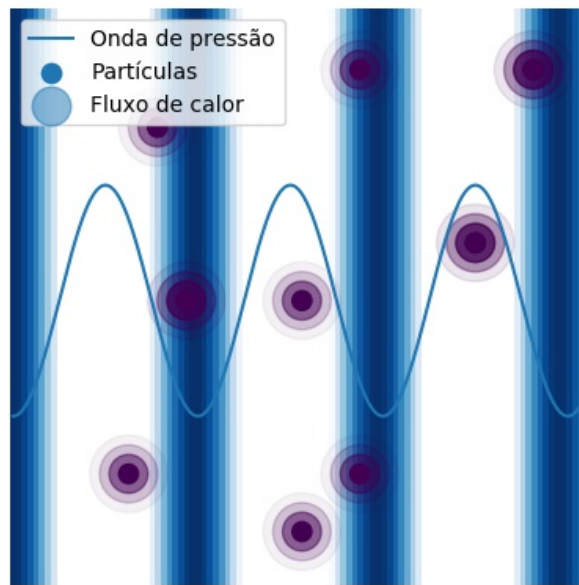


Figura 4.2 – Propagação da onda de pressão em meio dispersos sem interações térmicas entre partículas.

Fonte: Autor

meio disperso. Considerando, como simplificação, o comprimento da onda grande em relação ao tamanho das partículas e as partículas ligeiramente separadas, de forma que as interações do fluxo térmico entre elas podem ser desconsideradas (Figura 4.2).

O modelo de Isakovitch (1948) parte do princípio da formação de gradiente térmico na superfície da partícula quando uma onda de pressão a atinge (Figura 4.2). Esse gradiente de temperatura provoca a troca térmica e a produção interna de entropia que atenua e dissipa o som. Escrevendo a expressão da conservação de momento, massa e energia do meio, temos as Equações 4.6 e 4.7 (FUKUMOTO; IZUYAMA, 1992).

$$\underbrace{\rho C_p \frac{\partial \delta T}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} = \underbrace{\nabla \cdot (\kappa \nabla \delta T)}_{\text{Transporte}} + \underbrace{T \beta \frac{\partial \delta P}{\partial t}}_{\text{Fonte}} \quad (4.6)$$

$$\underbrace{\chi_T \frac{\partial^2 \delta P}{\partial t^2}}_{\text{Equação geral da onda}} = \underbrace{\nabla \cdot \left( \frac{1}{\rho} \nabla \delta P \right)}_{\text{Acoplamento}} + \underbrace{\beta \frac{\partial^2 \delta T}{\partial t^2}}_{\text{Acoplamento}} \quad (4.7)$$



Sendo  $\delta T$  e  $\delta P$  a flutuação na temperatura e na pressão, respectivamente,  $\rho$  a massa específica,  $C_p$  a capacidade calorífica a pressão constante,  $\beta$  o coeficiente de expansão térmica e  $\chi_T$  a compressibilidade isotérmica. A primeira equação (Equação 4.6) refere-se à propagação térmica do meio, sendo o último fator referente a fonte de calor proveniente da flutuação da pressão.

A segunda equação descreve a propagação da onda de pressão no meio, sendo a compensabilidade afetada pela modulação da temperatura. Observando-se que os dois primeiros termos estão associados com a equação geral de propagação da onda sonora e o último termo associado com o acoplamento da onda de pressão e o gradiente da temperatura.

Considerando uma onda de pressão periódica com frequência  $w$ , para um campo de pressão homogêneo temos:

$$\delta P = \delta P_0 e^{i(wt - \mathbf{k}\mathbf{r})} \quad (4.8)$$

em que  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda. De forma análoga, o campo de temperatura é simplificado para ser periódico  $\delta T = \delta T_0(\mathbf{r})e^{iwt}$ . Aplicando essas expressões na Equação 4.7, temos a Equação 4.9.

$$k^2 = w^2 \langle \rho \rangle \left\langle \chi_T - \beta \frac{\delta T_0}{\delta P_0} \right\rangle \quad (4.9)$$

Sendo que  $\langle \dots \rangle$  representa a média espacial. A principal simplificação do modelo é que a onda de pressão não é afetada pelo campo térmico, isso em um pequeno volume de controle. Escrevendo a Equação 4.6, aplicando as relações de  $\delta T$  e  $\delta P$ , temos:

$$-iw\delta T_0 = \frac{1}{\rho_0 C_p} \nabla \cdot (\kappa \nabla \delta T) - \frac{iw T_0 \beta}{\rho_0 C_p} \delta P. \quad (4.10)$$

Usando a Equação 4.10, aplicando em 4.9, a relação do vetor de onda acústica é assim obtida na Equação 4.11.

$$k^2 = w^2 \rho_0 \frac{1}{V} \int_V \left[ \left( \chi_T - \frac{T\beta^2}{\rho C_p} \right) - \frac{i\beta}{w\rho C_p} \nabla \cdot \left( \frac{\kappa \nabla \delta T_0(\mathbf{r})}{\delta P_0} \right) \right] dV \quad (4.11)$$

Em que  $T$  e  $V$  são a temperatura estacionária e o volume do sistema, respectivamente;  $\rho_0$  representa a densidade média. A Equação 4.11 permite o cálculo do vetor de propagação da onda em suspensão diluída, onde apenas as ondas térmicas são espalhadas.

Considerando a fase dispersa (meio 1) em formato de partículas esféricas com raio  $a$  imersa no meio contínuo (meio 2), temos que os parâmetros ( $\chi_T$  e  $\rho_0$ ) da Equação 4.11 representam a média dos meios:

$$\varsigma_0 = \phi\varsigma_1 + (1 - \phi)\varsigma_2 \quad (4.12)$$

sendo  $\varsigma$  representa os parâmetros ( $\chi_T$  e  $\rho_0$ ) e  $\phi$  a fração volumétrica da suspensão. Neste caso a velocidade no meio é limitado por  $c_0 = 1/(\rho_0\chi_0)^{0.5}$ .

Assumindo que o comprimento da onda é maior que o tamanho da partícula, logo a pressão pode ser considerada uniforme dentro e fora da partícula. O campo térmico obtido pelas Equações 4.6, 4.7 e a relação  $\delta T$  para coordenadas esféricas dar-se pelas Equações 4.13 a 4.14.

$$\delta T_1 = \left[ \frac{T\beta_1}{\rho_1 C_{p1}} + \frac{A_1}{r} \sinh(n_1 r) \right] \delta P_0 e^{i\omega t} \quad \text{para } r < a \quad (4.13)$$

$$\delta T_2 = \left[ \frac{T\beta_2}{\rho_2 C_{p2}} + \frac{A_2}{r} e^{(-n_2 r)} \right] \delta P_0 e^{i\omega t} \quad \text{para } r \geq a \quad (4.14)$$

No qual a origem das coordenadas está no centro da esfera,  $n_j = (1-i)(\omega\rho_j C_{pj}/2\kappa_j)^{0.5}$  é o número de onda de uma onda de difusão térmica atravessando o meio  $j$ . Os parâmetros  $A_j$  são obtidos aplicando as condições de contorno ( $\delta T_1|_{r=a} = \delta T_2|_{r=a}$  e  $\frac{\partial\delta T_1}{\partial r}|_{r=a} = \frac{\partial\delta T_2}{\partial r}|_{r=a}$ ). Aplicando o teorema de Gauss na integral do volume (Equação 4.11), avaliando para uma única partícula esférica, temos a Equação 4.15, sendo (1) =  $\delta T_1(r)dr$  e (2) =  $\delta T_2(r)dr$ .

$$\int_0^a (1) + \int_0^\infty (2) = \int_0^a (1) - (2) + \int_0^\infty (2) = 4\pi a^2 \left( \frac{\beta_1}{\rho_1 C_{p1}} - \frac{\beta_2}{\rho_2 C_{p2}} \right) \kappa_1 \frac{\partial\delta T_1}{\partial r} \Big|_{r=a}. \quad (4.15)$$

A aproximação, nesta etapa, é feita admitindo um conjunto de  $N$  partículas separadas de forma que o fluxo de calor delas diminuí a ponto de ser negligenciado as interações do fluxo entre elas. Por fim, temos a solução do modelo Isakovich (1948).

$$k(w, r) = \frac{w}{c_0} \left[ 1 + i \frac{3\phi T}{\omega r^2 \chi_0} \left( \frac{\beta_1}{\rho_1 C_{p1}} - \frac{\beta_2}{\rho_2 C_{p2}} \right)^2 A \right]^{1/2} \quad (4.16)$$

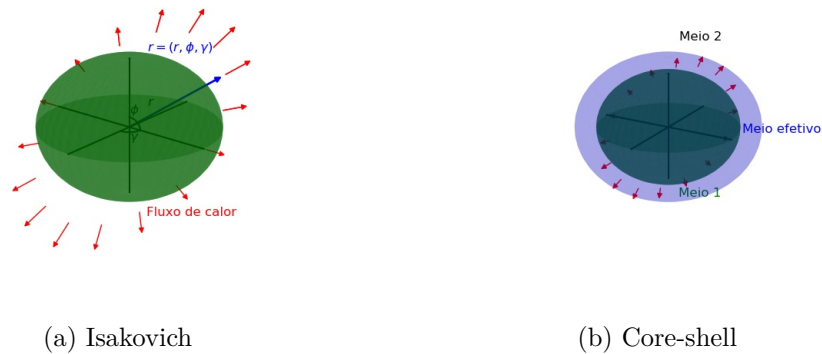


Figura 4.3 – Ilustrações dos modelos de dissipação térmica de esferas: Isakovitch (figura 4.3a); Core-Shell (figura 4.3b).

Fonte: Autor

Sendo:

$$A = \left[ \frac{1}{\kappa_1 [n_1 r / \tanh(n_1 r) - 1]} + \frac{1}{\kappa_2 (1 + n_2 r)} \right]^{-1} \quad (4.17)$$

Neste caso,  $\phi = 4\pi a^3 N / 3V$ .

## 4.2 Teoria das Camadas Térmicas

Assumindo que o espaço próximo das partículas é ocupado com o meio contínuo puro, ao passo que no limite entre a superfície da partícula e o meio puro existe um meio efetivo, esse meio efetivo possui um formato de uma esfera com raio  $b$ , sendo:

$$b = \frac{a}{\phi^{1/3}} \quad (4.18)$$

O meio efetivo (meio 3), possui as mesmas relações (Equação 4.12) para as constantes ( $\rho_3$ ,  $\rho_3 C_{p3}$  e  $\beta_3$ ). Para a condutividade térmica efetiva, a qual não pode ser obtida como uma média do volume, Torquato (1990) desenvolveu uma expressão para um meio disperso de partículas esféricas:

$$\kappa_3 = \kappa_2 \frac{1 + 2\phi\gamma - 2(1 - \phi)\varphi\gamma^2}{1 - \phi\gamma - 2(1 - \phi)\varphi\gamma^2} \quad (4.19)$$

sendo  $\gamma = \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{\kappa_1 - 2\kappa_2}$  e  $\varphi = 0.21068\phi - 0.04693\phi^2$ .

Para as 3 regiões sucessivas do modelo *Core-Shell* (Figura 4.3b), teremos, análogo a Equação 4.13:

$$\delta T_1 = \left[ \frac{T\beta_1}{\rho_1 C_{p1}} + \frac{A_1}{r} \sinh(n_1 r) \right] \delta P \quad \text{para} \quad r < a; \quad (4.20)$$

$$\delta T_2 = \left[ \frac{T\beta_2}{\rho_2 C_{p2}} + \frac{A_2}{r} e^{(-n_2 r)} + \frac{B_2}{r} e^{(n_2 r)} \right] \delta P \quad \text{para} \quad a < r < b; \quad (4.21)$$

$$\delta T_3 = \left[ \frac{T\beta_3}{\rho_3 C_{p3}} + \frac{A_3}{r} e^{(-n_3 r)} \right] \delta P \quad \text{para} \quad r > a. \quad (4.22)$$

Usando as relações de contorno para  $r = a$  e  $r = b$ , resolvendo a integral de volume, chegamos na Equação 4.16, sendo o parâmetro  $A$ , do presente modelo, dado por:

$$A = \kappa_1 \kappa_2 \frac{n_1 a - \tanh(n_1 a)}{E \cdot C + F \cdot D} \left[ 2\kappa_3 \frac{g_2 - g_3}{g_1 - g_2} n_2 b (n_3 b + 1) + C(1 + n_2 a) + D(1 - n_2 a) \right]. \quad (4.23)$$

Em que:

$$g_j = \beta_j / (\rho_j C_{pj}); \quad (4.24)$$

$$C = e^{n_2(b-a)} [\kappa_2 (n_2 b - 1) + \kappa_3 (n_3 b + 1)]; \quad (4.25)$$

$$D = e^{-n_2(b-a)} [\kappa_2 (n_2 b - 1) - \kappa_3 (n_3 b + 1)]; \quad (4.26)$$

$$E = \kappa_1 n_1 a + [\kappa_2 (n_2 a + 1) - \kappa_1] \tanh(n_1 a); \quad (4.27)$$

$$F = \kappa_1 n_1 a - [\kappa_2 (n_2 a - 1) + \kappa_1] \tanh(n_1 a). \quad (4.28)$$

Essa formulação trata-se de um aperfeiçoamento da teoria de Isakovitch (1948) desenvolvida por HEMAR *et al.*, (1997) para sistemas mais concentrados, considerando uma sobreposição de camadas térmicas entre as partículas dispersas.

### 4.3 Teoria da Atenuação Viscosa

Também conhecida como *Coupled-Phase Model*, considera a atenuação hidrodinâmica com base nas leis de Newton, e a atenuação estrutural devido às interações químicas dos coloides para dispersões concentradas (DUKHIN; GOETZ, 2001; EVANS; ATTENBOROUGH, 1997).

Partindo do princípio da conservação de massa (equação da continuidade), momento (Navier-Stokes) e energia para a propagação da onda na direção axial  $z$  em dois líquidos (EVANS; ATTENBOROUGH, 1997), temos:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \rho \phi \frac{\partial u}{\partial z} = 0; \quad (4.29)$$

$$\phi \rho \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = i\omega \phi \rho S (u_{out} - u) - \frac{\partial P}{\partial z}; \quad (4.30)$$

$$\rho C_p \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + \frac{\rho(\gamma - 1) C_p}{\beta} \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} = i\omega \rho S_T (T - T_{out}). \quad (4.31)$$

Partindo das relações periódicas das variáveis:

$$\bar{P} = P_0 + P' e^{i(kz - \omega t)} \quad \bar{T} = T_0 + T' e^{i(kz - \omega t)} \quad \bar{c} = c' e^{i(kz - \omega t)}; \quad (4.32)$$

$$\bar{\phi}_j = \phi_j + \phi'_j e^{i(kz - \omega t)} \quad \bar{\rho}_j = \rho_j + \rho'_j e^{i(kz - \omega t)}, \quad (4.33)$$

e aplicando as Equações 4.29 a 4.31 para os meios disperso e contínuo,  $j = 1$  e  $2$ , respectivamente, temos:

$$\phi_j \frac{\partial \bar{\rho}_j}{\partial t} - i^{2j} \rho_j \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial z} + \phi_j \rho_j \frac{\partial \bar{c}_j}{\partial z} = 0; \quad (4.34)$$

$$\rho_j \phi_j \frac{\partial \bar{c}_j}{\partial t} = -i^{2j-1} \omega \phi_1 \rho_2 S (\bar{u}_2 - \bar{u}_1) - \phi_j \frac{\partial \bar{P}}{\partial z}; \quad (4.35)$$

$$\rho_j C_{pj} \frac{\partial \bar{T}_j}{\partial t} + \frac{\rho_j (\gamma_j - 1) C_{pj}}{\beta_j} \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial z} = -i^{2j-1} \omega \rho_2 S_T (\bar{T}_2 - \bar{T}_1). \quad (4.36)$$

Sendo  $\gamma_j \rho_j \chi_j P' = \rho'_j + \rho_j \beta_j T'_j$ , nos quais os fatores  $S$  e  $S_T$ , representando a transferência de momento e calor, que são, respectivamente:

$$S = \frac{9i}{4} \frac{\delta}{a^2} + \frac{9}{4} (1 + i) + \frac{1 + 2\phi_1}{2\alpha}; \quad (4.37)$$

$$S_T = \frac{-3\kappa_2}{i\omega a^2 \rho_2} \left[ \frac{1}{1 - iq_2 a} - \frac{\kappa_2 \tan(q_1 a) + (3/q_1 a) - [3 \tan(q_1 a) / (q_1 a)^2]}{\kappa_1 \tan(q_1 a) - q_1 a} \right]^{-1}. \quad (4.38)$$

Sendo:

$$q_j = \frac{1 + i}{\delta_{Tj}}. \quad (4.39)$$

No qual  $\delta$  e  $\delta_{Tj}$  representam a espessura da camada limite viscosa e térmica que engloba a partícula esférica. De forma análoga ao modelo *Core-Shell*, essa camada limite determina os limites de dissipação energética envolta das partículas, tanto por meio do gradiente de temperatura, quando pelo de pressão e velocidade. Evans e Attenborough (1997) resolve as Equações 4.34 a 4.36 aplicando uma matriz e encontra o valor de  $k$  invertendo numericamente a matriz, enquanto Jonathan e Attenborough (2002) encontra o valor de  $k$  eliminando as variáveis de campo.

O fator de transferência de momento  $S$  representa o efeito das forças viscosas no meio disperso, assumindo uma fase dispersa rígida. Contudo, no caso de emulsões, o contraste entre as densidades dos meios e as velocidades relativas são relativamente pequenos. Como consequência, a melhor aproximação para  $S$  é torná-lo nulo. Quando  $S$  é considerado nulo, a Equação 4.35 da conservação do momento torna-se:

$$\rho_j \frac{\partial \bar{c}_j}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{P}}{\partial z}. \quad (4.40)$$

E a equação do número de onda é dado por:

$$\frac{k^2}{w^2} = \frac{(\gamma\chi)_{\text{medio}} \left( \phi_2 \rho_1 C_{v1} C_{v2} + (C_p)_{\text{medio}} S_T \right)}{\phi_2 \rho_1 C_{v1} C_{v2} \rho_\infty + \left[ \rho_b (C_p)_{\text{medio}} + \beta_{\text{medio}} (C_v (\gamma - 1) / \beta) \right] S_T}. \quad (4.41)$$

Sendo  $\rho_\infty = (\gamma/\rho)_{\text{medio}}$ ,  $\rho_b = (\rho^{-1})_{\text{medio}}$  e os valores médios definidos através da Equação 4.12.

## 4.4 Teoria do espalhamento acústico simples

O espalhamento do som em uma suspensão é usualmente caracterizado em termo do número de onda complexo (Equação 4.4), sendo neste caso,  $k$  em função dos múltiplos coeficientes de espalhamento. Neste contexto, um dos modelos simples da teoria do espalhamento múltiplo mais usado foi desenvolvido por Waterman e Truell (1961) (Equação 4.42).

$$\left( \frac{k}{k_1} \right) = \left( 1 - \frac{3\phi i A_0}{k_1^3 r^3} \right) \left( 1 - \frac{9\phi i A_1}{k_1^3 r^3} \right) \quad (4.42)$$

No qual,  $k_1 = w/c_1 + i\alpha_1$  é a constante de propagação complexa no meio contínuo. Os termos  $A_0$  e  $A_1$  são os coeficientes de espalhamento das gotas individualmente, os quais estão relacionados a ondas monopolo e dipolo na partícula em relação à onda incidente. Esses termos, aplicado para regime de onda longa, são analiticamente derivados por Allegra e Hawley (1972) (Equação 4.43 e 4.44).

$$A_0 = \frac{ik_1^3 r^3}{3} \left[ \frac{\rho_1 k_2^2}{\rho_2 k_1^2} - 1 \right] - \frac{ik_1^3 r^3 (\gamma - 1) H}{b_1^2} \left[ 1 - \frac{\beta_2 \rho_1 C_{p1}}{\beta_1 \rho_2 C_{p2}} \right]^2 \quad (4.43)$$

$$A_1 = \frac{ik_1^3 r^3 (\rho_1 - \rho_2) (1 + \Upsilon + is)}{9 (\rho_2 + \rho_1 \Upsilon + i\rho_1 s)} \quad (4.44)$$

sendo:

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{1 - ib_1} - \frac{\tau_1}{\tau_2} \frac{\tan(z_2)}{\tan(z_2) - z_2} \quad (4.45)$$

$$s = \frac{9\delta_v}{4r} \left( 1 + \frac{\delta_v}{r} \right) \quad (4.46)$$

$$\Upsilon = \frac{1}{2} + \frac{9\delta_v}{4r} \quad (4.47)$$

$$b_1 = (1 + i) \frac{r}{\delta_{t,1}} \quad (4.48)$$

$$b_2 = (1 + i) \frac{r}{\delta_{t,2}} \quad (4.49)$$

$$\delta_v = \sqrt{\frac{2\eta_1}{w\rho_1}} \quad (4.50)$$

$$\delta_{t,1} = \sqrt{\frac{2\tau_1}{wC_{p1}\rho_1}} \quad (4.51)$$

$$\delta_{t,2} = \sqrt{\frac{2\tau_2}{wC_{p2}\rho_2}} \quad (4.52)$$

## 4.5 Teoria do espalhamento acústico simples acoplado com o modelo Core-Shell

O modelo que aborda a incorporação dos efeitos das camadas térmicas na teoria dos espalhamentos múltiplo foi desenvolvido por McClements *et al.* (1999). Essa abordagem apresentou um desempenho superior à teoria de espalhamento simples, proposto por Waterman e Truell (1961) para caracterizar emulsões com alto percentual de dispersão.

Matematicamente, o modelo proposto por McClements *et al.* (1999) segue o mesmo equacionamento do modelo de espalhamento (Equação 4.42), sendo o termo  $H$  na Equação 4.43 dados pela equação dos efeitos das camadas térmicas presentes no modelo *Core-Shell* como termo  $A$  (Equação 4.23).



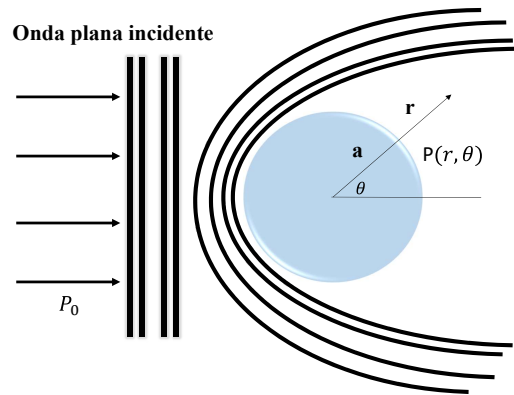


Figura 4.4 – Geometria do espalhamento elástico do som em esfera isotrópica em coordenadas polares.

Fonte: Adaptado de Feuillade (1999)

## 4.6 Teoria do espalhamento elástico

O modelo que descrevem o espalhamento elástico das ondas mecânicas em suspensões foi desenvolvido por Anderson (Demonstrado em (FEUILLADE; CLAY, 1999)) e Faran (1951). Esse modelo é aplicado para um regime de onda intermediário e curta ( $ka \approx 1$  ou  $ka > 1$ ).

O modelo do espalhamento elástico está baseado na incidência de ondas sonoras em uma esfera sólida isotrópica. O desenvolvimento matemático tem como base a geometria do espalhamento axial simétrico do som numa superfície esférica, sendo a onda incidente plana, como exemplificado na Figura 4.4.

Em coordenadas polares, a pressão resultante da onda incidente pode ser expressa na Equação 4.53.

$$P(r, \theta) = P_0 e^{i(k_{Fl}r \cdot \cos(\theta) - \omega t)} = P_0 \sum_{n=0}^{\infty} (i)^n (2n + 1) j_n(k_{Fl}r) P_n(\cos(\theta)) \quad (4.53)$$

No qual  $P_0$  representa a pressão incidente,  $k_{Fl}$  o número de onda de compressão ( $k_{Fl} = \frac{\omega}{c}$ ). Para o espalhamento fora da partícula a relação (Equação 4.54) é assumida.

$$P_{\text{espalhamento}}(r, \theta) = P_0 \cdot e^{ik_{Fl}r} \sum_{n=0}^{\infty} A_n [j_n(k_{Fl}r) + i \cdot n_n(k_{Fl}r)] \cdot P_n(\cos(\theta)) \quad (4.54)$$

E para regiões distantes ( $r \gg a$ ), temos:

$$P_{\text{espalhamento}}(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} (2n + 1) \cdot i \cdot \sin(\eta_n) \cdot e^{in} \cdot \frac{P_n(\cos(\theta))}{k_{Fl}r} \quad (4.55)$$

No qual  $j_n$  e  $n_n$  representam as funções esféricas de Bessel de primeira e segunda ordem, respectivamente. O termo  $P_n$  indica o polinômio de Lagrange,  $A_n$  representa o coeficiente de espalhamento obtido através das condições de contorno. O coeficiente de espalhamento é assim obtido pelas aproximações apresentadas por Hay e Mercer (1985).

$$A_n = -\sin \eta_n \cdot e^{-i\eta_n} = \frac{-i \tan(\eta_n)}{1 + i \tan(\eta_n)} \quad (4.56)$$

O termo  $\eta_n$  na Equação 4.56 representa a mudança de fase da  $n$ -ésima onda espalhada, definida pelas condições de contorno na Equação 4.57.

$$\tan(\eta_n) = \tan \delta_n(ka) \frac{\tan \alpha_n(ka) - \left(\frac{\rho_F}{\rho_P}\right) \tan \zeta_n(k_L a, k_T a)}{\tan \beta_n(ka) - \left(\frac{\rho_F}{\rho_P}\right) \tan \zeta_n(k_L a, k_T a)}, \quad (4.57)$$

sendo

$$\tan \delta_n = -\frac{j_n(ka)}{n_n(ka)}, \quad (4.58)$$

$$\tan \alpha_n = -ka \frac{j'_n(ka)}{j_n(ka)}, \quad (4.59)$$

$$\tan \beta_n = -ka \frac{n'_n(ka)}{n_n(ka)}, \quad (4.60)$$

e

$$\tan \zeta_n(k_L a, k_T a) = -\frac{(k_T a)^2}{2} \frac{\left[ \frac{\tan \alpha_n(k_L a)}{1 + \tan \alpha_n(k_L a)} - \frac{n^2 + n}{n^2 + n - 1 - (k_T a)^2 / 2 + \tan \alpha_n(k_T a)} \right]}{\left[ \frac{n^2 + n - 1 - (k_T a)^2 / 2 + \tan \alpha_n(k_L a)}{1 + \tan \alpha_n(k_L a)} - \frac{(n^2 + n)(1 + \tan \alpha_n(k_T a))}{n^2 + n - 1 - (k_T a)^2 / 2 + \tan \alpha_n(k_T a)} \right]}. \quad (4.61)$$

O número de ondas adimensionais  $k_L a$  e  $k_T a$  estão relacionados a velocidade longitudinal (Ondas de compressão)  $c_{Disperso,L}$  e transversal (Ondas de cisalhamento)  $c_{Disperso,T}$  nas partículas dispersas, respectivamente. Seguindo a derivação da atenuação em função dos coeficientes de espalhamento, a atenuação na suspensão devido ao espalhamento elástico do som é definido na Equação 4.62 (HAY; MERCER, 1985).

$$\alpha = -\frac{2\phi}{2k_{Fl}^2 a^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n + 1) Re(A_n) \quad (4.62)$$

Neste caso, a dependência da atenuação em relação às propriedades das fases contínuas e dispersa é evidenciada pela presença das velocidades transversal e longitudinal de ambas as fases e a densidade.

## 4.7 Abordagem simples das contribuições da dissipação acústica

Outra forma de se abordar os mecanismos de atenuação do som é através do desacoplamento das contribuições presentes na Equação 4.1. Desta forma, uma análise das parcelas da atenuação devido aos efeitos térmicos, viscoso, intrínseco e de espalhamento pode ser estudada, a princípio, para a escolha do modelo que mais se adequa a emulsão estudada. As contribuições são apresentadas nas Equações 4.63 a 4.66 (MCCLEMENTS; COUPLAND, 1996).

$$\alpha_{\text{Intrinseca}} = \phi \alpha_2 + (1 - \phi) \alpha_1 \quad (4.63)$$

$$\alpha_{\text{Espalhamento}} = \frac{1}{2} \phi k_1^4 r^3 \left( \frac{1}{3} \left[ \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{\kappa_1} \right]^2 + \left[ \frac{\rho_2 - \rho_1}{2\rho_2 + \rho_1} \right]^2 \right) \quad (4.64)$$

$$\alpha_{\text{Térmica}} = \frac{3i\phi k_1 H (\gamma - 1)}{2b_1^2} \left( 1 - \frac{\beta_2 \rho_1 C_{p1}}{\beta_1 \rho_2 C_{p2}} \right) \quad (4.65)$$

$$\alpha_{\text{Viscosa}} = \frac{1}{2} \frac{\phi k_1 s (\rho_2 - \rho_1)^2}{(\rho_2 - T\rho_1)^2 + s^2 \rho_1^2} \quad (4.66)$$

## 4.8 Inversão matemática dos modelos acústicos

A inversão dos modelos acústicos, partindo das equações finais dos modelos, se dar por meio da minimização da função objetivo 4.67, o que, no fundo, trata-se de um ajuste de curva da espectroscopia experimental e dos modelos.

$$\min J = \sum_{w_{min}}^{w_{max}} \left( \Delta\alpha\lambda_{\text{experimental}}(w) - \int_{r_{min}}^{r_{max}} \alpha.\lambda(w, r) * P(r)dr \right)^2 \quad (4.67)$$

Sendo  $\Delta\alpha\lambda$  o excesso de atenuação acústica por ciclo definido pela Equação 4.68.

$$\Delta\alpha\lambda = (\alpha_{\text{Emulsão}} - \alpha_{\text{Fase Contínua}}) \lambda \quad (4.68)$$

Sendo para os modelos  $\alpha.\lambda(w, r) = 2\pi\text{Im}(k)/\text{Re}(k)$ , no qual  $k$  é o número de onda calculado.  $P(r)$  é a distribuição log-normal do raio das gotículas (Equação 4.69).

$$P(r | r_m, \sigma) = \frac{1}{r\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{[\ln(r) - \ln(r_m)]^2}{2\sigma^2}} \quad (4.69)$$

Neste caso,  $r_m$  e  $\sigma$  são o raio médio e o desvio padrão da distribuição do tamanho de gotas, respectivamente.

Na minimização da Equação 4.67 o espaço de busca está restrito linearmente por  $r_{Maximo} \geq r_m \geq r_{Minimo}$  e  $\sigma_{Maximo} \geq \sigma \geq \sigma_{Minimo}$ . A Figura 4.5 apresenta o fluxograma da inversão matemática dos modelos acústicos.

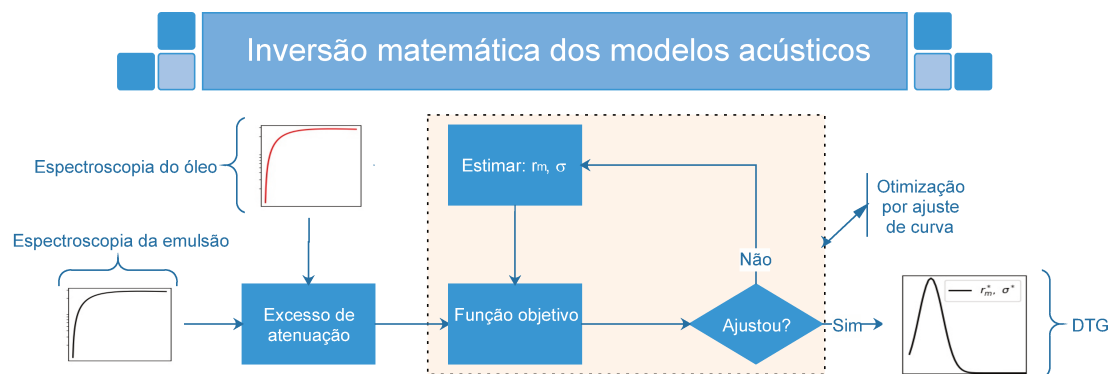


Figura 4.5 – Fluxograma da inversão matemática dos modelos acústicos.

A inversão matemática, conforme ilustrado na Figura 4.5, segue 3 etapas básicas.

A primeira etapa é a caracterização do óleo (fase homogênea) e da emulsão (fase heterogênea) pela espectroscopia ultrassônica da atenuação acústica. Esses perfis são variáveis para o excesso de atenuação (Equação 4.68) que, por sua vez, é entrada da função de otimização (Equação 4.67). Outra entrada da função de otimização são os parâmetros físicos dos modelos.

A segunda etapa é o ajuste de curva por otimização dos perfis de excesso de atenuação experimental e simulado pelos modelos pela estimação dos parâmetros  $r_m$  e  $\sigma$  da Equação 4.69. Esse ajuste ocorre através de uma programação não linear sujeita a restrições.

A terceira etapa ocorre quando a Equação 4.67 atingir o ponto de mínimo e os parâmetros do perfil da DTG (Equação 4.69) são fornecidos como resultados, ilustrado no fluxograma como  $r_m^*$  e  $\sigma^*$ . Toda a rotina de otimização foi implementada em ambiente de linguagem Python com as bibliotecas do *scipy*.

## 5 Máquinas de aprendizagem

O termo *máquinas de aprendizado* surgiu no presente século e refere-se aos modelos empíricos de ajuste de parâmetros para mapear relações de dados (entradas e saídas), geralmente com alta complexidade e não linearidade. Existe uma gama expressiva de modelos empíricos baseados em aprendizado de máquinas na literatura para as mais diversas aplicações (HAYKIN, 2008). Dentre as máquinas de aprendizado, as mais clássicas são as redes neurais artificiais e a máquina de vetores de suporte.

### 5.1 Redes Neurais

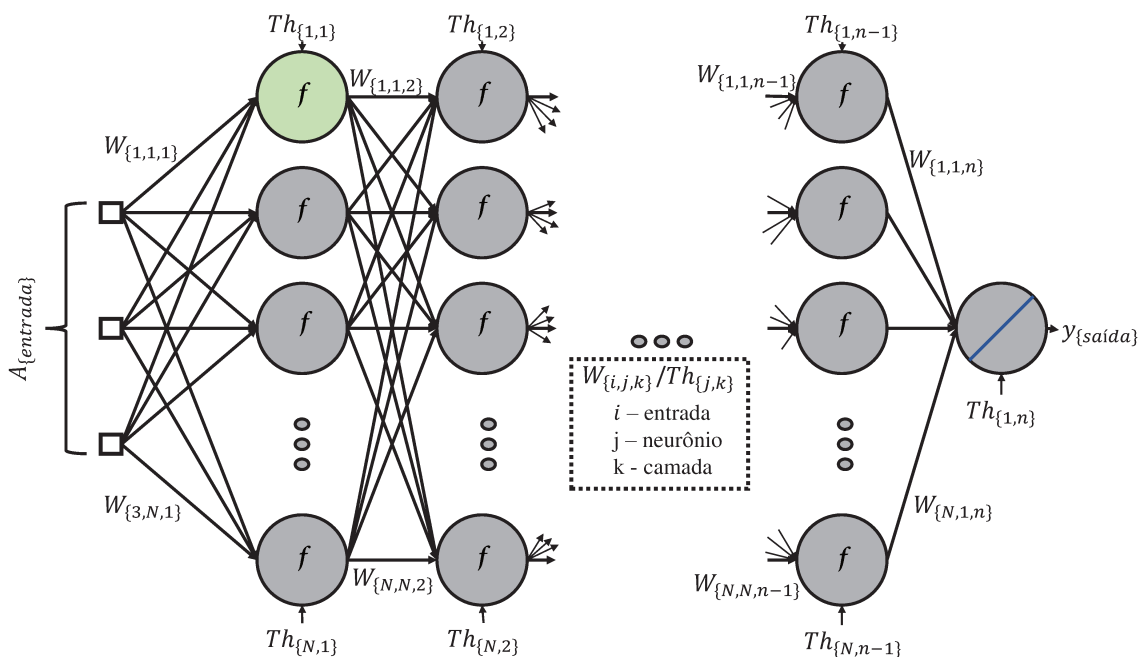


Figura 5.1 – Representação da topologia genérica de uma rede neural multicamadas MLP (*Multilayer Perceptrons*).

Fonte: Autor

As redes neurais artificiais são compostas por um conjunto de elementos de cálculos denominados neurônios artificiais que possuem um conjunto de variáveis de entrada e saída, uma função de ativação ou transferência e parâmetros livres. As arquiteturas destes modelos são especificadas pelas características dos neurônios, topologia da rede e algoritmo de treinamento.

A Figura 5.1 apresenta uma topologia geral da rede neural com  $n$  camadas e  $N$  neurônios em cada camada (Topologia  $N, n$ ). Verifica-se que cada neurônio artificial realiza seus cálculos baseados em suas informações de entrada. Por exemplo, o neurônio evidenciado na Figura 5.1 faz o somatório do produto entre os vetores de entrada  $A$ , i.e  $(a_1, a_2, a_3)$  e os pesos  $W_{i,j,k}$ , subtrai a ativação residual interna, representado como  $Th_{j,k}$ , e então passa este resultado para uma forma funcional ou de transferência,  $f(\cdot)$ , ou seja:

$$f(W_{i,1,1} \cdot A - Th_{1,1}) = f\left(\sum_{i=1}^n (W_{i,1,1} a_i - Th_{1,1})\right) \quad (5.1)$$

Esta função, denominada como função de ativação, pode ser qualquer função. A depender da aplicação, as funções contínuas apresentam um melhor desempenho para regressão. As Equações 5.2 à 5.4 são as mais clássicas usadas nas redes e serão analisadas na presente dissertação.

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (5.2)$$

$$f(x) = \tanh(x) \quad (5.3)$$

$$f(x) = x \quad (5.4)$$

O aprendizado (ou treinamento) de uma rede neural é o processo pelo qual os parâmetros livres de uma rede neural são ajustados por meio de uma forma contínua pelo estímulo do ambiente externo, sendo o tipo específico de aprendizado definido pela maneira particular como ocorrem os ajustes dos parâmetros livres (DEBNATH; SHAH, 2006).

Para realização deste processo que, na realidade, matematicamente se trata de uma otimização, existem alguns algoritmos já estabelecidos que apresentam características peculiares nas suas utilizações. Dentre os algoritmos citados na literatura, pode se destacar, pela frequência de utilização, dois algoritmos baseados em métodos de otimização diferentes: o de retropropagação do erro (*backpropagation*), com a regra do delta generalizado, que é um método de gradiente descendente bastante utilizado e citado frequentemente na literatura; método de Levenberg-Marquardt, baseado no método quasi-Newton. Por se tratar de algoritmo que envolve o cálculo de derivadas, supõe-se a utilização de funções contínuas, principalmente as sigmóides (HAYKIN, 2008).

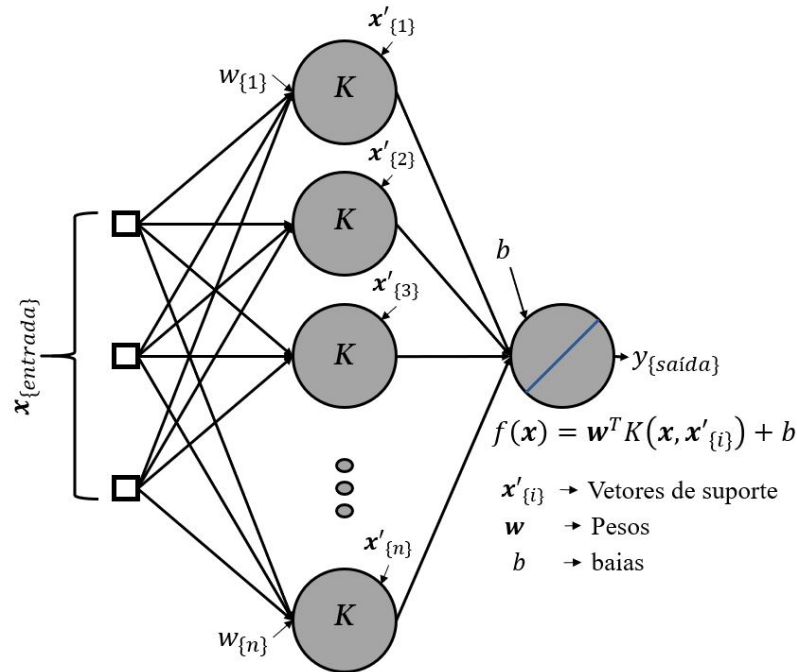


Figura 5.2 – Representação da topologia das máquinas de vetores de suporte utilizadas para regressão de dados.

Fonte: Autor

## 5.2 Máquinas de vetores de suporte

SVM (Support Vector Machine) é uma técnica inteligente usada tanto para classificação quanto para regressão. Desenvolvida por Vapnik (2000), o SVM baseia-se na teoria de aprendizado estatístico e no princípio de minimização da estrutura de risco, alcançando a solução global pela transformação do problema de regressão ou classificação dentro de uma programação quadrática. O SVM possui uma sólida fundamentação teórica e pode alcançar alto desempenho para problemas práticos e complexos, o que o destaca na literatura (HAYKIN, 2008).

De uma forma simples, na regressão o objetivo do SVM é mapear, linearmente, os dados originais em um espaço de característica dimensional maior e resolver um problema de regressão linear neste espaço. Portanto, dado um conjunto de dados  $T = \{\mathbf{x}_i, y_i\}_{i=1}^l$ , ( $X \in Y$ )<sup>l</sup>, em que  $\mathbf{x}_i \in X = R^n$  é o vetor de entrada e  $y_i \in Y = R^n$  a saída correspondente, e  $l$  o número total de pares de dados, a regressão SVM é definida pela Equação 5.5.

$$f(x) = \mathbf{w}^T \varphi(\mathbf{x}) + b \tag{5.5}$$



Em que  $\varphi(\mathbf{x})$  representa a função de mapeamento,  $\mathbf{w}$  e  $b$  representam os vetores peso e o termo *bias*, respectivamente. Sendo  $b$  e  $\mathbf{w}$  estimados através da minimização da função risco regularizada (Equação 5.6).

$$R(w) = \frac{1}{2} \|\mathbf{w}\|^2 + C \sum_{i=1}^l L_e(y_i, f(x_i)) \quad (5.6)$$

Sendo  $C$  definido como parâmetro de punição, o qual especifica o balanceamento entre o risco empírico e o nivelamento do modelo;  $\frac{1}{2} \|\mathbf{w}\|^2$  representa o termo de regularização.  $L_e(y_i, f(x_i))$  é chamada de função de sensibilidade definida pela Equação 5.7.

$$L_e(y_i, f(x_i)) = \begin{cases} |y_i - f(x_i)| - e & |y_i - f(x_i)| \geq e \\ 0 & |y_i - f(x_i)| \leq e \end{cases} \quad (5.7)$$

Esse problema de otimização é resolvido através da função de Lagrange, sujeita às restrições. A função  $\varphi(\mathbf{x})$  representam as funções kernel  $K$  que, semelhantemente as redes neurais, são acopladas na topologia do modelo, que através da sua arquitetura mapeia as relações de dados através de poucos parâmetros livres (Figura 5.2). As principais funções *kernels* do SVM, avaliada nesse trabalho estão presentes nas Equações 5.8 a 5.10.

$$k(\mathbf{x}, \mathbf{x}_i) = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x}_i \rangle \quad (5.8)$$

$$k(\mathbf{x}, \mathbf{x}_i) = (\gamma \langle \mathbf{x}, \mathbf{x}_i \rangle + r)^p \quad (5.9)$$

$$k(\mathbf{x}, \mathbf{x}_i) = e^{-\gamma \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i\|^2} \quad (5.10)$$

$$k(\mathbf{x}, \mathbf{x}_i) = \tanh(\gamma \langle \mathbf{x}, \mathbf{x}_i \rangle + r) \quad (5.11)$$

Sendo  $\langle \mathbf{x}, \mathbf{x}_i \rangle$  o produto escalar entre o vetor de entrada  $\mathbf{x}$  e os vetores de suporte  $\mathbf{x}_i$ . Os parâmetros  $\gamma, r, p$  são definidos pré-definidos antes do treinamento.

## 5.3 Critérios de avaliação

O desempenho dos modelos de previsão desenvolvidos foi avaliado utilizando os conjuntos de critérios discorridos nas subsecções posteriores.

### 5.3.1 Avaliação de erros e ajuste

Para avaliar o erro de predição e o ajuste foram utilizados o erro quadrado médio (Equação 5.12) e o coeficiente de correlação quadrada denominado desempenho (Equação 5.13), respectivamente.

$$\text{MSE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^0 - y_i^f)^2 \quad (5.12)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^0 - y_i^f)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^0 - \bar{y}^0)^2} \quad (5.13)$$

Sendo  $y_i^0$  representa os valores observados e  $y_i^f$  os valores simulados. Igualmente,  $\bar{y}^0$  e  $\bar{y}^f$  representam a média dos valores simulados e preditos para  $n$  amostras observadas. Observando que  $R^2$  está na faixa de  $-\infty$  a 1, onde 1 representa uma previsão perfeita.

### 5.3.2 Avaliação do balanço viés-variância

Na aplicação de algum modelo empírico para ajuste de dados o balanço viés-variância deve ser levado em consideração para se evitar um *overfitting* ou *underfitting* do ajuste (HAYKIN, 2008).

O viés está relacionado com a precisão do modelo com os dados de treinos, ou seja, o quão preciso foi o modelo em predizer os dados utilizados para o seu treinamento. Quanto maior o viés mais preciso será o modelo com os dados de treinamento, mas não necessariamente com os dados de teste. O ideal é que o modelo capture os padrões mais essenciais dos dados.

A variância, neste contexto, está relacionada a capacidade do modelo generalizar dados futuros, ou os dados de teste. Quanto maior a variância, mais preciso será o modelo para prever os padrões não fornecidos no treinamento dos modelos.

Para avaliar o balanço viés-variância do modelo o critério de Akaike pode ser utilizado. Esse critério é descrito na Equação 5.14.

$$AIC = N \left[ \ln \left( \frac{E}{N} \right) + 2 \frac{d}{N} \right] + N [n_y \ln(2\pi) + 1] \quad (5.14)$$

Onde  $E$  representa o erro de predição,  $d$  o número de parâmetros estimados,  $N$  o número de dados estimado e  $n_y$  o número de variáveis de saída do modelo. Quanto menor o valor de  $AIC$  melhor será o modelo em relação ao balanço da quantidade de parâmetros ajustados (complexidade do modelo) e sua precisão (erro  $E$  definido na Equação 5.12).

### 5.3.3 Correlação cruzada

A correlação cruzada é uma ferramenta padrão da estatística utilizada para avaliar modelos empíricos. A princípio, os dados são separados entre dados para treino e teste. Os dados para treino são separados entre dados de treinamento e validação.

A validação é útil para ratificar o modelo treinado com dados de validação a cada iteração. Desta forma, o modelo que melhor se adequar aos dados de validação é escolhido. Para evitar que ocorra um '*overfitting*' do modelo, após o treinamento o modelo é submetido aos dados de teste. Esse processo se repete o número de correlação cruzada selecionada, sendo que os dados de teste a cada repetição são diferentes dos anteriores. Desta forma o modelo é exposto a vários conjuntos de testes/treinamento diferentes, e o que melhor se adequar é escolhido.

## Parte II

### Materiais e métodos

## 6 Descrição dos materiais e aparato instrumental

### 6.1 Materiais

Os materiais utilizados para realização do presente trabalho estão citados abaixo:

i Óleo de rícino;

O óleo de rícino, com origens da semente da *Ricinus communis*, é utilizado como líquido de referência em testes de medições ultrassônicas devido a sua disponibilidade e alta atenuação acústica, como reportado em Kushibiki *et al.* (1995).

ii Óleo de girassol;

Óleo presente na semente do girassol (*Helianthus annuus*). Tratando-se de um óleo de uso cotidiano na preparação de alimentos. Esse óleo possui baixas atenuações acústicas, se comparado aos óleos minerais, e está bem caracterizado na literatura quanto as propriedades acústicas e físicas.

iii Emulsificante polirricionoleato de poliglicerol (PGPR);

PGPR é um emulsificante artificial utilizado em óleos vegetais, principalmente ligados ao preparo de emulsões de alimentos.

iv Óleo Naftênico;

Óleo proveniente da nafta no processo de refino do petróleo. Esse óleo possui alta atenuação acústica e será utilizado para verificar a sensibilidade do processamento do sinal (capítulo 3).

iv Emulsificante Span80.

Emulsificante aplicado no óleo naftênico para produzir emulsão de água em óleo.

### 6.2 Sistema de digitalização de sinais ultrassônicos

O sistema para digitalização e processamento dos sinais ultrassônicos, como esquematizado na Figura 6.1, apresenta os seguintes itens:

- Gerador de pulsos de ondas quadradas Parametrics modelo 5077PR;
- Pares de transdutores ultrassônicos da Parametrics com frequências centrais de 1, 2,25, 5, 10 e 15 MHz;
- Plataforma de medição PXI da *National Instruments*. Com controlador embutido contendo chassi modelo NI PXIe-1071 de quatro *slots*, sendo três *slots* híbridos para periféricos, modelo PXIe-8840 com processador *Intel Quad-Core*, um módulo osciloscópio/digitalizador de alta velocidade com oito canais amostrados simultaneamente modelo NI PXIe-5105;
- Ambiente de linguagem Python;
- Célula Ultrassônica;
- Bomba peristáltica;
- Banho hidrostático.

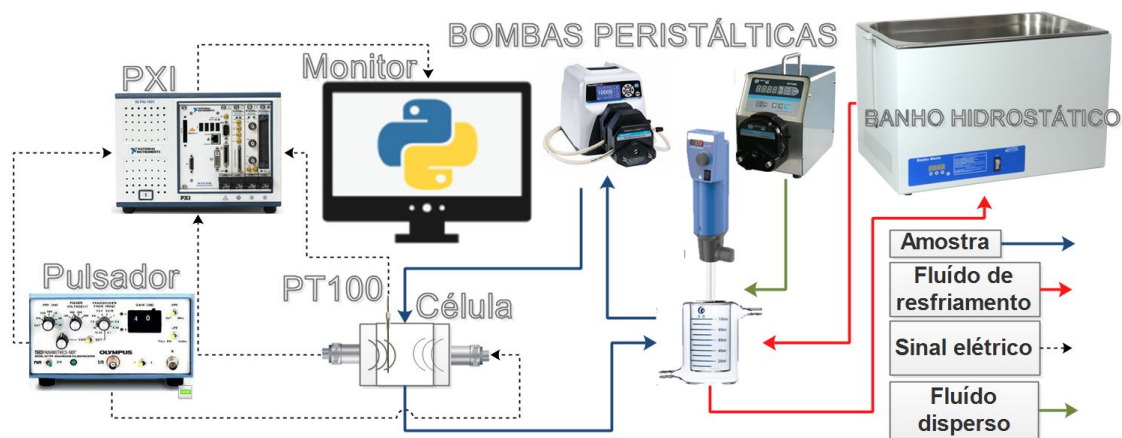


Figura 6.1 – Sistema de digitalização dos sinais ultrassônicos.

O pulsador foi configurado no modo pulso eco (emite e recebe o sinal elétrico), emitindo pulsos com uma frequência de pulsação de 100 Hz. O sinal elétrico excita o material piezelétrico dos transdutores que se deformam na frequência central emitindo ondas mecânicas (sinal sonoro), conforme a Figura 6.1. Os sinais captados pelos transdutores são digitalizados pelo PXI a uma taxa de amostragem de 60 MHz e resolução vertical de 16bits. Um sensor de temperatura PT100 foi acoplado a célula ultrassônica para monitorar a temperatura da amostra. O processo de digitalização dos sinais foi programado em ambiente Python.

A amostra, por sua vez, é disposta em um bécker encamisado que permite a troca térmica com fluido de resfriamento/aquecimento proveniente de um banho hidrostático (Figura 6.1). No bécker, a amostra circula por meio do bombeamento de uma bomba peristáltica com fluxo médio de 100 a 300 ml/min pra dentro da célula ultrassônica, onde a amostra é submetida aos sinais sonoros.

Na preparação da emulsão é utilizado um Turrax que cisalha a mistura fluida dos meios dispersos e contínuo. Esse processo ocorre com uma adição gradual do meio disperso na entrada do Turrax com uma taxa media de 3 ml/min até atingir a proporção de meio disperso desejada ( $\phi$ ).

Estes equipamentos estão disponíveis nos laboratórios utilizados para concretizar essa pesquisa: laboratório de sistemas químicos (LESQ/FEQ) e laboratório de engenharia de processos (LEP/FEA).

### 6.3 Descrição da célula ultrassônica

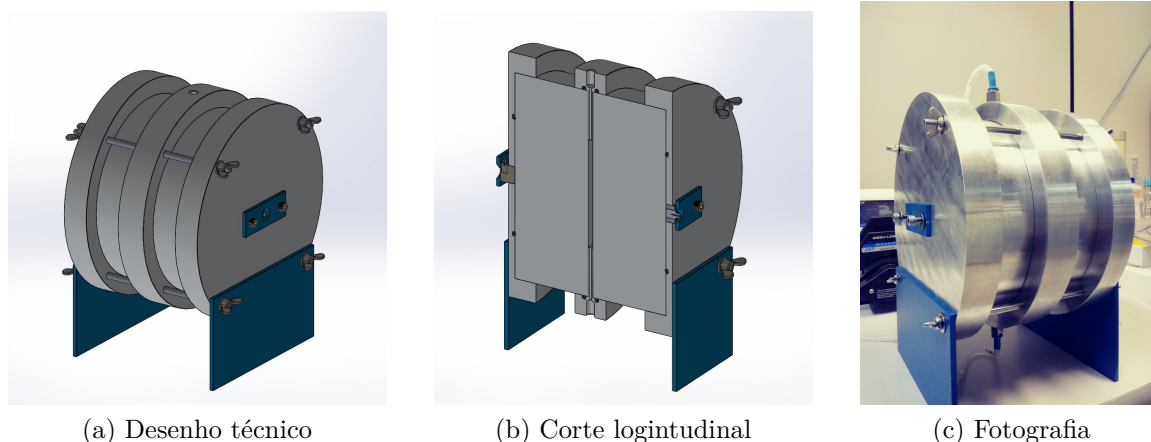


Figura 6.2 – Célula de medição de propriedades acústicas de fluidos.

Fonte: (SILVA, 2017)

Na Figura 6.2 é ilustrada a célula de medição ultrassônica que opera nos modos pulso-eco e emissão-recepção. Os transdutores ultrassônicos são acoplados em paralelos em contato com um suporte de duralumínio (Qualidade 6082-T6). Esse suporte possui 8 cm de comprimento ou altura, sendo esse valor de comprimento, também conhecido como linha de atraso, que é a distância entre o transdutor acoplado e a interface do suporte e a amostra (Figura 6.2b). As linhas de atraso foram acopladas e vedadas com as peças de união onde ocorre o acoplamento dos transdutores e a passagem da amostra. Os acoplamentos das peças

e os canais de vedação da célula foram feitas com anéis de vedação. A peça central possui uma câmara onde a amostra flui com 4mm e 5mm de espessura, onde o fluido é analisado através da passagem das ondas sonoras (Figura 6.2b). A célula apresentada foi desenvolvida por Silva (2017).

Semelhantemente a descrição abordada da Figura 3.2a, o sinal ultrassônico emitido pelo transdutor se propaga através da linha de atraso e a amostra, sendo parte do sinal refletido quando a onda encontra um meio de elevada impedância acústica. Esses ecos de reflexão e emissão são captados pelos transdutores. A Figura 6.2c apresenta uma fotografia da célula desenvolvida, observando nela as conexões de entrada e saída da amostra no sensor.



## 7 Metodologia experimental

### 7.1 Preparo das emulsões

Os procedimentos utilizados para preparar as emulsões foram classificados em dois tipos: procedimento gradual e direto.

No procedimento gradual para preparo das emulsões, descrito no trabalho de Okuro *et al.* (2019), a emulsão é preparada seguindo os seguintes passos:

1. Óleo e emulsificante são homogeneizados por 5 min a 40 °C para garantir uma boa distribuição do emulsificante;
2. Após a homogeneização, o óleo é levado a temperatura desejada para a análise;
3. Após atingir a temperatura desejada, o óleo é colocado no Turrax e a fase dispersa é adicionada gradualmente (1 a 3 ml/min), através de uma bomba peristáltica, até se atingir o nível de diluição desejada.

Neste caso, o Turrax é mantido com uma taxa de rotação de 10000 rpm pelo tempo necessário até a emulsão atingir o nível de diluição desejado. Esse procedimento é útil na preparação de emulsões mono-modais com tamanhos de gotas pequenas (aproximadamente 1  $\mu m$ ).

O procedimento direto, por sua vez, contempla, os mesmos passos presentes no procedimento gradual (Item 1 e 2). Entretanto, no último item (3), a adição da fase dispersa é instantânea. A princípio, adiciona-se instantaneamente a quantidade de fase dispersa necessária para se atingir a fração desejada ( $\phi$ ). Na segunda medida, adiciona-se uma segunda quantidade de fase dispersa para se atingir um segundo valor de  $\phi$  desejado, levando em consideração o  $\phi$  já presente na emulsão. Nesse procedimento, tendo em vista o objetivo de produzir emulsões com alto valores de raio médio das gotas, o turrax é mantido a baixa taxa de cisalhamento (5000 rpm).

A DTG da emulsão foi analisada qualitativamente pelas imagens do microscópio (Figura 7.1a). No microscópio uma pequena quantidade de emulsão foi fixada na lâmina e coberta por lamínula e observadas com lentes objetivas de 10, 40 e 100 vezes. A análise quantitativa da DTG foi feita através do equipamento Mastersizer (Figura 7.1b) que calcula a

distribuição através do princípio de espalhamento da luz. Neste caso, a amostra é previamente diluída para ser analisada no equipamento.



(a) Microscópio



(b) Light Scattering

Figura 7.1 – Instrumentos utilizados nas análises das emulsões: (a) Microscópio óptico (Carl Zeiss®), (b) Light Scattering (Malvern®).

As análises das propriedades acústicas foram realizadas no aparato experimental descrito na Figura 6.1. A Figura 7.2 apresenta a fotografia do aparato experimental.

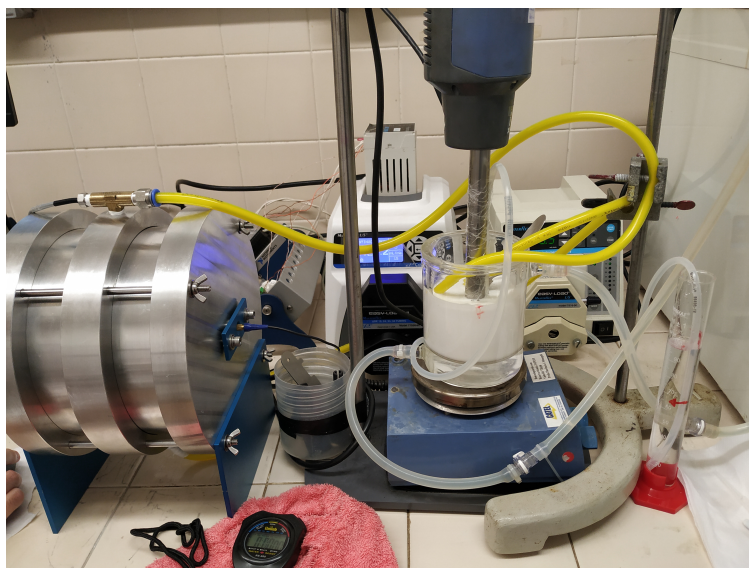


Figura 7.2 – Fotografia do aparato experimental para caracterização de emulsão por ultrassom.

## 7.2 Matriz de Testes Experimentais

A Tabela 7.1 apresenta a matriz dos experimentos realizados para a coleta dos dados ultrassônicos do óleo de girassol. Neste caso, dois conjuntos de testes foram feitos. O primeiro com o procedimento gradual, na tentativa de produzir emulsões mono-modais com gotas

pequenas. O segundo conjunto de teste, utilizando o procedimento direto, com taxa de cisalhamento menor (5000 rpm), na tentativa de produzir emulsões de gotas maiores.

Tabela 7.1 – Matriz de teste do óleo girassol, com o número de pontos coletados para cada  $\phi$  e procedimento (corridas 1 e 2).

$\phi$ %	Corrida 1	Corrida 2
	Procedimento gradual Turrax 10000 rpm	Procedimento direto Turrax 5000 rpm
10	10	20
20	10	0
22	0	20
30	10	20
40	10	20
50	10	20

O conjunto de teste da corrida 2 foi utilizado na elaboração da matriz de dados para o treinamento das máquinas de aprendizado. A corrida 1 foi utilizada, por sua vez, como conjunto de dados para a validação das máquinas treinadas. Ambas as corridas foram realizadas a temperatura de  $25 \pm 1$  °C em dias diferentes.

A propriedades físicas dos óleo utilizado nas corridas experimentais e da linha de atraso da célula estão dispostas na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Propriedades físicas dos óleo utilizados e da linha de atraso do sensor.

Óleo/ Propriedades físicas	Óleo de girassol (25 °C)	Água destilada (25 °C)	Linha de atraso (sensor)
Velocidade do som $c$ (m/s)	1469,9	1497	-
Densidade $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	920,9	997	2700*
Expansividade Térmica $\beta$ (K <sup>-1</sup> )	0,000711	0,00026	-
Calor específico $C_p$ (J/kgK)	1980	4178,2	-
Condutividade Térmica $\kappa$ (W/mK)	0,17	0,5952	-
Viscosidade $\eta$ (N/m <sup>2</sup> s)	0,054	0,00088	-
Atenuação Acústica $\alpha$ (Np/m)	$2,76e - 11f^{1,7}$	$2,5e - 14f^2$	-

Referência (MCCLEMENTS; POVEY, 1989) e \*(BJORNDAL *et al.*, 2008)

As constantes apresentadas no presente item foram implementadas no software de inversão matemática dos modelos acústicos (Figura 9.3).

## 8 Arquitetura das máquinas de aprendizado

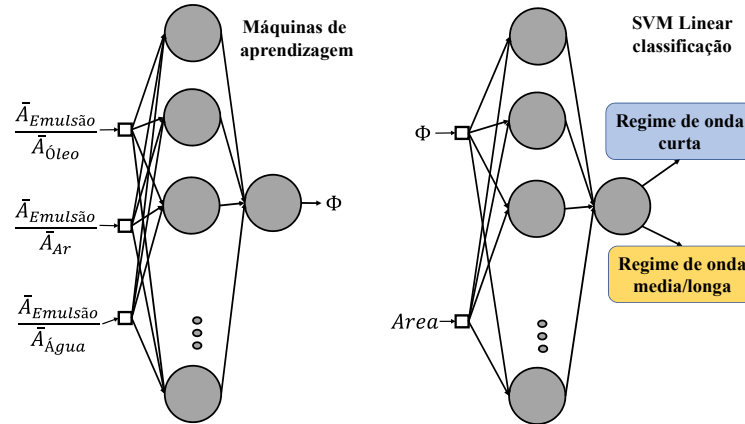


Figura 8.1 – Arquitetura das máquinas de aprendizado utilizadas para prognóstico da fração da fase dispersa (Água) nas emulsões (esquerda) e para classificação do regime de propagação das ondas na emulsão (direita).

Para realizar o acoplamento das máquinas de aprendizado com os modelos acústicos para melhorar a precisão da análise, foram elaboradas duas estratégias na aplicação das máquinas. A primeira estratégia é a utilização das máquinas para o prognóstico da fase dispersa  $\phi$ , sendo essa variável entrada nos modelos acústicos. A segunda estratégia é o emprego das máquinas na classificação do regime de propagação de onda. Essa estratégia é útil na escolha do modelo mais adequado para caracterizar as emulsões.

A arquitetura das máquinas de aprendizagem utilizadas para o prognóstico da fração da fase dispersa contemplou três variáveis de entrada (Figura 8.1). A primeira variável foi a razão das amplitudes do primeiro eco captado pelo transdutor emissor ( $A_1$  - Figura 3.2b) da amostra de emulsão e da fase contínua (óleo). A segunda variável, por sua vez, é a razão das amplitudes dos ecos com a amostra de emulsão e o eco sem nenhuma amostra (com ar). E por fim, a terceira variável é a razão entre a amplitude dos ecos com amostra de emulsão e água. A amplitude de cada eco é calculada através da integral do quadrado do eco na frequência (Equação 8.1).

$$\bar{A} = \int_{f_{min}}^{f_{max}} |A(f)|^2 df \quad (8.1)$$

A escolha dessas variáveis de entrada deu-se por meio de uma ampla investigação das possíveis variáveis relacionadas a fração da fase dispersa, com a temperatura constante. Dentre dessa investigação foram analisadas a relação da fase dispersa com a velocidade de grupo, velocidade de fase, amplitudes dos ecos  $A_1^*$  da amostra de óleo, água e emulsão. Porém, foi observado uma baixa correlação entre essas variáveis e o  $\phi$ , sendo inviável utiliza-las como entrada nas máquinas.

A arquitetura da máquina utilizada para classificar o regime de propagação de onda apresentou como entrada a fração de fase dispersa e a área do excesso de atenuação acústica (Figura 8.1). Essa área é dada pela relação presente na Equação 8.2.

$$\text{Area} = \int_{f_{min}}^{f_{max}} (\alpha_{emulsão}(f) - \alpha_{óleo}(f)) df \quad (8.2)$$

A estratégia 1 para o acoplamento da máquina na previsão do  $\phi$  no algoritmo de inversão matemática dos modelos é apresentado na Figura 8.2. Nesta situação o  $\phi$  estimado pelas máquinas entrará diretamente nos modelos como parâmetro.

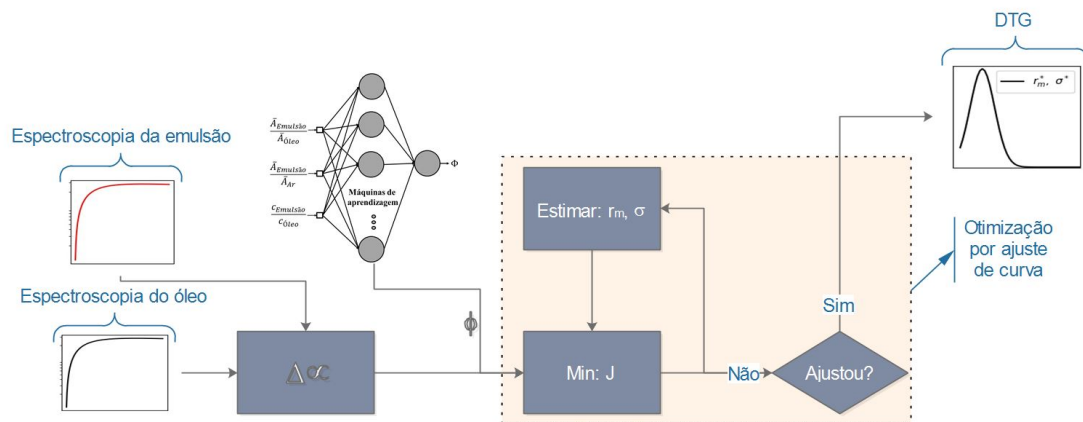


Figura 8.2 – Estratégia de acoplamento das máquinas com os modelos acústicos.

## Parte III

### Resultados experimentais e conclusões

## 9 Implementação do sistema supervisório

### 9.1 Sistema supervisório para monitoramento das propriedades acústicas de fluidos

Para monitorar as propriedades acústicas dos fluidos foi desenvolvido, em ambiente Python, um sistema supervisório que se comunica com os *drivers* do PXI e do sensor de temperatura, ilustrado na Figura 6.1. Essa comunicação ocorre por meio da biblioteca da NISCOPE.

A Figura 9.1 apresenta a interface do sistema supervisório implementado com as opções de visualização e processamento do sinal ultrassônico digitalizado na célula ultrassônica, presente na Figura 6.2.

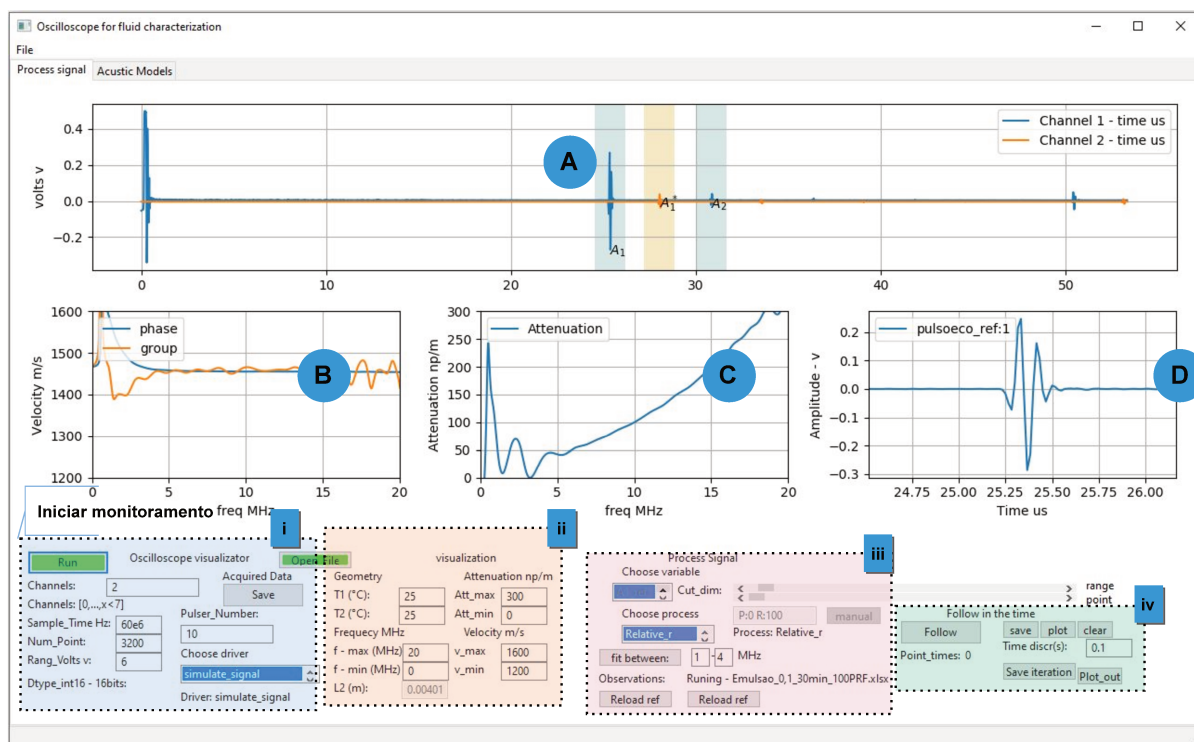


Figura 9.1 – Representação do sistema supervisório para monitoramento das propriedades acústicas de fluidos.

Nos itens posteriores temos a descrição dos algoritmos ilustrados na Figura 9.1.

- (i) Opções para digitalizar os sinais ultrassônicos (**A**): canais da placa osciloscópio do PXI, taxa de amostragem, número de pontos pela frequência de pulsação (configurado no pulsador), amplitude de visualização do pulso e o número de pulsos. A opção de adquirir os dados irão salvá-los em *xlsx* com o processamento no exato momento. As opções de *driver* são o PXI e um sinal simulado para testes (descrito posteriormente em maior detalhe);
- (ii) Opções de visualização da espectroscopia da atenuação (**C**) e velocidades (**B**) do sinal ultrassônico. A temperatura possui uma comunicação com o PT100 instalado na célula (Figura 6.2);
- (iii) Opções no processamento do sinal com os métodos da abordagem direta (Equações 3.26) com as atenuações das Equações 3.28 à 3.31, sendo a primeira opção "*ABC-Mean*" a média das quatro atenuações, e abordagem relativa (Equações 3.43 e 3.44). Neste item também se encontra a opção dos cortes dos ecos de forma automática (algoritmo de seleção automática dos ecos) ou manual. O corte manual é viável quando a amostra é muito atenuante e os sinais ecos apresentam amplitudes próximo à ordem dos ruídos. O gráfico **D** apresenta um apoio no momento de corte manual dos ecos, sendo ele uma ampliação do gráfico **A**;
- (iv) Item para acompanhar as mudanças das características acústicas da amostra no tempo. A opção de *salve*, neste caso, irá salvar as propriedades acústicas tanto no domínio da frequência, quanto no tempo em que se optou por acompanhar os dados (botão *Follow* na Figura 9.1).



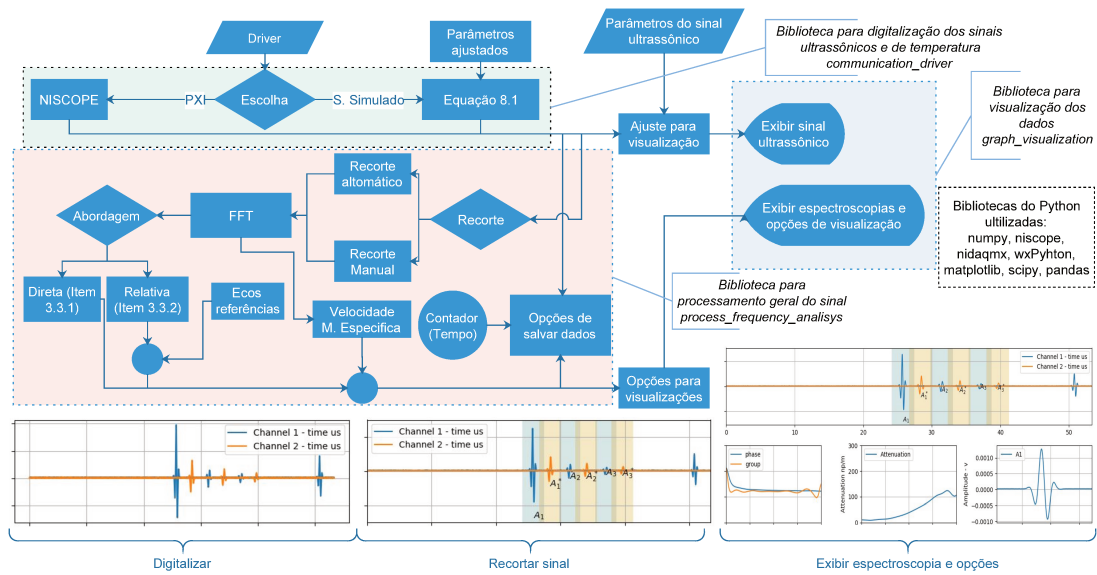


Figura 9.2 – Fluxograma dos algoritmos do sistema supervisorio representado na Figura 9.1.

A Figura 9.2 apresenta o fluxograma dos algoritmos implementados no supervisorio da Figura 9.1.

Basicamente, todo o sistema supervisorio foi construído com fundamento em três bibliotecas implementadas. A primeira biblioteca ilustrada na Figura 9.2 como biblioteca para digitalização dos sinais, tem a função de comunicação do ambiente computacional com as placas de digitalização do PXI, tanto com sinal elétrico dos transdutores ultrassônicos, quanto do sinal elétrico do PT100 (Figura 6.1). A opção de visualizar um sinal simulado tem caráter apenas de teste do sistema. Esse sinal simulado foi ajustado com sinal de água destilada digitalizada com transdutores de 2,25 MHz de frequência central. O ajuste se deu por meio da equação de onda gaussiana (Equação 9.1).

$$\text{Sinal}(t) = \sum_{i=1}^n A_i e^{-\sigma_i(t-t_{ci})^2} \cos(2\pi f_{ci}(t-t_{ci}) + \theta_i) \quad (9.1)$$

No qual,  $t$  é o tempo,  $n$  é o número de ecos simulados e  $\sigma_i$ ,  $t_{ci}$ ,  $f_{ci}$  e  $\theta_i$  são os parâmetros da onda gaussiana ajustada.

A segunda biblioteca ilustrada na Figura 9.2 como biblioteca para processamento geral do sinal, tem a finalidade de processar o sinal ultrassônico para extrair a espectroscopia das características acústicas da atenuação, velocidades e massa específica. De acordo com a abordagem utilizada, descrita no item 3.3.

A terceira biblioteca, ilustrada na Figura 9.2 como biblioteca para visualização dos dados, tem como objetivo apresentar os resultados graficamente no programa.

## 9.2 Sistema supervisorio para monitoramento e inversão matemática dos modelos acústicos

Para o monitoramento do resultado da inversão matemática dos modelos acústico em DTG com ou sem a aplicação das técnicas de aprendizado de máquina empíricos, foi desenvolvido de forma análoga ao item anterior um sistema supervisorio ilustrado na Figura 9.3.

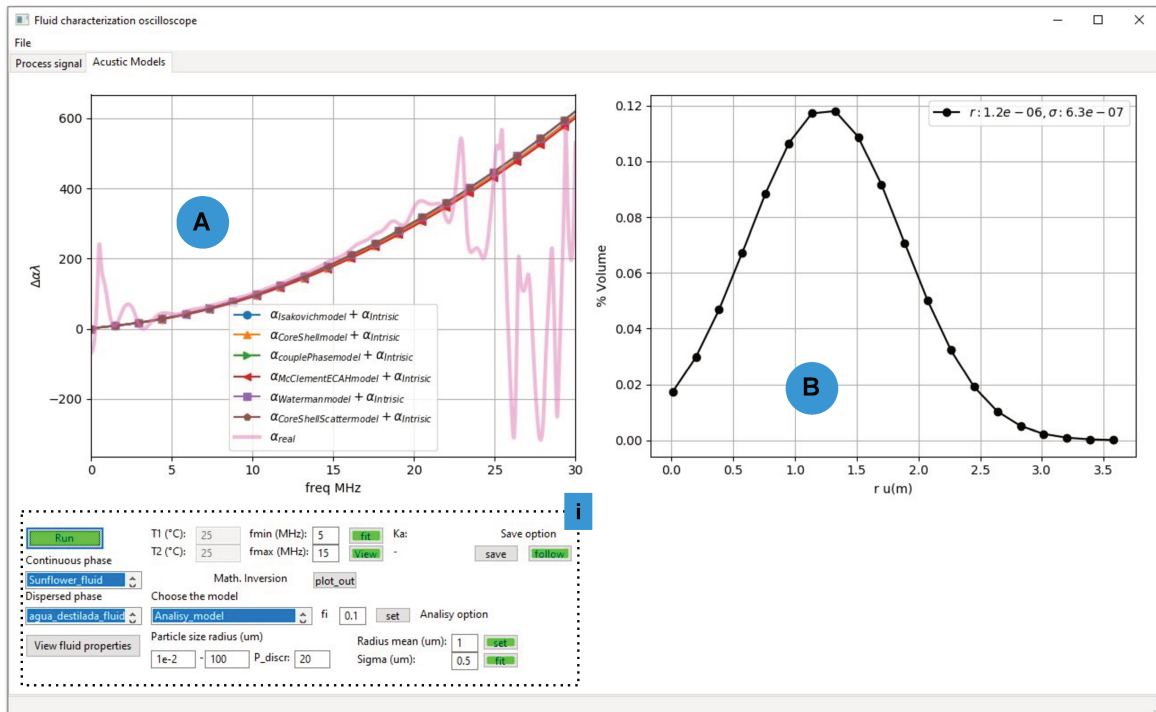


Figura 9.3 – Representação do sistema supervisorio para inversão matemática dos modelos acústicos.

De forma análoga ao supervisorio ilustrado na Figura 9.1, o supervisorio para inversão matemática contempla todas as funcionalidades presentes no fluxograma da Figura 9.2 adicionando a biblioteca para os modelos empíricos e inversão matemática dos modelos acústicos (algoritmo ilustrado na Figura 4.5).

Na Figura 9.3, o item **i** apresenta as opções da inversão matemática como: Modelo acústico; Extensão do raio médio das partículas; Fração da fase dispersa e as fases dispersa e contínua. Com essas opções e parâmetros já definidos é possível visualizar a atenuação

acústica  $\alpha$  ou excesso dela por ciclo  $\Delta\alpha\lambda$  e a distribuição normal do tamanho das gotículas dispersas.

### 9.3 Análise preliminar de óleos e emulsões

Como caráter inicial, para analisar a sensibilidade da célula ultrassônica, foram preparadas corridas experimentais para adquirir propriedades acústicas do óleo frente a variações na temperatura. O óleo escolhido para essa análise foi o óleo de rícino devido às propriedades acústicas conhecidas e disponíveis na literatura (TIAGO, 2018; KUSKIBIKI *et al.*, 1995). A Figura 9.4 apresenta a espectroscopia da atenuação acústica do óleo de rícino.

Na Figura 9.4, a avaliação da atenuação em 9 MHz foi analisada, visto que devido à alta atenuação do óleo de rícino ocorreu um deslocamento da frequência central do pulso que era 15 MHz. Pode-se observar, nesta análise, que existe uma forte relação da temperatura e a atenuação acústica da amostra. Quanto maior a temperatura, menor a viscosidade e menos atenuante será a amostra à passagem da onda sonora. Observando que os resultados para 23 °C se aproximaram dos valores encontrados na literatura. Nessa análise foi utilizada a abordagem direta (Secção 3.3.1) para se calcular a atenuação acústica.

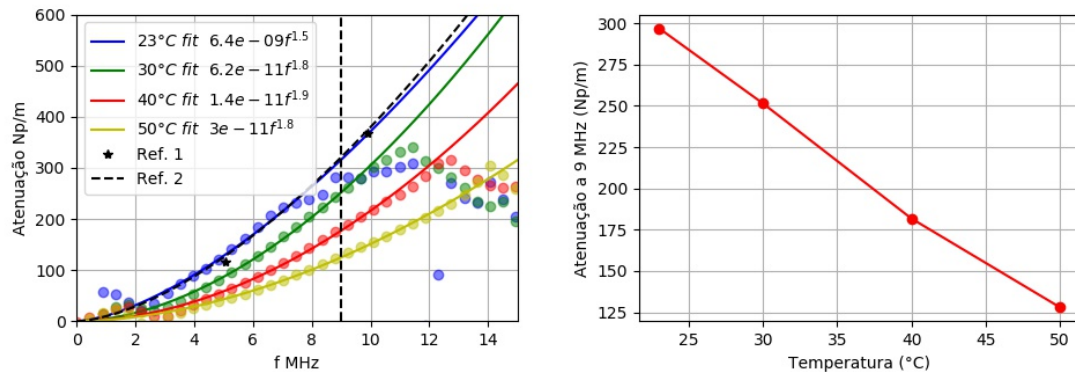


Figura 9.4 – Caracterização da atenuação acústica do óleo de rícino a várias temperaturas com o uso de transdutor de 15 MHz. Espectroscopia à esquerda e análise da frequência 9 MHz à direita, no qual a referencia 1 esta relacionada ao trabalho de Tiago (2018), e referencia 2 ao trabalho de Kuskibiki, (1995).

Uma segunda análise estudada foi a verificação da sensibilidade do processamento para caracterizar uma emulsão com diferentes níveis de diluição. Nesse estudo foram preparadas amostras de emulsões com o óleo naftênico de 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50% de massa de água (Figura 9.5). O preparo das amostras contemplou as etapas de emulsificação no Turrax (5

min à 10000 rpm) e, em seguida, a estabilização (15 min de descanso) e a análise na célula. Todas as amostras foram preparadas e caracterizadas a temperatura ambiente ( $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) com 2% em massa de emulsificante (Span-80).



Figura 9.5 – Amostras de emulsões de água em óleo naftênico com diferentes níveis de diluição.

A Figura 9.6 apresenta o resultado da caracterização das amostras tanto no espectro de frequência quanto na frequência central do transdutor ( $f_c$ ), sendo  $\phi$  o nível de diluição ou percentagem de água. Vale salientar que para esse estudo foi escolhido o transdutor de 2,25 MHz devido à alta atenuação da emulsão, o que inviabilizaria o estudo com transdutores de maior frequência. De forma análoga, na análise anterior foi utilizada a abordagem direta (Secção 3.3.1) para se calcular a atenuação acústica.

Observou-se qualitativamente no preparo das emulsões que as amostras com  $\phi$  de 10 e 15% apresentou uma aparência altamente viscosa, assemelhando-se a um creme gelatinoso. Porém, à medida que foi aumentada a proporção de água (aumentando o  $\phi$ ), a aparência da amostra tornou-se menos viscosa, comportando-se, visualmente, como a água. Essa constatação foi evidenciada na espectroscopia da amostra (Figura 9.6), a qual se observou um valor de máxima atenuação próximo a  $\phi=15\%$ , o que acredita-se ser o ponto de alta instabilidade devido à inversão das fases. A atenuação da amostra com esse nível de diluição foi tão alta que o processamento apresentou uma perda na precisão devido à amplitude dos sinais ecos, que aproximaram-se da ordem do ruído, o que gerou um espectro com picos como evidenciado na Figura 9.6 para  $\phi=15\%$ .

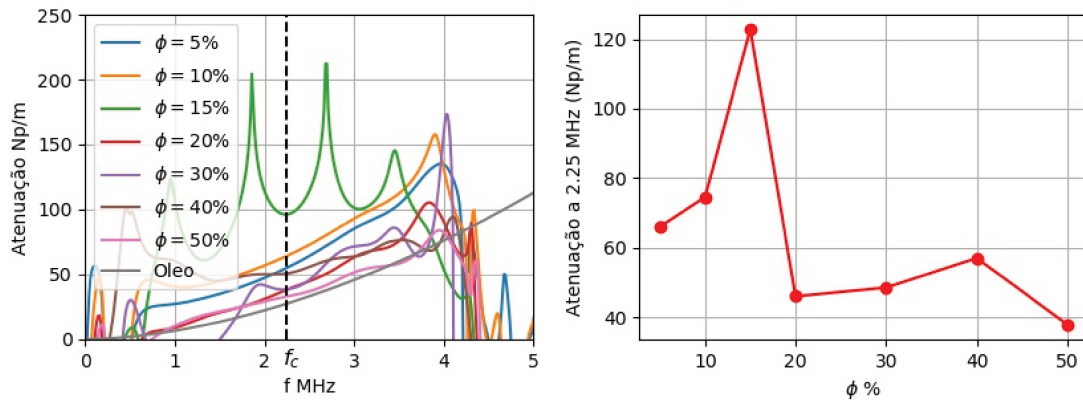


Figura 9.6 – Caracterização da atenuação acústica de emulsões de água em óleo naftênico para diferentes níveis de diluição. Espectroscopia à esquerda e análise da frequência central à direita.

### 9.4 Aspectos experimentais na aplicação dos modelos acústicos

Para se obter a inversão matemática dos modelos acústicos, uma etapa importante é definir o comprimento de banda do transdutor (extensão da frequência na qual a espectroscopia é definida).

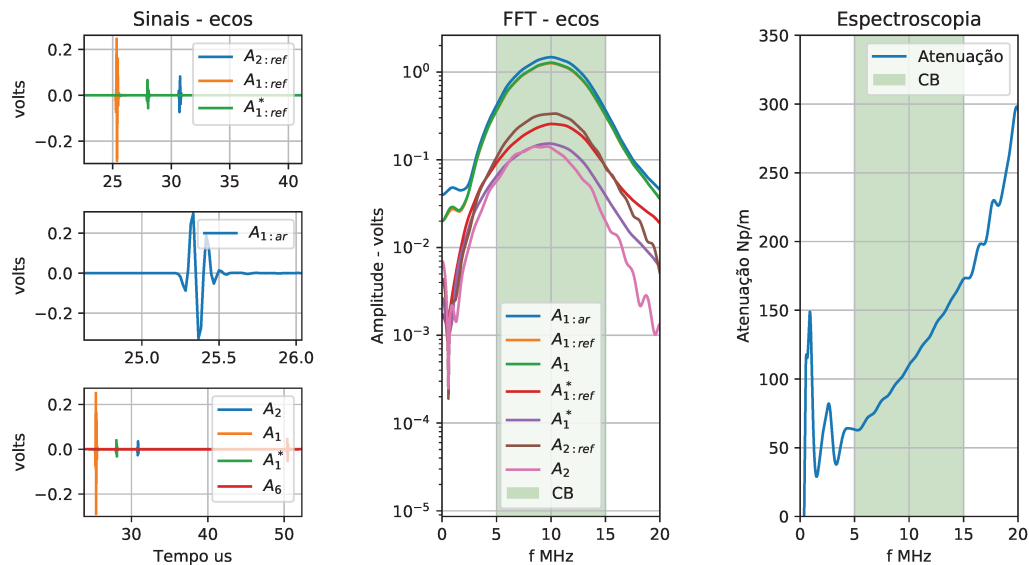


Figura 9.7 – Análise dos sinais ecos utilizados na construção da espectroscopia da atenuação via abordagem relativa. Dados obtidos da emulsão de água em óleo de girassol com fração de fase dispersa de 10%. Termo **CB** referente ao comprimento de banda com magnitude do sinal superior a -9dB.

Essa análise é realizada através da transformada rápida de Fourier (FFT) dos sinais ecos. Conforme apresentado na Figura 9.7, observou-se que 50% do sinal em amplitude da FFT está na faixa de 5 a 15 MHz, portanto, seguindo as abordagens para construção da espectroscopia, este intervalo foi utilizado no presente estudo para o ajuste da curva gerada pelos modelos acústicos.

# 10 Resultados das máquinas e análises estatísticas dos dados

## 10.1 Análise exploratória dos dados

A análise exploratória dos dados contemplou a matriz gerada pela corrida experimental 1 e 2 (Tabela 7.1). Os dados da corrida 2 foram usados para o treinamento das máquinas ao passo que os dados da corrida 1 foram utilizados para validação das máquinas treinadas. A Figura 10.1 apresenta a relação linear entre variáveis de entrada das máquinas de aprendizado e a variável de saída (fração da fase dispersa  $\phi$  %).

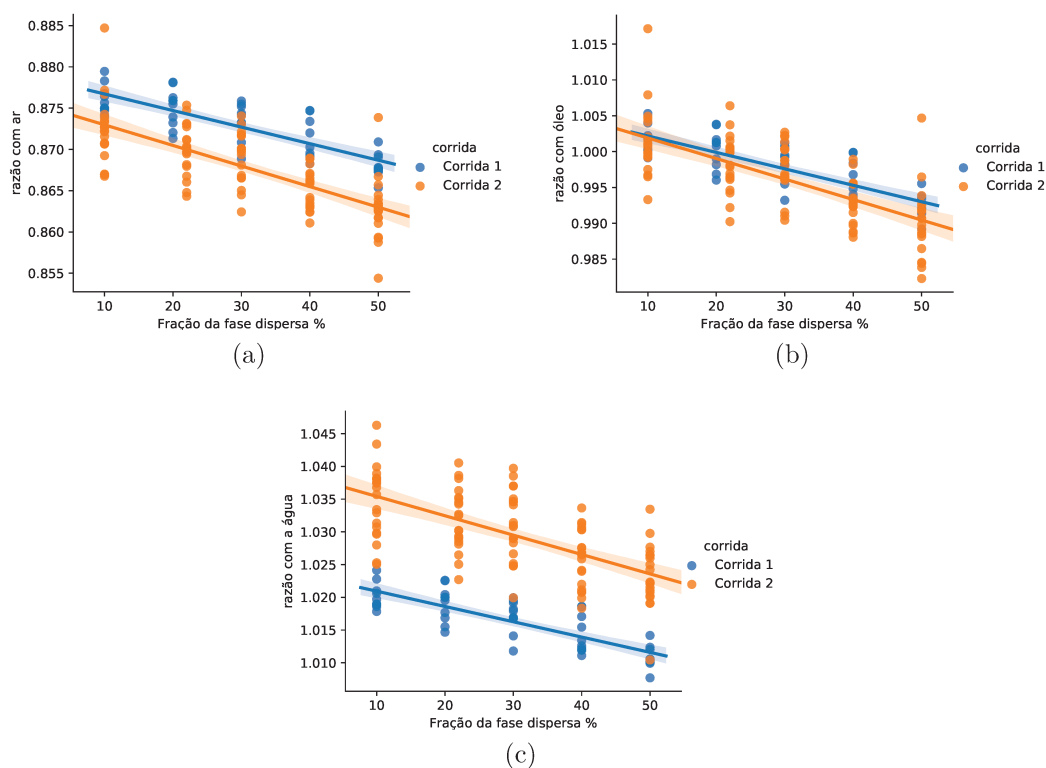


Figura 10.1 – Análise das relações lineares entre as variáveis de entradas e saída das máquinas utilizadas no prognóstico da fração de fase dispersa.

Conforme evidenciado na Figura 10.1, existe uma relação linear entre as variáveis de entradas e saída das máquinas, contudo observou-se uma alta dispersão nos dados para uma determinada variável de saída. Neste caso, a exemplo do  $\phi = 10\%$ , os dados de razões entre as

amplitudes dos ecos estão dispersos em um intervalo grande o suficiente para não identificar ao certo a qual  $\phi$  cada amostra pertence. Esse fato acarretou uma maior complexidade na precisão do treinamento das máquinas, indicando que elas podem apresentar uma boa generalização dos dados, porém, uma perda na precisão do prognóstico.

## 10.2 Análise do desempenho das máquinas de aprendizagem para o prognóstico da fração da fase dispersa

A análise do desempenho das máquinas foi realizada em um pequeno intervalo de busca dos parâmetros ótimos dos modelos. Esse intervalo de busca é esquematizado na Tabela 10.1, sendo que para esse conjunto de elementos de busca foi utilizada cinco correlações cruzadas. O critério para selecionar a melhor configuração foi a média do desempenho dos modelos nos dados de teste, a princípio, fixados em 20%. Os dados foram selecionados aleatoriamente pelo algoritmo da correlação cruzada. Vale salientar que a notação  $10^{i:j}$ , na Tabela 10.1 representa um vetor de busca  $[10^i, 10^{i+1}, \dots, 10^j]$ .

Tabela 10.1 – Intervalo de busca dos parâmetros dos modelos das máquinas de aprendizagem.

<b>Máquina de vetores de suporte</b>					
Parâmetros/ Kernel	C	$\gamma$	p	$A_0$	Equação
polinomial	$10^{-2:2}$	$10^{-2:2}$	1:3	1:3	5.9
rbf	$10^{-2:2}$	$10^{-2:2}$	1:3	1:2	5.10
sigmoidal	$10^{-2:2}$	$10^{-2:2}$	1:3	1:2	5.11
<b>Redes Neurais Artificiais</b>					
Função de ativação	Número de camadas ocultas (N)		Neurônios por Camada (n)		Equação
Logística	1:3		2:6		5.2
tanh	1:3		2:6		5.3
Linear	1:3		2:6		5.4

Os resultados das aplicações das máquinas de aprendizado para o prognóstico da fração de água dispersa no meio para o óleo de girassol são mostrados nas seções seguintes. Os dados utilizados no treinamento e testes das máquinas de aprendizado são referentes a corrida 2, presente na matriz de dados ultrassônicos dos experimentos realizados na produção de emulsão de girassol com diferentes teores de água à temperatura ambiente (Tabela 7.1).



A primeira análise, seguindo o universo de busca da Tabela 10.1, é a melhor arquitetura da RNA. A Figura 10.2 apresenta o resultado em desempenho do treinamento e teste, para cinco correlações cruzadas, das combinações de número de camadas e neurônios nas camadas intermediárias (camadas entre a entrada e a saída), conforme a Figura 8.1.

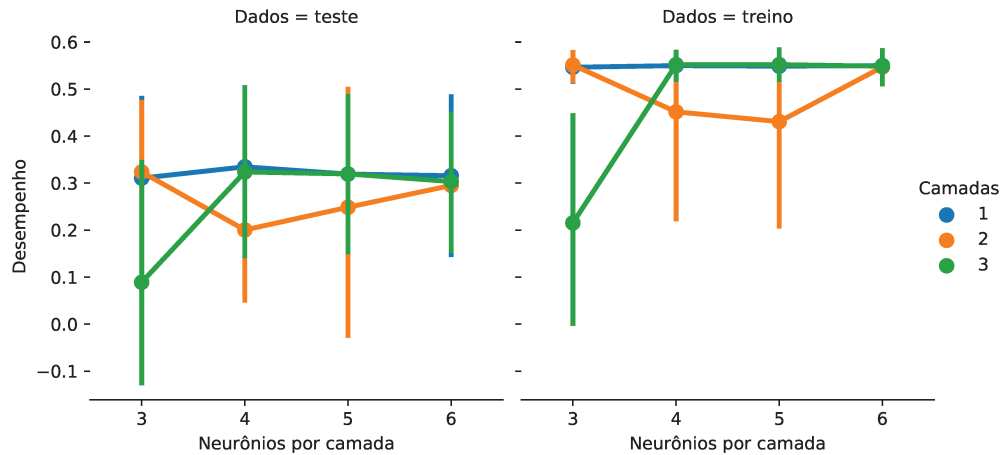


Figura 10.2 – Análise da arquitetura da RNA no desempenho.

Na Figura 10.2, ficou evidenciado que a arquitetura com apenas uma camada alcançou um desempenho superior, se comparada com arquiteturas com um número maior de camada. Ao passo que, para os dados de teste, o número de neurônios que apresentou um melhor desempenho foi 4.

Para avaliar as funções de transferências (RNA) e kernels (SVM), seguindo o intervalo de busca da Tabela 10.1, as máquinas foram submetidas a treinamentos com diferentes funções (Figura 10.3). Neste caso, a arquitetura da RNA já foi previamente definida (Figura 10.2).

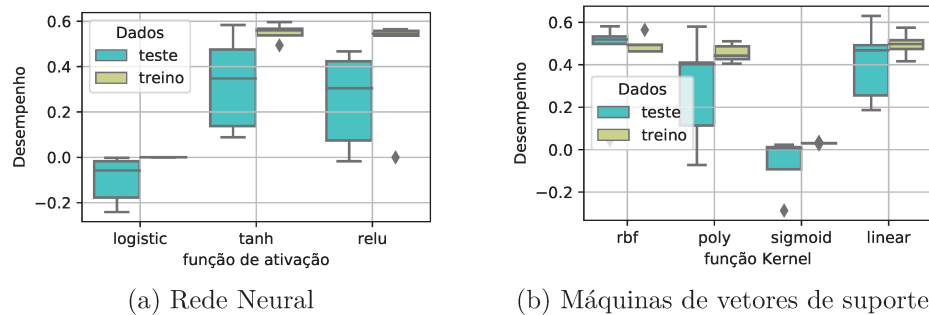


Figura 10.3 – Avaliação das funções de ativação para as redes neurais (10.3a) e funções kernel para a SVM (10.3b), com os parâmetros de melhores desempenhos presentes na Tabela 10.1.

O desempenho das máquinas com as funções mostrou que os dados se adequaram melhor as funções lineares, como evidenciado pelo desempenho das máquinas com funções lineares, SVM com a função kernel linear e RNA com a função de transferência *relu* (Figura 10.3). Exceto para o caso das RNA, nas quais o modelo com a função tangente hiperbólica apresentou um desempenho 24% melhor que a linear em relação aos dados de teste. Neste caso, as funções que apresentaram o melhor desempenho foram a linear e a tanh, para a SVM e a RNA, atingindo  $R^2 = 0,62$  e  $R^2 = 0,7$  para os dados de teste, respectivamente.

A avaliação final das máquinas, com as arquiteturas já definidas, deu-se pela curva de aprendizado em função do número de dados para treino/teste (Figura 10.4a e 10.4b). Neste caso, como esperado, quanto menor fração de dados para o teste, melhor o desempenho da máquina no teste. Entretanto, como essa diferença não se mostrou expressiva na mudança do desempenho, a fração de dados para teste foi mantida, como inicialmente, em 20% (80 amostras de dados para treino e 20 para teste). A Figura 10.4c apresenta o resultado final da comparação das máquinas em relação ao desempenho, e a Tabela 10.2 apresenta o mesmos resultados com relação aos critérios estabelecidos no capítulo 5.

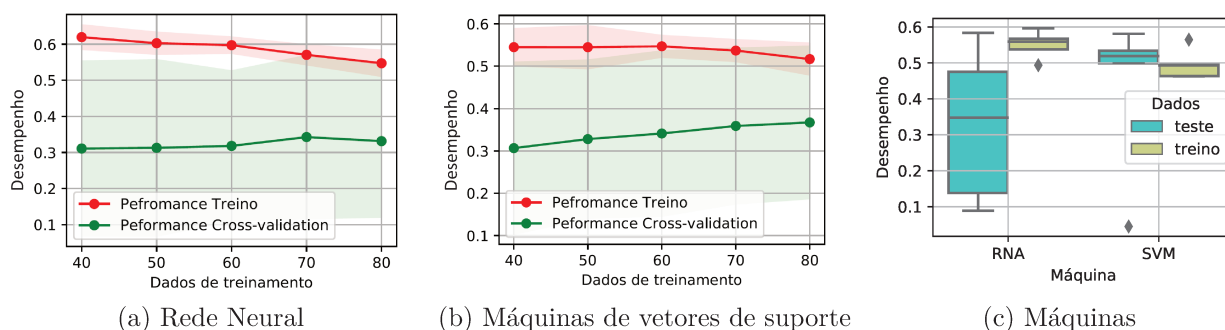


Figura 10.4 – Curva de avaliação na divisão de dados (teste/treino) no desempenho (10.4a e 10.4b). Avaliação final das melhores configurações da SVM e RNA (10.4c).

Tabela 10.2 – Resultados da aplicação dos critérios de avaliação das máquinas.

	MSE - Corrida 1	MSE - Corrida 2	AIC
SVM	143,6	91,08	300,4
RNA	184,41	84,37	308,8

De uma forma geral, apesar de um amplo intervalo de busca (Tabela 10.1), as máquinas não apresentaram um bom desempenho. Isso fica melhor evidenciado com as baixos desempenhos (valores de  $R^2$  próximo a 0,5) e os erros médios de 9,5% no prognóstico do  $\phi$ . Esse fato ocorreu, como discorrido anteriormente, devido à falta de representatividade dos

dados (Figura 10.1) que implicaram numa boa generalização das máquinas, porém, uma má precisão. Em relação ao critério de AIC, como os erro quadrado médio MSE's das máquinas não apresentaram muita diferença, o número de parâmetros ajustados apresentou mais peso no cálculo. Logo, como a SVM possui menos parâmetros ajustados, o seu AIC apresenta um valor menor.

Em relação à segunda estratégia abordada no capítulo 8, a Figura 10.5 apresenta o resultado do emprego da SVM, com a função kernel linear para a classificação do regime de propagação da onda.

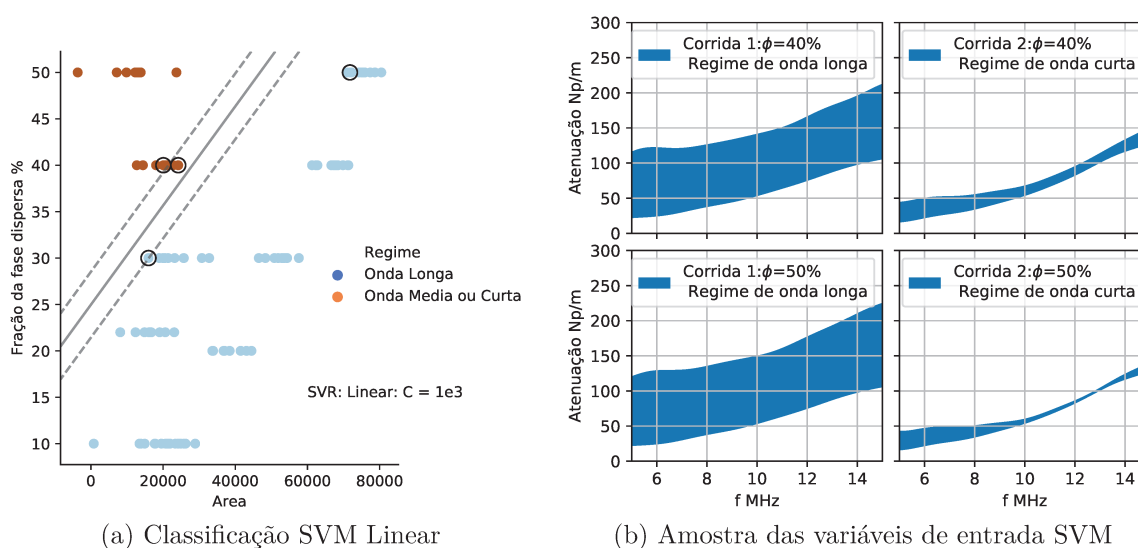


Figura 10.5 – Resultado da aplicação da SVM para classificação das emulsões quanto ao regime de propagação da onda (10.5a). Avaliando uma amostra da entrada do modelo de classificação SVM (10.5b).

Na Figura 10.5a, ficou evidenciado que classificar o regime de propagação da onda foi uma boa estratégia, visto que os regimes, para esse conjunto de variáveis, fração da fase dispersa  $\phi$  e área do excesso de atenuação são linearmente separáveis. A Figura 10.5b apresenta 4 pontos amostrais (presentes na Figura 10.5a), evidenciando a diferença na área do excesso de atenuação para os diferentes regimes de propagação da onda. Isso, pode ser explicado, pelo entendimento que para o regime de onda longa, as gotículas tendem a se compactarem e os efeitos das dissipações viscosas e térmicas são mais expressivas ao passo que regime de onda curta, como as gotas são maiores, o efeito mais expressivo será o espalhamento. Como o efeito do espalhamento é menor que os efeitos térmicos e viscosos, para baixo contraste da massa específica entre a fase contínua e dispersa, a área do excesso de atenuação é menor.

# 11 Resultados da aplicação dos modelos acústicos

## 11.1 Contribuições dos efeitos dissipativos na atenuação

Para avaliar qualitativamente as parcelas das contribuições na atenuação acústica da emulsão de água em óleo de girassol em função do número de onda (Equação 4.2), considerando a fração de água de 10%, foi simulado a curva presente na Figura 11.1. Sendo neste caso as curvas simuladas pelas equações 4.64 a 4.66, considerando um espectro de 0,5 a 15 MHz e emulsão com distribuição monomodal de raio de 1, 5 e 10  $\mu m$ .

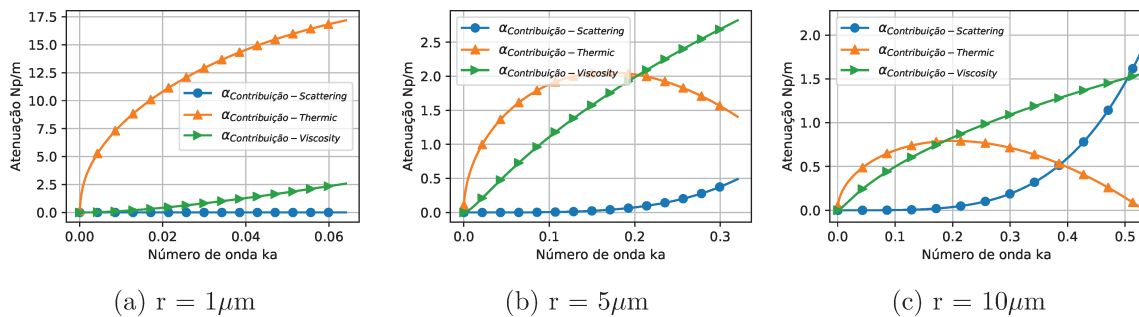


Figura 11.1 – Simulação das contribuições da atenuação acústica para diferentes raios médios.

Conforme esperado, o efeito térmico na atenuação para regime de onda longa ou partículas muito pequenas é predominante (Figura 11.1a). À medida que se aumenta o tamanho das gotas até entrar no regime de onda média (quando o comprimento da onda é igual ao da partícula), o efeito do espalhamento acústico na atenuação tende a ser predominante (Figura 11.1b e 11.1c). Isso explica o fato de que os modelos que são baseados nos efeitos térmicos e viscosos tendem a prever melhor emulsões com gotas pequenas, como exemplo do modelo de Isakovitch (ISAKOVICH, 1948), *Core-Shell* (HEMAR *et al.*, 1997) e *Coupled Phase* (EVANS; ATTENBOROUGH, 1997). Em outro ponto, os modelos que consideram o espalhamento como predominante, tendem a prever melhor a DTG de emulsões com gotas maiores, como exemplo do modelo de Faran e Anderson (FARAN, 1951; FEUILLADE; CLAY, 1999).

## 11.2 Factibilidade dos modelos acústicos

Para se estudar a factibilidade dos modelos acústicos, os pontos das corridas experimentais referentes a Tabela 7.1, foram submetidos a análise da DTG no equipamento *Light Scattering* da Mastersize. Essas medidas então dispostas na Figura 11.2.

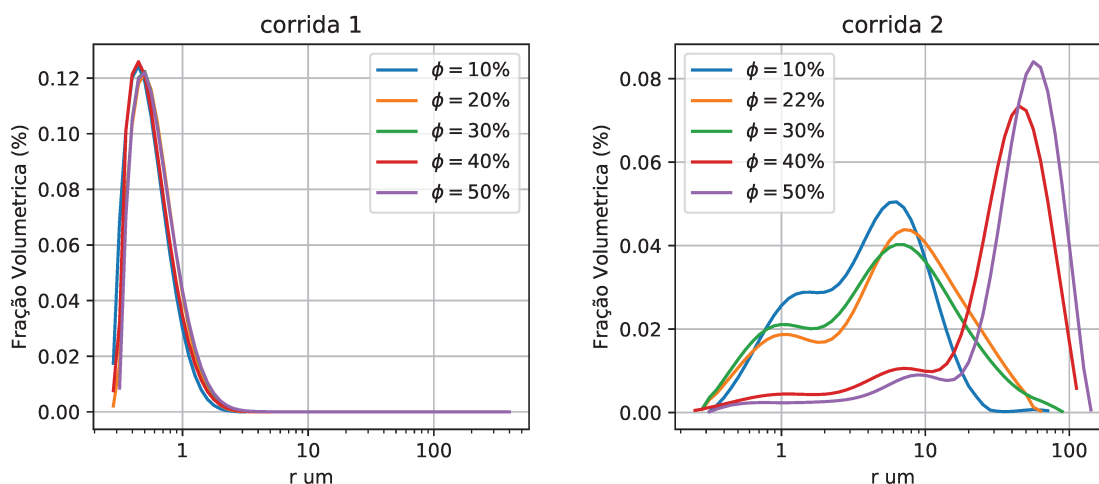


Figura 11.2 – Distribuição volumétrica do raio das gotas dispersas para as corridas experimentais 1 e 2. Medidas coletadas pelo equipamento *Light Scattering*/Mastersize.

Observando que, seguindo o procedimento estabelecido no capítulo 7, foi possível produzir emulsões quasi-monodispersas com raio de gotas abaixo de  $1 \mu m$ , e produzir emulsões com tamanho de gotas próximas a  $50 \mu m$ . Outra característica da corrida 2 é que até 30% as DTG mostraram um comportamento bimodal (Figura 11.2).

A Figura 11.3 apresenta as curvas de todos os modelos implementados para os pontos experimentais da corrida 1 e 2. Sendo a curva da espectroscopia real, mensurada pela célula ultrassônica, medida em triplicata. As curvas dos modelos foram geradas para a resposta em DTG do Light Scattering como entrada. Esse primeiro estudo teve a finalidade de analisar os modelos que mais se adequaram aos dados. Para se analisar quantitativamente os modelos, a Tabela 11.1 apresenta o MSE entre as curvas dos modelos implementados e a espectroscopia mensurada (Figura 11.3). Considerando o comprimento de banda do transdutor de 5 a 15 MHz, como discorrido na secção 9.4.

As respostas dos modelos em espectroscopia mostraram que, para emulsões com regime de ondas longas e baixa fração de água (corrida 1 -  $\phi=10\%$ ), os modelos que levam em consideração o efeito térmico e viscoso como predominante apresentaram um resultado mais preciso. Dentre esses modelos, o que acopla os mecanismos de espalhamento térmico e viscoso

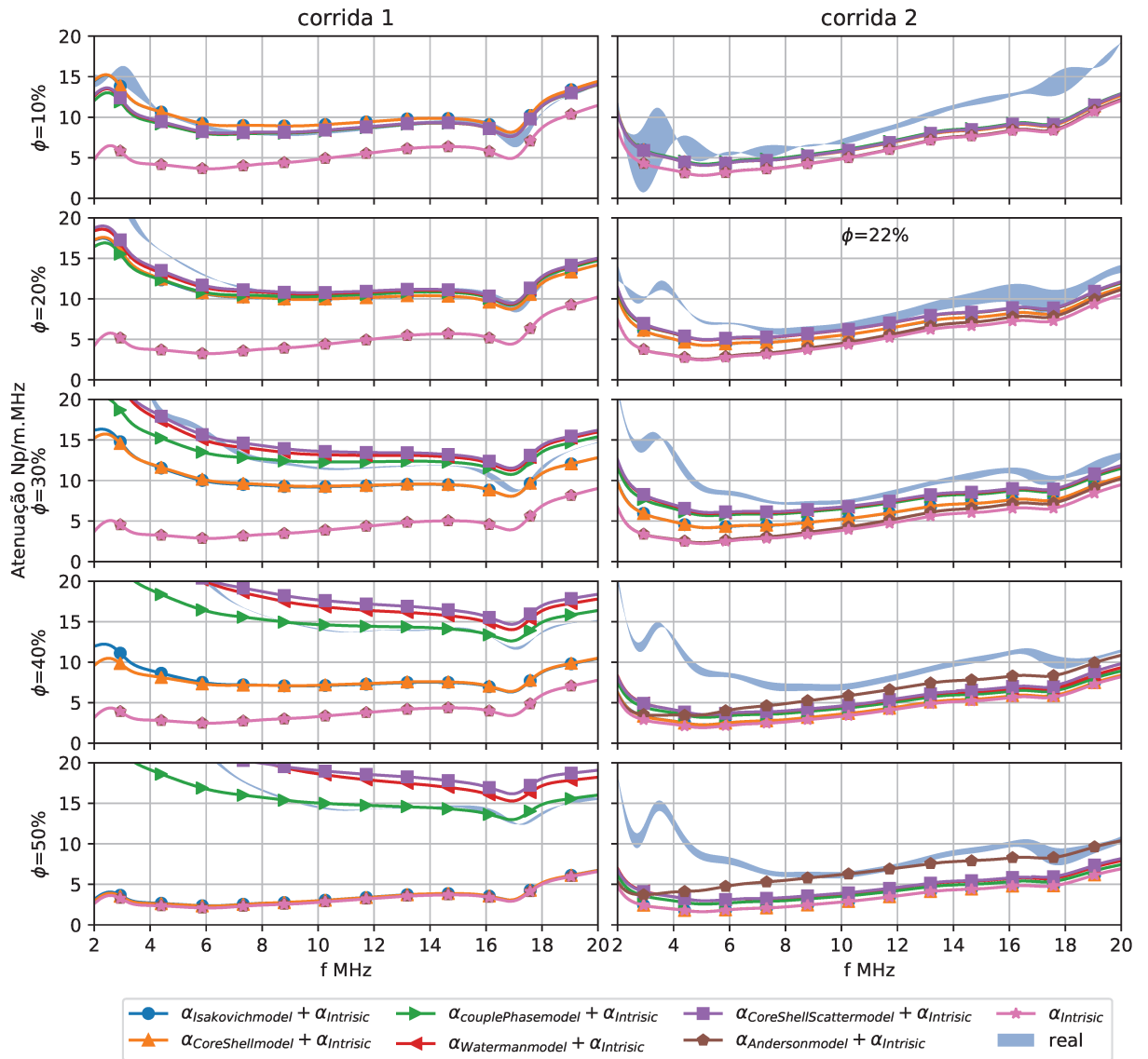


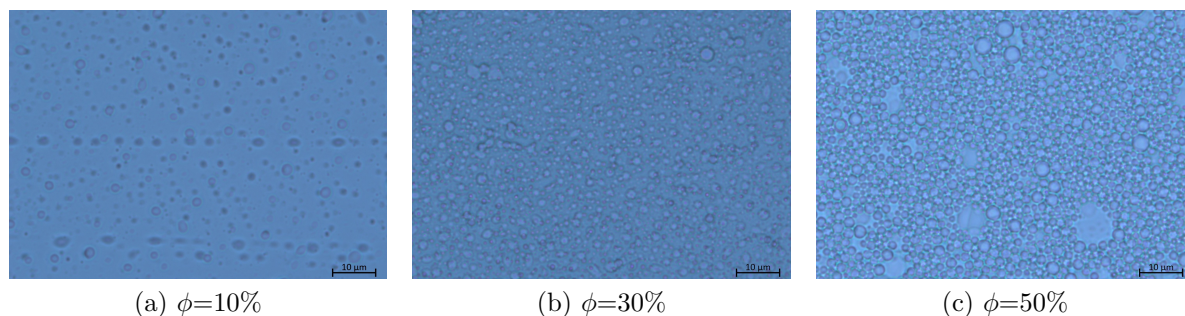
Figura 11.3 – Espectroscopia ultrassônica dos pontos experimentais das corridas 1 e 2. Valores reais obtidos pelo sombreado da triplicata e simulados pelos modelos acústicos utilizando o DTG medido através da técnica de Light Scattering.

Tabela 11.1 – MSE das curvas de espectroscopia simuladas dos modelos acústicos com as obtidas experimentalmente (Figura 11.3).

Corrida	Modelo	10%	20%	30%	40%	50%
1	Anderson	1326	3865	6998	13391	16002
	CoreShellScatter	<b>7,6</b>	37,3	284,3	941	1566
	CoreShell	42,9	52,9	860,4	6005	15505
	Isakovich	43	55,1	900,1	6049	15485
	Waterman	8,4	<b>31,9</b>	181,2	536,6	1166
	CoupledPhase	10,7	37,5	<b>81,2</b>	<b>137,1</b>	<b>152</b>
2	Anderson	752,5	473,9	1317	<b>391,4</b>	<b>75,17</b>
	CoreShellScatter	348,9	<b>38,6</b>	<b>132,1</b>	936,6	821,3
	CoreShell	377,4	143,7	705,7	1736	1584
	Isakovich	377,4	144	708,8	1736	1584
	Waterman	352,6	42,6	152	998	851
	CoupledPhase	<b>307,3</b>	43,1	202,8	1201	1088

com o mecanismo de dissipação térmica pelas camadas formadas pela fase dispersa e contínua, no que se refere ao regime de onda longa pouco concentrado, o mais completo nesse trabalho implementado (modelo *CoreShellScatter*). Observando também que os modelos de Waterman e Coupled Phase nessas condições também apresentam um desempenho superior aos outros modelos.

À medida que se aumenta a fração da fase dispersa (corrida - 1), para regime de onda longa, as gotículas tendem a se compactarem e o efeito das interações entre eles tendem a ser mais expressivos. Portanto, como esperado, para frações de água acima de 20% (Tabela 11.1), o modelo que contempla o acoplamento das fases (modelo *Coupled Phase*) apresenta um resultado mais preciso. A Figura 11.4 apresenta a microscopia da emulsão para concentrações diferentes, evidenciando o acoplamento das gotas em condições de alta concentração.

Figura 11.4 – Microscopia da emulsão de água em óleo de girassol para diferentes concentrações da fase dispersa ( $\phi$ ).



Para a corrida 2 (Tabela 11.1), as DTG's, apresentada pela *Light Scattering*, apresentou um comportamento bimodal até a concentração da fase dispersa em 30% (Figura 11.2). Sendo que neste caso, as gotículas apresentaram tamanhos médios de aproximadamente entre 1 e 7  $\mu\text{m}$ . Nessas condições, o regime de propagação da onda ainda é a longa, porém com valores de  $ka$  próximos a 0,5. Os modelos *Coupled Phase* e *Core Shell Scatter*, sendo os mais completos aqui implementado em questão de teoria, apresentaram a melhor acurácia em relação a prever o espectro da atenuação acústica da emulsão (Tabela 11.1). E então como esperado para regime de onda curta ( $ka > 1$ ), como o caso apresentado pelas emulsões da corrida 2 para  $\phi = 40$  e 50%, o modelo de espalhamento elástico (modelo do Anderson (1950)) apresentou uma melhor precisão.

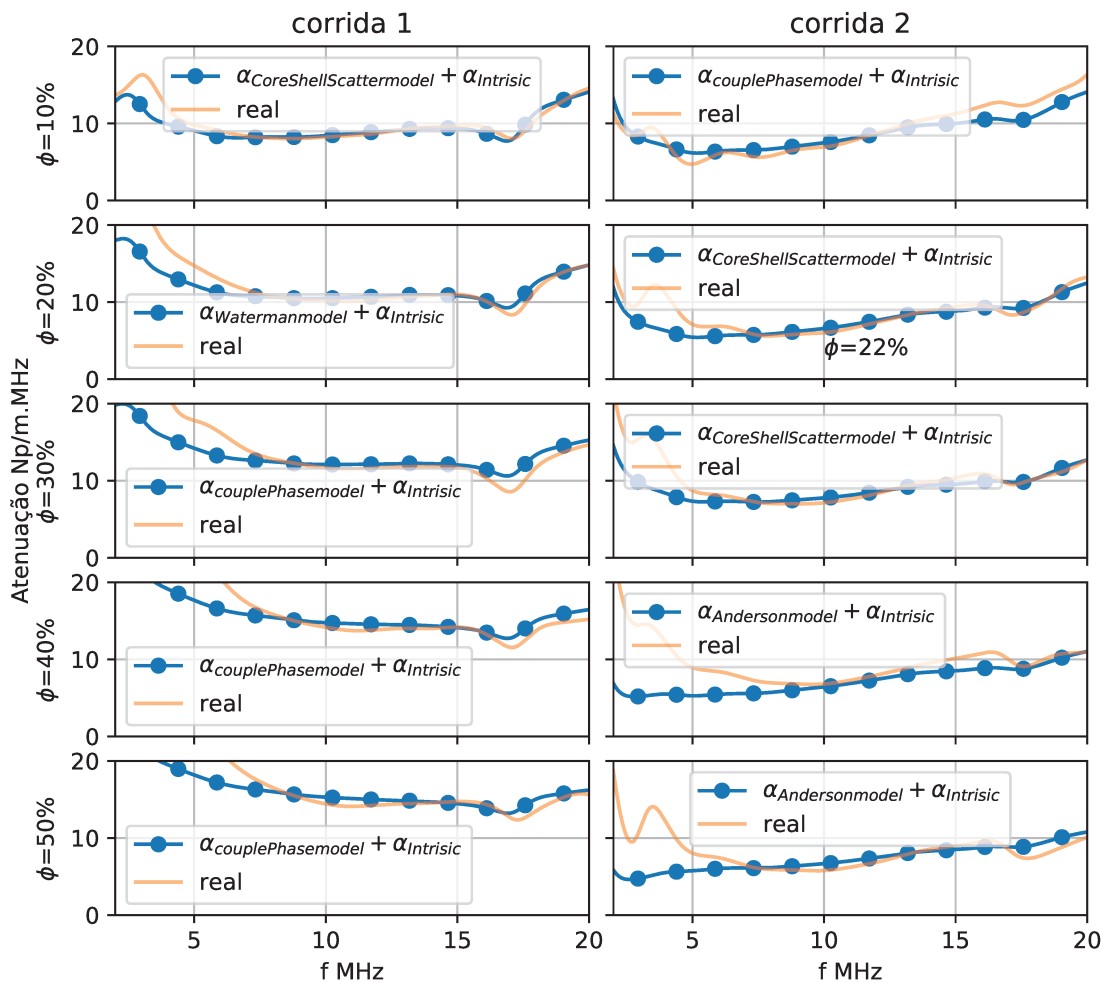


Figura 11.5 – Curvas ajustadas pelos modelos que apresentaram menor MSE para o conjunto de teste.



A Figura 11.5 apresenta o resultado do ajuste dos modelos que teve o menor MSE com sua respectiva corrida experimental e fração de fase dispersa. Neste caso, por exemplo, o ajuste para a inversão matemática da corrida experimental 1 e  $\phi$  de 10% deu-se por meio do modelo *CoreShellScatter*. A resposta do ajuste dos modelos em DTG estão apresentadas na Figura 11.6.

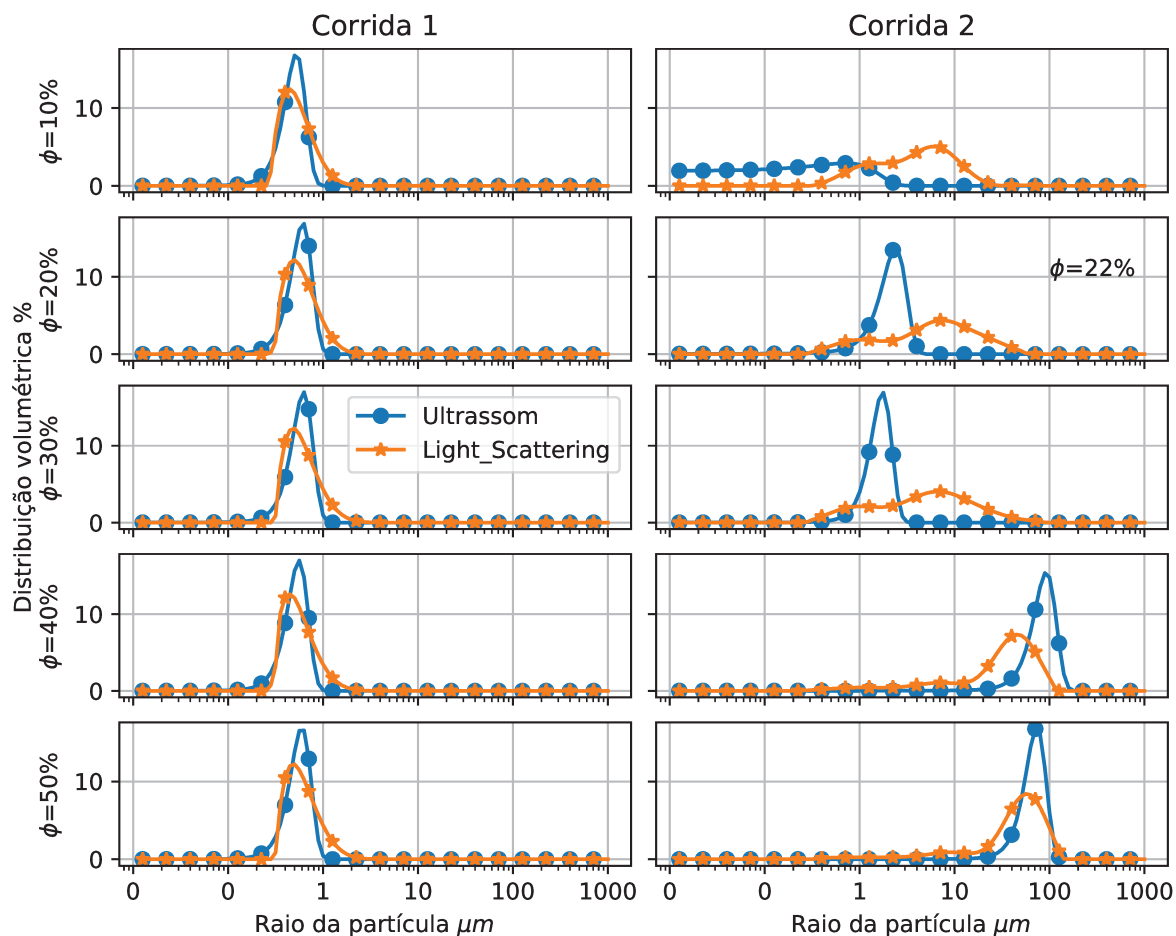


Figura 11.6 – Resposta em distribuição volumétrica das curvas ajustadas na Figura 11.5.

### 11.3 Aplicação das estratégias com as máquinas de aprendizagem

Para o melhor entendimento dos resultados com o emprego dos modelos acústicos com e sem o acoplamento das máquinas, seis cenários foram criados.

O primeiro cenário contempla o emprego dos modelos acústicos que melhor se adequaram ao espectro experimental (Tabela 11.1). Neste caso, o ajuste deu-se para estimar

os parâmetros de raio médio  $r_m$  e dispersão  $\sigma$  da DTG gaussiana (Equação 4.69). O segundo cenário, de forma análoga ao primeiro, contempla o emprego dos mesmos modelos acústicos para o ajuste dos parâmetros da gaussiana, porém o ajuste deu-se para estimar três parâmetros, o raio medio  $r_m$ , dispersão  $\sigma$  e a fração da fase dispersa  $\phi$ .

O terceiro e o quarto cenário contemplam, de forma análoga aos cenários anteriores, o emprego dos modelos para estimar os parâmetros da DTG. Entretanto, neste caso, as máquinas de aprendizagem foram utilizadas para prever a fração de fase dispersa  $\phi$ , assim como abordado na primeira estratégia (Capítulo 8). O cenário 3 utilizou a RNA para estimar  $\phi$  ao passo que no cenário 4 a máquina utilizada foi a SVM.

O resultado geral dos cenários de 1 a 4 são apresentados na Tabela 11.2, sendo o termo **C** referente aos cenários, e o termo **LS** referente aos resultados obtidos pelo *Light Scattering*.

Tabela 11.2 – Resultado em raio médio ( $r_m, \mu m$ ) e fração da fase dispersa ( $\phi \%$ ) dos cenários 1 a 4.

		<b>LS</b>	<b>C:1</b>		<b>C:2</b>		<b>C:3</b>		<b>C:4</b>	
Corrida	$\phi$	$r_m$	$r_m$	$r_m$	$\phi_{fit}$	$r_m$	$\phi_{RNA}$	$r_m$	$\phi_{SVM}$	
	10%	0,45	0,56	0,67	12%	0,66	13%	0,57	11%	
1	20%	0,5	0,64	0,8	47%	0,44	14%	0,39	12%	
	30%	0,5	0,65	1,2	30%	0,34	15%	0,3	13%	
	40%	0,45	0,58	1,2	40%	0,36	23%	0,33	21%	
	50%	0,5	0,61	0,61	49%	0,4	28%	0,38	26%	
	10%	1,8/6,3*	0,71	0,71	9%	0,89	22%	0,89	22%	
2	22%	2/7*	2,38	2,4	22%	1,7	14%	1,7	14%	
	30%	1/7.4*	1,7	1,4	24%	1,36	22%	1,36	22%	
	40%	44,6	83,7	84,4	9%	84	29%	84	29%	
	50%	56,2	73,4	71,8	24%	106	32%	106	32%	

\*Distribuição Bimodal

Podemos observar, como evidenciado pela Tabela 11.2, que de uma forma geral, todos os cenários apresentam um desempenho razoável no que se diz respeito a previsão do raio médio com exceção da corrida 2 -  $\phi = 40\%$  que apresentou uma diferença relativamente grande na previsão dessa variável. Outro ponto a destacar é que, devido ao intervalo de busca amplo empregado no ajuste do modelo para estimar 3 parâmetros (cenário 2), o ajuste que é uma otimização, pode ter sido levado a um ponto de mínimo local que não representa a combinação dos parâmetros do experimento, principalmente, no que se diz respeito a previsão do  $\phi$ .

Outra importante observação destacada na Tabela 11.2 é que nenhum dos cenários apresentou um desempenho adequado quanto a previsão da fase dispersa  $\phi$ . O baixo

desempenho das máquinas nesses cenários se deu pelos motivos discorridos no capítulo 10. Observando que, neste caso, devido à baixa qualidade dos dados para o treinamento, as máquinas apresentaram um baixo desempenho no prognóstico da fração de fase dispersa  $\phi$ . Uma explicação alternativa para esse fato é que os dados experimentais utilizados para o prognóstico do  $\phi$  não apresentaram uma relação direta com essa variável, o que indica que essa variável é mais complexa e mais influenciada por outras variáveis de entrada que apenas as razões entre as amplitudes dos ecos refletidos na interface da linha de atraso e amostra.

Os dois últimos cenários foram construídos com a finalidade de uma aplicação dos modelos aqui reportados em linha. Por exemplo, para se acompanhar as mudanças da DTG de uma determinada amostra no tempo, espera-se que a análise ou o processamento, seja capaz de identificar qual o modelo mais adequado para se estimar os parâmetros da DTG no tempo. Com esse intuito e com base nos resultados apresentados na Tabela 11.1, foi observado a predominância de dois modelos para todos os regimes de propagação da onda: o modelo do *Coupled Phase* para regime de onda longa e o de Anderson para regime de onda curta. Assim, os cenários 5 e 6 foram analisados com a soma das contribuições de ambos os modelos, seguindo o exemplo de Richter *et al.* (2007). A soma desses modelos engloba de forma geral todos os mecanismos de dissipação (acoplamento da dissipação térmica e viscosa com a do espalhamento elástico). E para evitar que o ajuste se direcione a um ponto de mínimo que não representará os dados experimentais, a máquina de classificação foi acoplada.

Como reportado no capítulo 10, a máquina, neste caso, a SVM linear atuará para identificar de forma prévia o regime de propagação da onda e manipular através desse resultado os limites de busca dos parâmetros de ajuste. Desta forma, se a SVM classificar os dados como regime de onda longa, o universo de busca do raio médio ( $r_m$ ) será para valores de  $ka < 1$ , ou seja,  $r_m < 10 \mu m$ . Caso a classificação responda como regime de onda curta, o universo de busca será de  $r_m > 10 \mu m$ . O resultado do emprego dessa estratégia está reportado na Tabela 11.3, sendo o cenário 5 o ajuste, posterior a classificação da SVM, deu-se para os parâmetros do raio médio e dispersão ( $r_m, \sigma$ ) e no cenário 6 para os parâmetros de raio médio, dispersão e fração de fase dispersa ( $r_m, \sigma, \phi$ ).

Conforme observado na Tabela 11.3, o cenário 6 apresentou um baixo desempenho no que se diz respeito a previsão da fração de fase dispersa ( $\phi$ ). Isso se deu pelo fato de que o ajuste levou a um ponto de mínimo que não representa os dados experimentais, o que implica em um ajuste na curva, porém uma má previsão dos parâmetros, como pode-se observar na previsão do  $\phi$ .

Em relação ao cenário 5, este apresentou um desempenho adequado quanto a previsão do raio médio. Destacando que a estratégia do acoplamento do modelo acústico com a

Tabela 11.3 – Resultado em raio médio ( $r_m \mu m$ ) e fração dispersa ( $\phi \%$ ) dos cenários 5 e 6 (C:5-6).

		LS		C:5		C:6	
Corrida	$\phi$	$r_m$	$r_m$	$r_m$	$r_m$	$\phi_{fit}$	
1	10%	0,45	0,5	0,84	17%		
	20%	0,5	0,57	1	45%		
	30%	0,5	0,62	0,86	49%		
	40%	0,45	0,55	0,6	46%		
	50%	0,5	0,59	0,59	50%		
2	10%	1,8/6,3*	0,7	0,62	8%		
	22%	2/7*	2,5	2,5	22%		
	30%	1/7,4*	1,6	1,6	29%		
	40%	44,6	74,4	78,3	47%		
	50%	56,2	65,7	65,7	12%		

\*Distribuição Bimodal

máquina de classificação propiciou a utilização de um modelo geral (soma dos modelos de *Coupled Phase* e *Anderson*) que pode ser utilizado para uma ampla faixa de regime de onda, desde que a fração de fase dispersa seja um parâmetro conhecido.

A Figura 11.7 apresenta o ajuste da espectroscopia concernente ao cenário 5 e a Figura 11.8 apresenta a resposta desse ajuste em DTG.

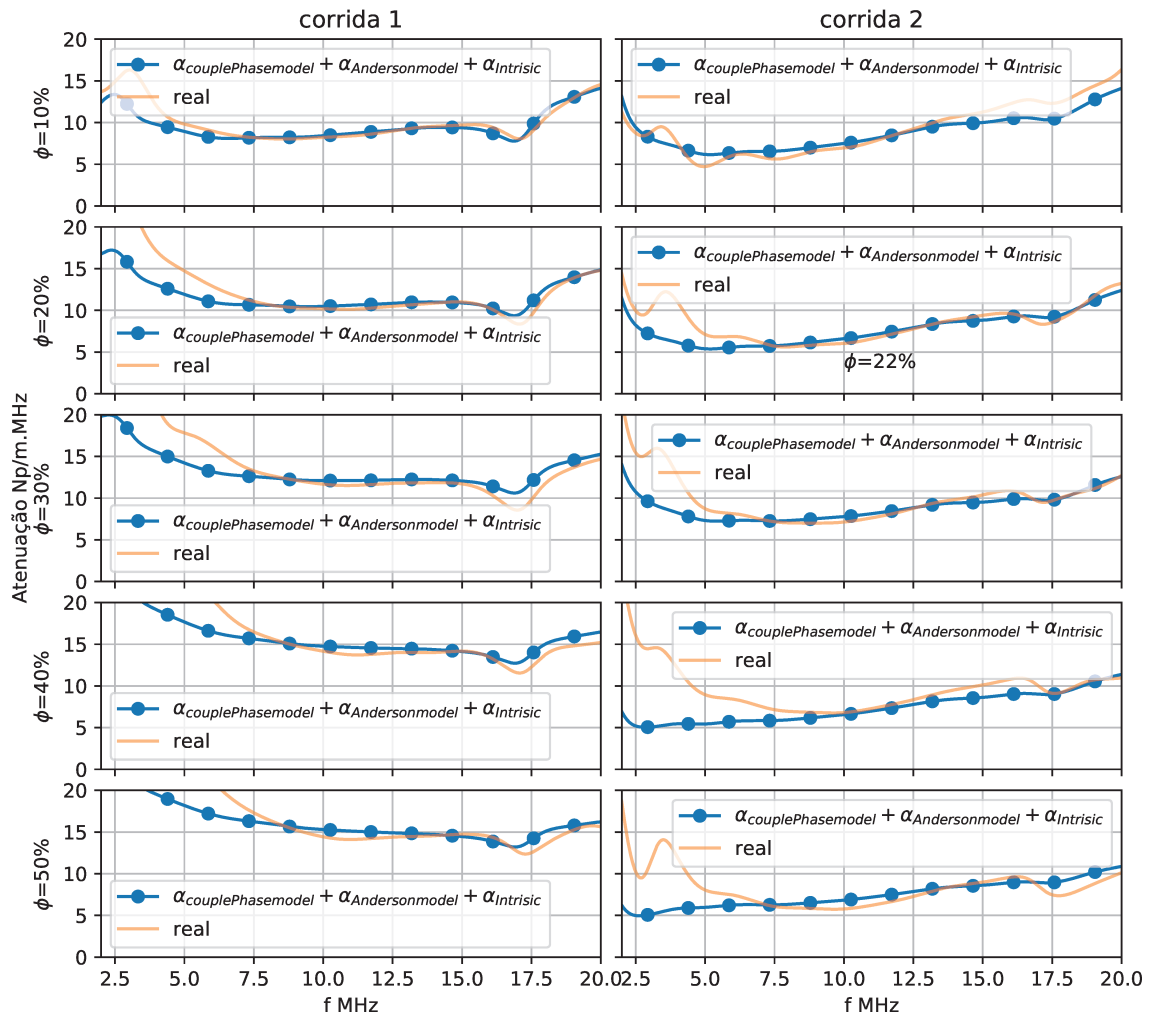


Figura 11.7 – Curvas ajustadas pela soma dos modelos de Anderson e CP (*CoupledPhase*) com o acoplamento da SVM de classificação.

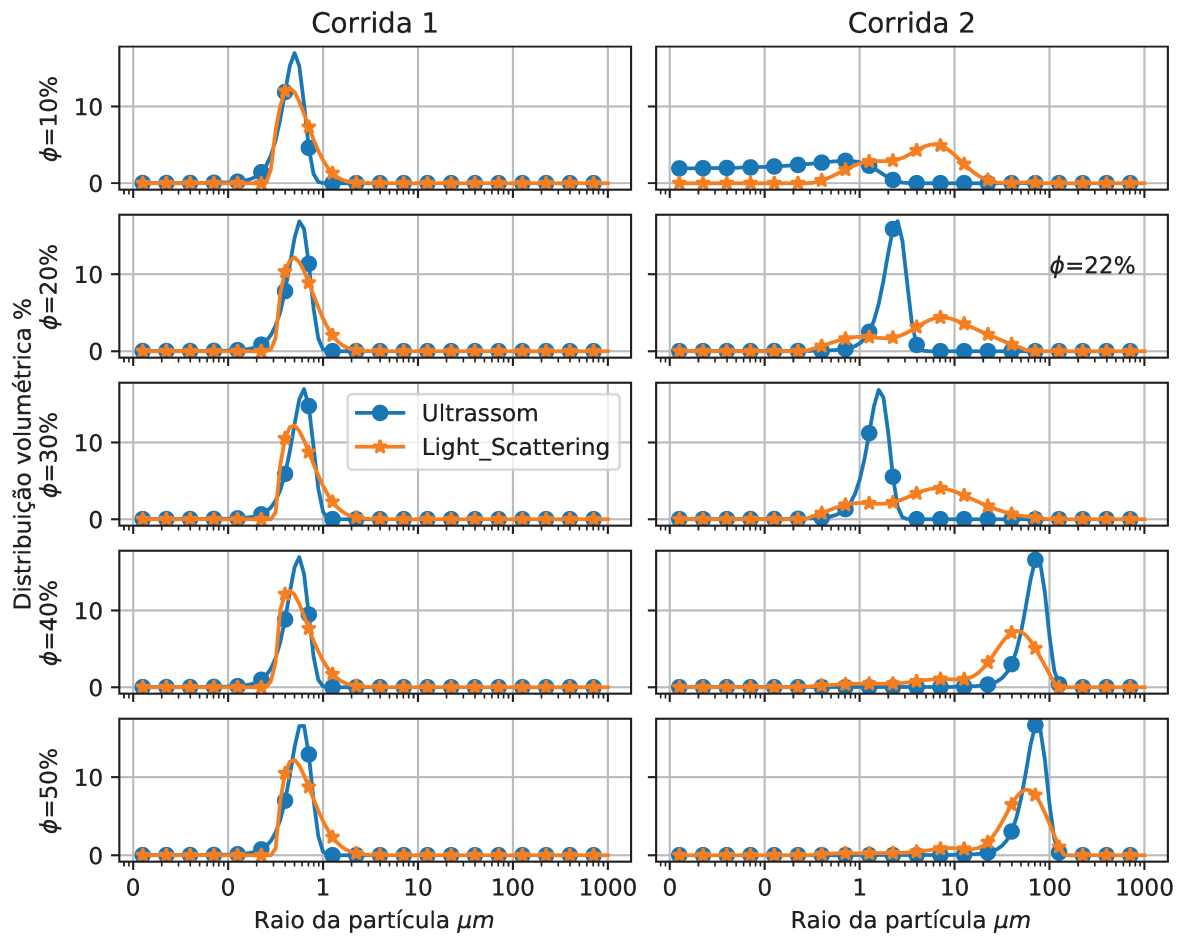


Figura 11.8 – Resposta em distribuição volumétrica das curvas ajustadas na Figura 11.7.

## 12 Considerações finais

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de um sistema supervisor para caracterizar propriedades acústicas e a distribuição do tamanho das gotas de emulsões através de modelos físicos clássicos de propagação de ondas em meio suspensos, acoplando máquinas de aprendizagem para aperfeiçoar tais análises.

A elaboração dos algoritmos de aquisição, tratamento e análise dos sinais contemplaram duas abordagens diferentes. A primeira abordagem, com o uso de três ecos para se calcular as propriedades acústicas, mostrou-se ter uma boa precisão no cálculo da atenuação do óleo de rícino (óleo padrão utilizado para validar o sensor). Contudo, devido à necessidade de se utilizar vários ecos, essa abordagem mostrou uma limitação para se analisar óleos mais atenuantes como o óleo de naftênico (secção 9.3), visto que os sinais ecos tendem a diminuir sua amplitude para a ordem do ruído presente. Neste ponto, a abordagem relativa mostrou-se vantajosa, sendo necessário a escolha de um fluido referência de atenuação conhecida como é o caso da água destilada. Outra vantagem do uso do método relativo é a não necessidade de se corrigir os erros referentes a difração do som, como sugerido na literatura, considerando que a difração que ocorre na água é da mesma ordem que a difração na amostra a ser analisada.

No que concerne a implementação dos modelos acústicos, foram implementados seis modelos que contemplam todos os fenômenos ligados a dissipação do som numa suspensão. Esses modelos foram escolhidos por serem os mais clássicos e serem relativamente simples se comparado ao modelo mais geral do ECAH que, segundo alguns autores, possui grandes desafios de convergência.

Na análise geral dos modelos e as máquinas de aprendizagem, foram construídos seis cenários de aplicação dos modelos com e sem acoplamento das máquinas. Ficou notório que todos os cenários que utilizavam o prognóstico da fração de fase dispersa, seja por meio do ajuste do modelo ou pelas máquinas de aprendizagem mostraram uma baixa precisão, o que levou a conclusão que o acoplamento neste sentido não é uma alternativa viável para aplicar no sensor. A baixa precisão da utilização das máquinas para o prognóstico da fração de fase dispersa deu-se devido à baixa qualidade dos dados utilizados no aprendizado das máquinas, o que leva a concluir que a escolha das variáveis utilizadas como entrada das máquinas, apesar da ampla investigação, foi errônea. Destacando aqui a baixa possibilidade, para esse sistema, de se poder realizar o prognóstico preciso da fração da fase dispersa por meio das técnicas ultrassônicas.

Em respeito da utilização da estratégia de se acoplar a SVM de classificação com os modelos acústicos, os resultados foram satisfatórios. Levando a concluir esse acoplamento pode ser utilizado em um sensor com um modelo acústico definido, no qual consiga identificar um amplo regime de propagação com raio das partículas de 0,1 a 100  $\mu m$ .

Por fim, todos os sistemas estudados nessa dissertação como os modelos acústicos, máquinas de aprendizagem, processamentos e análise dos sinais ultrassônicos foram implementados em um sistema supervisorio, construído em linguagem Python para o monitoramento das propriedades calculadas em tempo real. Esse sistema apresentou estabilidade e robustez na digitalização do sinal, processamento e inversão matemática dos modelos acústicos, demandando aproximadamente dois segundos para realizar todas essas etapas.

## 12.1 Proposta para futuros trabalhos

Uma primeira proposta para um trabalho futuro é o estudo mais amplo de todas as possíveis variáveis que possam ser utilizadas no aprendizado das máquinas no prognóstico da fração de fase dispersar. Elaborando uma ampla matriz de testes experimentais e uma maior análise exploratória dos dados, isolando a célula de qualquer variação do ambiente externo, seja essa variação por questões estruturais como aperto dos transdutores ou no ambiente como pequenas variações na temperatura.

Uma segunda proposta é a análise em tempo real de um processo de desemulsificação ou desestabilização da emulsão com intuito de avaliar o sensor e o sistema supervisorio em detectar as mudanças da DTG.



## Referências

- ALLEGRA, J. R.; HAWLEY, S. A. Attenuation of sound in suspensions and emulsions: Theory and experiments. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 51, n. 5B, p. 1545–1564, 1972. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 49.
- ANDERSON, V. C. Sound scattering from a fluid sphere. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 22, n. 4, p. 426–431, 1950. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 90.
- BAMBERGER, J. A.; GREENWOOD, M. S. Measuring fluid and slurry density and solids concentration non-invasively. *Ultrasonics*, v. 42, n. 1, p. 563 – 567, 2004. ISSN 0041-624X. Proceedings of Ultrasonics International 2003. Citado na página 18.
- BARRETO, L. C.; CARVALHO, F. O.; SARAIVA, S. V.; CAVALCANTI, C. A. S. H.; COSTA, P. R. M. Modelagem, simulação e detecção de falhas em um reator cstr com o uso de rna?s. *Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, v. 4, n. 1, p. 2188–2193, 2017. ISSN 2446-8711. Blucher Chemical Engineering Proceedings. Citado na página 20.
- BJORNDAL, E.; FROYSA, K.; ENGESETH, S. A novel approach to acoustic liquid density measurements using a buffer rod based measuring cell. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, v. 55, n. 8, p. 1794–1808, 2008. Citado 5 vezes nas páginas 18, 32, 33, 35 e 69.
- BJØRNDAL, E.; FROYSA, K. Acoustic methods for obtaining the pressure reflection coefficient from a buffer rod based measurement cell. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, v. 55, p. 1781–93, 09 2008. Citado na página 34.
- CHALLIS, R.; POVEY, M.; MATHER, M.; HOLMES, A. K. Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions. *Reports on Progress in Physics*, v. 68, p. 1541, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 18, 20 e 39.
- DEBNATH, L.; SHAH, F. *Redes Neurais Artificiais: Teoria e aplicações*. 2. ed. [S.l.]: Rio de Janeiro: LTC, 2006. ISBN 8521615647. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 57.
- DOMINGUES, L.; SARAIVA, S. V.; CARVALHO, F. O.; ALMEIDA, L. Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions. *Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, v. 1, n. 4, p. 2664–2669, 2017. Blucher Chemical Engineering Proceedings. Citado na página 20.
- DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 92, n. 1, p. 73 – 132, 2001. ISSN 0001-8686. Citado 3 vezes nas páginas 39, 40 e 47.
- EPSTEIN, S. P.; CARHART, R. R. The absorption of sound in suspensions and emulsions. i. water fog in air. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 25, 05 1953. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

- EVANS, J. M.; ATTENBOROUGH, K. Coupled phase theory for sound propagation in emulsions. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 102, n. 1, p. 278–282, 1997. Citado 6 vezes nas páginas 18, 19, 41, 47, 48 e 86.
- EVANS, M. J.; ATTENBOROUGH, K. Sound propagation in concentrated emulsions: Comparison of coupled phase model and core-shell model. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 112, p. 1911–7, 12 2002. Citado na página 48.
- FARAN, J. J. Sound scattering by solid cylinders and spheres. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 23, n. 4, p. 405–418, 1951. Citado 4 vezes nas páginas 18, 19, 51 e 86.
- FEUILLADE, C.; CLAY, C. S. Anderson (1950) revisited. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 106, n. 2, p. 553–564, 1999. Citado 4 vezes nas páginas 19, 41, 51 e 86.
- FINGAS, M. *Handbook of oil spill science and technology*. 1. ed. [S.l.]: Wiley Sons (US), 2015. ISBN 978-0-470-45551-7. Citado na página 24.
- FUKUMOTO, Y.; IZUYAMA, T. Thermal attenuation and dispersion of sound in a periodic emulsion. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 46, p. 4905–4921, Oct 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.46.4905>>. Citado na página 42.
- FURTADO, G. D. E. F. *Quebra de emulsões modelo visando a produção de biocombustíveis*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2014. Citado na página 23.
- HAY, A. E.; MERCER, D. G. On the theory of sound scattering and viscous absorption in aqueous suspensions at medium and short wavelengths. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 78, n. 5, p. 1761–1771, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 53.
- HAYKIN, S. *Neural Networks and Learning Machines*. 3. ed. [S.l.]: Pearson Education (US), 2008. ISBN 9780136097112. Citado 5 vezes nas páginas 20, 56, 57, 58 e 60.
- HEMAR, Y.; HERRMANN, N.; LEMARÉCHAL, P.; HOCQUART, R.; LEQUEUX, F. Effective medium model for ultrasonic attenuation due to the thermoelastic effect in concentrated emulsions. *Journal De Physique Ii*, v. 7, p. 637–647, 1997. Citado 5 vezes nas páginas 18, 19, 41, 46 e 86.
- HERRMANN, N.; BOLTENHAGEN, P.; LEMARÉCHAL, P. Experimental study of sound attenuation in quasi-monodisperse emulsions. v. 6, 10 1996. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 41.
- HOCHE, S.; HUSSEIN, M. A.; BECKER, T. Ultrasound-based density determination via buffer rod techniques: a review. *J. Sens. Sens. Syst*, v. 2, p. 103–125, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 31.
- HUANG, G.; HUANG, G. B.; SONG, S.; YOU, K. Trends in extreme learning machines: A review. *Neural Networks*, v. 61, p. 32 – 48, 2015. ISSN 0893-6080. Citado na página 20.
- ISAKOVICH, M. A. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, v. 18, p. 907, 1948. Citado 6 vezes nas páginas 18, 41, 42, 44, 46 e 86.

- KOKAL, S. Crude oil emulsions: A state-of-the-art review. *SPE Production Facilities - SPE PRODUCTION FACILITIES*, v. 20, p. 5–13, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- KOKAL, S.; AL-JURAIID, J. Quantification of factors affecting emulsion stability. v. 52, p. 41–42, 2000. Citado na página 26.
- KRAUTKRAMER, J.; KRAUTKRAMER, H. *Ultrasonic Testing of Materials*. 4. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1970. ISBN 978-3-662-10680-8. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 32.
- KUSHIBIKI, J.; ARAKAWA, M. Diffraction effects on bulk-wave ultrasonic velocity and attenuation measurements. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 108, n. 2, p. 564–573, 2000. Citado na página 35.
- KUSKIBIKI, J.; AKASHI, N.; SANNOMIYA, T.; CHUBACHI, N.; DUNN, F. Vhf/uhf range bioultrasonic spectroscopy system and method. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, v. 42, n. 6, p. 1028–1039, 1995. Citado 5 vezes nas páginas 10, 36, 38, 63 e 77.
- LEAL-CALDERON, F.; SCHMITT, V.; BIBETTE, J. *Emulsion Science Basic Principles*. 2. ed. [S.l.]: Springer-Verlag New York, 2007. ISBN 978-0-387-39683-5. Citado na página 23.
- LI, M.; WILKINSON, D.; PATCHIGOLLA, K. Comparison of particle size distributions measured using different techniques. *Particulate Science and Technology - PARTICULATE SCI TECHNOLOGY*, v. 23, p. 265–284, 2005. Citado na página 18.
- MCCLEMENTS, D.; COUPLAND, J. Theory of droplet size distribution measurements in emulsions using ultrasonic spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 117, n. 1, p. 161 – 170, 1996. ISSN 0927-7757. Citado na página 53.
- MCCLEMENTS, D. J.; HEMAR, Y.; HERRMANN, N. Incorporation of thermal overlap effects into multiple scattering theory. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 105, n. 2, p. 915–918, 1999. Citado 4 vezes nas páginas 18, 19, 41 e 50.
- MCCLEMENTS, D. J.; POVEY, M. J. W. Scattering of ultrasound by emulsions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 22, n. 1, p. 38–47, jan 1989. Citado na página 69.
- MILLER, C. A.; TORQUATO, S. Effective conductivity of hard-sphere dispersions. *Journal of Applied Physics*, v. 68, n. 11, p. 5486–5493, 1990. Citado na página 45.
- OKURO, P. K.; GOMES, A.; COSTA, A. L. R.; ADAME, M. A.; CUNHA, R. L. Formation and stability of w/o-high internal phase emulsions (hipes) and derived o/w emulsions stabilized by pgpr and lecithin. *Food Research International*, v. 122, p. 252 – 262, 2019. ISSN 0963-9969. Citado na página 67.
- PETERS, F.; PETIT, L. A broad band spectroscopy method for ultrasound wave velocity and attenuation measurement in dispersive media. *Ultrasonics*, v. 41, n. 5, p. 357 – 363, 2003. ISSN 0041-624X. Citado na página 30.

- PINFIELD, V. J.; CHALLIS, R. E. Acoustic scattering by a spherical obstacle: Modification to the analytical long-wavelength solution for the zero-order coefficient. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 129, n. 4, p. 1851–1856, 2011. Citado na página 19.
- PLASENCIA, J.; PETTERSEN, B.; NYDAL, O. J. Pipe flow of water-in-crude oil emulsions: Effective viscosity, inversion point and droplet size distribution. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 101, p. 35 – 43, 2013. Citado na página 25.
- POVEY, M. J. Ultrasound particle sizing: A review. *Particuology*, v. 11, n. 2, p. 135 – 147, 2013. ISSN 1674-2001. Measurement Technology for Particulate System. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- RICHARDSON, E. G. The flow of emulsions. ii. *Journal of Colloid Science*, v. 8, n. 3, p. 367 – 373, 1953. ISSN 0095-8522. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- RICHTER, A.; VOIGT, T.; RIPPERGER, S. Ultrasonic attenuation spectroscopy of emulsions with droplet sizes greater than 10  $\mu\text{m}$ . *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 315, n. 2, p. 482 – 492, 2007. ISSN 0021-9797. Citado na página 93.
- SARAIVA, S.; AMORIM, R.; CARVALHO, F.; DOMINGUES, L. Prognóstico de radiação solar através modelos que combinam as técnicas wavelet e redes neurais (forecast of solar radiation through models that combine the wavelet and neural networks techniques). *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 7, n. 5, p. 808–817, 2015. ISSN 1984-2295. Citado na página 20.
- SILVA, C. A. M. *Caracterização de Emulsões por meio da Técnica de Espectroscopia Ultrassônica*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 66.
- SINGH, P.; THOMASON, W. H.; GHARFEH, S.; NATHANSON, L. D. Flow properties of alaskan heavy-oil emulsions. *society of petroleum engineers*. v. 1, 1 2004. Citado na página 24.
- STRUTT, J. W.; RAYLEIGH, B. *The Theory of Sound Nature*. 1. ed. [S.l.]: Courier Corporation, 1878. ISBN 0486602923. Citado na página 18.
- TIAGO, M. M. *DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA PARA MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS POR ULTRASSOM COM MANIPULAÇÃO DE AMOSTRAS ATRAVÉS DE CUBETAS*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira: UNESP, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 77.
- Tiago, M. M.; Higuti, R. T.; Segura, L. E.; Kitano, C.; Assunção, E.; Oliveira, S. L. Versatile ultrasonic spectrometer for liquids with practical sample handling by using standard cuvettes. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, v. 66, n. 1, p. 109–118, 2019. Citado na página 18.
- UMAR, A. A.; SAAID, I. B. M.; SULAIMON, A. A.; PILUS, R. B. M. P. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 165, p. 673 – 690, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.

---

VAPNIK, V. N. *The Nature of Statistical Learning Theory*. 2. ed. [S.l.]: New York: Springer Verlag, 2000. ISBN 978-1-4757-3264-1. Citado na página 58.

WATERMAN, P. C.; TRUELL, R. Multiple scattering of waves. *Journal of Mathematical Physics*, v. 2, n. 4, p. 512–537, 1961. Citado 5 vezes nas páginas 18, 19, 41, 49 e 50.