

ANÁLISE MICROSCÓPICA E AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO PROCESSO
DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA-EM-ÓLEO COM APLICAÇÃO
DE CAMPO ELÉTRICO

Thiago Americano do Brasil

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Orientadores: Edson Hirokazu Watanabe
Márcio Nele de Souza

Rio de Janeiro
Abril de 2019

ANÁLISE MICROSCÓPICA E AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO PROCESSO
DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA-EM-ÓLEO COM APLICAÇÃO
DE CAMPO ELÉTRICO

Thiago Americano do Brasil

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA ELÉTRICA.

Examinada por:

Prof. Edson Hirokazu Watanabe, Dr. Eng.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Antonio Siqueira de Lima, D.Sc.

Prof. Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.

Prof. Papa Matar Ndiaye, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2019

Brasil, Thiago Americano do

Análise microscópica e avaliação quantitativa do processo de desestabilização de emulsões água-em-óleo com aplicação de campo elétrico/Thiago Americano do Brasil. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVII, 115 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Edson Hirokazu Watanabe

Márcio Nele de Souza

Tese (doutorado) - UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Elétrica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 87-93.

1. Eletrocoalescência. 2. Transformada Wavelet. 3. Campo Elétrico Crítico. I. Watanabe, Edson Hirokazu. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Elétrica. III. Título.

*Dedico este trabalho à Luigia Palermo Americano do Brasil
In Memoriam*

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por me agraciar com a couraça da fortaleza e da sabedoria, mesmo eu não sendo merecedor. *Ad Maiorem Dei Gloriam!*

Agradeço a meus pais por serem sempre meu farol e por me encorajarem a continuar, principalmente quando o caminho parecia árduo demais.

Agradeço a minha esposa Gabriela e a nossa filhinha Júlia! Vocês são a razão do meu viver e o motivo para eu continuar caminhando, dia após dia. Sem o amor de vocês não seria possível concluir este trabalho.

Agradeço aos colegas do ENGECOL por todo o suporte técnico, principalmente, Troner Assenheimer, Elisângela Alves e Lidiane do Carmo.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Eletrônica de Potência (ELEPOT) pela amizade e conversas amistosas no dia a dia, principalmente, José Rafael Lebre, Márcia Oliveira e Laís Crispino.

Agradeço a meu orientador, Prof. Edson Watanabe, por todo o suporte técnico e acadêmico ao longo do trabalho. Além disto, agradeço por ser um grande exemplo de pessoa e profissional, por quem nutro imensa admiração.

Agradeço a meu coorientador Prof. Márcio Nele, por todo o suporte técnico e discussões que melhoraram o trabalho como um todo.

A todos os membros da banca examinadora pela disponibilidade e presteza no dia da defesa.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ANÁLISE MICROSCÓPICA E AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO PROCESSO DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA-EM-ÓLEO COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO

Thiago Americano do Brasil

Abril/2019

Orientadores: Edson Hirokazu Watanabe

Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Elétrica

Este trabalho analisa a estabilidade das emulsões água-em-óleo com a aplicação de campo elétrico, que é uma técnica de amplo uso prático, porém, ainda com pouca compreensão sobre como definir o máximo campo elétrico aplicável ou o campo elétrico ótimo para maximizar a separação da água do óleo. A corrente drenada pela emulsão é a única variável monitorada nos trabalhos presentes na literatura e, de maneira a aumentar a compreensão do processo de desestabilização, foi feita a monitoração visual do processo com uso de um microscópio. Pela análise microscópica em conjunto com a corrente medida, a estabilidade das emulsões, em função do campo elétrico aplicado, foi avaliada. Além disto, foi proposto o uso da Transformada *Wavelet*, que permitiu a identificação mais precisa do campo elétrico que gera fenômenos tais como floculação, formação de uma ponte aquosa entre os eletrodos (campo elétrico crítico) e explosão de gotículas maiores (*breakup electric field*). Foram utilizadas emulsões modelo com teores de água entre 15 wt.% e 25 wt.%. Com base em planejamento experimental fatorial fracionário, foi avaliada a influência de parâmetros como tempo de rampa, frequência de campo elétrico, forma de onda e teor de água na emulsão no processo de desestabilização. Identificou-se que as variáveis mais relevantes no processo de desestabilização foram a forma de onda e o teor de água, o que é valioso para a prática operacional.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ANALYSIS WITH MICROSCOPE AND QUANTITATIVE EVALUATION OF THE
PROCESS OF DESTABILIZATION OF WATER-IN-OIL EMULSIONS WITH
APPLICATION OF ELECTRIC FIELD

Thiago Americano do Brasil

April/2019

Advisors: Edson Hirokazu Watanabe

Márcio Nele de Souza

Department: Electrical Engineering

This work analyzes the stability of water-in-oil emulsions with the application of electric field, which is a technique of ample practical use, but still with little understanding on how to define the maximum applicable electric field or the optimal electric field to maximize the separation of the water from the oil. The current drained by the emulsion is the only variable monitored in the works present in the literature and, in order to increase the understanding of the destabilization process, the visual monitoring of the process was done using a microscope. By microscopic analysis in conjunction with the measured current, the stability of the emulsions, as a function of the applied electric field, was evaluated. In addition, it was proposed the use of the Wavelet Transform, which allowed for a more precise identification of the electric field that generates phenomena such as flocculation, formation of an aqueous bridge between the electrodes (critical electric field) and breakup electric field. Model emulsions with water contents between 15 wt.% and 25 wt.% were used. Based on experimental fractional experimental design, the influence of parameters such as ramp time, electric field frequency, waveform and water content in the emulsion in the destabilization process was evaluated. It was identified that the most relevant variables in the destabilization process were the wave form and the water content, which is valuable for the operational practice.

Sumário

Lista de figuras	xii
Lista de tabelas	xvii
Capítulo 1	1
1. Introdução	1
1.1 Desestabilização de emulsões	2
1.1.1 Sedimentação	3
1.1.2 Coalescência.....	4
1.1.3 Eletrocoalescência.....	4
1.1.4 Análise do funcionamento dos separadores eletrostáticos	5
1.1.5 Em busca de critérios para a eletrocoalescência.....	7
1.1.6 Método quantitativo para avaliação de estabilidade de emulsões A/O a partir do campo elétrico	9
1.2 Motivação.....	10
1.3 Objetivos da tese	11
1.4 Organização do texto.....	12
Capítulo 2	13
2. Aspectos básicos	13
2.1 Aspectos gerais das emulsões	13
2.1.1 Classificação, preparação e importância da formulação das emulsões	14
2.1.2 O papel dos agentes emulsificantes.....	15
2.1.3 Condutividade de uma emulsão	17
2.1.4 Tamanho de gotas da fase dispersa	17
2.1.5 Estabilidade da emulsão	19
2.1.6 Sistema coalescedor prático	20
Capítulo 3	22
3. Desenvolvimento do aparato experimental	22
3.1 Componentes da emulsão modelo	22
3.1.1 Surfactantes	22
3.1.2 Água	22
3.1.3 Óleo.....	23
3.2 Método de preparação das emulsões.....	23
3.3 Estabilidade ao campo gravitacional.....	24

3.4	Micrografia das emulsões.....	24
3.5	Desestabilização eletrostática observada com o microscópio.....	25
3.6	Implementação do protótipo do coalescedor eletrônico.....	26
3.6.1	Amplificador.....	27
3.6.2	Fonte <i>cc</i>	28
3.6.3	Medição e condicionamento de corrente.....	28
3.7	Implementação do <i>software</i> em ambiente Labview.....	29
Capítulo 4.....		31
4.	Metodologia experimental – Análise qualitativa.....	31
4.1	Aparato experimental completo.....	31
4.2	Caracterização das emulsões utilizadas quanto à estabilidade cinética.....	32
4.3	Teste de desestabilização eletrostática.....	34
4.3.1	Caracterização das correntes medidas.....	38
4.3.2	Obtenção do campo elétrico responsável pelo início da coalescência a partir de modelo elétrico equivalente.....	41
4.4	Transformada Wavelet.....	51
4.4.1	Definição da <i>Continuous Wavelet Transform - CWT</i>	52
4.4.2	Resposta em frequência de funções Wavelet escaladas e deslocadas no tempo.....	54
4.4.3	Exemplo de utilização da <i>Wavelet</i> de Morlet.....	55
4.5	Reconhecimento de padrões a partir da Transformada Wavelet – Análise <i>cc</i>	56
4.5.1	Detecção de CEC e BEF – Emulsão de 15 wt.%.....	59
4.5.2	Detecção de CEC e BEF – Emulsão de 20 wt.%.....	60
4.5.3	Detecção de CEC e BEF – Emulsão de 25 wt.%.....	60
4.6	Comentários e conclusões parciais.....	61
Capítulo 5.....		64
5.	Metodologia experimental – Análise quantitativa em corrente alternada.....	64
5.1	Teste de desestabilização eletrostática.....	64
5.1.1	Caracterização das correntes medidas.....	66
5.2	Avaliação da contribuição de parâmetros diversos no processo de desestabilização eletrostática a partir de planejamento experimental fatorial.....	68
5.2.1	Obtenção de CEC e BEF.....	71
5.2.1.1	Corrida 1.....	72
5.2.1.2	Corrida 2.....	73
5.2.1.3	Corrida 3.....	74
5.2.1.4	Corrida 4.....	75

5.2.1.5	Corrida 5.....	76
5.2.1.6	Corrida 6.....	77
5.2.1.7	Corrida 7.....	78
5.2.1.8	Corrida 8.....	79
5.2.1.9	Corrida 9/10/11 (Ponto central).....	80
5.2.2	Resultados do planejamento experimental.....	81
Capítulo 6.....		84
6.	Conclusões e propostas para trabalhos futuros.....	84
6.1	Considerações finais.....	84
6.2	Proposta de trabalhos futuros.....	86
Bibliografia.....		87
Apêndice.....		94
A.	Bases teóricas dos efeitos eletrostáticos na coalescência.....	94
i.	Polarização e condução.....	96
ii.	Constantes de tempo.....	98
iii.	Forças eletrostáticas e movimento.....	99
	• Forças eletrostáticas atuantes em uma única gota.....	99
	• Forças mecânicas.....	101
B.	Esquemático e <i>layout</i> da instrumentação eletrônica desenvolvida para o projeto.....	102
C.	Resultados auxiliares do Capítulo 4.....	110

Lista de figuras

FIGURA 1.1. ETAPA DE PRODUÇÃO DE ÓLEO: (A) POÇO EM CONDIÇÕES ORIGINAIS, PRODUZINDO ÓLEO PROPRIAMENTE DITO; (B) POÇO MAIS ANTIGO OU COM INJEÇÃO DE ÁGUA A PARTIR DE POÇOS INJETORES, OCASIONANDO A COPRODUÇÃO DE ÁGUA, GERALMENTE SALGADA. ADAPTADO DE [5].	2
FIGURA 1.2. ELETROCOALESCÊNCIA DE TRÊS GOTAS PRÓXIMAS EM UMA EMULSÃO ÁGUA-EM-ÓLEO DE EXXOL D130 COM 10% DE CORTE DE ÁGUA E CAMPO ELÉTRICO APLICADO DE APROXIMADAMENTE 150 V/MM.	5
FIGURA 1.3. CONFIGURAÇÃO COMBINADA DE CAMPOS ELÉTRICOS CA/CC NA SEÇÃO DE COALESCÊNCIA DO SEPARADOR ELETROSTÁTICO DUAL POLARITY® DA NATCO. ADAPTADO DE [5].	6
FIGURA 2.1. OS DOIS TIPOS MAIS COMUNS DE EMULSÃO ÁGUA EM ÓLEO. O DIÂMETRO DAS GOTAS FOI PROPOSITAMENTE EXAGERADO POR QUESTÕES DIDÁTICAS.	14
FIGURA 2.2. SEÇÃO TRANSVERSAL DE UM AGITADOR DO TIPO ROTOR-ESTATOR.	15
FIGURA 2.3. MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES: PRESENÇA DE (A) ÍONS ADSORVIDOS, (B) PARTÍCULAS SÓLIDAS, (C) MOLÉCULAS DE POLÍMEROS ADSORVIDAS E (D) MOLÉCULAS DE SURFACTANTES ADSORVIDAS. ADAPTADA DE [55].	16
FIGURA 2.4. TIPOS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS.	18
FIGURA 2.5. MECANISMO DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES. ADAPTADO DE [59].	20
FIGURA 2.6. EXEMPLO DE EMULSÃO ENTRE ELETRODOS ISOLADOS ELETRICAMENTE.	21
FIGURA 3.1. HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS DA EMULSÃO A ANTERIOR A APLICAÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO.	24
FIGURA 3.2. MICROSCÓPIO AXIOVERT 40 MAT DA CARL ZEISS.	25
FIGURA 3.3. DIAGRAMA BÁSICO DA CÉLULA DE COALESCÊNCIA.	26
FIGURA 3.4. MODELO 3D DO APARATO UTILIZADO PARA OBSERVAÇÃO EM TEMPO REAL DO PROCESSO DE DESESTABILIZAÇÃO PELO MICROSCÓPIO, INCLUINDO ELETRODOS.	26
FIGURA 3.5. DIAGRAMA DE BLOCOS GERAL DO CIRCUITO DE ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA COALESCEDORA.	27
FIGURA 3.6. SISTEMA EXPERIMENTAL COMPLETO. À ESQUERDA, COMPUTADOR COM O <i>SOFTWARE</i> DESENVOLVIDO EM INTERFACE LABVIEW, PROCESSANDO EM TEMPO REAL. NO MEIO, A INTERFACE DE AQUISIÇÃO NI USB 6341. À DIREITA, O CONVERSOR ELETRÔNICO DE POTÊNCIA DESENVOLVIDO PARA AMPLIFICAÇÃO DO SINAL PROVENIENTE DO COMPUTADOR E PARA A MEDIÇÃO DE CORRENTE DRENADA PELA EMULSÃO.	27
FIGURA 4.1. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL DO APARATO PARA ESTUDO DE ELETROCOALESCÊNCIA EM ESCALA MICROSCÓPICA.	32
FIGURA 4.2. DIAGRAMA DO PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO ANALISADOR DE ESTABILIDADE TURBISCAN LAB EXPERT.	33
FIGURA 4.3. VARIAÇÃO NO TRANSMISSION E BACKSCATTERING OBTIDOS PELO TURBISCAN E SEUS SIGNIFICADOS FÍSICOS.	33
FIGURA 4.4. PERFIL DE <i>BACKSCATTERING</i> DA LUZ (%) EM FUNÇÃO DA ALTURA DA AMOSTRA (0 A 50 MM) E DO TEMPO (DE 1 MINUTO A 10 MINUTOS) PARA TRÊS EMULSÕES TÍPICAS (EMULSÃO B).	34
FIGURA 4.5. CAMPO ELÉTRICO CONTÍNUO APROXIMADO APLICADO EM RELAÇÃO AO TEMPO DE RAMPA T.	35

FIGURA 4.6. ESQUEMA DE ARRANJOS DE GOTÍCULAS EM DIFERENTES ESTÁGIOS DO PROCESSO DE DESESTABILIZAÇÃO: (A) ESTADO INICIAL (DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA) DA AMOSTRA DE EMULSÃO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE COALESCÊNCIA COM A FORMAÇÃO DE GOTÍCULAS MAIORES ALÉM DA PRESENÇA DE FLOCULAÇÃO DE PEQUENAS GOTAS PRÓXIMAS, PODENDO ESTAR ALINHADAS COM O CAMPO ELÉTRICO, NO CASO DE CORRENTE CONTÍNUA; (C) ROMPIMENTO DO FILME INTERFACIAL E CONSEQUENTE COALESCÊNCIA, PRINCÍPIO DE ALONGAMENTO DAS GOTAS DE MAIOR DIMENSÃO E FORMAÇÃO DE PONTE AQUOSA ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO A PROXIMIDADE AO VALOR DE CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (D) DEFORMAÇÃO CRÍTICA DE GOTAS MAIORES E CONSEQUENTE INÍCIO DE SEU PROCESSO DE EXPLOSÃO, EVIDENCIADO PELA PRESENÇA DAS GOTÍCULAS MARCADAS EM VERMELHO, AS QUAIS FORAM EXPELIDAS DA GOTA MAIOR; (E) CONTINUAÇÃO DO PROCESSO DE EXPULSÃO DE GOTÍCULAS PELA GOTA MAIOR DE FORMA TURBULENTA, CAUSANDO TURBIDEZ E DIFICULDADE NO PROCESSO DE VISUALIZAÇÃO.	36
FIGURA 4.7. PERFIS DE CORRENTE DRENADA PELA EMULSÃO DURANTE A APLICAÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO EM RAMPA CC. AMOSTRAS (TRIPLICATA) COM 15% DE TEOR DE ÁGUA.	37
FIGURA 4.8. PERFIS DE CORRENTE DRENADA PELA EMULSÃO DURANTE A APLICAÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO EM RAMPA CC. AMOSTRAS (TRIPLICATA) COM 20% DE TEOR DE ÁGUA.	38
FIGURA 4.9. PERFIS DE CORRENTE DRENADA PELA EMULSÃO DURANTE A APLICAÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO EM RAMPA CC. AMOSTRAS (TRIPLICATA) COM 25% DE TEOR DE ÁGUA.	38
FIGURA 4.10. CORRENTE MEDIDA PARA A AMOSTRA DE 15 WT.%, MOSTRANDO COMPORTAMENTO PRATICAMENTE LINEAR ENTRE O VALOR DE CAMPO ELÉTRICO RESPONSÁVEL POR DESENCADear O INÍCIO DO PROCESSO DE COALESCÊNCIA E O PONTO A PARTIR DO QUAL UM SÚBITO AUMENTO NA CONDUTIVIDADE DA EMULSÃO OCORREU.	40
FIGURA 4.11. CORRENTE MEDIDA PARA A AMOSTRA DE 20 WT.%, MOSTRANDO COMPORTAMENTO PRATICAMENTE LINEAR ENTRE O VALOR DE CAMPO ELÉTRICO RESPONSÁVEL POR DESENCADear O INÍCIO DO PROCESSO DE COALESCÊNCIA E O PONTO A PARTIR DO QUAL UM SÚBITO AUMENTO NA CONDUTIVIDADE DA EMULSÃO OCORREU.	41
FIGURA 4.12. CORRENTE MEDIDA PARA A AMOSTRA DE 25 WT.%, MOSTRANDO COMPORTAMENTO PRATICAMENTE LINEAR ENTRE O VALOR DE CAMPO ELÉTRICO RESPONSÁVEL POR DESENCADear O INÍCIO DO PROCESSO DE COALESCÊNCIA E O PONTO A PARTIR DO QUAL UM SÚBITO AUMENTO NA CONDUTIVIDADE DA EMULSÃO OCORREU.	41
FIGURA 4.13. MODELO ELÉTRICO EQUIVALENTE PROPOSTO.	42
FIGURA 4.14. CURVAS DE ENERGIA ABSORVIDA DAS AMOSTRAS 1, 2 E 3 (15 WT.%) OBTIDAS A PARTIR DE (4.2).	44
FIGURA 4.15. CURVAS DE ENERGIA ABSORVIDA DAS AMOSTRAS 1, 2 E 3 (20 WT.%) OBTIDAS A PARTIR DE (4.2).	44
FIGURA 4.16. CURVAS DE ENERGIA ABSORVIDA DAS AMOSTRAS 1, 2 E 3 (25 WT.%) OBTIDAS A PARTIR DE (4.2).	45
FIGURA 4.17. ENERGIA ABSORVIDA MEDIDA E SUA APROXIMAÇÃO CÚBICA.	46
FIGURA 4.18. MICROSCOPIAS DA AMOSTRA 1 DA EMULSÃO DE 15 WT.% REFERENTES A: (A) ESTADO INICIAL (DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA) DA AMOSTRA DE EMULSÃO; (B) INSTANTE MOSTRANDO O INÍCIO DO PROCESSO DE COALESCÊNCIA ALÉM DA PRESENÇA DE FLOCULAÇÃO DE PEQUENAS GOTAS PRÓXIMAS; (C) POUCOS <i>FRAMES</i> ANTES DO INÍCIO DA EXPLOSÃO, AINDA COM A PRESENÇA DA GOTA INFERIOR; (D)	

DEFORMAÇÃO CRÍTICA DE GOTAS MAIORES E CONSEQUENTE INÍCIO DO PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO, EVIDENCIADO PELA TURBIDEZ DA PARTE INFERIOR DA IMAGEM.	48
FIGURA 4.19. MICROSCOPIAS DA AMOSTRA 1 DA EMULSÃO DE 20 WT.% REFERENTES A: (A) ESTADO INICIAL (DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA) DA AMOSTRA DE EMULSÃO; (B) INSTANTE MOSTRANDO O INÍCIO DO PROCESSO DE COALESCÊNCIA ALÉM DA PRESENÇA DE FLOCULAÇÃO DE PEQUENAS GOTAS PRÓXIMAS; (C) POUCOS <i>FRAMES</i> ANTES DO INÍCIO DA EXPLOSÃO, AINDA COM A PRESENÇA DA GOTA NO PLANO FOCAL INFERIOR; (D) DEFORMAÇÃO CRÍTICA DE GOTAS MAIORES E CONSEQUENTE INÍCIO DO PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DA GOTA NO PLANO FOCAL INFERIOR, EVIDENCIADO NOVAMENTE PELA TURBIDEZ DA PARTE DA IMAGEM.	49
FIGURA 4.20. MICROSCOPIAS DA AMOSTRA 1 DA EMULSÃO DE 25 WT.% REFERENTES A: (A) ESTADO INICIAL (DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA) DA AMOSTRA DE EMULSÃO; (B) INSTANTE MOSTRANDO O INÍCIO DO PROCESSO DE COALESCÊNCIA ALÉM DA PRESENÇA DE FLOCULAÇÃO DE PEQUENAS GOTAS PRÓXIMAS; (C) POUCOS <i>FRAMES</i> ANTES DO INÍCIO DA EXPLOSÃO DA GOTA SUPERIOR; (D) DEFORMAÇÃO CRÍTICA DE GOTAS MAIORES E CONSEQUENTE INÍCIO DO PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DA GOTA SUPERIOR, EVIDENCIADO PELA PRESENÇA DE UMA NOVA GOTA, A QUAL FOI EXPELIDA DA GOTA MAIOR.	50
FIGURA 4.21. SINAL CONSTITUÍDO DE SENÓIDES DE 150 HZ E 200 HZ, CORROMPIDO POR RUÍDO E TRANSIENTES.	55
FIGURA 4.22. TRANSFORMADA <i>WAVELET</i> CONTÍNUA DO SINAL ORIGINAL, CALCULADA UTILIZANDO A <i>WAVELET</i> DE MORLET.	56
FIGURA 4.23. TRANSFORMADA <i>WAVELET</i> CONTÍNUA DO PERFIL DE CORRENTE DRENADA PELA EMULSÃO, CALCULADA UTILIZANDO A <i>WAVELET</i> DE MORLET.	58
FIGURA 4.24. <i>ZOOM</i> DA FIGURA 4.23 EVIDENCIANDO O CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO E O SURGIMENTO DE UM GRADIENTE DE AUMENTO DE FREQUÊNCIA E MAGNITUDE NA REGIÃO PRÓXIMA À OCORRÊNCIA DO <i>DROP BREAKUP</i> .	58
FIGURA 4.25. DETECÇÃO DE BEF - EMULSÃO DE 15 WT.% (AMOSTRA 3).	59
FIGURA 4.26. <i>ZOOM</i> NA FIGURA 4.25 PARA DETECÇÃO DE CEC - EMULSÃO DE 15 WT.% (AMOSTRA 3).	59
FIGURA 4.27. DETECÇÃO DE CEC, BEF E INÍCIO DA COALESCÊNCIA - EMULSÃO DE 20 WT.% (AMOSTRA 3).	60
FIGURA 4.28. DETECÇÃO DE BEF - EMULSÃO DE 25 WT.% (AMOSTRA 1).	60
FIGURA 4.29. <i>ZOOM</i> NA FIGURA 4.28 PARA DETECÇÃO DE CEC - EMULSÃO DE 25 WT.% (AMOSTRA 1).	61
FIGURA 4.30. COMPARATIVO ENTRE VALORES DE CAMPO ELÉTRICO DE INÍCIO DA COALESCÊNCIA, BEF E CEC PARA EMULSÕES COM DIVERSOS TEORES DE ÁGUA.	63
FIGURA 4.31. ESCALAS DE EFICIÊNCIA DE ELETROCOALESCEDORES EM RELAÇÃO A VALORES DE CEC E BEF OBTIDOS.	63
FIGURA 5.1. CAMPO ELÉTRICO <i>CA</i> SENOIDAL APLICADO EM RELAÇÃO AO TEMPO DE RAMPA <i>T</i> .	65
FIGURA 5.2. ESQUEMA DE ARRANJOS DE GOTÍCULAS (EMULSÃO DE 15 WT.%) EM DIFERENTES ESTÁGIOS DO PROCESSO DE DESESTABILIZAÇÃO EM CORRENTE ALTERNADA SENOIDAL À 50 HZ: (A) ESTADO INICIAL (DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA) DA AMOSTRA DE EMULSÃO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE COALESCÊNCIA COM A FORMAÇÃO DE GOTÍCULAS MAIORES ALÉM DA PRESENÇA DE FLOCULAÇÃO DE PEQUENAS GOTAS PRÓXIMAS; (C) ROMPIMENTO DO FILME INTERFACIAL E CONSEQUENTE COALESCÊNCIA E FORMAÇÃO DE GOTAS DE MAIOR DIMENSÃO, OCASIONANDO INTERLIGAÇÃO ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO ASSIM PROXIMIDADE AO VALOR DE CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (D) DEFORMAÇÃO CRÍTICA DE GOTAS MAIORES (DEVIDO AO ALONGAMENTO E VIBRAÇÕES) E	

CONSEQUENTE INÍCIO DE SEU PROCESSO DE EXPLOSÃO, EVIDENCIADO PELA PRESENÇA DAS GOTÍCULAS IDENTIFICADAS PELA SETA VERMELHA E TURBIDEZ NA VISUALIZAÇÃO. 65

FIGURA 5.3. CORRENTE DRENADA PELA EMULSÃO DE 15 WT.% COM CAMPO ELÉTRICO CA DE 50 HZ, INCREMENTADO EM PASSO DE 0.67 V/S. 67

FIGURA 5.4. CONE DE INFLUÊNCIA DA CWT OBTIDA ATRAVÉS DO PERFIL DA CORRENTE FILTRADA. 68

FIGURA 5.5. À ESQUERDA: PERFIL DE CORRENTES (ORIGINAL E FILTRADA); À DIREITA: CWT DO PERFIL DE CORRENTE FILTRADA, EVIDENCIANDO OS VALORES DE CEC E BEF; ABAIXO: MICROSCOPIAS DA CORRIDA 1 REFERENTES A: (A) FORMAÇÃO DA PONTE AQUOSA ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO A PROXIMIDADE DO CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE *DROP BREAKUP*, COM A DEFORMAÇÃO CRÍTICA DA GOTA INTERLIGANDO OS ELETRODOS E SUA EXPULSÃO DE GOTÍCULAS; (C) PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DAS GOTAS MAIORES, COM O SURGIMENTO DE GOTÍCULAS MENORES E DIFICULDADE NO PROCESSO DE VISUALIZAÇÃO, DEVIDO A TURBIDEZ DA PARTE DA IMAGEM. ESTE INSTANTE COINCIDE COM A REGIÃO AMARELADA DA CWT. 72

FIGURA 5.6. À ESQUERDA: PERFIL DE CORRENTES (ORIGINAL E FILTRADA); À DIREITA: CWT DO PERFIL DE CORRENTE FILTRADA, EVIDENCIANDO OS VALORES DE CEC E BEF; ABAIXO: MICROSCOPIAS DA CORRIDA 2 REFERENTES A: (A) FORMAÇÃO DA PONTE AQUOSA ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO A PROXIMIDADE DO CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE *DROP BREAKUP*, COM A DEFORMAÇÃO CRÍTICA DA GOTA SUPERIOR INTERLIGANDO OS ELETRODOS E SUA EXPULSÃO DE GOTÍCULAS; (C) PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DAS GOTAS MAIORES, COM O SURGIMENTO DE GOTÍCULAS MENORES E DIFICULDADE NO PROCESSO DE VISUALIZAÇÃO, DEVIDO A TURBIDEZ DA PARTE DA IMAGEM. ESTE INSTANTE COINCIDE COM A REGIÃO AZUL CLARO DA CWT. 73

FIGURA 5.7. À ESQUERDA: PERFIL DE CORRENTES (ORIGINAL E FILTRADA); À DIREITA: CWT DO PERFIL DE CORRENTE FILTRADA, EVIDENCIANDO OS VALORES DE CEC E BEF; ABAIXO: MICROSCOPIAS DA CORRIDA 3 REFERENTES A: (A) FORMAÇÃO DA PONTE AQUOSA ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO A PROXIMIDADE DO CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE *DROP BREAKUP*, COM A DEFORMAÇÃO CRÍTICA DA GOTA SUPERIOR INTERLIGANDO OS ELETRODOS E SUA EXPULSÃO DE GOTÍCULAS; (C) PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DAS GOTAS MAIORES E DIFICULDADE NO PROCESSO DE VISUALIZAÇÃO, DEVIDO A TURBIDEZ DA PARTE DA IMAGEM. ESTE INSTANTE COINCIDE COM A REGIÃO AMARELADA DA CWT. 74

FIGURA 5.8. À ESQUERDA: PERFIL DE CORRENTES (ORIGINAL E FILTRADA); À DIREITA: CWT DO PERFIL DE CORRENTE FILTRADA, EVIDENCIANDO OS VALORES DE CEC E BEF; ABAIXO: MICROSCOPIAS DA CORRIDA 4 REFERENTES A: (A) FORMAÇÃO DA PONTE AQUOSA ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO A PROXIMIDADE DO CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE *DROP BREAKUP*, COM A DEFORMAÇÃO CRÍTICA DA GOTA INTERLIGANDO OS ELETRODOS E SUA EXPULSÃO DE GOTÍCULAS NA PARTE SUPERIOR DA TELA; (C) PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DAS GOTAS MAIORES E DIFICULDADE NO PROCESSO DE VISUALIZAÇÃO, DEVIDO A TURBIDEZ DA PARTE DA IMAGEM. ESTE INSTANTE COINCIDE COM A REGIÃO AMARELADA DA CWT. 75

FIGURA 5.9. À ESQUERDA: PERFIL DE CORRENTES (ORIGINAL E FILTRADA); À DIREITA: CWT DO PERFIL DE CORRENTE FILTRADA, EVIDENCIANDO OS VALORES DE CEC E BEF; ABAIXO: MICROSCOPIAS DA CORRIDA 5 REFERENTES A: (A) FORMAÇÃO DA PONTE AQUOSA ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO A PROXIMIDADE DO CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE *DROP BREAKUP*, COM A

DEFORMAÇÃO CRÍTICA DA GOTA DO MEIO INTERLIGANDO OS ELETRODOS E SUA EXPULSÃO DE GOTÍCULAS NA PARTE MÉDIA DA TELA; (C) PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DAS GOTAS MAIORES COM O SURGIMENTO DE GOTAS MENORES. ESTE INSTANTE COINCIDE COM A REGIÃO AMARELADA DA CWT. 76

FIGURA 5.10. À ESQUERDA: PERFIL DE CORRENTES (ORIGINAL E FILTRADA); À DIREITA: CWT DO PERFIL DE CORRENTE FILTRADA, EVIDENCIANDO OS VALORES DE CEC E BEF; ABAIXO: MICROSCOPIAS DA CORRIDA 6 REFERENTES A: (A) FORMAÇÃO DA PONTE AQUOSA ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO A PROXIMIDADE DO CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE *DROP BREAKUP*, COM A DEFORMAÇÃO CRÍTICA DA GOTA INTERLIGANDO OS ELETRODOS E SUA EXPULSÃO DE GOTÍCULAS NA PARTE MÉDIA DA TELA; (C) PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DAS GOTAS MAIORES E DIFICULDADE NO PROCESSO DE VISUALIZAÇÃO, DEVIDO A TURBIDEZ DA PARTE DA IMAGEM. ESTE INSTANTE COINCIDE COM A REGIÃO AMARELADA DA CWT. 77

FIGURA 5.11. À ESQUERDA: PERFIL DE CORRENTES (ORIGINAL E FILTRADA); À DIREITA: CWT DO PERFIL DE CORRENTE FILTRADA, EVIDENCIANDO OS VALORES DE CEC E BEF; ABAIXO: MICROSCOPIAS DA CORRIDA 7 REFERENTES A: (A) FORMAÇÃO DA PONTE AQUOSA ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO A PROXIMIDADE DO CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE *DROP BREAKUP*, COM A DEFORMAÇÃO CRÍTICA DA GOTA INTERLIGANDO OS ELETRODOS E SUA EXPULSÃO DE GOTÍCULAS NA PARTE INFERIOR DA TELA; (C) PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DAS GOTAS MAIORES E DIFICULDADE NO PROCESSO DE VISUALIZAÇÃO, DEVIDO A TURBIDEZ DA PARTE DA IMAGEM. ESTE INSTANTE COINCIDE COM A REGIÃO AMARELADA DA CWT. 78

FIGURA 5.12. À ESQUERDA: PERFIL DE CORRENTES (ORIGINAL E FILTRADA); À DIREITA: CWT DO PERFIL DE CORRENTE FILTRADA, EVIDENCIANDO OS VALORES DE CEC E BEF; ABAIXO: MICROSCOPIAS DA CORRIDA 8 REFERENTES A: (A) FORMAÇÃO DA PONTE AQUOSA ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO A PROXIMIDADE DO CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE *DROP BREAKUP*, COM A DEFORMAÇÃO CRÍTICA DA GOTA INTERLIGANDO OS ELETRODOS E SUA EXPULSÃO DE GOTÍCULAS NA PARTE INFERIOR DA TELA; (C) PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DAS GOTAS MAIORES E DIFICULDADE NO PROCESSO DE VISUALIZAÇÃO, DEVIDO A TURBIDEZ DA PARTE DA IMAGEM. ESTE INSTANTE COINCIDE COM A REGIÃO AMARELADA DA CWT. 79

FIGURA 5.13. À ESQUERDA: PERFIL DE CORRENTES (ORIGINAL E FILTRADA); À DIREITA: CWT DO PERFIL DE CORRENTE FILTRADA, EVIDENCIANDO OS VALORES DE CEC E BEF; ABAIXO: MICROSCOPIAS DA CORRIDA 9 REFERENTES A: (A) FORMAÇÃO DA PONTE AQUOSA ENTRE ELETRODOS, EVIDENCIANDO A PROXIMIDADE DO CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO; (B) INÍCIO DO PROCESSO DE *DROP BREAKUP*, COM A DEFORMAÇÃO CRÍTICA DA GOTA INTERLIGANDO OS ELETRODOS E SUA EXPULSÃO DE GOTÍCULAS NA PARTE MÉDIA DA TELA; (C) PROCESSO TURBULENTO DE EXPLOSÃO DAS GOTAS MAIORES E DIFICULDADE NO PROCESSO DE VISUALIZAÇÃO, DEVIDO A TURBIDEZ DA PARTE DA IMAGEM. ESTE INSTANTE COINCIDE COM A REGIÃO AMARELADA DA CWT. 80

FIGURA 5.14. GRÁFICO DE PARETO APRESENTANDO A INFLUÊNCIA PROPORCIONAL DE CADA UM DOS PARÂMETROS ESTUDADOS NA DESESTABILIZAÇÃO, MEDIDA PELO VALOR DO CAMPO ELÉTRICO CRÍTICO E DEFORMAÇÃO CRÍTICA E EXPLOSÃO DAS GOTAS, MEDIDA PELO VALOR DO *BREAKUP ELECTRIC FIELD*. 83

FIGURA A.1. DIPOLO ELÉTRICO. 86

FIGURA A.2. POLARIZAÇÃO DE ESFERAS CONDUTIVA (ESQUERDA) E ISOLADA (DIREITA) E INTERAÇÃO COM O ELETRODO APÓS CONTATO: (A) SEM CAMPO ELÉTRICO. CARGAS LIVRES UNIFORMEMENTE DISTRIBUÍDAS (ESQUERDA) E DIPOLOS

ALEATORIAMENTE ORIENTADOS (DIREITA). (B) CAMPO ELÉTRICO APLICADO. A ESFERA CONDUTORA É POLARIZADA PELO DESLOCAMENTO DAS CARGAS NEGATIVAS LIVRES. NA ESFERA DIELÉTRICA, OS DIPOLOS TENTAM SE ALINHAR COM AS LINHAS DE CAMPO ELÉTRICO. (C) CAMPO ELÉTRICO APLICADO E ESFERAS EM CONTATO COM O ELETRODO POSITIVO. AS CARGAS NEGATIVAS E LIVRES DESLOCARAM-SE PARA O ELETRODO POSITIVO, E A ESFERA CONDUTORA É DEIXADA COM CARGA LÍQUIDA POSITIVA. A ESFERA DIELÉTRICA NÃO TEM CARGAS LIVRES E PERMANECE COM CARGA LÍQUIDA ZERO.	98
FIGURA A.3. FORÇAS DIELETRÓFORÉTICAS EM UMA GOTA DE ÁGUA DISPERSA EM ÓLEO. ADAPTADO DE [56].	101
FIGURA B.1. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PLACA DE AMPLIFICAÇÃO DE SINAL.	102
FIGURA B.2. LAYOUT DAS CAMADAS DA PLACA DE AMPLIFICAÇÃO: (A) TOP; (B) BOTTOM; (C) SILKSCREEN.	103
FIGURA B.3. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PLACA DE RETIFICAÇÃO.	104
FIGURA B.4. LAYOUT DAS CAMADAS DA PLACA DE RETIFICAÇÃO: (A) TOP; (B) BOTTOM; (C) SILKSCREEN.	105
FIGURA B.5. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PLACA DE MEDIÇÃO E CONDICIONAMENTO DE CORRENTE.	106
FIGURA B.6. LAYOUT DAS CAMADAS DA PLACA DE MEDIÇÃO E CONDICIONAMENTO DE CORRENTE: (A) TOP; (B) BOTTOM; (C) SILKSCREEN.	107
FIGURA B.7. CÓDIGO DA GERAÇÃO DA ORDEM DE TENSÃO E MONITORAÇÃO DA CORRENTE MEDIDA.	108
FIGURA B.8. PAINEL FRONTAL DE MONITORAÇÃO E INTERFACE COM USUÁRIO.	109
FIGURA C.1. DETECÇÃO DE BEF - EMULSÃO DE 15 WT.% (AMOSTRA 1).	110
FIGURA C.2. ZOOM NA FIGURA C.1 PARA DETECÇÃO DE CEC - EMULSÃO DE 15 WT.% (AMOSTRA 1).	110
FIGURA C.3. DETECÇÃO DE BEF - EMULSÃO DE 15 WT.% (AMOSTRA 2).	111
FIGURA C.4. ZOOM NA FIGURA C.3 PARA DETECÇÃO DE CEC - EMULSÃO DE 15 WT.% (AMOSTRA 2).	111
FIGURA C.5. DETECÇÃO DE BEF - EMULSÃO DE 20 WT.% (AMOSTRA 1).	112
FIGURA C.6. ZOOM NA FIGURA C.5 PARA DETECÇÃO DE CEC - EMULSÃO DE 20 WT.% (AMOSTRA 1).	112
FIGURA C.7. DETECÇÃO DE BEF - EMULSÃO DE 20 WT.% (AMOSTRA 2).	113
FIGURA C.8. ZOOM NA FIGURA C.7 PARA DETECÇÃO DE CEC - EMULSÃO DE 20 WT.% (AMOSTRA 2).	113
FIGURA C.9. DETECÇÃO DE BEF - EMULSÃO DE 25 WT.% (AMOSTRA 2).	114
FIGURA C.10. ZOOM NA FIGURA C.9 PARA DETECÇÃO DE CEC - EMULSÃO DE 25 WT.% (AMOSTRA 2).	114
FIGURA C.11. DETECÇÃO DE CEC E BEF – EMULSÃO DE 25 WT.% (AMOSTRA 3).	115

Lista de tabelas

TABELA 3.1. CONDUTIVIDADE DA ÁGUA DE TESTE.....	22
TABELA 4.1. VALORES APROXIMADOS DE RESISTÊNCIA DA PONTE AQUOSA FORMADA ENTRE ELETRODOS PARA CADA AMOSTRA E RESPECTIVO TEOR DE ÁGUA.	47
TABELA 5.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA DIFERENTES TEMPOS DE RAMPA, FORMA DE ONDA DO CAMPO ELÉTRICO, TEOR DE ÁGUA E FREQUÊNCIA.....	70
TABELA 5.2. RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (VALORES CEC E BEF) PARA DIFERENTES TEMPOS DE RAMPA, FORMA DE ONDA DO CAMPO ELÉTRICO, TEOR DE ÁGUA E FREQUÊNCIA.	81

Capítulo 1

1. Introdução

Ao longo da vida útil de um poço de produção de petróleo, além da produção do óleo propriamente dito, ocorre também a coprodução de água e gás¹. Esta mistura passa pela formação rochosa do reservatório, atravessa os canhoneados, sobe pela coluna de produção e segue para unidade de produção. Durante este trajeto, tal mistura é submetida à intensa turbulência, a qual fornece energia suficiente para dispersão da água no petróleo, formando assim uma emulsão de água em óleo, ou, mais simplificada, emulsão A/O [1].

Além disto, a produção de água tende a aumentar com o envelhecimento do poço, seja pela elevação da água de formação (água que ocorre naturalmente nos poros de uma rocha e é produzida junto com o petróleo) ou pela injeção de água proveniente de poços injetores (de maneira a melhorar a recuperação de petróleo e gás natural de um reservatório), tal como apresentado na Figura 1.1. Portanto, a presença de emulsão A/O é uma realidade na indústria de óleo e gás. Dentre os diversos problemas que a presença desta emulsão pode causar ao longo da cadeia produtiva do petróleo, pode-se citar a corrosão nas linhas, bombas e outros equipamentos, os custos extras associados ao transporte, bombeamento e aquecimento [2], [3]. Dessa forma, fica evidente a necessidade e o interesse em remover ou mitigar a quantidade de água que chega à plataforma.

Em alguns casos, é empregado o processo de dessalgação de óleo com relativo alto teor de sal a partir da injeção de água e posterior retirada da mesma. Em todos os casos, a retirada da água do óleo de forma eficaz e eficiente é uma demanda da indústria do petróleo.

No cenário atual, diversas técnicas para promover ou melhorar a quebra de emulsões A/O são usadas. Alguns exemplos típicos incluem o uso de desemulsificante, ajustes de pH, sedimentação gravitacional ou por campo centrífugo, filtração, aquecimento e a utilização de campo elétrico [4]. Do ponto de vista de eficiência

¹ O presente capítulo contém partes de textos também apresentados no projeto Universal aprovado pelo CNPq de título: “Separação de água e óleo emulsionados por eletrocoalescência com tensão e frequência controlados e interface de acompanhamento Labview”, redigido por Thiago Americano do Brasil, com coordenação de E.H.Watanabe.

energética e volume de equipamento, no entanto, a quebra da emulsão por eletrocoalescência, isto é, com o auxílio de forças geradas por um campo elétrico, é considerada a melhor técnica dentre aquelas supracitadas [5]. O processo de sedimentação gravitacional não é eficaz. Além disto, tanto a demulsificação química quanto o controle de pH aumentam os custos totais de produção. Desta forma, os métodos de campo elétrico são amplamente utilizados na indústria do petróleo [6].

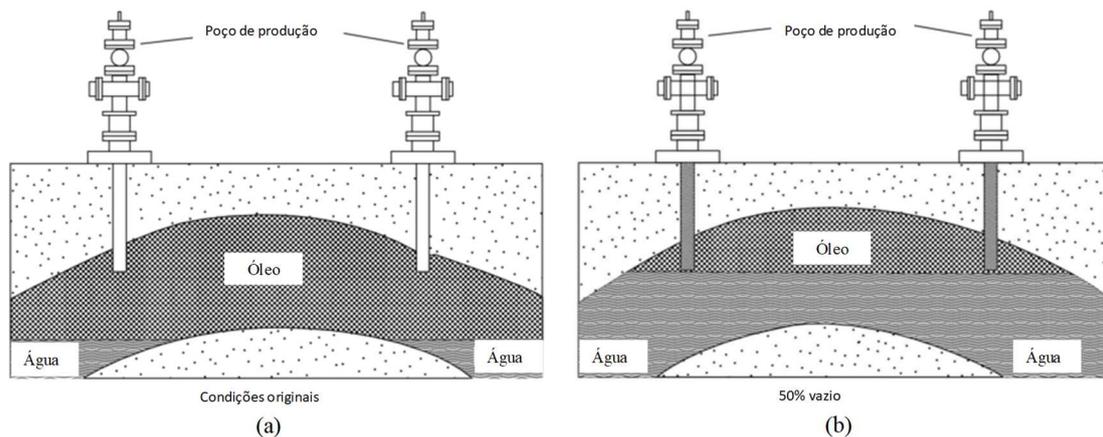


Figura 1.1. Etapa de produção de óleo: (a) Poço em condições originais, produzindo óleo propriamente dito; (b) Poço mais antigo ou com injeção de água a partir de poços injetores, ocasionando a coprodução de água, geralmente salgada. Adaptado de [5].

Os eletrocoalescedores de última geração são projetados para aumentar o tamanho médio das gotas de água através da fusão (coalescência) das gotículas da fase dispersa no óleo, reduzindo, portanto, o tempo necessário para a sedimentação sob efeito da gravidade [4]. Entretanto, o controle de tensão e frequência para geração do campo elétrico, bem como o consequente aumento de sua eficiência permanecem, até hoje, particularmente desafiadores, uma vez que os numerosos fenômenos envolvidos na eletrocoalescência estão longe de serem plenamente compreendidos.

1.1 Desestabilização de emulsões

Devido à imensa variedade de componentes encontrados em óleos brutos (mais de 60.000 de acordo com Marshall et al. [7]), a avaliação da estabilidade de emulsões torna-se um problema muito complexo. Do ponto de vista químico, autores como Sjoblom et al. [1] e Hannisdal et al. [8] sugerem que a estabilidade seja um fenômeno predominantemente governado pela interação entre asfaltenos e resinas e pela presença de sólidos finos, orgânicos ou inorgânicos. Nesta tese, a avaliação da estabilidade foi realizada apenas para emulsões modelo, preparada com um tipo específico de óleo e misturada a partir de um protocolo específico e controlado. Esta emulsão modelo

representa, assim, um comportamento mais simplificado do mecanismo de desestabilização quando comparado a óleos brutos. Este método visa garantir maior reprodutibilidade nos experimentos, devido ao rigoroso protocolo de preparação de tais emulsões. Apesar da dúvida se as emulsões modelo produzem resultados similares aos de óleos reais, acredita-se que o estudo seja válido, tendo vista que muitos autores [9]–[13] utilizam emulsões modelo preparadas através de protocolos parecidos com o apresentado nesta tese.

1.1.1 Sedimentação

Fisicamente, a estabilidade de uma emulsão pode ser definida como a capacidade de esta impedir a separação de sua fase dispersa de sua fase contínua, sob qualquer estimulação externa. Devido à diferença de densidade entre a água e o óleo, a desestabilização surge naturalmente da sedimentação gravitacional de gotículas de água através do óleo mais leve, mas também pode ser acelerada por centrifugação. Em ambos os eventos, uma ordem típica de magnitude da velocidade de sedimentação (para uma esfera de raio R_d) é dada pela lei de Stokes [14], [15]:

$$U_T = \frac{2R_d^2|\Delta\rho|g}{9\eta} \quad (1.1)$$

onde $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre os dois líquidos, g é a aceleração gravitacional e η é a viscosidade dinâmica da fase contínua. A presença de agentes tensoativos (por exemplo, asfaltenos) na interface água-óleo pode atrasar consideravelmente a separação de fases.

De fato, enquanto as gotículas de água se movimentam no meio do óleo viscoso, estas experimentam tensões de cisalhamento que conduzem os surfactantes em direção a zonas com gradientes de velocidade mais baixos, onde se acumulam. Isto dá origem a diferenças locais nas concentrações que, por sua vez, induzem fluxos interfaciais reversos, referidos como fluxos de *Marangoni*, que retardam o movimento global [5]. Ainda, a partir de (1.1), torna-se claro que a intensificação da sedimentação resulta do aumento da diferença de densidade entre as fases e da diminuição da viscosidade da fase contínua, tal como apresentado por Eow et al. [2]. Estes dois parâmetros (densidade e viscosidade) podem ser variados, até certo ponto, pela adição de diluentes e aquecimento, respectivamente, embora a um custo econômico elevado. Além disso, devido à dependência quadrática de U_T em relação a R_d , qualquer mecanismo responsável por

proporcionar um aumento no tamanho das gotas apresenta um impacto muito significativo na velocidade de separação de fases.

1.1.2 Coalescência

Coalescência refere-se ao processo no qual duas ou mais gotículas se fundem para formar uma única gota maior de uma maneira termodinamicamente irreversível. Nas teorias modernas, é geralmente descrita como a conclusão sucessiva de três subprocessos gerenciáveis individualmente, tal como apresentado por Zdravkov et al [16]. Primeiramente, forças externas, como a gravidade, desempenham um papel importante em trazer gotículas para a colisão. O segundo estágio consiste então no enfraquecimento do filme interfacial do líquido da fase contínua, preso entre as gotículas da fase dispersa que se aproximam. A medida que a separação interfacial desce abaixo de cerca de 1000 Å, outras forças superficiais, tais como as interações de *Van der Waals* começam a influenciar no processo de drenagem do filme interfacial [17]. Finalmente, se em algum momento, o filme atingir sua espessura crítica, quaisquer perturbações mecânicas ou térmicas significativas farão com que ele se torne instável e se rompa, possivelmente resultando em coalescência de gotículas [5].

1.1.3 Eletrocoalescência

Historicamente, a contribuição benéfica das forças elétricas na separação de emulsões de água em óleo foi descoberta por Cottrell et al. [18] há cerca de um século. Depois de induzir uma alta diferença de potencial elétrico entre dois fios metálicos imersos em uma emulsão de água em óleo bruto, os autores começaram a observar o arranjo de gotículas em cadeias que se estendiam de um eletrodo para o outro. A coalescência de gotículas adjacentes ocorreu rapidamente, aumentando seu tamanho até o ponto em que elas se tornaram grandes o suficiente para sedimentar.

Alguns estudos se seguiram, investigando a influência dos campos elétrico criados por corrente alternada [19], corrente contínua [20] e pulsados [21] em diferentes tipos de emulsões água-em-óleo. Embora o fenômeno da eletrocoalescência ainda esteja longe de ser totalmente compreendido, em parte devido às complexas interações elétricas e hidrodinâmicas, um certo consenso foi alcançado sobre seus fundamentos.

No primeiro estágio, que pode ser verificado na Figura 1.2a, o movimento do fluido desempenha o papel dominante na aproximação de gotas (Figura 1.2b). Neste caso, a coalescência que não ocorreria naturalmente, na maioria dos casos, na ausência de um

campo elétrico é promovida pela força de atração induzida, gerando uma rápida deformação e instabilidade interfacial (Figura 1.2c) e consequente coalescência, formando gotas maiores (Figura 1.2d).

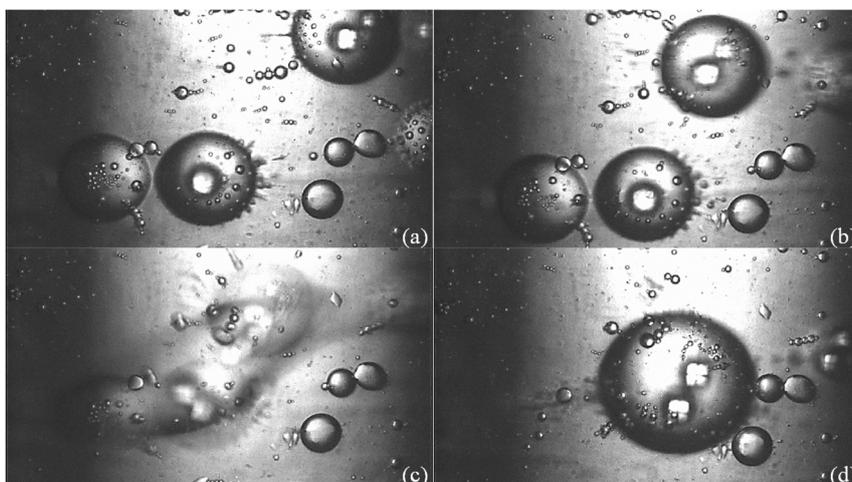


Figura 1.2. Eletrocoalescência de três gotas próximas em uma emulsão água-em-óleo de Exxol D130 com 10% de corte de água e campo elétrico aplicado de aproximadamente 150 V/mm.

1.1.4 Análise do funcionamento dos separadores eletrostáticos

Os primeiros separadores eletrostáticos, também conhecidos como eletrocoalescedores convencionais, eram grandes vasos contendo eletrodos, entre os quais existia um espaço de tratamento onde gotículas de água dispersas cresciam principalmente através do fenômeno da eletrocoalescência e uma zona de assentamento onde ocorria a separação de fases sob condições de fluxo laminar [22].

Tais equipamentos apresentavam um tempo de residência considerável (podendo chegar a horas), havendo, portanto assim, a necessidade de grandes vasos. Desta forma, de modo a economizar na estrutura da plataforma, houve a necessidade de redução do peso e tamanho destes separadores eletrostáticos [5]. Entre as soluções inovadoras atualmente comercializadas, dois particularmente notáveis merecem atenção nesta tese.

Com seus aproximadamente quarenta anos de existência, o separador eletrostático Dual Polarity® da empresa NATCO, reflete, por si só, a evolução da compreensão do fenômeno da eletrocoalescência. Basicamente, o óleo bruto entra no separador eletrostático Dual Polarity® e a água livre (não dispersa na fase contínua) é instantaneamente separada, sem a necessidade de aquecimento. Logo após, a emulsão de óleo é aquecida conforme flui através da caldeira. Devido à redução na viscosidade da fase contínua, gotículas de água maiores assentam no fundo do recipiente, enquanto as

menores permanecem na emulsão à medida que ela flui para a região de tratamento eletrostático.

A principal contribuição do separador eletrostático da NATCO reside no uso combinado de campos *ca* e *cc* para acelerar a coalescência e, portanto, a sedimentação. Como visto na Figura 1.3, ao entrar na seção de coalescência, as gotículas de água podem adquirir cargas elétricas após o contato com os eletrodos verticais de polaridade oposta. As forças eletroforéticas induzidas promovem, assim, a atração a longa distância e auxiliam na coalescência dipolar para um crescimento otimizado das gotículas. Uma vez que elas se tornam grandes o suficiente para serem afetadas significativamente pela gravidade, elas caem em direção à interface água-óleo planar. Um campo elétrico *ca*, mais efetivo em emulsões com mais alto teor de água dispersa, continua favorecendo o processo de coalescência e, principalmente, mitigando o processo de corrosão dos eletrodos, ocorrendo através da condução iônica na água sedimentada [23]. A partir desta estratégia de inserção de campos elétricos *ca* e *cc*, a NATCO reivindicou assim um ganho considerável, principalmente em termos de temperatura de aquecimento (redução de cerca de 8°C) e rendimento de separação (aumento de cerca de 29% em 10.000 bopd (do inglês, *barrels of oil per day*) comparado aos desidratadores eletrostáticos convencionais [5].

Em 2002, a NATCO comercializou uma nova tecnologia patenteada, conhecida como Dual Frequency®, permitindo modulações adicionais dos campos elétricos *ca/cc* (AC/DC, em inglês). Unidades instaladas em uma instalação de petróleo na América do Sul, por exemplo, demonstraram capacidade de operar em valores de vazões entre 45.000 e 60.000 bopd (barris de petróleo por dia) com cortes de água de entrada tipicamente entre 20 e 30% e reduzir o BS&W (*Basic Sediment and Water*) abaixo de 1% [24].

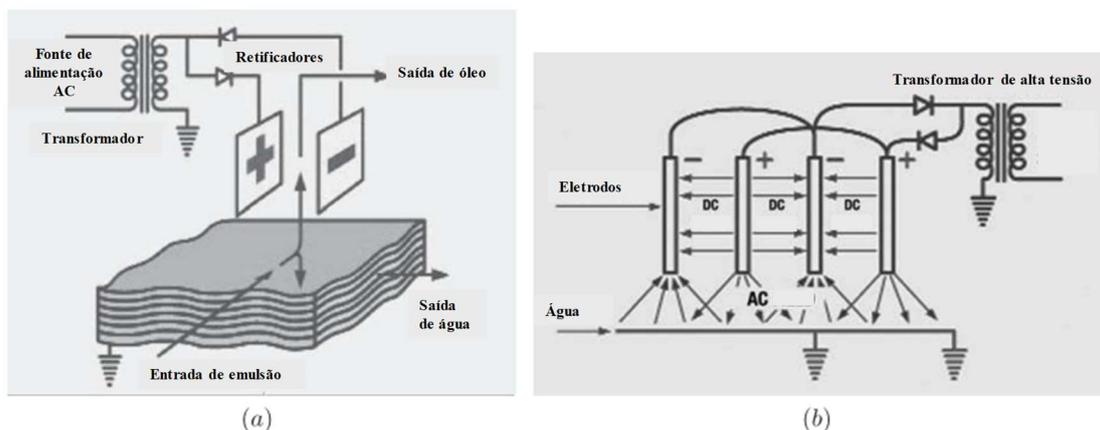


Figura 1.3. Configuração combinada de campos elétricos *ca/cc* na seção de coalescência do separador eletrostático Dual Polarity® da NATCO. Adaptado de [5].

1.1.5 Em busca de critérios para a eletrocoalescência

Desde a sua primeira implementação industrial, o controle e a melhoria da eficiência dos coalescedores eletrostáticos sempre foram uma preocupação central. Para superar a tremenda complexidade do mecanismo de eletrocoalescência quando aplicado a emulsões de água em óleo bruto, a abordagem amplamente aclamada foi investigar separadamente os vários fenômenos - que adicionalmente podem ocorrer em diferentes escalas de tempo e espaço - e convergir progressivamente avaliando sua respectiva contribuição. Os primeiros trabalhos foram destinados à identificação de condições melhores de operação, tipo de campo elétrico aplicado [25], frequência e à determinação de modelos relativamente simples, empíricos ou teóricos. Wang et al. [26] expressaram, por exemplo, a taxa de desemulsificação como uma função da intensidade do campo elétrico e do tamanho inicial da gota. Atten [27] propôs outra formulação usando a taxa de retenção de água e cisalhamento. Pesquisas sobre eletrocoalescência, mais tarde, se espalharam por um extenso número de domínios científicos, incluindo, entre outros, estudos sobre química interfacial [28], [29] e comportamento de emulsões sob estimulação elétrica e/ou hidráulica [30], [31].

Beneficiando-se da compreensão adquirida, especialmente sobre a natureza multifatorial do mecanismo, uma abordagem em curso realizada para avançar para a estimativa da eficiência de eletrocoalescência em dispositivos reais consistiu em considerar a probabilidade de ocorrência de cada um dos seguintes subprocessos: o processo de floculação, o enfraquecimento crítico da película de fluido interfacial promovida por forças elétricas tendo, por fim, a coalescência, ou fusão de gotas, formando gotas maiores e conseqüentemente mais pesadas e, finalmente, o processo de explosão de gotas já coalescidas, na presença de campos elétricos superiores aos necessários para o rompimento do filme interfacial.

No entanto, enquanto algumas expressões envolvendo os fenômenos acima descritos e a estabilidade geral de emulsões já haviam sido estabelecidas, muito poucas referências estavam disponíveis até a última década. Particularmente, o papel dos asfaltenos estava longe de ser totalmente compreendido, visto que a obtenção de dados experimentais microscópicos era limitada pela baixa transparência do petróleo bruto. Portanto, abordar estas deficiências, que dificultavam seriamente a modelagem da operação de coalescedores eletrostáticos compactos de última geração, seja teoricamente ou por simulação numérica, tornou-se de interesse primário.

Com relação ao conhecimento de laboratório, principalmente dos efeitos microscópicos relativos à desestabilização de emulsões, a ênfase foi colocada no processo de estabelecimento de um critério que prevê as condições necessárias para que o filme interfacial atinja sua espessura crítica e permita a fusão de gotas, levando a coalescência. Os primeiros esforços realizados nessa direção são atribuídos a Charles et al. [20]. Os autores lideraram o estudo dos efeitos dos campos elétricos na estabilidade e na coalescência parcial de gotas em uma interface plana entre um líquido dielétrico e a fase aquosa nele dispersa, apresentando, por exemplo, expressões assintóticas ligando a taxa de rompimento do filme interfacial e o correspondente tempo de manutenção do campo elétrico aplicado, usando a força de atração eletrostática atuando em uma esfera condutora considerada idealmente esférica perto de um plano condutor em um campo macroscopicamente uniforme.

Cerca de quarenta anos depois, Eow e Ghadiri [32] e Aryafar e Kavehpour [33] realizaram experimentos em uma configuração semelhante para identificar condições produzindo eletrocoalescência a partir de menores tempos de residência e de único estágio, respectivamente. Apesar de fornecer *insights* sobre os parâmetros operacionais ideais, nenhum deles forneceu uma caracterização completa dos mecanismos. Com a suposição de um meio circundante viscoso muito baixo, Taylor [34] melhorou a abordagem anterior de Latham e Roxburgh [35] e propôs, com base em resultados experimentais, relações para calcular o campo elétrico necessário para o rompimento do filme interfacial e consequente coalescência de duas gotas muito próximas, levando em consideração suas posições e diâmetros iniciais.

Um quadro físico e uma justificativa dessas leis empíricas propostas por Latham e Roxburgh [35] foram dadas, décadas depois, em Atten et al. [17], juntamente com uma extensão do caso – agora mais relevante para a eletrocoalescência em emulsões de água em óleo bruto – de gotas condutoras livres de carga, suspensas em um meio isolante sob a influência de um campo elétrico uniforme aplicado. Mais recentemente, Ristenpart et al. [36] observaram e caracterizaram a não-coalescência de gotas de água microscópicas opostamente carregadas em óleo bruto doce do Golfo da Louisiana sobre campo elétrico aplicado, em termos de um ângulo crítico entre as interfaces opostas. Este fenômeno também foi relatado por Hellesø et al. [37] na eletrocoalescência de gotas de água isentas de carga que caem através de diferentes óleos brutos sobre gotas de água em repouso e também implica a existência de limitações de campo elétrico sobre as quais a eficiência do processo pode ser degradada.

Concluindo, tornou-se claro na literatura a necessidade de estabelecer estudos interdisciplinares voltados à avaliação de estabilidade de emulsões água-em-óleo e os fatores que mais contribuem para o processo de separação eletrostática. Do ponto de vista investigativo, verificou-se que, apesar do primeiro eletrocoalescedor industrial ter sido construído ainda no início do século passado, o fenômeno microscópico da eletrocoalescência carece ainda de entendimento. Sem este ferramental, torna-se impossível aumentar a eficiência dos separadores eletrostáticos já existentes, bem como implementar soluções novas para plataformas cujos poços de produção diariamente recebam óleos brutos com características diferentes entre si.

1.1.6 Método quantitativo para avaliação de estabilidade de emulsões A/O a partir do campo elétrico

Como pôde ser analisado nas subseções anteriores, a interação elétrica entre duas gotas (sejam condutoras ou isolantes) dispersas em material dielétrico já é bem caracterizada na literatura. No entanto, em casos reais, a fase dispersa pode se apresentar na forma de inúmeras gotas independentes ao longo da fase óleo. Desta forma, a estabilidade de emulsões passou a ser avaliada a partir de uma maneira mais rápida e simples [38].

A avaliação quantitativa da estabilidade da emulsão pela técnica do campo elétrico foi apresentada inicialmente por Fordedal et al. [39] e Sjöblom e colaboradores [40] para desempenhar um papel significativo na quantificação do efeito de desmulsificantes químicos no processo de separação industrial de emulsões. Esta metodologia tem sido útil na avaliação da estabilidade de emulsões água em óleo e também na caracterização de mecanismos de desestabilização [41]. Atualmente, esse conceito também é útil para determinar a eficácia do campo elétrico aplicado no processo de coalescência, onde o efeito desestabilizante pode ser avaliado para emulsões A/O com diferentes parâmetros de entrada, tais como nível de surfactante, viscosidade do óleo, temperatura e teor de água.

Basicamente, nestas avaliações, uma emulsão de água em óleo é injetada entre duas placas paralelas de eletrodos. No experimento básico, uma tensão *cc* é aplicada entre estes eletrodos e elevada em incrementos, com monitoramento contínuo da corrente elétrica que flui através da amostra da emulsão. Em resposta ao aumento do campo elétrico aplicado, Beetge e Horne [42] afirmaram que as gotículas de água tendem a flocular e também se alinham para formar linhas aglomeradas de gotículas, que podem

formar um caminho condutor, uma vez que uma tensão crítica (ou campo elétrico crítico) foi alcançado. Esta foi, possivelmente, a primeira definição formal do parâmetro *campo elétrico crítico* (CEC), sendo também a utilizada nesta tese, como será apresentado no Capítulo 4. O mesmo pôde ser observado mais recentemente também por Souza [43], com seu estudo de análise de estabilidade de emulsões a partir da visualização em tempo real com o microscópio. Do ponto de vista de reologia, uma análise mais precisa foi realizada por Almeida et al.[44], [45], aumentando o entendimento do fenômeno como um todo.

1.2 Motivação

Nos estudos de Beetge e Horne [42], Fordedal et al. [39] e Sjöblom et al. [40], a estabilidade da emulsão foi quantificada pela determinação do parâmetro recém-definido *campo elétrico crítico* (CEC). Vale ressaltar que, desde a concepção desta técnica, apesar de muito demonstrar potencial de uso prático, não há consenso ainda na literatura sobre o real significado deste parâmetro. Silset et al. [46], por exemplo, definem o campo elétrico crítico como “*o campo elétrico necessário para alcançar um aumento súbito da corrente na emulsão*”. Por outro lado, Wang et al. [47] escreveu: “*O valor do campo elétrico crítico é obtido quando uma fração significativa de gotas de água na emulsão se aglutina e sua estrutura sofre uma mudança irreversível. Em nosso estudo, o campo elétrico crítico é definido como o valor do campo elétrico no qual uma queda aparente na viscosidade é observada. Em trabalhos anteriores, o CEC foi definido como o valor do campo no qual a corrente tem valor maior ou igual a 95% do valor do platô*”. Aske et al. [48], no entanto, dizem que “*o campo necessário para quebrar a emulsão é o campo elétrico crítico*”. Coutinho et al. [49] afirmam que “*a partir de um determinado valor de campo elétrico, observa-se um grande aumento da condutividade devido à ponte das gotas de água e possivelmente pela formação de uma fase contínua de água entre os eletrodos. O valor em que esse grande aumento é observado é chamado de campo elétrico crítico*”. Portanto, uma questão ainda pertinente seria de como determinar corretamente o valor do campo elétrico crítico.

Ambos Silset et al. [46] e Mhatre et al. [50], por exemplo, propuseram um aparato experimental sem a capacidade de monitoramento microscópico em tempo real durante a desestabilização da emulsão. Ambos monitoraram apenas a corrente elétrica. No entanto, afirmam que o campo elétrico crítico é o campo no qual as gotículas crescidas atingem os eletrodos, causando um aumento subsequente na corrente medida. Essa afirmação, no

entanto, pode ser considerada temerária, pois no presente trabalho, verificou-se que o aumento repentino da corrente ocorreu principalmente durante o estágio de explosão das gotas, que, em todos os casos, ocorreu pouco após a formação da ponte condutiva entre eletrodos devido ao alongamento de gotas maiores. Em outras palavras, o valor do campo elétrico crítico pode estar sendo erroneamente atribuído ao fenômeno da explosão de gotas em vários estudos recentes [49], [50], o que pode causar diminuição na eficácia geral de eletrocoalescedores industriais, já que a aplicação de campos elétricos superiores ao CEC pode levar a explosão de gotas já coalescidas e, com isso, reversão no processo de coalescência, gerando pequenas gotículas que são difíceis de separar. O campo elétrico a partir do qual este fenômeno de explosão das gotas ocorre será caracterizado neste trabalho como *breakup electric field* (BEF).

Portanto, as contribuições do presente trabalho foram, primeiramente, nos procedimentos de amostragem da corrente drenada pela emulsão e na geometria da célula de amostra utilizada, que neste trabalho possibilita a observação através do microscópio de todo o processo de desestabilização em tempo real. Além disto, propôs-se o uso de uma técnica de processamento de sinal, a qual, aliada a análise pelo microscópio, tornou a identificação do CEC de forma mais precisa e confiável.

É importante ressaltar que, apesar das compreensões sobre o parâmetro CEC apresentadas na literatura serem as mais diversas, todas foram capazes de concluir que é possível e viável estimar de maneira quantitativa a evolução no processo de desestabilização eletrostática de uma emulsão a partir da monitoração da corrente drenada pela mesma quando submetida a um campo elétrico.

1.3 Objetivos da tese

Este trabalho tem como objetivos estudar a eletrocoalescência de microemulsões água-em-óleo propondo um método preciso de obtenção do campo elétrico crítico (CEC) e do campo elétrico que leva ao fenômeno de explosão das gotas *breakup electric field* (BEF) baseado primariamente na metodologia proposta por Aske et al. [38]. Além disto, propõe-se avaliar quantitativamente a eficácia do processo de eletrocoalescência (baseado na medida do CEC). Um planejamento experimental sistemático foi proposto para investigar a influência de quatro variáveis no CEC e BEF, pelo teor de água, tempo de rampa (equivalente ao tempo de residência, para sistemas em batelada), frequência de campo elétrico e tipo de forma de onda. Através da observação microscópica por vídeo, análise de imagem, além do monitoramento da corrente e energia drenada pela emulsão

durante a aplicação do campo elétrico e os resultados obtidos com este estudo, foi possível isolar melhor quais são os parâmetros que governam a eletrocoalescência que fornecem real importância no processo.

Para atingir os objetivos acima, as seguintes etapas foram cumpridas:

- a) Projeto e desenvolvimento de aparato experimental que permita o acompanhamento visual por microscópio do fenômeno da coalescência e também aplicação de campo elétrico preciso com medição de corrente;
- b) Correlacionar fenômenos observados no microscópio, como flocculação, coalescência e explosão de gotas com a corrente ou energia (calculada a partir da corrente);
- c) Propor uma técnica de processamento de sinal para identificar precisamente os campos elétricos que levam a flocculação, ao seu valor crítico ou à explosão das gotas (BEF) sem a necessidade de observação visual e com a mesma acurácia.

1.4 Organização do texto

O texto é organizado da seguinte maneira. No Capítulo 2, realiza-se uma breve introdução sobre aspectos pertinentes ao processo de eletrocoalescência estudado nesta tese, tais como a formulação de emulsões modelo, análise de condutividade de emulsões e forças elétricas atuantes na coalescência.

O Capítulo 3 apresenta o desenvolvimento do aparato experimental utilizado na tese, tanto do ponto de vista eletrônico quanto químico. Apresenta-se a confecção da célula coalescedora, o protótipo do conversor eletrônico desenvolvido, além do protocolo de formulação das emulsões modelo e consequente verificação da desestabilização em tempo real a partir do uso do microscópio. No Capítulo 4, a metodologia aplicada para a obtenção dos resultados experimentais será detalhadamente apresentada e um estudo passo-a-passo do processo de desestabilização eletrostática é realizado. Já o Capítulo 5 trará a apresentação dos resultados experimentais do estudo quantitativo do processo de desestabilização eletrostática realizado, tendo, por fim, no Capítulo 6 as conclusões e a previsão de trabalhos futuros, sendo este finalmente seguido pelo capítulo de referências bibliográficas.

Capítulo 2

2. Aspectos básicos

Esta revisão de princípios básicos representa uma coletânea dos principais tópicos estudados para o entendimento e desenvolvimento deste trabalho. Como já abordado rapidamente no Capítulo 1, o efeito destabilizante do fenômeno da eletrocoalescência foi estudado nesta tese a partir do uso de emulsões modelo. Para isto, de modo a artificialmente mimetizar o efeito da presença de resinas e asfaltenos, dispersos no petróleo através do turbulento processo de produção, realizou-se a inserção de surfactantes (tensoativos) com o intuito de aumento na estabilidade gravitacional das emulsões água-em-óleo desenvolvidas.

Desta forma, serão abordados, primeiramente, os aspectos gerais das emulsões modelo utilizadas, tais como suas estruturas, nomenclaturas, formulação e a importação dos agentes estabilizantes. Logo após, serão apresentadas as variáveis que caracterizam as emulsões, sendo elas: Tipo, condutividade, tamanho de gotas da fase dispersa e estabilidade. Finalmente, o Apêndice C apresenta as bases teóricas dos efeitos eletrostáticos na eletrocoalescência.

2.1 Aspectos gerais das emulsões

Quando dois líquidos, imiscíveis entre si, são misturados e posteriormente agitados, pode-se observar que a primeira das duas fases se torna um conjunto de gotas dispersas na segunda, gerando uma emulsão.

Emulsões vem sendo largamente estudadas, principalmente devido à sua ocorrência no cotidiano de nossas vidas. Alguns exemplos familiares nos mais diversos campos são: alimentação (leite, maionese), indústria de cosméticos (cremes e loções) e farmácia (vitaminas solúveis e hormônios), por exemplo [51].

Além de suas diversas aplicações no dia-a-dia, as emulsões podem possuir propriedades desejáveis, como em produtos naturais ou fórmulas de manipulação. Por outro lado, podem ser extremamente prejudiciais em processos industriais de produção de petróleo, por exemplo. Isto se deve ao fato de que, durante o processo de extração de petróleo de um poço, subprodutos como água e sal podem estar naturalmente dispersos na fase de óleo. Desta forma, esta emulsão deve ser decomposta e o conteúdo aquoso descartado, de modo a facilitar o transporte do óleo através dos dutos que levam a

refinaria. Neste ponto, a emulsão é desestabilizada, para que esta água possa ser retirada, já que poderia causar problemas indesejados no processo de refino [51], além de ser um desperdício gastar energia para o transporte de água, neste caso.

2.1.1 Classificação, preparação e importância da formulação das emulsões

Existem na natureza dois tipos principais de emulsões envolvendo água e óleo: as chamadas óleo-em-água (O/A), onde a fase apolar se encontra dispersa na fase aquosa e as chamadas água-em-óleo (A/O), onde o contrário ocorre, ou seja, a fase aquosa se encontra dispersa na fase apolar. Em alguns poucos casos, podem ser encontradas também emulsões múltiplas do tipo água-em-óleo-em-água ($a_1/o/a_2$) ou óleo-em-água-em-óleo (o_1-a-o_2) [52].

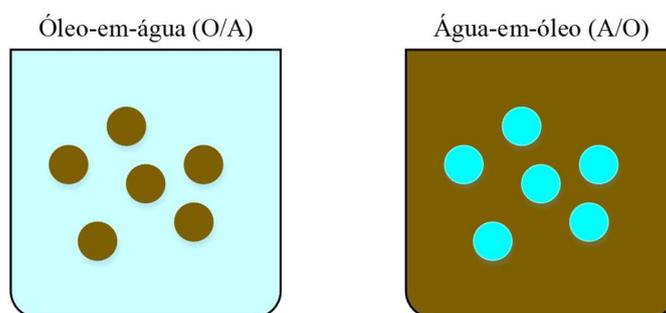


Figura 2.1. Os dois tipos mais comuns de emulsão água em óleo. O diâmetro das gotas foi propositalmente exagerado por questões didáticas.

Estabelecer um sistema emulsionado implica em escolhas e ações que são classificadas em três categorias de acordo com o tipo de variáveis que estejam envolvidas [12]. A primeira e segunda escolhas estão relacionadas a quais compostos utilizar para confeccionar a emulsão e à quantidade de cada um deles. A terceira e última está relacionada à metodologia de preparo da emulsão.

A primeira escolha a ser realizada compreende a natureza das substâncias que irão formar a emulsão, ou seja, do óleo, da água e do estabilizante. Estas variáveis de formulação são, além da temperatura e pressão, as variáveis físico-químicas intensivas que definem as condições termodinâmicas de equilíbrio do sistema a partir da igualdade dos potenciais químicos [53]. A segunda escolha lida com as chamadas variáveis de composição, que define as quantidades relativas das diferentes substâncias presentes no sistema. Num sistema de três fases, estabilizante-óleo-água, duas variáveis de composição independentes são suficientes, já que a terceira é a que complementa a 100%.

Geralmente, a concentração de estabilizante e a razão óleo/água são as variáveis independentes selecionadas [53].

A terceira e última categoria envolve as escolhas relacionadas ao protocolo de emulsificação. De modo geral, emulsões são produzidas simplesmente a partir do cisalhamento do sistema bifásico durante um período de tempo, já que as mesmas raramente são formadas de forma espontânea [53].

Podem ser encontrados no mercado diversos tipos de agitadores utilizados para este processo, desde simples pás de agitação, os quais conseguem produzir gotas de fase dispersa com cerca de $10\ \mu\text{m}$, até agitadores com estrutura como a apresentada na Figura 2.2, que são mais comumente usados na confecção de emulsões. Os agitadores do tipo rotor-estator funcionam a partir do bombeamento das fases da emulsão por uma abertura estreita entre o cilindro perfurado (estator) e as lâminas do agitador externo (rotor), o qual apresenta altas velocidades de rotação (da ordem de milhares de rotações por minuto), de modo a produzir gotas de até aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. É importante sempre ressaltar que, independentemente do processo de emulsificação, este deve ser seguido à risca, para que seja possível garantir a reprodutibilidade da emulsão produzida [54].

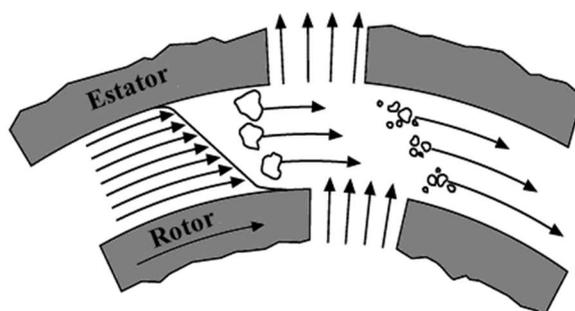


Figura 2.2. Seção transversal de um agitador do tipo rotor-estator.

2.1.2 O papel dos agentes emulsificantes

Como visto na seção anterior, as emulsões são misturas heterogêneas de, pelo menos, um líquido imiscível disperso em outro, sob a forma de gotas, cujos diâmetros são, de modo geral, superiores a $0.1\ \mu\text{m}$. Tais sistemas apresentam pouca estabilidade, normalmente evidenciados pelo curto tempo para a separação total de suas fases. Deste modo, a estabilidade pode ser reforçada a partir da inclusão de aditivos à emulsão, chamados de emulsificantes [55].

Existem na literatura quatro classes gerais de materiais que, nas corretas circunstâncias, agem como emulsificantes/estabilizantes nas emulsões. A lista inclui: materiais iônicos comuns, sólidos coloidais, polímeros e surfactantes [55]. Cada uma

destas classes varia largamente em termo de eficácia e devem ser utilizados com o devido conhecimento de cada aplicação.

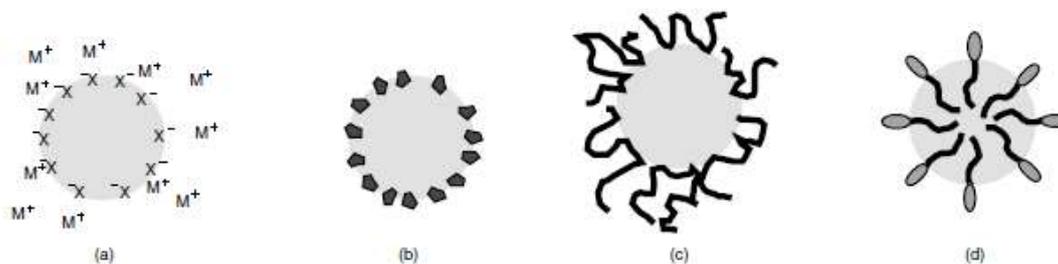


Figura 2.3. Mecanismos de estabilização de emulsões: presença de (a) íons adsorvidos, (b) partículas sólidas, (c) moléculas de polímeros adsorvidas e (d) moléculas de surfactantes adsorvidas. Adaptada de [55].

Materiais iônicos adsorvidos (sais) não causam grandes modificações na tensão interfacial, podendo aumentá-la em raros casos, o que pouco facilita a emulsificação. Entretanto, em condições apropriadas, estes sais auxiliam na estabilidade do sistema criando uma fina barreira eletrostática entre as gotas de fase dispersa, e alterando algumas propriedades físicas locais do sistema como a constante dielétrica, a viscosidade e a densidade. Por outro lado, partículas sólidas não afetam diretamente a tensão interfacial do sistema, mas estabilizam a emulsão formando uma barreira física entre as gotas de fase dispersa, retardando ou até impedindo a coalescência. A eficácia destes materiais está diretamente ligada ao tamanho de suas partículas e às interações interfaciais entre a superfície sólida e as duas fases líquidas que constituem o sistema. Em geral, as partículas devem ser molhadas parcialmente por ambas as fases, mas devem ter uma ligeira preferência pela fase contínua [55].

Polímeros adsorvidos são muito importantes como estabilizantes. Sua ação é baseada nas interações estéricas ou eletrostáticas entre as gotas de fase dispersa, nas mudanças de viscosidade e elasticidade da interface de tais gotas, ou na mudança de viscosidade da fase contínua. Na maior parte dos casos, a estabilização do sistema é proveniente da combinação desses três fatores [44].

A última e maior classe de emulsificantes são os surfactantes, que são compostos químicos que tendem a se adsorver na interface água/óleo com a finalidade de minimizar a energia livre no limite entre as fases, diminuindo a tensão e impondo uma barreira estabilizante entre as gotas de fase dispersa.

2.1.3 Condutividade de uma emulsão

Na seção 2.1.1, foram apresentados os tipos básicos de emulsão. De modo a identificá-las com maior clareza e precisão, utiliza-se ainda hoje um método que se baseia na capacidade da emulsão de solubilizar, preferencialmente, o líquido que constitui sua fase contínua original [56]. Ou seja, uma emulsão de O/A seria solúvel em água e insolúvel em seu óleo original; e uma emulsão de A/O seria solúvel no seu óleo original e insolúvel em água.

Apesar de ser simples e necessitar de pequenas amostras para ser realizado, este método qualitativo não permite, por exemplo, detectar a ocorrência de uma inversão de fases com a devida precisão, caso isto seja necessário. Isto se deve ao fato de que a fase aquosa da emulsão possui alguma concentração de eletrólito e a fase óleo não. Desta forma, condutividade elétrica torna-se uma propriedade importante a ser determinada, podendo esta ser utilizada para detectar o tipo de emulsão [53].

A partir deste raciocínio, pode-se afirmar que a condutividade elétrica de uma emulsão κ_{em} é proporcional à sua fase contínua $\kappa_{contínua}$ e à sua fração volumétrica $\varphi_{contínua}$, sendo aproximada por:

$$\kappa_{em} = \kappa_{contínua} \times \varphi_{contínua}. \quad (2.1)$$

Além disto, parâmetros como o tamanho das gotas da fase dispersa, bem como suas médias, podem influenciar, mesmo que de forma não muito brusca, na variação da condutividade de uma emulsão [11]. Ou seja, a condutividade de uma emulsão varia, principalmente, com a proporção de sua fase contínua.

Por razões óbvias, a condutividade de emulsões A/O é significativamente menor que as de O/A, já que a condutividade elétrica da fase óleo pode ser de 100 à 1000 vezes menor que a condutividade da fase aquosa. Desta forma, o ponto onde há inversão de fase na emulsão corresponde a uma grande mudança na condutividade, o que pode ser detectado até com os condutímetro mais rudimentares, contanto que este possua um sistema de agitação de forma a garantir que a emulsão não separe de fase dentro de sua célula [12].

2.1.4 Tamanho de gotas da fase dispersa

Outro parâmetro importante de caracterização de emulsões é o tamanho das gotas da fase dispersa. Levando em consideração que a emulsificação é um processo de agitação relativamente aleatório, a emulsão resultante é geralmente qualificada como um sistema

polidisperso onde tanto as gotas pequenas quanto as grandes coexistem [53].

Atualmente, a melhor forma de caracterização de uma emulsão é a partir da distribuição inicial do tamanho de gotas, proporcionando assim um levantamento estatístico da fragmentação da fase dispersa. Tal informação é extremamente valiosa na prática, visto que tanto a estabilidade do sistema quanto sua viscosidade final dependem diretamente desta distribuição [53].

Várias são as técnicas para determinação do tamanho médio das gotas da fase dispersa na emulsão. Dentre elas, podem ser citadas: técnicas visuais (como a microscopia), espalhamento de luz, ressonância magnética nuclear, técnicas acústicas, dentre outras. A lista é vasta e a escolha do método depende, principalmente, das propriedades da emulsão a ser analisada [1].

As técnicas visuais possibilitam a realização de uma análise individual gota a gota. Neste caso, é aconselhável realizar a medição de tamanho de centenas de gotas e calcular a média dos valores coletados. Quando o diâmetro médio das gotas da fase dispersa é mensurado a partir de um aparelho analisador, a distribuição de frequência geralmente é realizada em volume, ou seja, através da razão de volume de gotas inclusas num determinado volume total de amostra [53].

A Figura 2.4 representa os principais tipos de espectros de distribuição de tamanho de gotas que são fornecidos por analisadores de partículas. O espectro polidisperso unimodal ocorre após agitações turbulentas homogêneas. Já o polidisperso bimodal é o resultado da mistura de duas emulsões, feito intencionalmente para atingir uma baixa viscosidade.

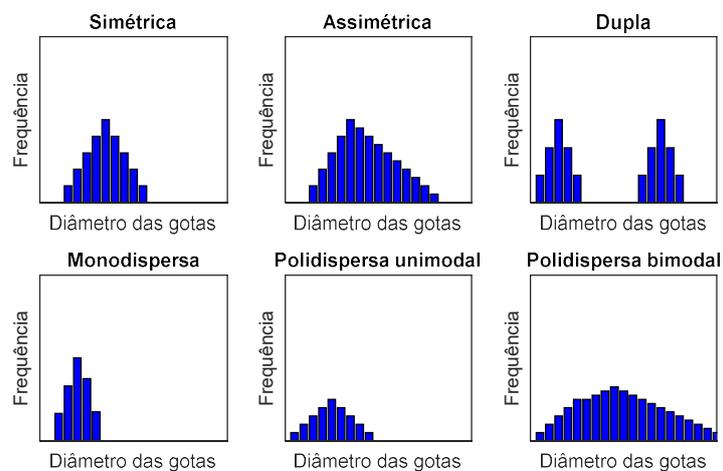


Figura 2.4. Tipos de distribuição de tamanho de gotas.

2.1.5 Estabilidade da emulsão

A estabilidade de uma emulsão se relaciona com a capacidade de persistência ou de decaimento de um sistema disperso sob determinadas circunstâncias. Por definição, um sistema emulsionado pode ser considerado plenamente estável quando suas características físicas não sofrem alterações após um período de três anos [53]. Do mesmo modo, uma emulsão é considerada instável quando existe separação de fases após alguns minutos. Uma emulsão entre tais extremos pode ser considerada temporariamente estável, requerendo portanto, uma medição quantitativa da estabilidade com o tempo [53].

De modo geral, partindo de um ponto de vista termodinâmico, uma emulsão é um sistema inerentemente instável. Isto se deve ao fato de que existe uma tendência natural para um sistema líquido-líquido de separar-se e reduzir sua área interfacial e, assim, sua energia interfacial. Entretanto, a maioria das emulsões é estável por um determinado período de tempo, ou seja, possuem estabilidade cinética [54].

Diversas variáveis influenciam na estabilidade das emulsões, como por exemplo: viscosidade, tamanho da gota, razão de volume da fase dispersa, temperatura, pH, envelhecimento da emulsão, tipo do emulsificante presente, diferença de densidade e agitação [57].

Alguns métodos utilizados na indústria para desestabilização de emulsões incluem: centrifugação, tratamento térmico, aplicação de campo elétrico e adição de agentes químicos, contendo sabões, ácidos graxos e álcoois de cadeia longa [58].

Os processos de flotação e sedimentação são resultados da diferença de densidade entre as fases. De modo geral, o processo de sedimentação é o mais usual, visto que o óleo geralmente é menos denso que a água. Já no processo de floculação, as gotículas de emulsão estão em um mínimo secundário de energia, onde estas se encontram bastante próximas umas das outras, mas ainda mantém sua integridade [58]. Lembrando que todos os três processos podem ser considerados reversíveis, fazendo com que o estado original possa ser restabelecido através de forças de cisalhamento [44].

Já o fenômeno da coalescência é considerado irreversível, visto que as gotículas se fundem entre si, formando agregados cada vez maiores, os quais podem se manter dispersos na fase aquosa, decantar ou flutuar [58].

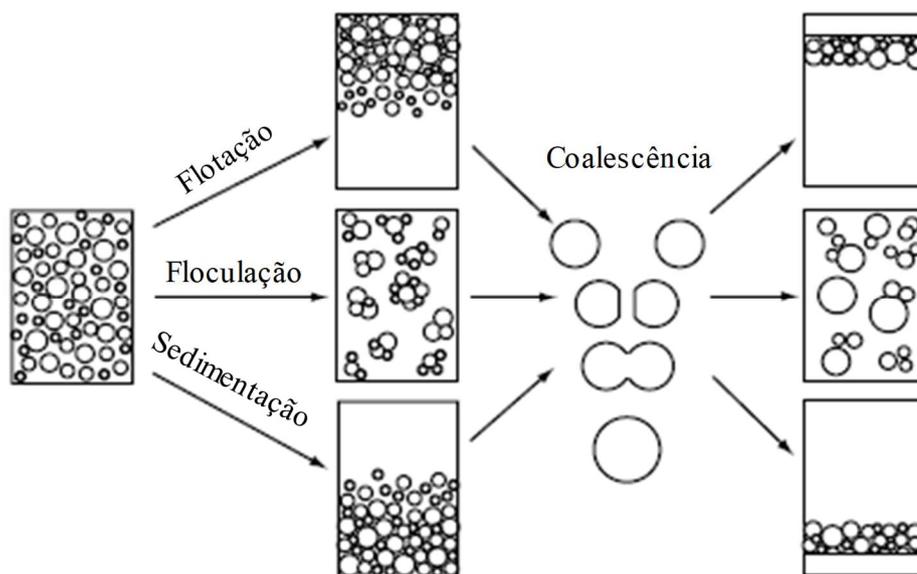


Figura 2.5. Mecanismo de desestabilização de emulsões. Adaptado de [59].

2.1.6 Sistema coalescedor prático

As diferenças nas propriedades dielétricas das emulsões e dos materiais nos eletrocoalescedores têm várias implicações práticas importantes: Utilizam-se, de maneira geral na indústria, as frequências alternada e contínua, devendo ser considerados os efeitos das constantes de tempo tanto nas gotas na emulsão como na própria emulsão entre os eletrodos.

Para entender o efeito da forma de tensão aplicada, é importante estar familiarizado com os termos de distribuição de tensão capacitiva e resistiva. Como verificado em (A.5), presente no Apêndice A, a capacitância de um condutor é definida como a relação entre a sua carga e o seu potencial.

Um eletrocoalescedor típico é formado por duas placas condutoras paralelas separadas por uma distância d . Considerando o interior preenchido por uma emulsão, neste momento modelada por um dielétrico e a área superficial de cada eletrodo como A , pode-se aproximar a capacitância total deste sistema por:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}. \quad (2.2)$$

De modo análogo, a resistência R entre as placas é dada pela condutividade σ do dielétrico, supondo material uniforme:

$$R = \frac{d}{\sigma A}. \quad (2.3)$$

A constante de tempo de relaxamento de cargas resultante no dielétrico será dada por:

$$\tau = RC = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma}. \quad (2.4)$$

Uma análise de resposta ao degrau de tensão contínua demonstra que a corrente total existente entre eletrodos é dada pela soma das contribuições da condução contínua em regime permanente e a corrente de deslocamento transiente [56]. A densidade de corrente j é, portanto, expressa por:

$$j = j_{condução} + j_{deslocamento} = \sigma E + \frac{d(\epsilon E)}{dt}. \quad (2.5)$$

Desta forma, para um campo elétrico constante, ou de frequências de poucas unidades de Hz, a densidade de corrente e o campo elétrico local serão determinados majoritariamente pela condutividade do material dielétrico. A Figura 2.6 mostra um diagrama de um eletrocoalescedor simplificado com eletrodos revestidos por um material isolante sólido². De maneira geral, a condutividade é muito menor para um material isolante sólido do que para uma emulsão de óleo bruto. Além disto, as constantes de tempo também são muito distintas. Durante a aplicação de um campo elétrico contínuo, todos os íons e portadores de carga movem-se rapidamente para a barreira isolante [56].

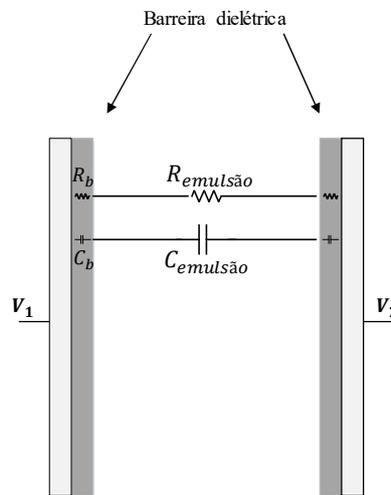


Figura 2.6. Exemplo de emulsão entre eletrodos isolados eletricamente.

² Vale ressaltar que a utilização de eletrodos revestidos por finas camadas de material isolante é prática comum na indústria de petróleo, já que as altas correntes drenadas durante o processo de coalescência podem oxidá-los, sendo necessário sua manutenção ou troca, gerando assim prejuízos devido a paralisação da operação da planta eletrocoalescedora. A célula coalescedora utilizada neste trabalho não apresenta tais camadas de material isolante, concentrando, portanto, todo o campo elétrico na amostra de emulsão.

Capítulo 3

3. Desenvolvimento do aparato experimental

Este capítulo apresenta as técnicas utilizadas para realização dos experimentos da tese, assim como a metodologia aplicada a cada um deles. Primeiramente, será demonstrado o desenvolvimento das emulsões modelo. A segunda parte consiste na descrição da caracterização destas emulsões através de tamanho de gota e comportamento reológico. Finalmente, a terceira e última parte do capítulo contém a implementação do aparato necessário para a aplicação do campo elétrico na emulsão, bem como do *software* de aquisição de corrente do sistema.

3.1 Componentes da emulsão modelo

3.1.1 Surfactantes

São utilizados dois surfactantes para estabilizar a emulsão, um anfipático e outro iônico, o Monooleato de Sorbitan (SPAN 80, peso molecular: 428.61 g/mol, Tedia) e o Sulfucianato dioctil de sódio (AOT, peso molecular: 444.59 g/mol, Sigma Aldrich), respectivamente. Essa mistura de surfactantes produz emulsões de água em óleo cineticamente estáveis, tendo em vista que as duas moléculas são lipofílicas [60].

3.1.2 Água

Foram utilizados nos testes água destilada. Sua condutividade é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Condutividade da água de teste.

Água destilada	
Condutividade ($\mu\text{S/m}$)	Temperatura($^{\circ}\text{C}$)
452.3 ³	24.2
465.4	24.2
457.2	24.1
458.3 \pm 6.6	

³ Todos os números reais apresentados neste trabalho seguem o padrão americano, ou seja, a separação do número inteiro e de sua fração decimal é realizada com uso de ponto.

3.1.3 Óleo

Será utilizado ao longo deste trabalho o óleo modelo (Exxsol D130), o qual é produzido a partir de amostras de petróleo, tratadas com hidrogênio na presença de um catalisador para produzir um óleo contendo baixos teores aromáticos. Os principais componentes incluem alcanos normais, isoalcanos e compostos cíclicos [60].

3.2 Método de preparação das emulsões

As emulsões água-em-óleo foram preparadas utilizando o óleo sintético Exxsol D130 (0.14 nS/m) para a fase óleo e para a fase dispersa água destilada (450-500 μ S/m). A mistura surfactante consiste em um surfactante não-iônico, Sorbitan Monooleate (conhecido como Span 80, peso molecular de 428.61 g/mol) e surfactante aniônico, Sodium Di-2-Etilhexilsulfossuccinato (conhecido como AOT, peso molecular de 444.59 g). A concentração de surfactante nas emulsões modelo é de 1% em peso em relação à massa total da emulsão. Além disso, a razão de concentração em peso dos surfactantes utilizados neste trabalho é de 90% de Span 80 e 10% de AOT [61], [62].

Dois procedimentos diferentes de emulsificação foram realizados com o misturador Ultra Turrax (IKA, T25 com diâmetros de estator e rotor de 18 e 12.7 mm, respectivamente). Um procedimento foi feito a 3400 rpm com duração de 3 minutos (Emulsão A) e o outro foi feito a 12000 rpm com duração 1 minuto (Emulsão B). A Emulsão A foi mais adequada para a visualização dos fenômenos microscópicos discutidos no Capítulo 4, devido ao maior diâmetro inicial médio das gotículas de água dispersas, entorno de 15 μ m, como analisado na Figura 3.1. No entanto, este sistema apresentou menor reprodutibilidade quando comparado à Emulsão B, que apresenta maior estabilidade cinética, com uma distribuição semelhante a obtida para a Emulsão A, com diâmetros iniciais médios, no entanto, de cerca de 5 μ m. Assim, é importante ressaltar que os resultados referentes ao primeiro procedimento de emulsificação não conferem confiabilidade estatística na análise quantitativa do campo elétrico crítico, sendo importante primariamente para melhor entendimento do fenômeno microscópico inerente ao processo de coalescência.

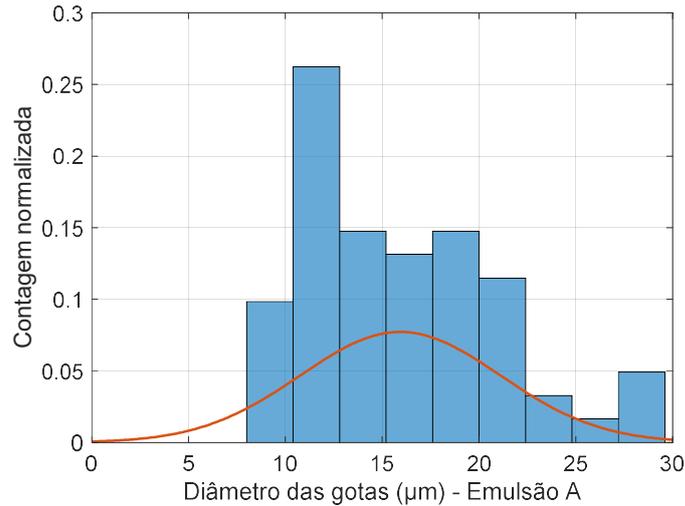


Figura 3.1. Histograma de distribuição do tamanho de gotas da emulsão A anterior a aplicação do campo elétrico.

3.3 Estabilidade ao campo gravitacional

A estabilidade da emulsão no campo gravitacional foi determinada usando o perfil de dispersão da luz, através do equipamento Turbiscan LAB Expert. Este dispositivo mede a luz transmitida e retrodifundida que está relacionada à concentração e tamanho das gotículas de água presentes no tubo de amostra [61]. A medição foi realizada em uma cubeta de vidro que é escaneada ao longo de sua altura em função do tempo. Portanto, é possível detectar mudanças no tamanho das partículas (floculação e coalescência) e separação de fases. A resposta do dispositivo é a fração de fluxo de luz refletida (retroespalhamento ou *backscattering*) como uma função da altura da amostra (mm) na cubeta. A aquisição ao longo da amostra é então repetida com uma frequência programável para obter uma sobreposição de perfis caracterizando a estabilidade da amostra, representada pela evolução temporal dos perfis, como também realizada por Lesaint et al [31].

3.4 Micrografia das emulsões

As observações microscópicas foram realizadas utilizando um microscópio óptico invertido (Carl Zeiss Axiovert 40 MAT) equipado com uma câmera de 1.4 megapixel (AxioCam MRc) e um software de análise de imagem (Axiovision 4.8.1), como o apresentado na Figura 3.2. A técnica utilizada foi a de campo claro com luz transmitida. A contagem e distribuição do tamanho das gotas foi realizada usando o programa ImageJ, um *software* para processamento e análise de imagens desenvolvido por Wayne Rasband no National Institute of Mental Health, EUA [63]. Com este software, imagens de 8, 16

e 32 bits podem ser visualizadas, editadas, analisadas, processadas, salvas e impressas. No ImageJ, o cálculo da área é feito por contagem de pixels das seções selecionadas pelo usuário ou por um algoritmo específico [64].



Figura 3.2. Microscópio Axiovert 40 MAT da Carl Zeiss.

3.5 Desestabilização eletrostática observada com o microscópio

O processo de desestabilização e consequente medição do campo elétrico crítico de cada emulsão foi realizado a partir de uma célula de coalescência que consiste de um aparato com base de acrílico, delimitado por eletrodos de latão em cada um dos lados, dentro do qual são injetadas amostras de emulsão, semelhante ao método empregado por Kallevik. et al. [65]. A distância entre os eletrodos pode ser ajustada de $d = 0.1$ mm a $d = 0.3$ mm (Figura 3.3). As placas de latão são conectadas ao conversor eletrônico desenvolvido para o experimento, cuja topologia é baseada em amplificadores operacionais de potência. Este amplificador opera com amplificação linear de sinais provenientes do software de controle e monitoramento desenvolvido em interface Labview. A faixa de tensão amplificada é de -100 V a 100 V e a frequência da tensão sintetizada pode variar de 0 a 5 kHz. A interface NI USB 6341 (National Instruments) permite o aumento da tensão aplicada em etapas definidas pelo usuário, bem como o monitoramento da corrente drenada pela emulsão a uma taxa de amostragem de 10 kHz. A escala digital foi ajustada para uma corrente de 5 mA. A resolução de conversão analógica para digital (ADC) é de 16 bits, resultando em medições de $0,07 \mu\text{A}$ a 5 mA. A célula de coalescência é isolada com placas de acrílico transparentes em sua base e topo, como apresentado na Figura 3.4. O conversor eletrônico é configurado para fornecer uma tensão máxima de $\pm 100 V_p$.

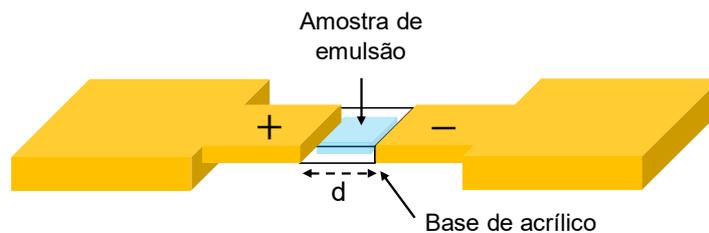


Figura 3.3. Diagrama básico da célula de coalescência.

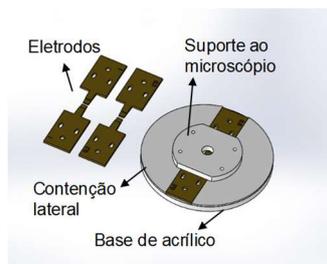


Figura 3.4. Modelo 3D do aparato utilizado para observação em tempo real do processo de desestabilização pelo microscópio, incluindo eletrodos.

3.6 Implementação do protótipo do coalescedor eletrônico

De modo a analisar o comportamento elétrico da emulsão água-em-óleo modelo obtida a partir da aplicação de campos elétricos, faz-se necessário desenvolver um coalescedor capaz de amplificar em tempo real sinais provenientes de um software de controle, aquisição e monitoramento utilizado para testes em batelada. A partir destes testes, é possível averiguar questões pendentes na literatura, tais como os efeitos da variação de parâmetros como frequência, magnitude e forma de onda da tensão aplicada, bem como da proporção água/óleo na eficácia do processo de desestabilização e consequente (e indesejada) explosão de gotas da fase dispersa.

De modo a estabelecer as condições elétricas de tensão e corrente controlados pela interface em tempo real, fez-se necessário realizar o projeto de um protótipo de coalescedor eletrônico de até 100 V_p , sendo seu diagrama em blocos geral e a interface completa apresentados na Figura 3.5 e Figura 3.6, respectivamente. Os blocos principais podem ser divididos em 3 estágios distintos, os quais serão mais bem detalhados nas subseções 3.6.1 a 3.6.3:

- **Condicionamento de sinal e isolamento galvânica:** É responsável por adequar os sinais provenientes do computador para níveis pré-amplificação adequados. Além disto, desempenha a medição, condicionamento e filtragem dos sinais de corrente provenientes da aplicação do campo elétrico na amostra contida na célula coalescedora, conferindo isolamento galvânico entre a interface de controle e monitoração NI USB

6341 e o conversor eletrônico.

- Fonte cc: Responsável pela alimentação do amplificador operacional de potência para aplicar a tensão nos eletrodos e, conseqüentemente, gerar o campo elétrico na emulsão.
- Amplificador: Estágio de amplificação do sinal proveniente do computador para níveis de até $100 V_p$.

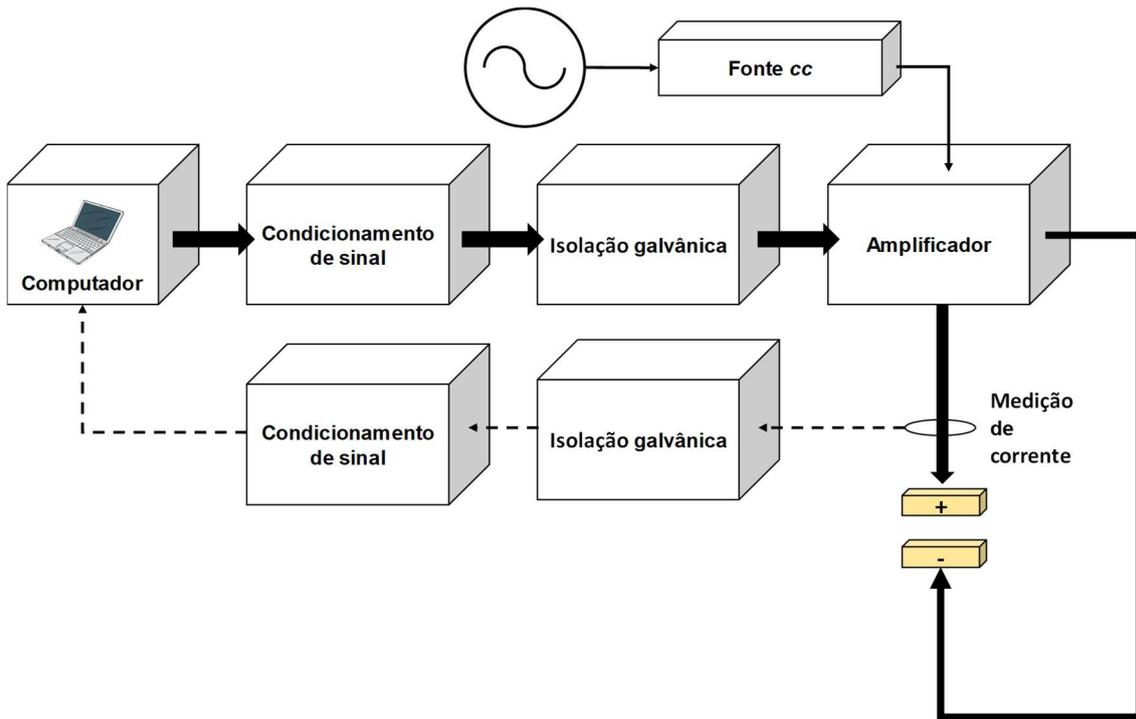


Figura 3.5. Diagrama de blocos geral do circuito de alimentação da célula coalescedora.



Figura 3.6. Sistema experimental completo. À esquerda, computador com o *software* desenvolvido em interface Labview, processando em tempo real. No meio, a interface de aquisição NI USB 6341. À direita, o conversor eletrônico de potência desenvolvido para amplificação do sinal proveniente do computador e para a medição de corrente drenada pela emulsão.

3.6.1 Amplificador

Sua topologia é baseada em amplificador operacional de potência, mais precisamente o PA92, fabricado pela APEX Technology [66] e opera amplificando em

vinte vezes o sinal de tensão proveniente da interface NI USB 6341, cuja amplitude é de $10 V_{pp}$. Outras características da placa de amplificação implementada são:

- Isolamento galvânico entre a interface NI USB 6341 e o amplificador PA92, conferida pelo amplificador diferencial de isolamento AMC1200, da Texas Instruments [67];
- Limitador de corrente do PA92 em 0.5 A, considerando que a potência máxima de operação segura do PA92 é 80W;
- Conectores distintos para tensão de alimentação do PA92 (provenientes do bloco de retificador), alimentação *cc* dos lados de alta/baixa tensão e sinal de saída do conversor.

O diagrama esquemático da placa de amplificação de sinal, bem como o layout de suas camadas *top*, *bottom* e *silkscreen* são apresentadas nas Figura B.1 e Figura B.2, no Apêndice B, ao final da tese.

3.6.2 Fonte *cc*

De maneira a obter uma saída de até $100 V_p$ na placa de amplificação de sinal, faz-se necessário alimentar o amplificador operacional de potência com uma tensão suficientemente alta para tal excursão de sinal. A topologia utilizada nesta interface de alimentação é a de retificação de onda completa da tensão da rede (220 V), a partir do uso de diodos 1N5404 [68], da Vishay.

O diagrama esquemático da placa de retificação, bem como o layout de suas camadas *top*, *bottom* e *silkscreen* pode ser analisado nas Figura B.3 e Figura B.4. Outras características da placa de retificação são:

- Existência de um circuito de pré-carga, constituído de resistores de 130Ω de 10W e relé temporizador analógico ATA-220VCA/3SEG, da Metaltex [69];
- Circuito de desenergização automática de segurança composto por resistores de $20 \text{ k}\Omega/10 \text{ W}$ em paralelo com o elo *cc*.

3.6.3 Medição e condicionamento de corrente

A função da placa de medição e condicionamento é adequar a corrente que flui através da emulsão durante a inserção de um campo elétrico para níveis seguros e compatíveis com o conversor analógico-digital (AD) da interface NI USB 6341. Para tal, utiliza-se novamente o amplificador diferencial de isolamento AMC1200, aliado a resistores

shunt de precisão, responsáveis pela transdução de corrente para tensão. Outras características da placa de medição e condicionamento de corrente são:

- Escalas de sensibilidade: 500 mA, 50 mA e 5 mA;
- Circuito de regulação de nível de *offset* do sinal de tensão de saída. Como a interface NI USB 6341 suporta sinais de polaridade tanto positiva quanto negativa, o *offset* foi fixado em zero;
- Isolamento galvânico entre a interface NI USB 6341 e medição de corrente, conferida pelo amplificador diferencial de isolamento AMC1200, da Texas Instruments [67]. O desacoplamento de referências foi realizado a partir da utilização de fontes isoladas (topologia conversor *cc-cc*) CRE1S0505DC da Murata [70].

O diagrama esquemático da placa de medição e condicionamento de corrente, bem como o *layout* de suas camadas *top*, *bottom* e *silkscreen* pode ser analisado nas Figura B.5 e Figura B.6, no Apêndice B.

3.7 Implementação do *software* em ambiente Labview

O *software* desenvolvido em ambiente Labview realiza a integração entre a interface NI USB 6341, o protótipo do conversor eletrônico e a célula coalescedora. Em suma, parâmetros tais como: nível de tensão de saída, forma de onda, tempo de rampa e frequência são determinados no início do experimento, através da interface gráfica desenvolvida e apresentada na Figura B.5, no Apêndice B. Esta ordem de sinal é estabelecida em uma das saídas D/A (digital-analógico) da interface NI USB 6341, sendo amplificada pelo conversor eletrônico e finalmente aplicado na forma de tensão controlada nos eletrodos da célula coalescedora onde estará inserida a amostra de emulsão. Conseqüentemente, com a aplicação de tensão entre os eletrodos da célula eletrocoalescedora, desenvolve-se corrente, a qual é condicionada e medida, pela placa de medição disposta dentro do gabinete do conversor eletrônico. Esta corrente, é, portanto, digitalizada pelo conversor A/D da interface USB 6341 com uma frequência de amostragem de 10 kHz, podendo ser monitorada em tempo real durante o experimento. Além disto, o programa desenvolvido também apresenta capacidade de *datalogging*, gravando assim o valor instantâneo da corrente medida durante todo o experimento, quando o dado é finalmente salvo em formato .csv para posterior avaliação em um *software* de pós-processamento, como, por exemplo, o MATLAB. O código desenvolvido de geração da ordem de tensão e monitoração da corrente medida, em diagrama de blocos,

pode ser visualizado na Figura B.7 (Apêndice B). O painel de controle frontal desenvolvido pode ser visto na Figura B.8 (Apêndice B).

Capítulo 4

4. Metodologia experimental – Análise qualitativa

Nesse capítulo é apresentada a metodologia empregada no trabalho experimental da tese. Primeiramente, aborda-se a montagem, diagrama e funcionamento de todo o aparato experimental desenvolvido. Em seguida, apresenta-se a caracterização quanto à estabilidade cinética das emulsões modelo utilizadas ao longo do trabalho. Na terceira parte do capítulo, apresenta-se a metodologia de testes, primeiramente visando uma análise qualitativa, a partir de rampa *cc*. Em seguida, propõe-se uma modelagem matemática do fenômeno observado, de maneira a aumentar a compreensão do processo de desestabilização. Logo após, uma breve introdução ao conceito de *Transformada Wavelet* é realizada. Sua utilização será de vital importância na obtenção dos resultados obtidos no planejamento experimental responsável pela análise quantitativa, a ser desenvolvido no Capítulo 5.

4.1 Aparato experimental completo

Os experimentos a serem apresentados neste capítulo têm por objetivo estudar qualitativamente o processo de desestabilização das emulsões a partir da aplicação de campos elétricos *cc*, tendo como variáveis observadas os valores do seu campo elétrico crítico (CEC) e do *drop breakup electric field* (BEF), visando um maior entendimento dos fenômenos físicos que regem ambos os parâmetros, a partir da metodologia de testes relatada na seção 3.5.

Esta metodologia foi originalmente proposta por Kallevik et al. [65]. Trata-se, basicamente, de aplicar à amostra de emulsão um campo elétrico em com determinada inclinação, duração e amplitude máxima. Além disto, monitora-se a corrente que flui através da emulsão, como apresentado no diagrama da Figura 4.1. Neste trabalho, as taxas de variação da tensão com o tempo são relativamente baixas, da ordem de 0.67 V/s (podendo chegar à 0.22 V/s), de forma a facilitar a observação e melhor compreensão dos fenômenos microscópicos inerentes ao processo de coalescência.

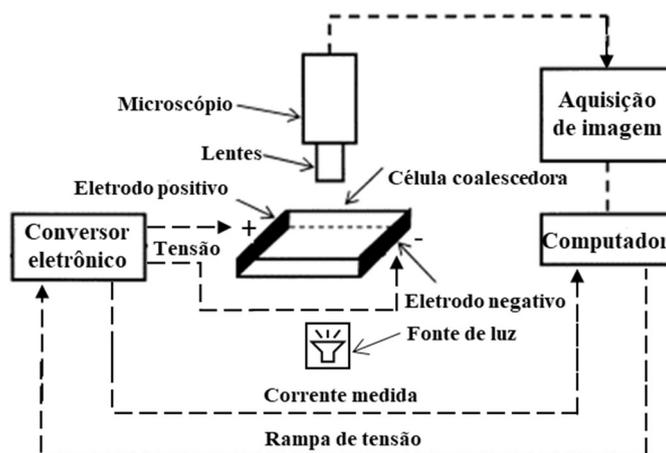


Figura 4.1. Configuração experimental do aparato para estudo de eletrocoalescência em escala microscópica.

4.2 Caracterização das emulsões utilizadas quanto à estabilidade cinética

De acordo com o protocolo apresentado na seção 3.2, três teores distintos de água foram utilizados para o preparo das amostras de emulsões água-em-óleo: 15 wt.%, 20 wt.% e 25 wt.%. Emulsões com teores de água até a faixa de 15 wt.% são encontradas na etapa de refino do petróleo, enquanto emulsões com teores maiores, podendo chegar até 30 wt.%, são geralmente encontradas na etapa de produção [71].

Para caracterizar as emulsões utilizadas quanto a sua estabilidade cinética, utilizou-se o equipamento *Turbiscan*, como mostrado na Figura 4.2. Basicamente, um recipiente próprio contendo a emulsão a ser testada é inserido no compartimento do *Turbiscan*. Seu princípio de operação é baseado na combinação de *Transmission* e *Backscattering*, com uma fonte de radiação infravermelha e detectores responsáveis pela medição da intensidade de luz refletida ou transmitida que passa através da amostra.

É possível verificar a partir da Figura 4.3 que, com os resultados do *backscattering* obtidos para diferentes intervalos de tempo, pode-se inferir sobre a estabilidade cinética da emulsão, presença de flotação/sedimentação e/ou presença de coalescência/floculação. Para verificação de redução na estabilidade cinética (por floculação e/ou coalescência), basta que o *backscattering* final apresente *offset* no eixo vertical do gráfico em relação ao *backscattering* inicial. Variações no *backscattering* apenas no topo e base da amostra indicam a presença de sedimentação e/ou flotação, sem necessariamente propiciarem instabilidade cinética.

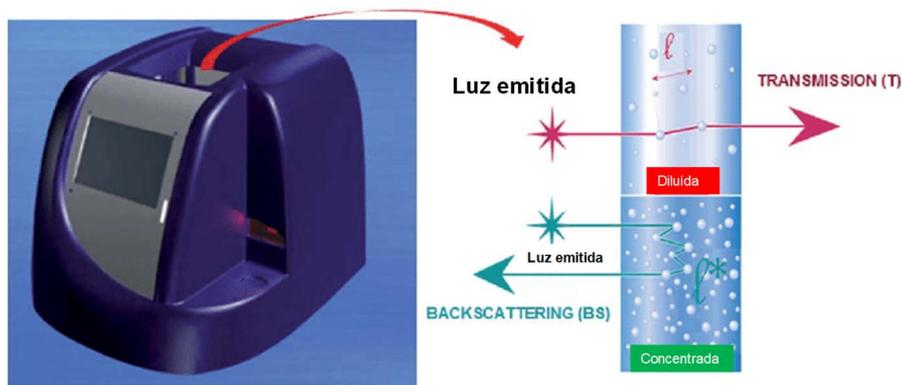


Figura 4.2. Diagrama do princípio de funcionamento do analisador de estabilidade Turbiscan Lab Expert.

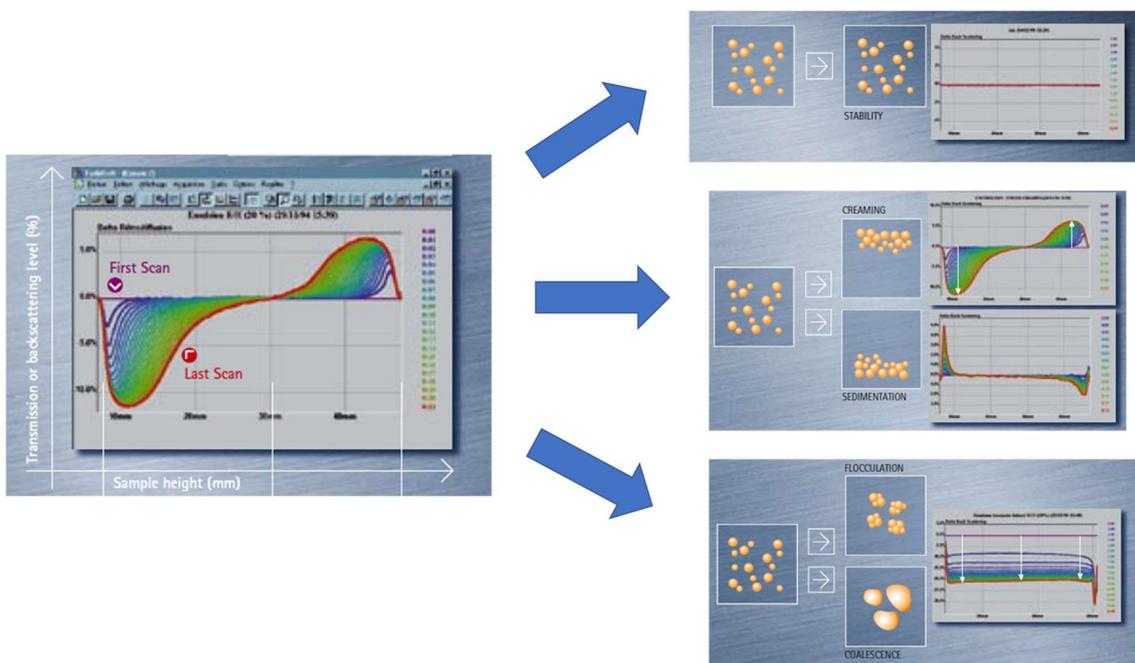


Figura 4.3. Variação no Transmission e Backscattering obtidos pelo Turbiscan e seus significados físicos.

A Figura 4.4 mostra dois perfis de *backscattering* obtidos no Turbiscan (1 min e 15 min) para cada tipo de emulsão utilizada na tese. Os dados são apresentados em função da altura da amostra (0 a 50 mm). Nestes experimentos, apenas os perfis de *backscattering* foram utilizados para estudar o processo de separação, pois, mesmo após 1h, as amostras ainda estavam opacas. Nenhuma água livre ou óleo livre pôde ser observado. Todos os testes de estabilidade da emulsão foram realizados a 25 °C.

Analisando os três gráficos, é possível observar que a diferença primordial entre a primeira e a última varreduras é a presença de 15–20% de sedimentação nas amostras, passados 15 minutos de verificação. Como analisado na Figura 4.3, a presença de sedimentação ou flotação não representa necessariamente instabilidade cinética, já que não houve indicação de floculação nem coalescência, o que indica que todas as emulsões usadas no experimento são adequadamente estáveis dentro do tempo experimental

máximo utilizado neste trabalho de 450 s (7 minutos e meio). Esta etapa de verificação é de extrema importância para confirmar que os fenômenos relacionados à desestabilização da emulsão apresentados tanto no Capítulo 4 quanto Capítulo 5 foram de fato desencadeados apenas devido ao campo elétrico aplicado e que não foram provenientes da coalescência gravitacional inerente a emulsões com óleos menos viscosos.

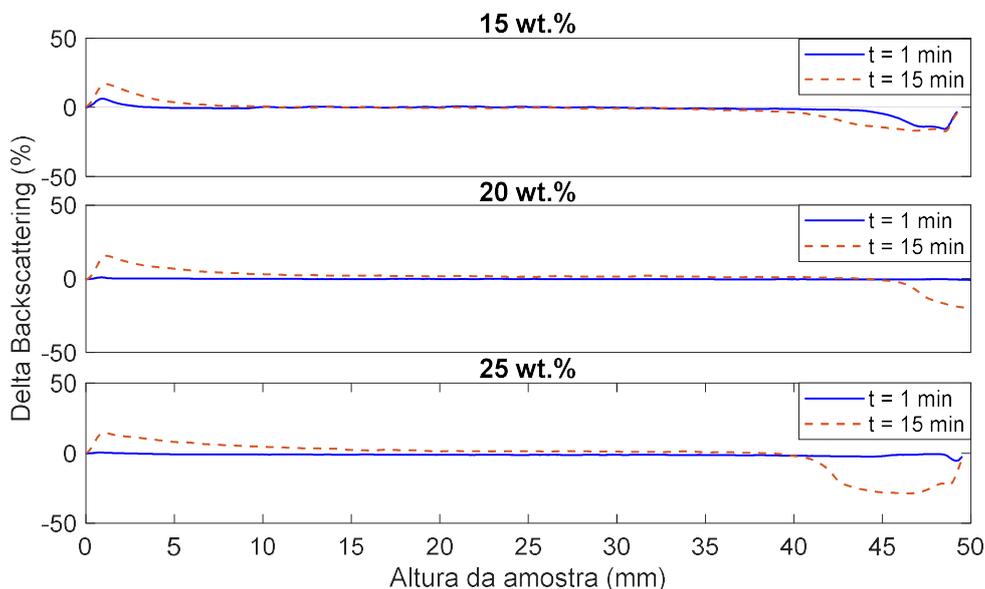


Figura 4.4. Perfil de *backscattering* da luz (%) em função da altura da amostra (0 a 50 mm) e do tempo (de 1 minuto a 10 minutos) para três emulsões típicas (Emulsão B).

4.3 Teste de desestabilização eletrostática

A análise do processo de desestabilização eletrostática foi realizada utilizando a célula descrita na seção 3.5. Como relatado anteriormente, a distância entre os eletrodos da placa pode ser ajustada de $d = 0.1$ mm até $d = 0.3$ mm. Segundo Coutinho et al. [49], o valor do campo elétrico crítico varia com o espaçamento dos eletrodos para as mesmas emulsões. Seus resultados indicam que este efeito é decorrente da taxa de variação do campo elétrico. No aparato utilizado nesta tese, tem-se que, para o espaçamento de 0.1 mm, a taxa de variação de campo elétrico é 6.67 V / mm.s, enquanto que para os espaçamentos de 0.2 mm e 0.3 mm as taxas são de 3.33 V / mm.s e 2.22 V / mm.s, respectivamente. Ou seja, maiores espaçamentos implicam em taxa de aumento mais gradual no campo elétrico, permitindo uma melhor visualização microscópica da movimentação das gotas da fase dispersa durante a ocorrência de cada um dos fenômenos existentes no processo de desestabilização já relatados anteriormente, já que as gotas possuem maior tempo para se moverem no mesmo gradiente. No entanto, este aumento no espaçamento entre eletrodos acarreta a necessidade de utilização de níveis de tensão

mais altos (acima do limite de $100 V_p$ utilizado neste trabalho), de modo a obter o mesmo campo elétrico, como descrito na equação (A.3) do Apêndice A. Em suma, o valor do CEC está altamente atrelado ao espaçamento entre eletrodos. Por todas estas razões, o espaçamento dos eletrodos foi fixado para $d = 0.2$ mm em todos os experimentos, o que torna o planejamento experimental a ser apresentado no Capítulo 5 mais simples, com um grau de liberdade a menos.

No entanto, com as informações conhecidas até o momento, não é possível afirmar que resultados com amostras de emulsão idênticas às utilizadas neste trabalho, por exemplo, mas provenientes de aparatos com espaçamento e/ou geometria de eletrodos distintas, possam ser comparáveis com os descritos nesta tese. Mesmo assim, espera-se que, com a metodologia de experimentos aqui proposta, seja possível definir com mais precisão um campo elétrico ótimo de operação nos eletrocoalescedores reais.

Definido, portanto, o espaçamento entre eletrodos, a emulsão recém-preparada, seguindo o primeiro procedimento de emulsificação (Emulsão A), é injetada no espaço entre eles. Primeiramente, uma tensão cc foi linearmente aumentada de 0 V até 100 V durante o tempo t até o limite $T = 150$ s, assim como o apresentado na Figura 4.5.

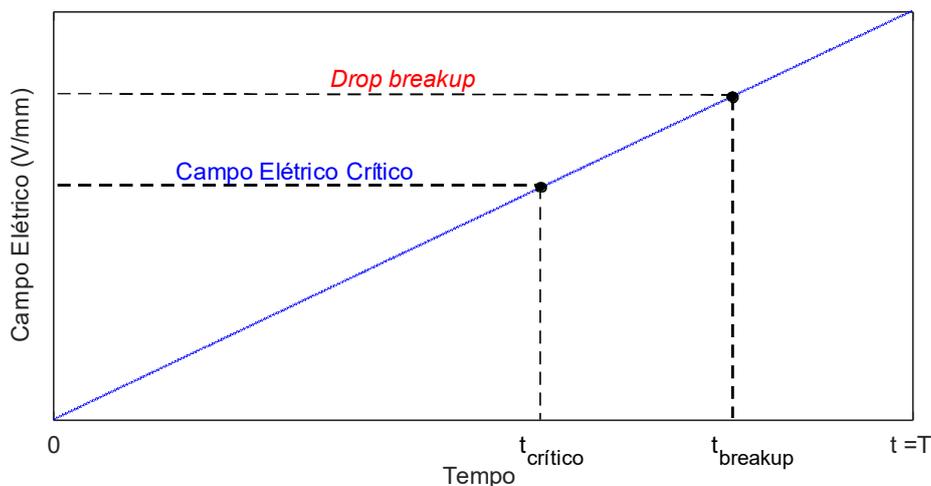


Figura 4.5. Campo elétrico contínuo aproximado aplicado em relação ao tempo de rampa T.

A Figura 4.6a mostra uma micrografia de uma amostra de emulsão imediatamente antes de aplicar a tensão aos eletrodos. Nesse caso, as gotículas estão distribuídas aleatoriamente no espaço e nenhum comportamento coletivo pôde ser observado. Com o aumento da tensão aplicada, evidencia-se na Figura 4.6b o final do processo de floculação e início da coalescência, com a formação de gotas maiores. Em seguida, dois fenômenos importantes puderam também ser observados a partir da análise microscópica: o alinhamento das gotas da fase dispersa na direção do campo elétrico aplicado entre os

eletrodos, o rompimento do filme interfacial entre elas e o consequente aumento na taxa de coalescência, formando gotas ainda maiores, as quais por sua vez são responsáveis por criar uma ponte aquosa entre eletrodos no instante $t = t_{crítico}$, em consonância com o suposto por Coutinho et al. [49], Mhatre et al. [50] e Luo et al. [72]. O valor do campo elétrico neste ponto foi considerado o CEC (o que será mais bem explicado nas seções adiante). Partindo deste pressuposto, acredita-se que o campo elétrico crítico seja dependente da distância d entre os eletrodos, o que torna o resultado dos testes dependente da distância e da geometria usada nos eletrodos da célula de coalescência. Até o presente momento, nenhuma literatura abordou esta questão com profundidade.

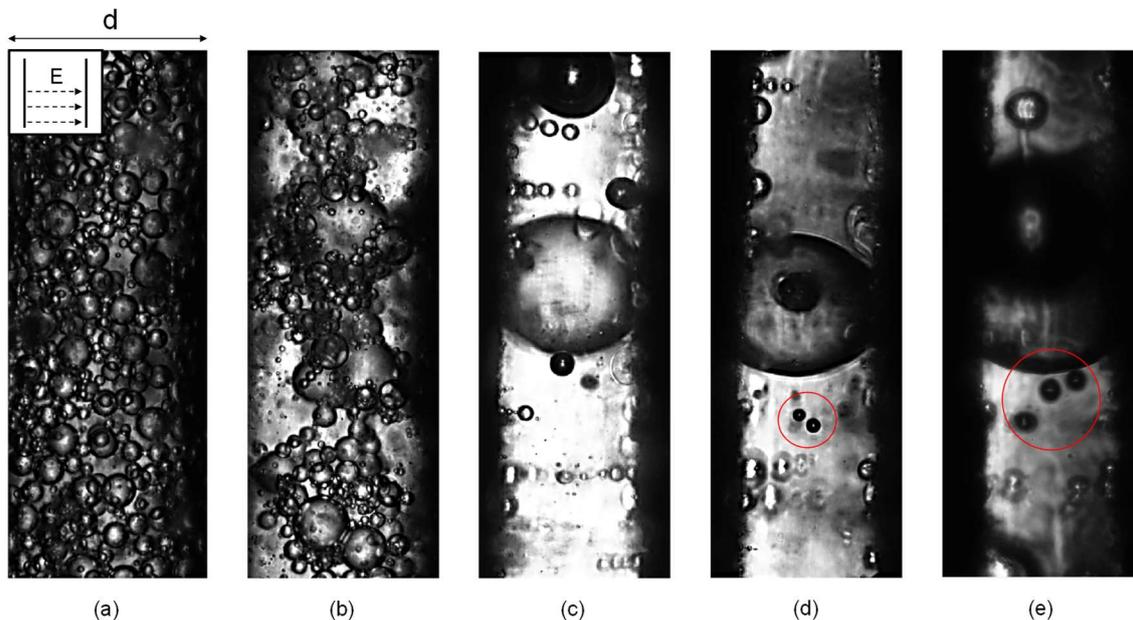


Figura 4.6. Esquema de arranjos de gotículas em diferentes estágios do processo de desestabilização: (a) Estado inicial (distribuição aleatória) da amostra de emulsão; (b) Início do processo de coalescência com a formação de gotículas maiores além da presença de flocculação de pequenas gotas próximas, podendo estar alinhadas com o campo elétrico, no caso de corrente contínua; (c) Rompimento do filme interfacial e consequente coalescência, princípio de alongamento das gotas de maior dimensão e formação de ponte aquosa entre eletrodos, evidenciando a proximidade ao valor de campo elétrico crítico; (d) Deformação crítica de gotas maiores e consequente início de seu processo de explosão, evidenciado pela presença das gotículas marcadas em vermelho, as quais foram expelidas da gota maior; (e) Continuação do processo de expulsão de gotículas pela gota maior de forma turbulenta, causando turbidez e dificuldade no processo de visualização.

Finalmente, para campos elétricos mais altos, superiores ao CEC, observou-se um movimento abrupto de gotículas, a partir do instante $t = t_{breakup}$, com impactos entre elas sem qualquer coalescência, como também descrito por Luo et al. [72]. Outros fenômenos também foram observados: criação de turbulência local e explosão de gotas devido ao alongamento, o que ocasionalmente resultou em gotas menores do que as originais, em concordância com o apresentado por Berg et al. [73]. Ou seja, para campos a partir desta magnitude, corre-se o risco de favorecimento de um processo de

estabilização da emulsão, o que vai de encontro ao propósito deste trabalho. O valor do campo elétrico neste ponto será chamado a partir de agora de BEF (do inglês *breakup electric field*).

Outro aspecto importante que pôde ser observado a partir da análise qualitativa em rampa *cc* foi o perfil de corrente drenada em relação ao tempo com campo elétrico aplicado em rampa. Ao contrário do observado nos perfis de corrente demonstrados na literatura (principalmente os apresentados por Wang e Alvarado [74]), o ponto exato de ocorrência do CEC (relativo a micrografia da Figura 4.6c) não pode ser verificado facilmente, como visto a partir da correntes drenadas para as amostras de 15 wt.%, 20 wt.% e 25 wt.%, apresentadas nas Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9, respectivamente. No entanto, é possível constatar a existência de um aumento considerável na condutividade da amostra pelos perfis de corrente para campos superiores a aproximadamente 350 V/mm em todos os casos, os quais, a partir da análise microscópica, coincidiram com o fenômeno de explosão de gotas maiores.

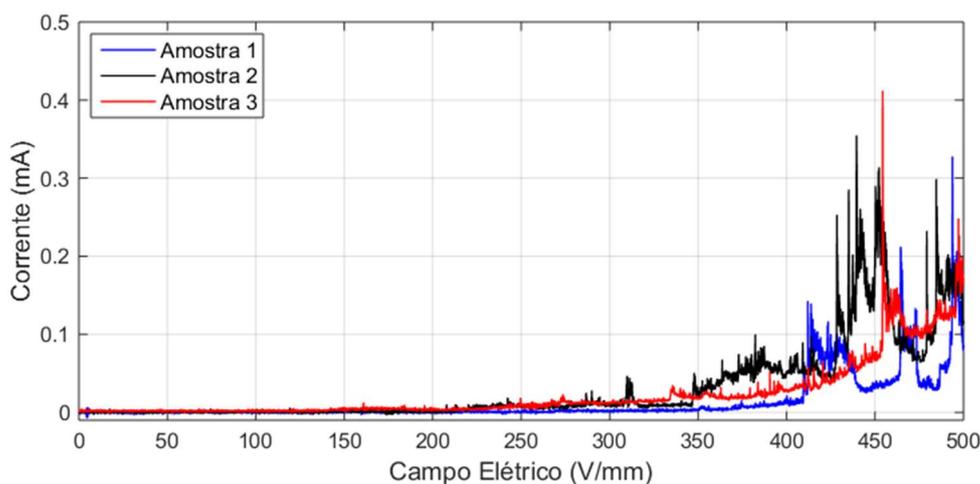


Figura 4.7. Perfis de corrente drenada pela emulsão durante a aplicação do campo elétrico em rampa *cc*. Amostras (triplicata) com 15% de teor de água.

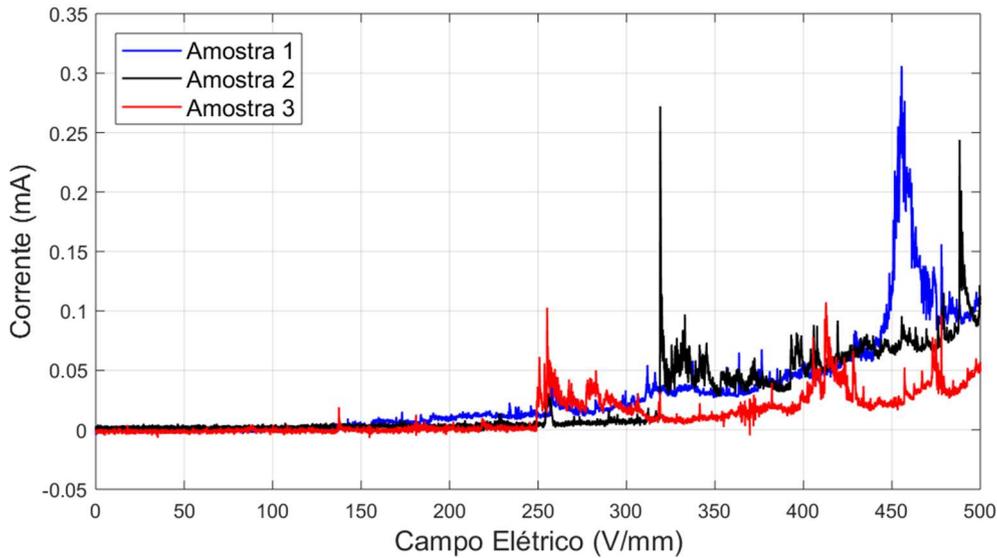


Figura 4.8. Perfis de corrente drenada pela emulsão durante a aplicação do campo elétrico em rampa cc. Amostras (triplicata) com 20% de teor de água.

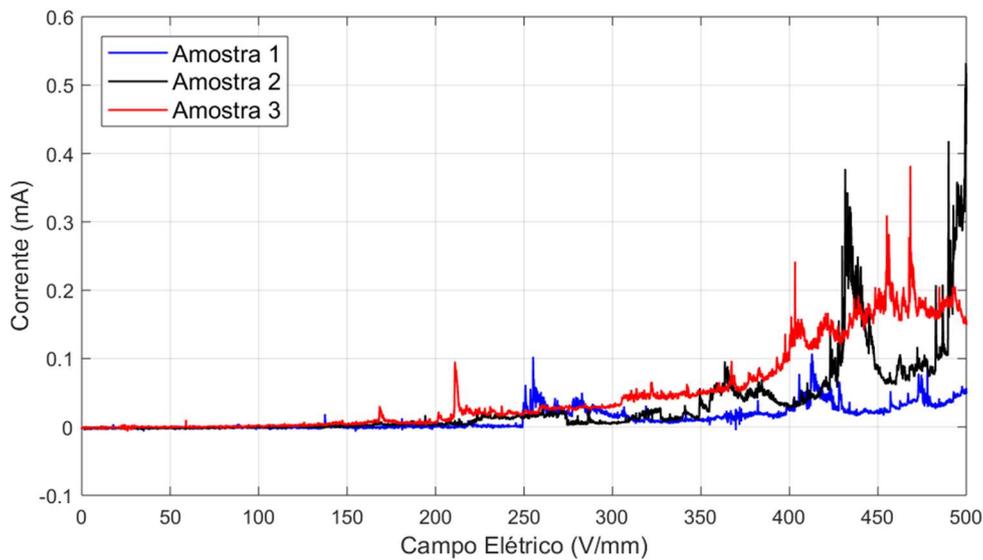


Figura 4.9. Perfis de corrente drenada pela emulsão durante a aplicação do campo elétrico em rampa cc. Amostras (triplicata) com 25% de teor de água.

4.3.1 Caracterização das correntes medidas

De maneira a compreender melhor o comportamento elétrico do processo de desestabilização, realizou-se um estudo mais profundo do perfil de corrente drenada por cada amostra de emulsão. Na literatura até o momento comentada neste trabalho, o parâmetro *campo elétrico crítico* obtido é informado de antemão, sendo tanto a forma como ele foi encontrado quanto o perfil de corrente drenada geralmente omitidos das publicações. Além disto, em algumas publicações, como as de Wang e Alvarado [74] e Coutinho et al. [49], por exemplo, a taxa de aquisição de corrente é extremamente baixa

(da ordem de 2 Hz), mascarando a presença de picos de corrente, como os presentes nas Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9.

As Figura 4.10, Figura 4.11 e Figura 4.12 apresentam um *zoom* nos perfis de corrente das emulsões de 15 wt.%, 20 wt.% e 25 wt.%. Por motivos de melhor observação, apenas uma das amostras é mostrada em cada gráfico, mas o comportamento se repetiu em todos os casos. Pôde-se verificar que, a partir do campo elétrico responsável por desencadear o início da coalescência (o que foi verificado visualmente pela análise no microscópio), a corrente drenada pela emulsão aumentou de maneira praticamente linear. Ou seja, a condutividade da amostra cresce desde o fim do processo de floculação e início da coalescência e não apenas a partir da formação da ponte aquosa interligando eletrodos, como imaginado anteriormente por Mhatre [50]. Na verdade, as primeiras indicações até este momento mostram que a aproximada linearidade no perfil de corrente tem seu fim justamente durante a ocorrência de um pico de corrente, o qual se imagina ser a ocorrência do campo elétrico crítico, ou seja, o campo elétrico a partir do qual existe o máximo alinhamento entre gotas, com a possibilidade de formação de uma ponte aquosa entre eletrodos para amostras com maiores teores de fase dispersa (neste caso, de água). Por tratar-se de um evento muito menos perceptível do que o *drop breakup* no perfil de corrente, sua visualização pode se tornar difícil, ou até impossível, sem a aplicação de um *zoom* no sinal, principalmente se houver alto teor de ruído branco na corrente.

Por outro lado, o campo elétrico a partir do qual inicia-se a expulsão de gotículas, devido ao processo de alongamento das gotas maiores (*drop breakup*) também pôde ser obtido a partir da análise com o microscópio, coincidindo com as regiões do perfil de corrente cujos picos tornaram-se mais intensos e oscilatórios.

Pôde-se reparar a partir da análise nos perfis de corrente que o início de cada novo fenômeno (início da coalescência, explosão de gotas e, provavelmente, o alinhamento e subsequente formação de ponte aquosa entre eletrodos) é precedido por uma assinatura, a qual pode estar bastante evidente (como no caso da explosão de gotas) ou mostrar-se de maneira mais velada (como no caso do início da coalescência e, principalmente, como será visto mais a frente, no fenômeno associado ao campo elétrico crítico).

Concluindo, para cada um dos fenômenos observados até o momento, uma estratégia diferente deve ser utilizada para obtenção do campo elétrico associado ao início do mesmo:

- Para a obtenção do campo elétrico que desencadeia o processo de início da coalescência, a princípio, um modelo analítico será utilizado, a ser apresentado na subseção a seguir;

- Para a obtenção do *breakup electric field* (BEF), a análise visual do perfil de corrente drenada pela emulsão, bem como a verificação pelo microscópio, já é suficiente;

- Para a obtenção do campo elétrico crítico (CEC), uma estratégia mais refinada de análise, baseada em Transformada *Wavelet*, deve ser realizada, devido a assinatura menos evidente no perfil de corrente.

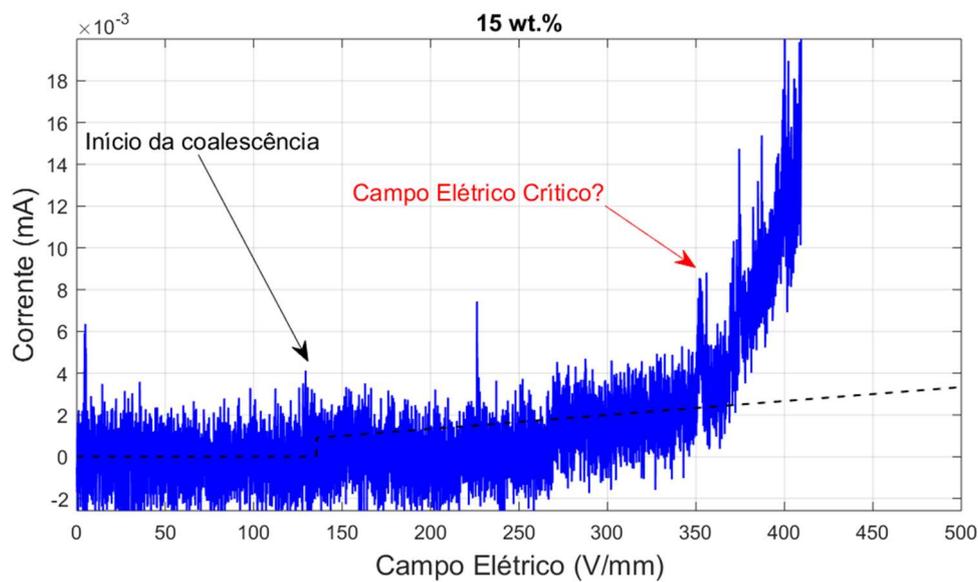


Figura 4.10. Corrente medida para a amostra de 15 wt.%, mostrando comportamento praticamente linear entre o valor de campo elétrico responsável por desencadear o início do processo de coalescência e o ponto a partir do qual um súbito aumento na condutividade da emulsão ocorreu.

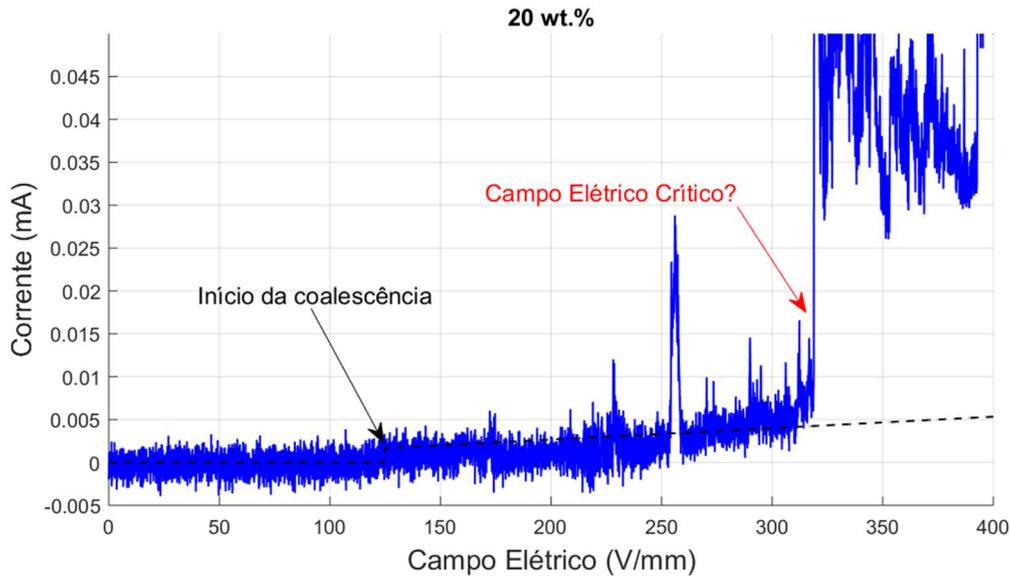


Figura 4.11. Corrente medida para a amostra de 20 wt.%, mostrando comportamento praticamente linear entre o valor de campo elétrico responsável por desencadear o início do processo de coalescência e o ponto a partir do qual um súbito aumento na condutividade da emulsão ocorreu.

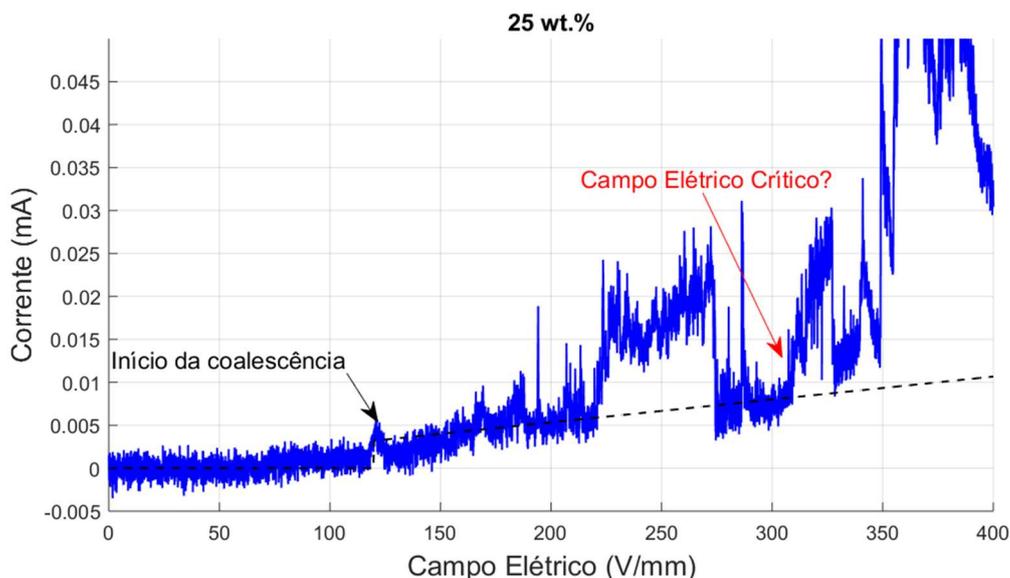


Figura 4.12. Corrente medida para a amostra de 25 wt.%, mostrando comportamento praticamente linear entre o valor de campo elétrico responsável por desencadear o início do processo de coalescência e o ponto a partir do qual um súbito aumento na condutividade da emulsão ocorreu.

4.3.2 Obtenção do campo elétrico responsável pelo início da coalescência a partir de modelo elétrico equivalente

O modelo elétrico equivalente de emulsões proposto nesta tese é baseada no estudo de Perini et al. [75]. A Figura 4.13 descreve a amostra de emulsão a partir de um circuito elétrico equivalente RC paralelo, assim como descrito na seção 2.1.6. Basicamente, durante o estado inicial do experimento descrito na seção 4.3, as gotas de água se encontravam distribuídas uniformemente no espaço total do óleo e nenhum comportamento de movimentação coletiva pôde ser observado (Figura 4.6a).

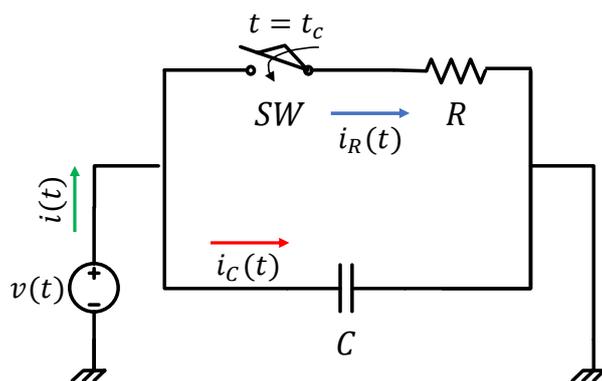


Figura 4.13. Modelo elétrico equivalente proposto.

Neste ponto, a resistência elétrica entre as placas é considerada extremamente alta (evidenciada pela chave SW aberta) devido à presença do filme interfacial que impede a coalescência das gotas. A partir do instante $t = t_c$, a tensão $v(t)$ é tal que começa a se observar no microscópio o processo de floculação e conseqüentemente, o início da coalescência, observado na Figura 4.6b. Deste ponto em diante, pôde-se verificar na subseção anterior que o perfil de corrente medida cresce de maneira praticamente linear até um ponto onde a condutividade da emulsão sofre um aumento súbito. Desta forma, o modelo a ser apresentado deve ser utilizado apenas para estimativa do início do processo de coalescência. É importante ressaltar que, até o momento, todos os trabalhos que se utilizam da metodologia de detecção de CEC citados nesta tese possivelmente⁴ consideraram o ponto de *drop breakup electric field* observado aqui como o ponto do campo elétrico crítico, o que é bastante temerário por tratar-se de efeitos completamente distintos. Matematicamente, a corrente pode ser aproximada por:

$$i(t) = \begin{cases} C \frac{dv(t)}{dt}, & t < t_c \\ C \frac{dv(t)}{dt} + \left(\frac{v(t)}{R}\right), & t \geq t_c \end{cases} \quad (4.1)$$

onde C é a capacitância da emulsão, majoritariamente associada à permissividade da fase óleo (por tratar-se de uma emulsão água-em-óleo), u_{t_c} é a função degrau unitário para $t \geq t_c$, $v(t)$ é a tensão em rampa aplicada e R é a resistência entre as placas a partir de $t \geq t_c$, associada, principalmente, à condutividade da fase dispersa (água destilada) presente na emulsão. Portanto, levando em consideração que a metodologia de testes apresentada na seção 4.3 prevê a utilização de rampas de tensão $v(t)$ com baixas

⁴O autor considerou o uso da palavra “possivelmente” visto que, como já relatado no Capítulo 1, em muitos trabalhos, uma análise microscópica mais criteriosa não foi realizada, levando a afirmações por parte de tais autores que carecem de provas documentais.

inclinações e que a capacitância associada à permissividade do óleo é pouco significativa quando comparada a parcela resistiva proveniente do início da coalescência, têm-se que a segunda parcela de (4.1) torna-se predominante na aproximação analítica final. Deve-se levar em consideração que, para a análise quantitativa posterior em *ca* a ser realizada no Capítulo 5, esta idealização não é mais possível, pois a parcela $C \frac{dv(t)}{dt}$ nunca será nula para campos elétricos alternados e/ou não uniformes. Além disto, a reatância capacitiva da emulsão varia de maneira inversamente proporcional à frequência do campo elétrico aplicado, fazendo com que a permissividade do óleo se torne um aspecto importante nestes casos.

Observou-se a partir dos resultados obtidos nas Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9 que a variabilidade nos instantes de ocorrência de *spikes* de alta frequência na forma de onda de corrente podem levar a dúvida sobre o grau de reprodutibilidade dos experimentos. Portanto, de maneira a aprimorar a visualização da real demanda energética por parte da emulsão, o perfil de energia drenada torna-se uma variável atrativa de ser observada. Considerando então $v(t) = kt$, o perfil de energia elétrica absorvida pela emulsão pode ser obtido por:

$$\begin{aligned}
 e(t) &= \int_0^t v(t)i(t)dt & (4.2) \\
 &= \int_0^t Ck^2t + \int_{t_c}^t \frac{k^2}{R}t^2 = \frac{1}{3} \frac{k^2}{R}t^3 \\
 &\quad + \frac{1}{2}Ck^2t^2 - \frac{1}{3} \frac{k^2}{R}t_c^3
 \end{aligned}$$

onde k é a inclinação da tensão aplicada.

Os coeficientes da aproximação cúbica podem ser obtidos a partir do *fitting* polinomial da energia calculada no MATLAB, proveniente da corrente medida $i(t)$ e da tensão aplicada $v(t)$:

$$e_{cúbica}(t) = c_3t^3 + c_2t^2 + c_1t^1 + c_0 \quad (4.3)$$

As curvas de energia absorvida das amostras cuja corrente drenada foram apresentadas nas Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9 são mostradas nas Figura 4.14, Figura 4.15 e Figura 4.16. É possível verificar que, quando a comparação entre amostras é realizada analisando seus perfis de energia absorvida, o comportamento, ao menos do ponto de visto elétrico, aparenta ter muito mais reprodutibilidade do que quando analisado apenas pela corrente. Isto ocorre porque, sendo a energia obtida da integral do produto

entre tensão e corrente, as componentes de mais altas frequências existentes na corrente medida são eliminadas (filtradas).

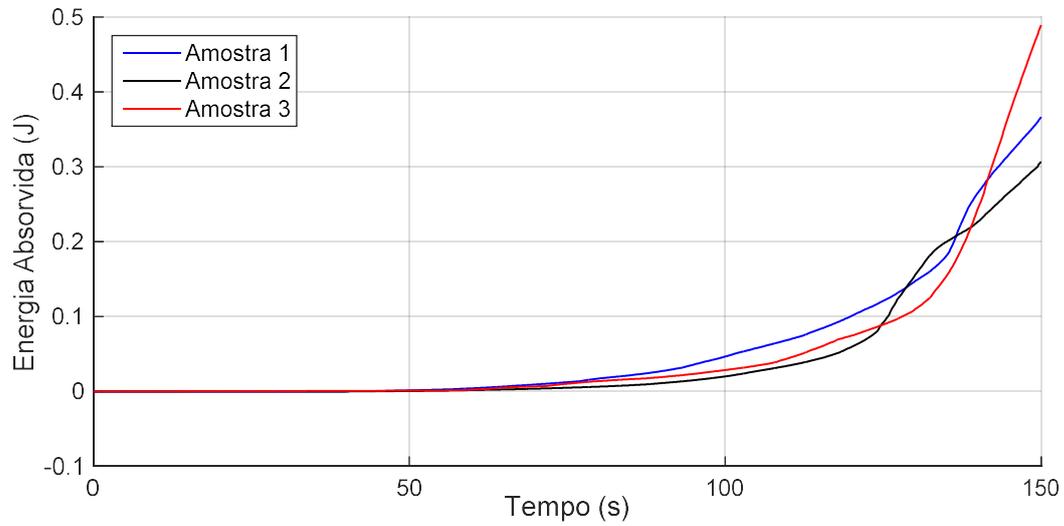


Figura 4.14. Curvas de energia absorvida das amostras 1, 2 e 3 (15 wt.%) obtidas a partir de (4.2).

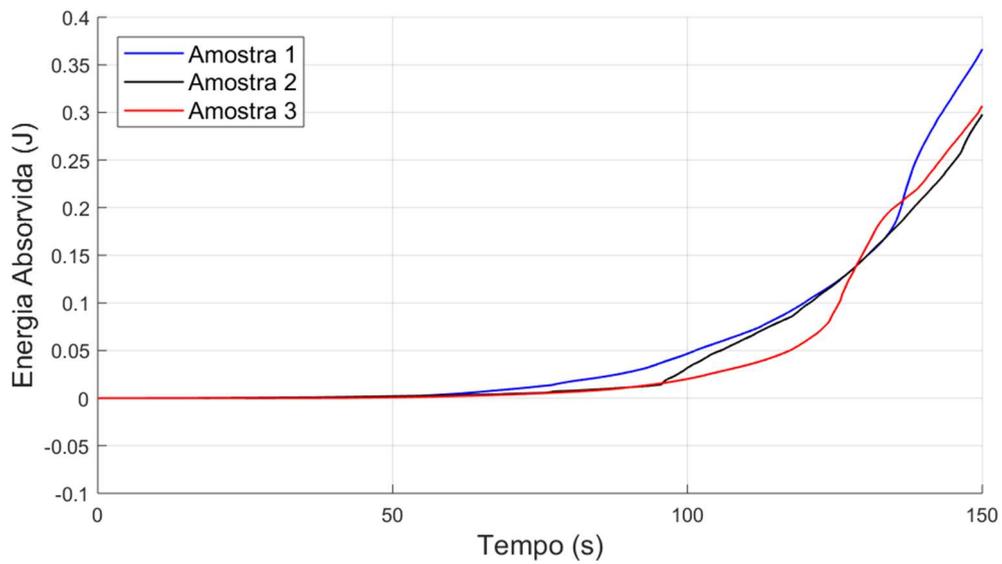


Figura 4.15. Curvas de energia absorvida das amostras 1, 2 e 3 (20 wt.%) obtidas a partir de (4.2).

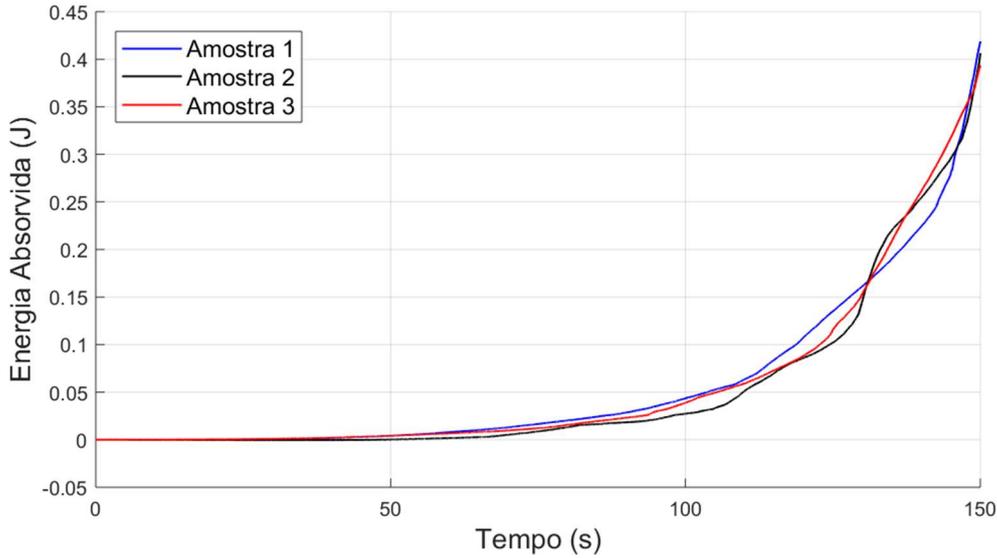


Figura 4.16. Curvas de energia absorvida das amostras 1, 2 e 3 (25 wt.%) obtidas a partir de (4.2).

Como pode ser visto tanto em (4.2) quanto nas Figura 4.14, Figura 4.15 e Figura 4.16, o perfil de energia absorvida apresenta uma característica polinomial de terceiro grau. Finalmente, a partir da tensão aplicada $v(t)$ e da corrente medida $i(t)$, é possível obter o valor da ocorrência do instante t_c , a partir de:

$$t_c = \left(\frac{3c_0 R}{k^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.4)$$

onde R e C são obtidos por:

$$R = \frac{k^2}{3c_3} \quad (4.5)$$

$$C = \frac{2c_2}{k^2} \quad (4.6)$$

Define-se, portanto, a partir de agora, que o campo elétrico de início da coalescência, em V/mm, é derivado como:

$$\frac{v(t_c)}{d} = \left(\frac{k^3 c_0}{d^3 c_3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.7)$$

A relação entre a energia absorvida medida e sua aproximação cúbica pode ser exemplificada na Figura 4.17. Portanto, pode-se verificar que (4.2) descreve o processo de desestabilização com razoável precisão.

Os valores do campo elétrico no instante t_c , ou seja, do campo elétrico responsável por iniciar o processo de coalescência foram obtidos pela aproximação analítica apresentada em (4.7) e confirmados pela análise micrográfica dos vídeos obtidos. Já os valores de BEF foram estimados a partir da inspeção visual dos perfis de corrente.

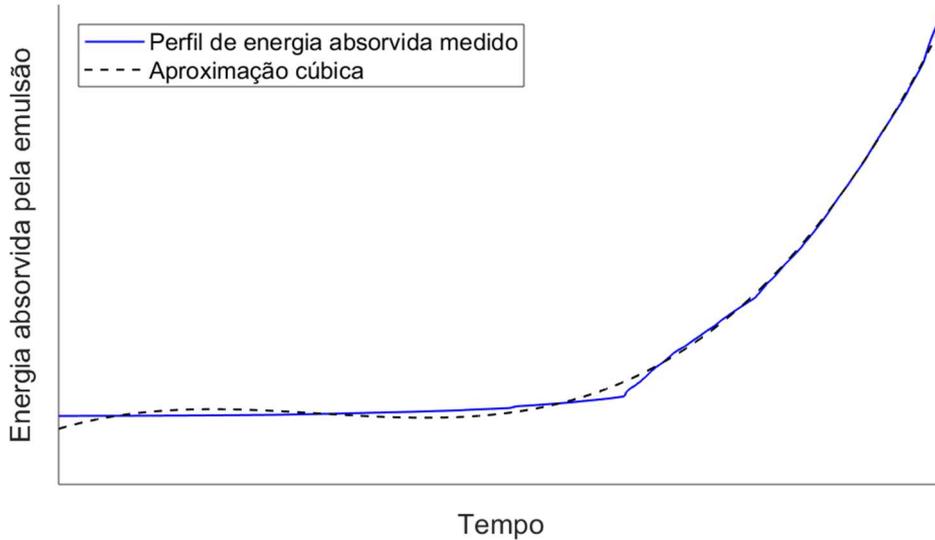


Figura 4.17. Energia absorvida medida e sua aproximação cúbica.

As Figura 4.18, Figura 4.19 e Figura 4.20 ilustram as microscopias relativas aos campos elétricos de início da coalescência e de explosão de gotas apenas para a amostra 1, das emulsões de 15 wt.%, 20 wt.% e 25 wt.%, respectivamente. As resistências aproximadas para $t \geq t_c$ foram alcançadas a partir da inclinação da curva de corrente medida e podem ser analisadas na Tabela 4.1.

Apesar de ser capaz de estimar com precisão o início da coalescência, o modelo elétrico equivalente apresenta três inconvenientes: primeiramente, a obtenção do instante t_c , a partir do qual inicia-se o processo de coalescência, é claramente atrelado ao valores aproximados de resistência entre eletrodos a partir do instante $t \geq t_c$, como visto em (4.4) e (4.5), a qual pode ser bastante variável, como analisado na Tabela 4.1. Como esperado, verificou-se que, para amostras com maiores teores de água, a resistência entre placas para $t \geq t_c$ diminuiu. Uma provável explicação para o alto desvio padrão no valor das resistências obtidas para as amostras de 15 wt.% e 20 wt.% é que, na coalescência, com menos água, formam-se mais gotas (com menores diâmetros, entretanto) quando comparadas a amostra de 25 wt.%, a qual geralmente após coalescer apresenta poucas gotas, com diâmetros muito grandes, superiores a $50 \mu\text{m}$. Isto torna as emulsões de 15 wt.% e 20 wt.% mais propensas a apresentarem um espectro de diâmetros de gotas mais extenso e, com isto, mais aleatório, o que reflete no valor da resistência equivalente entre os eletrodos. Além disto, os valores de capacitância obtidos pelo modelo são da ordem de μF (o que seria impossível considerando a área, distância entre eletrodos e a permissividade elétrica do óleo mineral utilizado), o que demonstra que, apesar de modelar

relativamente bem o comportamento linear da corrente para valores próximos ao campo responsável por desencadear o início da coalescência, ele não é capaz de estimar o valor da capacitância intrínseca da emulsão. Portanto, apesar de todos os indícios, com este modelo não é possível confirmar a validade do modelo elétrico equivalente na obtenção do campo elétrico de início da coalescência, mesmo considerando a utilização de rampas de tensão baseadas em corrente contínua e com baixos valores de inclinação. Fica evidente que é necessário o uso de uma técnica mais avançada de processamento de sinais, a ser comentada mais à frente.

Foi observado também que a metodologia proposta também não fornece analiticamente uma forma segura de determinar o instante da ocorrência do *drop breakup*, tendo o mesmo que, por vezes, ser realizado também a partir de microscopia direta ou obtido graficamente a partir do perfil de corrente. Finalmente, os valores de campo elétrico crítico (compatíveis com o comportamento demonstrado na Figura 4.6c) não puderam ser obtidos com precisão pela inspeção apenas do perfil de corrente. Sabe-se apenas que o valor de CEC se encontra entre o campo elétrico de início da coalescência e o *breakup electric field* (BEF). Portanto, até este passo, a única forma de obter efetivamente o valor de CEC ainda é pela análise com o microscópio.

No entanto, como visto na literatura e já relatado no Capítulo 2, nem todos os aparatos para medição de campo elétrico crítico atualmente sendo utilizados mundo afora possuem a capacidade de monitorar continuamente o processo de desestabilização de emulsão por microscopia ótica. Desta forma, faz-se necessário utilizar uma ferramenta que ofereça a capacidade de reconhecer padrões e estabelecer com eficácia o instante exato da ocorrência do *drop breakup* e, principalmente, do campo elétrico crítico.

Tabela 4.1. Valores aproximados de resistência da ponte aquosa formada entre eletrodos para cada amostra e respectivo teor de água.

	Amostra 1 (Ω)	Amostra 2 (Ω)	Amostra 3 (Ω)
15 wt. %	30000	25000	7500
20 wt. %	4000	15000	25000
25 wt. %	4000	7500	5000

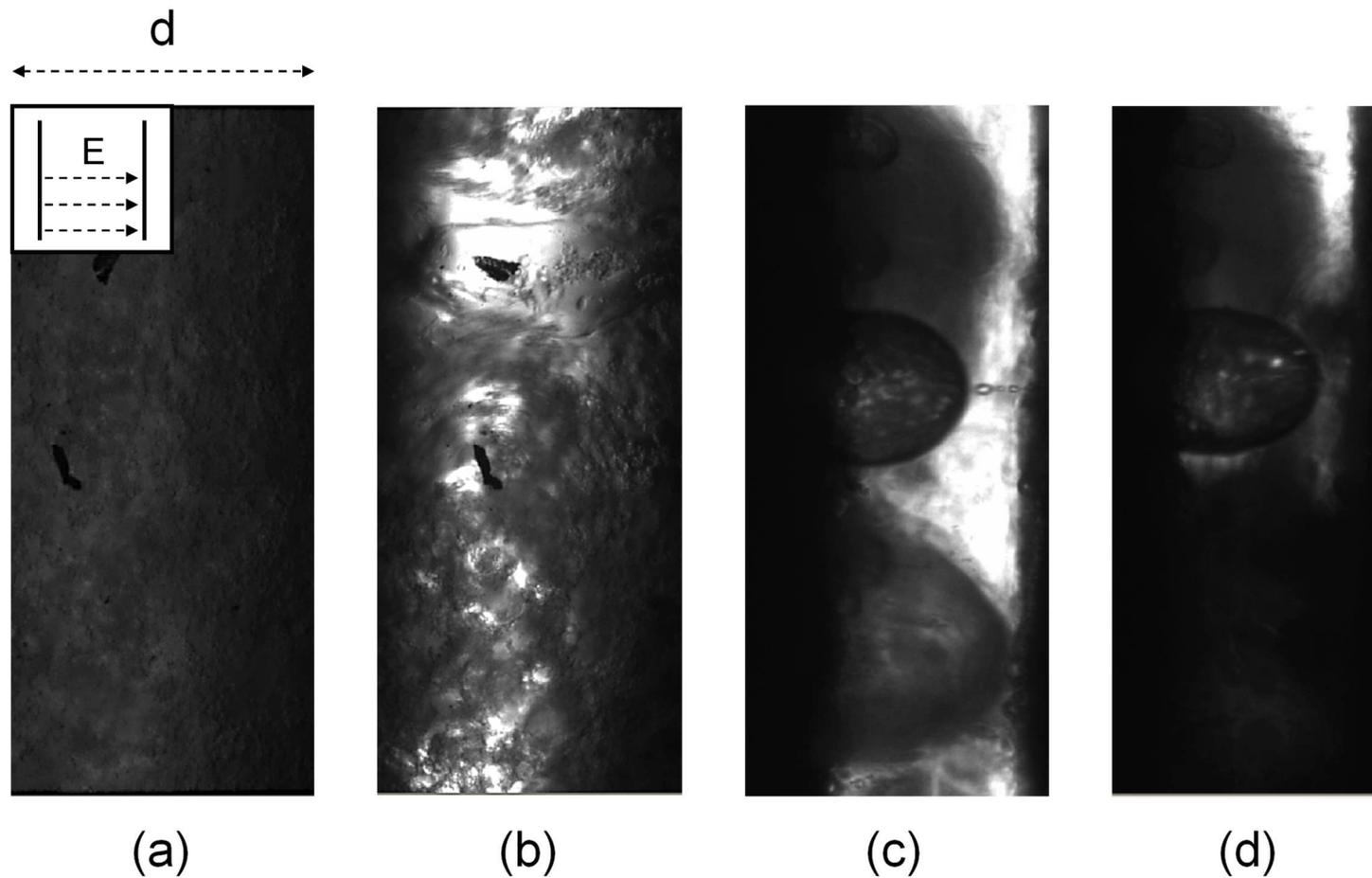


Figura 4.18. Microscopias da amostra 1 da emulsão de 15 wt.% referentes a: (a) Estado inicial (distribuição aleatória) da amostra de emulsão; (b) Instante mostrando o início do processo de coalescência além da presença de flocculação de pequenas gotas próximas; (c) Poucos *frames* antes do início da explosão, ainda com a presença da gota inferior; (d) Deformação crítica de gotas maiores e consequente início do processo turbulento de explosão, evidenciado pela turbidez da parte inferior da imagem.

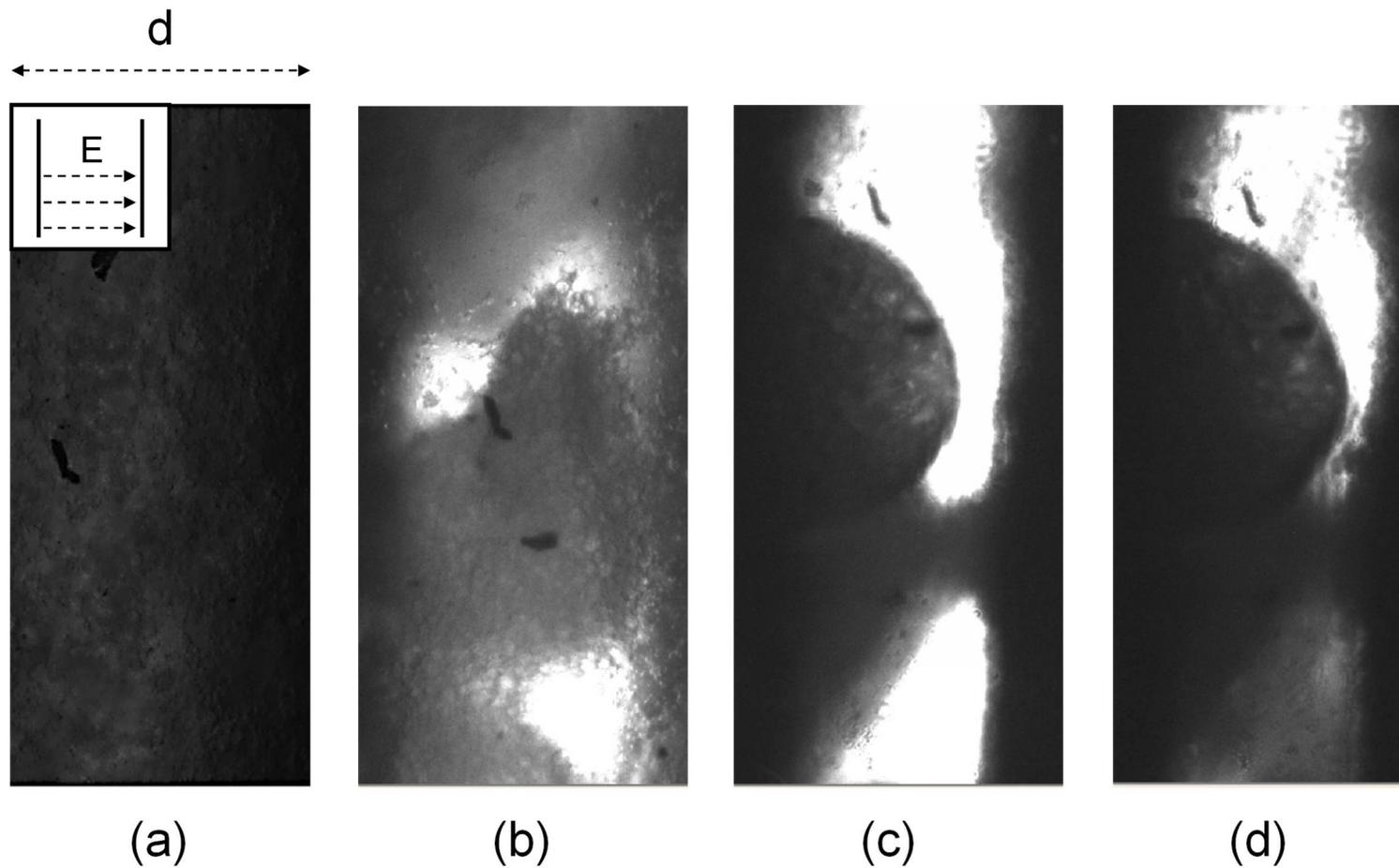


Figura 4.19. Microscopias da amostra 1 da emulsão de 20 wt.% referentes a: (a) Estado inicial (distribuição aleatória) da amostra de emulsão; (b) Instante mostrando o início do processo de coalescência além da presença de flocculação de pequenas gotas próximas; (c) Poucos *frames* antes do início da explosão, ainda com a presença da gota no plano focal inferior; (d) Deformação crítica de gotas maiores e consequente início do processo turbulento de explosão da gota no plano focal inferior, evidenciado novamente pela turbidez da parte da imagem.

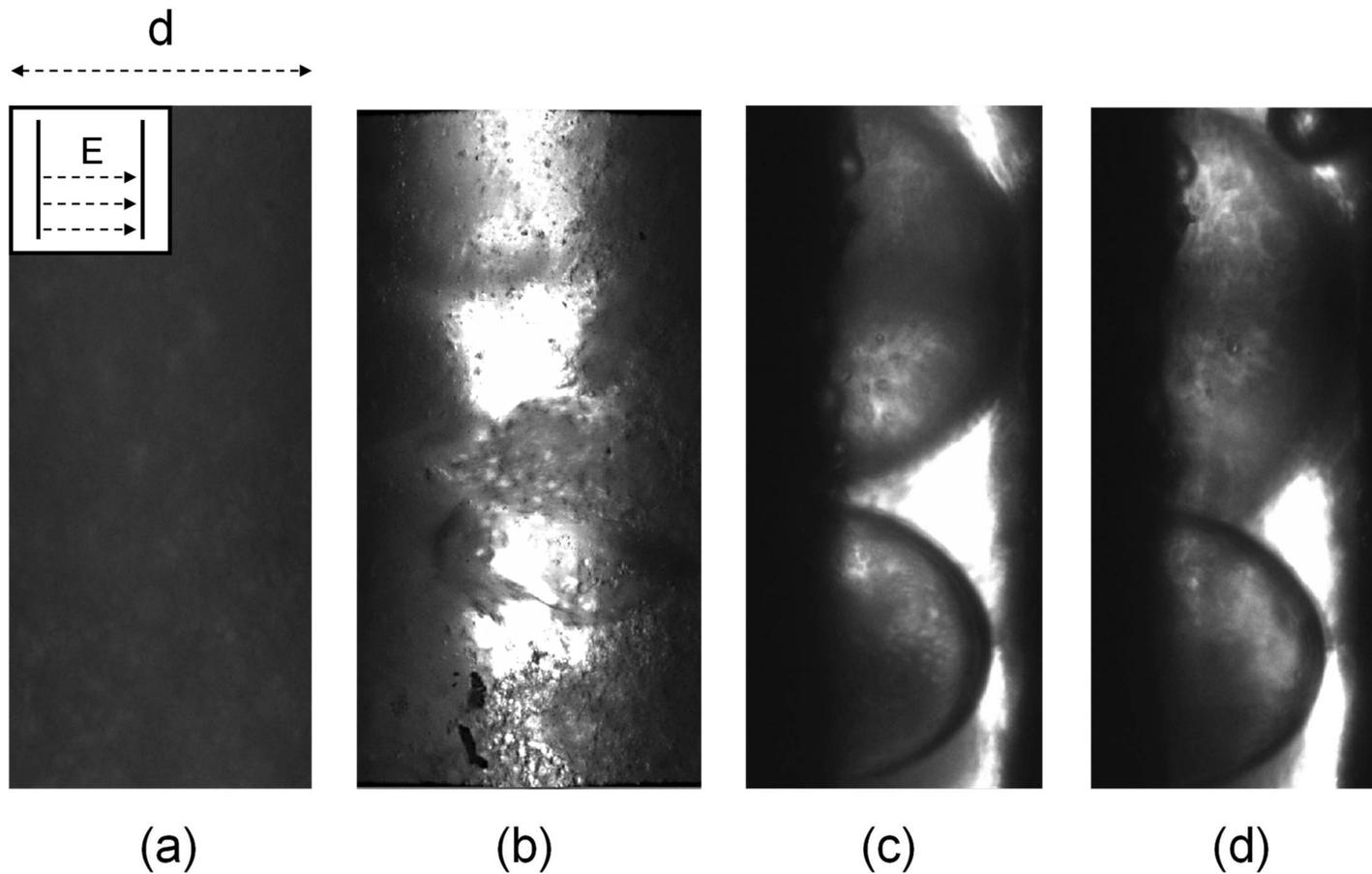


Figura 4.20. Microscopias da amostra 1 da emulsão de 25 wt.% referentes a: (a) Estado inicial (distribuição aleatória) da amostra de emulsão; (b) Instante mostrando o início do processo de coalescência além da presença de floclulação de pequenas gotas próximas; (c) Poucos *frames* antes do início da explosão da gota superior; (d) Deformação crítica de gotas maiores e consequente início do processo turbulento de explosão da gota superior, evidenciado pela presença de uma nova gota, a qual foi expelida da gota maior.

4.4 Transformada Wavelet

Uma das principais dificuldades encontradas na medição de corrente/energia a partir da presente metodologia é reconhecer padrões de assinatura no sinal que indiquem a ocorrência de um universo de eventos, em um dado instante de tempo específico. Nas duas últimas décadas, várias técnicas inteligentes foram desenvolvidas para o reconhecimento automático de padrões, principalmente para a análise de um fenômeno de isolamento correlacionado: a descarga parcial [76]. No entanto, alguns destes métodos de análise baseados no domínio do tempo possuem graves limitações. Os métodos do domínio da frequência, como a análise baseada em séries de *Fourier*, requerem periodicidade de todas as funções de tempo envolvidas. A informação de frequência de um sinal calculado pela transformada clássica de *Fourier* é uma média durante todo o tempo de duração do sinal. Se houver um transiente local durante algum pequeno intervalo de tempo no sinal, o transiente contribuirá para a transformada de *Fourier*, mas sua localização no eixo do tempo será perdida.

A análise tradicional de *Fourier* não considera as frequências que evoluem com o tempo [77]. A Transformada de *Fourier* de Curta Duração ou *Short Time Fourier Transform* (STFT, em inglês) foi proposta mais tarde para superar os problemas precedentes até certo ponto [78]. No entanto, a desvantagem é que a largura da janela da STFT deve ser fixada antes da análise, o que efetivamente significa que ela não fornece uma boa resolução no tempo e na frequência, o que é uma característica importante para a análise de sinais transientes. Os métodos baseados em Transformada *Wavelet* (TW) podem ser usados para superar esses inconvenientes, fornecendo uma resolução adequada tanto a nível de frequência quanto de tempo. Em frequências mais altas, a TW fornece uma alta resolução no tempo e baixa resolução na frequência. Em frequências mais baixas, a TW fornece melhor resolução em frequência e baixa resolução no tempo, já que os sinais encontrados no mundo real geralmente apresentam componentes de alta frequência durante curtos intervalos de tempo e componentes de baixa frequência durante longos intervalos de tempo [79]. Por esta razão, propõe-se o uso da Transformada *Wavelet* Contínua ou *Continuous Wavelet Transform* (CWT, em inglês) para reconhecimento de padrões de eventos ao longo do processo de desestabilização eletrostática.

4.4.1 Definição da *Continuous Wavelet Transform* - CWT

Uma transformada é uma operação que permite representar um sinal em um outro domínio. Para que a utilização de uma transformada seja vantajosa, ela deve destacar e tornar evidentes determinadas características do sinal. Considerando o Espaço de Hilbert das funções complexas de energia finita [80], [81]:

$$\mathcal{L}^2(\mathbb{R}) = \left\{ x: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} \mid \int_{-\infty}^{\infty} |x(t)|^2 dt < \infty \right\}, \quad (4.8)$$

o produto interno é definido como:

$$\langle x, y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)y(t)^* dt, \quad (4.9)$$

onde * denota o complexo conjugado.

Uma transformada integral de um sinal contínuo é definida pelo produto interno entre o sinal e uma função núcleo, que é responsável por estabelecer qual será a forma de mapeamento do domínio do tempo para o domínio da transformada. O produto interno indica que o sinal no domínio do tempo é projetado sobre as funções núcleo e o resultado pode ser interpretado como uma densidade do sinal original sobre estas mesmas funções núcleo [80].

Por exemplo, a Transformada de Fourier de um sinal contínuo $x(t)$ é definida pela sua função núcleo $e^{j\omega t}$ e seu resultado nos fornece a representação do sinal no Domínio da Frequência $X(\omega)$:

$$X(\omega) = \langle x(t), e^{j\omega t} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{-j\omega t} dt. \quad (4.10)$$

Na existência de uma transformada inversa, esta é definida de maneira similar como o produto interno entre o sinal no domínio da transformada e uma função núcleo recíproca. Para o cálculo da Transformada de Fourier Inversa utiliza-se a função núcleo recíproca $\frac{1}{2\pi} e^{j\omega t}$, de modo que:

$$x(t) = \langle X(\omega), \frac{1}{2\pi} e^{j\omega t} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} X(\omega)e^{j\omega t} d\omega. \quad (4.11)$$

Vale observar que o núcleo da Transformada de Fourier é o conjunto de exponenciais complexas com frequência $\omega \in \mathbb{R}$ e esta transformada calcula o quanto o sinal original é projetado sobre cada uma dessas exponenciais, detectando assim oscilações em diferentes valores de frequência [82], [83].

A ideia essencial da Transformada *Wavelet* é utilizar como funções núcleo oscilações localizadas (em oposição às oscilações infinitas utilizadas na Transformada de Fourier), de maneira a detectar precisamente oscilações locais nos sinais analisados. Seja, portanto, o sinal oscilatório $\psi(t) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$, localizado no tempo e com média nula. Por localização no tempo indicamos que o sinal se iguala a zero fora de um intervalo finito de tempo. Por essa razão, o núcleo da transformada deverá mover $\psi(t)$ para cobrir todo Domínio do Tempo. Além do mais, como as oscilações de um sinal podem ocorrer de forma mais rápida ou mais lentamente, é conveniente que o núcleo da transformada ajuste $\psi(t)$ de modo a contemplar todos esses casos. Logo a função núcleo da TW $\psi(t, a, b)$, ou de forma mais compacta $\psi_{b,a}(t)$, será [80]:

$$\psi_{b,a}(t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right), \quad a, b \in \mathbb{R}, \quad a > 0. \quad (4.12)$$

O termo a é chamado de escala e ajusta a duração da oscilação ao $\psi_{b,a}(t)$. A divisão por \sqrt{a} assegura que $\psi_{b,a}(t)$ possua a mesma energia em todas as escalas. O termo b é chamado de deslocamento e determina o instante a partir do qual a oscilação $\psi_{b,a}(t)$ ocorre. Frequentemente, b também é referido apenas como tempo.

O sinal original $\psi(t)$ é chamado de *Wavelet Mãe* e as funções derivadas $\psi_{b,a}(t)$ são chamadas de *wavelets* filhas, ou simplesmente *wavelets*. A Transformada *Wavelet* Contínua (CWT), portanto, é definida pelo produto interno entre o sinal $x(t)$ e a função núcleo $\psi_{b,a}(t)$:

$$X_\psi(b, a) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \frac{1}{\sqrt{a}} \psi^*\left(\frac{t-b}{a}\right) dt, \quad a, b \in \mathbb{R}, \quad a > 0. \quad (4.13)$$

A CWT fornece, portanto, uma representação do sinal $x(t)$ no domínio tempo-escala: $b \times a$. No entanto, a função núcleo $\psi_{b,a}(t)$, a qual é obtida a partir da *Wavelet Mãe* $\psi(t)$, não é previamente definida. Várias funções núcleo podem ser utilizadas, desde que possuam média zero e comportamento oscilatório localizado no tempo. De certa forma, pode-se afirmar que a CWT engloba várias transformadas possíveis em uma só, dependendo da *Wavelet Mãe* escolhida [80].

A maior parte do esforço nesse campo consiste em obter *wavelets* apropriadas de modo que a TW apresente propriedades tais como ortogonalidade e sobretudo inversibilidade. A possibilidade de reconstrução do sinal original pela Transformada *Wavelet* Inversa dependerá da existência de *wavelets* recíprocas $\tilde{\psi}_{b,a}(t)$ em $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Sendo uma transformada redundante, é geralmente possível encontrar mais de um núcleo

recíproco para uma determinada função *wavelet* e calcular sua transformada inversa.

A transformada inversa poderá então ser calculada pelo produto interno:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} X_{\psi}(b, a) \frac{1}{\sqrt{a}} \tilde{\Psi}^* \left(\frac{t-b}{a} \right) da db. \quad (4.14)$$

4.4.2 Resposta em frequência de funções Wavelet escaladas e deslocadas no tempo

Seja $\Psi(\omega)$ a Transformada de Fourier de $\psi(t)$. Como $\psi(t)$ tem média zero:

$$\Psi(0) = 0. \quad (4.15)$$

Além disto, como $\psi(t)$ possui energia finita e duração limitada, através do Teorema de Parseval, $\Psi(\omega)$ também terá energia finita e espectro limitado, ou seja:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \Psi(\omega) = 0. \quad (4.16)$$

Das equações acima, conclui-se que $\Psi(\omega)$ tem características de um filtro passa-faixas.

A propriedade de escalonamento no tempo da Transformada de Fourier demonstra que, ao realizar-se um escalonamento no tempo da *wavelet* $\psi(t)$ por um fator a , seu espectro $\Psi(\omega)$ será escalado em frequência na proporção inversa:

$$\begin{cases} \psi(t) \leftrightarrow \Psi(\omega) \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \psi\left(\frac{t}{a}\right) \leftrightarrow a\Psi(a\omega) \end{cases}, a \in \mathbb{R}, a > 0. \quad (4.17)$$

Em outras palavras, uma dilatação no tempo corresponde a uma compressão na frequência e vice-versa, alterando, portanto, a frequência central e a largura de banda do espectro do filtro passa-faixas [84]. A fase do espectro permanece inalterada. A propriedade do deslocamento no tempo da Transformada de Fourier mostra ainda que o deslocamento de uma função *wavelet* por um tempo b não altera o módulo, mas apenas a fase de $\Psi(\omega)$:

$$\begin{cases} \psi(t) \leftrightarrow \Psi(\omega) \\ \psi(t - b) \leftrightarrow e^{-j\omega b} \Psi(\omega) \end{cases}, b \in \mathbb{R}. \quad (4.18)$$

Como exemplo, tem-se a componente real da *Wavelet* de Morlet, definida como:

$$\psi(t) = e^{-\frac{\beta^2 t^2}{2}} \cos(\omega_0 t), \quad (4.19)$$

cuja Transformada de Fourier é dada por:

$$\Psi(\omega) = \frac{1}{\beta} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\beta^2}}. \quad (4.20)$$

A *Wavelet* de Morlet não satisfaz exatamente à condição de média zero, pois $\Psi(\omega) > 0$ para todo ω . Entretanto, como para $\omega_0 > 2\pi\beta$ será da ordem de 10^{-9} , pode ser considerada satisfatória para a maioria das aplicações.

4.4.3 Exemplo de utilização da *Wavelet* de Morlet

Existem certas situações na análise de tempo-frequência em que a CWT pode fornecer uma transformação de tempo-frequência mais informativa do que a Transformada de Fourier de Curta Duração (STFT). Uma dessas situações ocorre quando o sinal é corrompido por transientes. Tanto o aparecimento quanto o desaparecimento desses transientes geralmente têm significado físico. Portanto, é importante poder localizar esses transientes além de caracterizar componentes oscilatórios no sinal. Para ilustrar este efeito, este exemplo mostra um sinal que consiste em duas ondas senoidais com amplitude unitária e frequências de 150 e 200 Hz. A frequência de amostragem é de 1 kHz. A onda senoidal de 150 Hz ocorre entre 100 e 300 milissegundos. A onda senoidal de 200 Hz ocorre de 700 milissegundos a 1 segundo. Além disso, há dois transientes em 222 e 800 milissegundos e o sinal também é corrompido por ruído. A Figura 4.21 apresenta o sinal em questão.

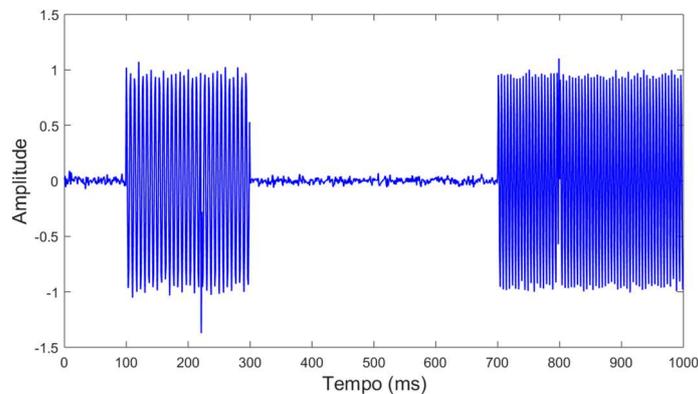


Figura 4.21. Sinal constituído de senóides de 150 Hz e 200 Hz, corrompido por ruído e transientes.

A *Wavelet* de Morlet exibe uma localização de frequência mais baixa quando comparada a outras *wavelets*, como a *Bump Wavelet*, por exemplo. No entanto, apresenta uma localização no tempo superior. Isso a torna uma melhor escolha para esta tese, já que um dos objetivos é localizar temporalmente com eficácia os instantes de ocorrência dos fenômenos associados ao campo elétrico crítico e ao *breakup electric field*. A Figura 4.22 mostra a detecção dos transientes e frequências do sinal da Figura 4.21 no domínio do tempo, a partir da Transformada *Wavelet* Contínua com *wavelet* de Morlet.

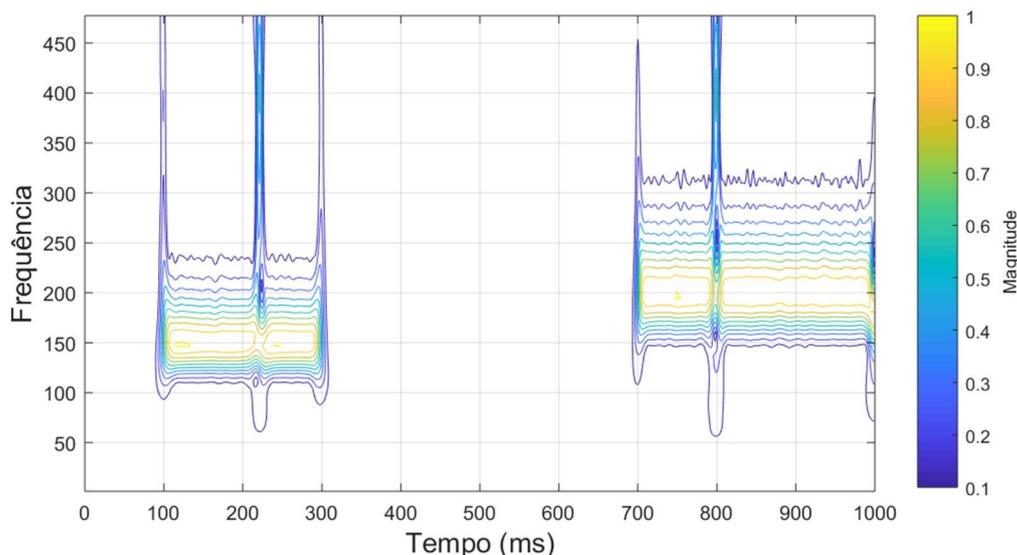


Figura 4.22. Transformada *Wavelet* Contínua do sinal original, calculada utilizando a *wavelet* de Morlet.

4.5 Reconhecimento de padrões a partir da Transformada Wavelet – Análise *cc*

De forma a estabelecer o reconhecimento nos padrões de ocorrência dos principais eventos na desestabilização eletrostática descritos até o momento, utilizou-se a abordagem com a Transformada *Wavelet* Contínua apresentada na subseção 4.4.3 para decompor os perfis de corrente drenada pela emulsão, a partir da análise tempo-frequência. Até o momento, acredita-se que a utilização de funções *wavelet* núcleo na decomposição dos perfis de corrente seja capaz de detectar precisamente oscilações locais nos sinais analisados, o que pode indicar o início da ocorrência de um novo fenômeno.

A princípio, pode-se imaginar o processo de desestabilização eletrostática como um fenômeno cujas dinâmicas possuam baixas constantes de tempo (da ordem de segundos). Observou-se, tanto pelo uso da CWT nos perfis de corrente quanto pela meticulosa inspeção dos vídeos obtidos pelo microscópio que, de fato, até o início da ocorrência do fenômeno de *drop breakup*, o perfil de corrente apresenta majoritariamente apenas espectro harmônico muito baixo, compatível com a tensão de alimentação que, para toda a análise qualitativa deste Capítulo, é realizada em corrente contínua. Contudo, o conteúdo de frequências da ordem de dezenas de Hz obtido, por outro lado, evidenciou informações importantes relativas ao instante de início tanto da região de campo elétrico crítico (alinhamento de gotas e formação de ponte aquosa entre eletrodos) quanto do *drop breakup* (expulsão de gotas pequenas por parte de gotas maiores e subsequente explosão de gotas maiores, fenômenos associados ao BEF).

A partir da análise da Figura 4.23, associada à visualização contínua através do microscópio durante todo o teste, foi possível observar nitidamente o início da região de *drop breakup*. Um fato interessante foi que, durante toda a duração do fenômeno de explosão das gotas, uma parcela da corrente drenada era composta por oscilações de frequências que podem chegar a dezenas de Hz. No microscópio, este fenômeno causou uma enorme turbidez nas etapas finais de teste, sendo praticamente impossível continuar com a visualização. Da maneira como os eixos da Figura 4.23 estão dispostos, não é possível ainda verificar o instante de ocorrência do campo elétrico crítico. No entanto, ao reduzir a escala do eixo “Frequência (Hz)”, um comportamento muitíssimo interessante pôde ser visto.

A Figura 4.24 mostra que, inicialmente, um ponto de inflexão no primeiro coeficiente da TW (de mais baixa frequência) ocorre para o campo elétrico de 150-200 V/mm, o que, após a análise micrográfica, mostrou ser o ponto de início do processo de coalescência. Com o aumento do campo elétrico, pôde-se verificar outro súbito aumento no coeficiente seguinte da TW, agora tanto na magnitude, quanto na frequência. Este ponto de interesse, quando também confrontado com a análise micrográfica, mostrou ser o ponto de ocorrência do alinhamento (não sendo possível visualizar em todos os vídeos) e formação de ponte aquosa entre eletrodos. Esta assinatura, muitas das vezes, não pode ser verificada a olho nu no perfil de corrente drenada. A partir deste ponto, pôde-se verificar a existência de um gradiente tanto do ponto de vista de magnitude, quanto de frequência, na direção da seta vermelha. Ou seja, à medida que o campo elétrico se aproxima do BEF, tanto a magnitude da corrente quanto sua frequência apresentam crescimento. Deve-se levar em consideração que, em praticamente todos os aparatos apresentados na literatura, seria impossível chegar a este resultado, já que suas taxas de aquisição de corrente são muito baixas, comparadas a utilizada nesta tese.

De posse da metodologia apresentada nesta seção, detectou-se com precisão o campo elétrico crítico e o *breakup electric field* para cada uma das amostras (triplicata) de emulsão, com os teores de água de 15 wt.%, 20 wt.% e 25 wt.%. Serão apresentados a seguir os resultados obtidos de apenas uma amostra de cada emulsão. Os demais resultados podem ser vistos no Apêndice C.

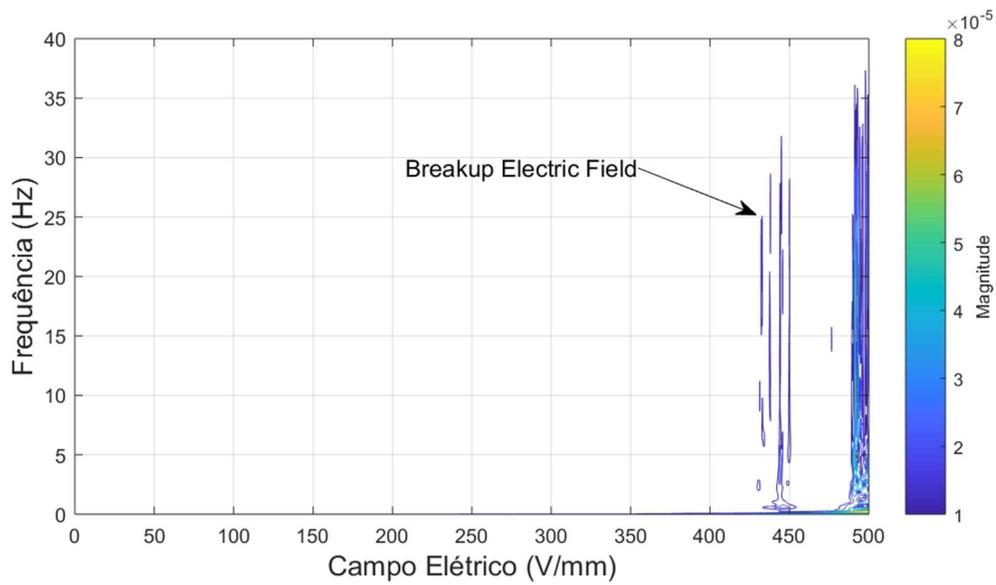


Figura 4.23. Transformada *Wavelet* Contínua do perfil de corrente drenada pela emulsão, calculada utilizando a *wavelet* de Morlet.

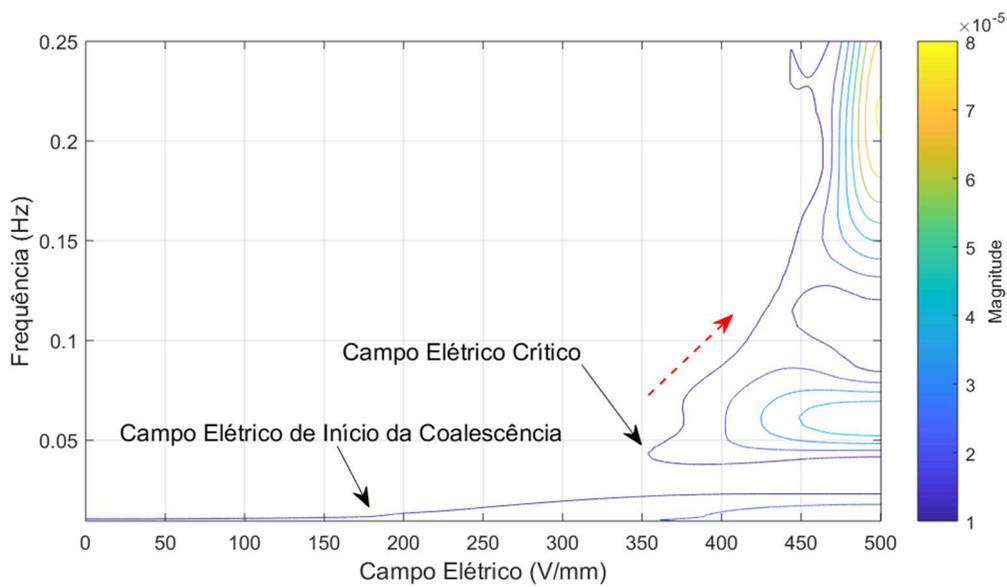
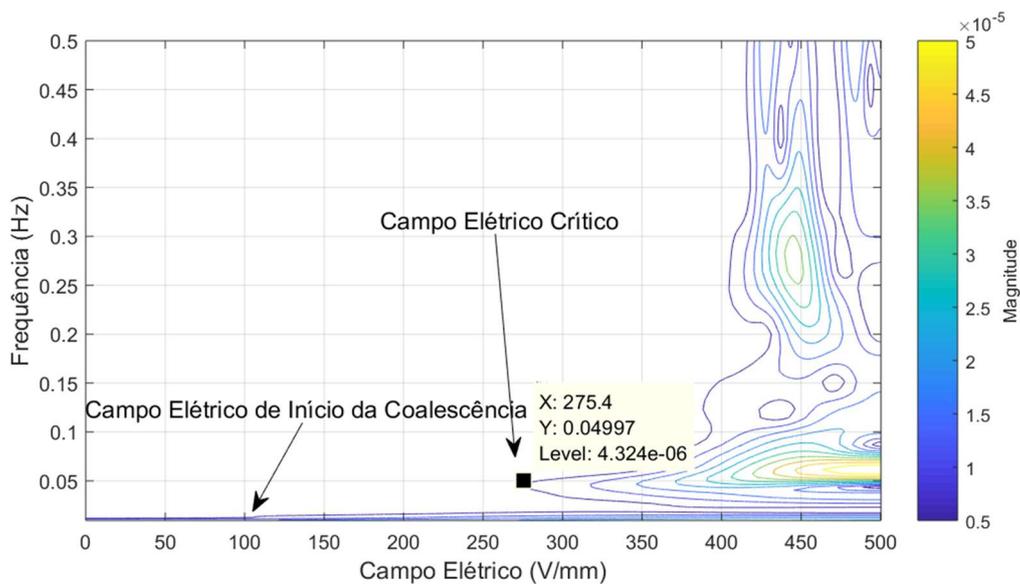
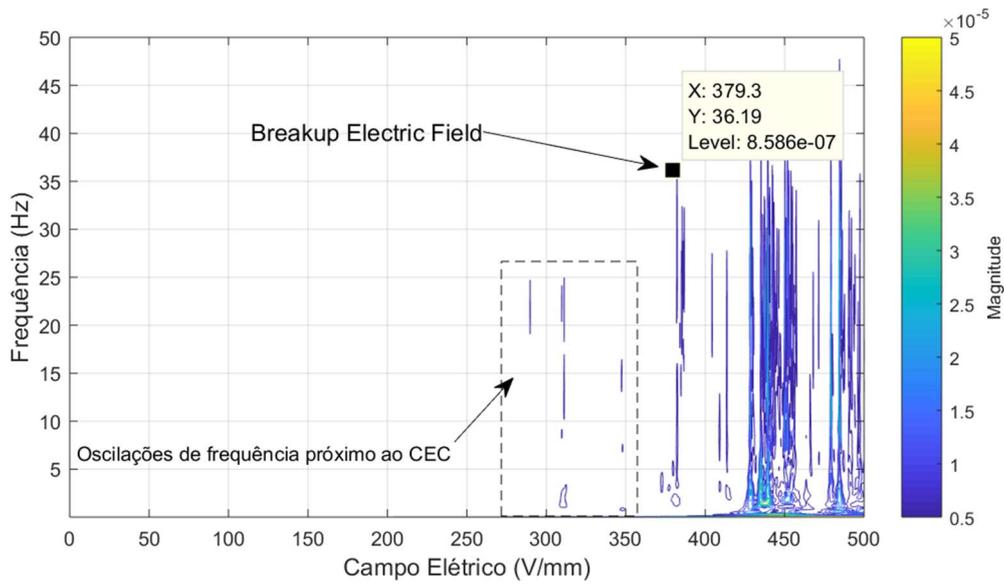


Figura 4.24. *Zoom* da Figura 4.23 evidenciando o campo elétrico crítico e o surgimento de um gradiente de aumento de frequência e magnitude na região próxima à ocorrência do *drop breakup*.

4.5.1 Detecção de CEC e BEF – Emulsão de 15 wt.%



4.5.2 Detecção de CEC e BEF – Emulsão de 20 wt.%

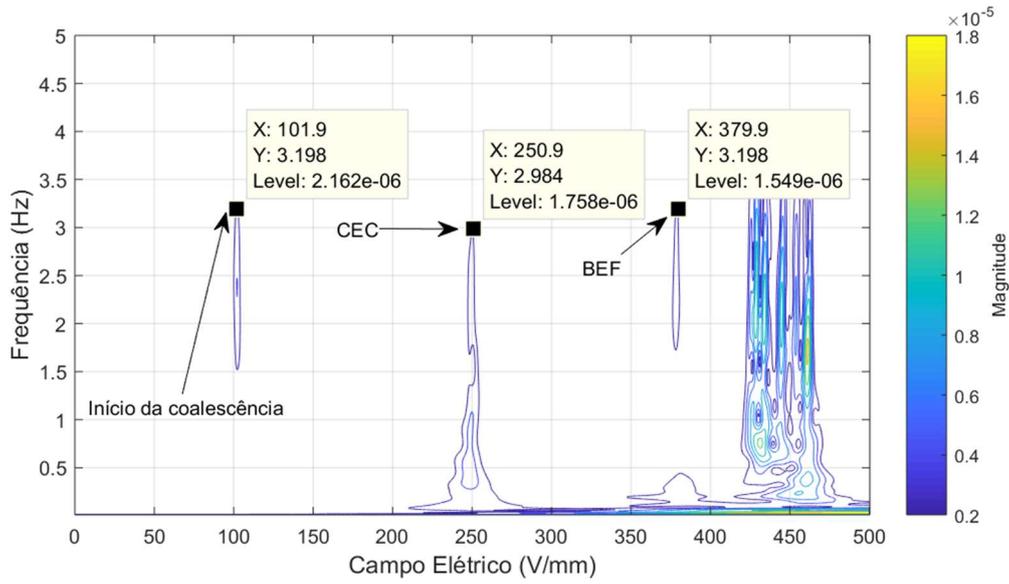


Figura 4.27. Detecção de CEC, BEF e início da coalescência - Emulsão de 20 wt.% (Amostra 3).

4.5.3 Detecção de CEC e BEF – Emulsão de 25 wt.%

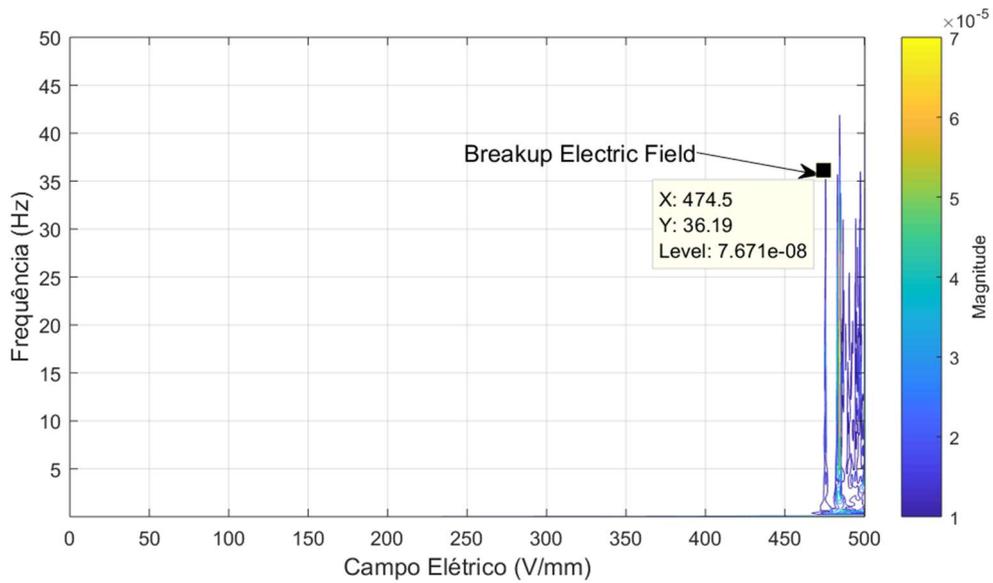


Figura 4.28. Detecção de BEF - Emulsão de 25 wt.% (Amostra 1).

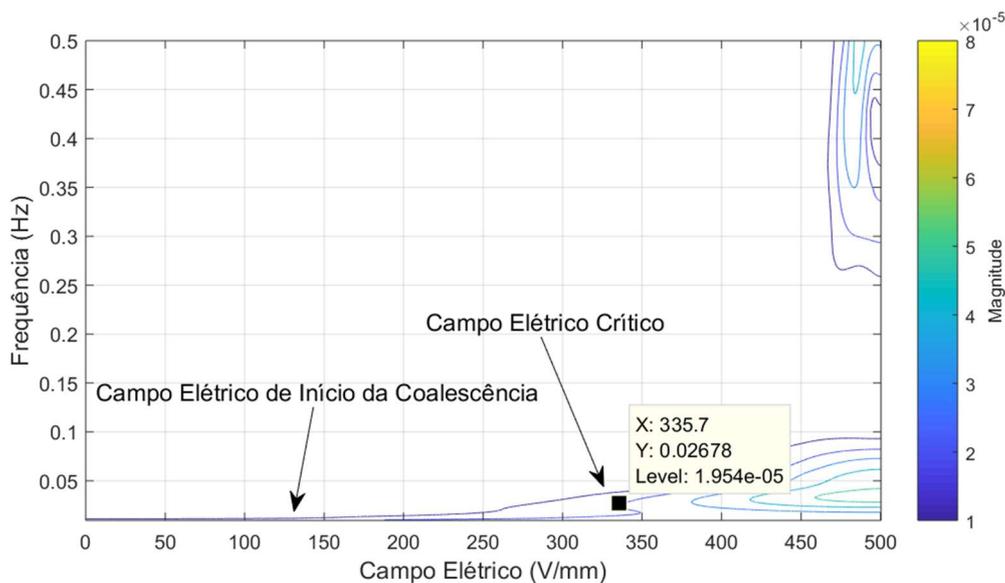


Figura 4.29. Zoom na Figura 4.28 para detecção de CEC - Emulsão de 25 wt.% (Amostra 1).

4.6 Comentários e conclusões parciais

A eficácia na detecção tanto do CEC quanto do BEF a partir da CWT foi testada, mostrando-se adequada, aumentando o entendimento do processo de desestabilização, desde o início da coalescência até a ocorrência do *drop breakup*.

A partir das Figura C.2, Figura C.4, Figura 4.26, Figura C.6, Figura C.8, Figura 4.27, Figura C.10 e Figura C.11, um claro padrão pôde ser reconhecido (região marcada com o cursor), coincidindo com as micrografias observadas. Em outras palavras, usando a CWT, foi fácil determinar o campo elétrico para o qual começam a ocorrer interligações entre os eletrodos devido à presença de uma ponte aquosa entre eles, além de máximo alinhamento das gotículas ainda não coalescidas. A este instante foi associado o campo elétrico crítico para 0.2 mm (distância entre eletrodos). Esta região corresponde ao ponto em que a taxa de coalescência pode ser máxima. O aumento de campo elétrico a níveis acima do CEC desencadeou eventos tais como as vibrações de gotas grandes, devido ao processo de alongamento, os quais foram observados tanto durante a microscopia em tempo real (no caso, apenas as vibrações em frequências baixas puderam ser observadas, devido às limitações da câmera acoplada ao microscópio) quanto pela CWT (gradiente de frequência evidenciado na Figura 4.24, em consonância com Ristenpart et al. [36], que afirma que gotículas alinhadas sob efeito de campos elétricos elevados vibram durante o período que antecede a explosão.

De maneira especial, alguns resultados chamaram a atenção, conforme listados a seguir:

- Para a emulsão de 15 wt.% (amostra 3), o alinhamento das gotas, evidenciado pelo advento do CEC, foi acompanhado de oscilações de mais alta frequência, da ordem de 20 à 25 Hz. Como a câmera acoplada ao microscópio utilizado possui um *frame rate* máximo de 38 *fps*, não é possível distinguir estas oscilações. Possivelmente, em alguns casos, durante o alinhamento de gotas, fenômenos rápidos de interação entre linhas de gotas distintas possam ocorrer, sem a ruptura do filme interfacial e conseqüentemente, coalescência. No entanto, podem ser suficientemente altas a ponto de aparecerem no espectro da corrente drenada pela emulsão.

- Para a emulsão de 20 wt.% (amostra 3), todos os fenômenos importantes no processo de desestabilização foram discriminados pela CWT muito nitidamente, devido as suas oscilações da ordem de 5 Hz. Não se sabe ao certo o porquê desta ocorrência. Entretanto, um agente contaminante na água destilada desta amostra pode ter sido o motivo. Caso este agente tenha aumentado a condutividade da fase dispersa, maiores picos de corrente aconteceriam na ocorrência de cada um dos fenômenos. No entanto, esta é apenas uma suposição.

- Para a emulsão de 25 wt.% (amostra 3), o valor do campo elétrico crítico foi bastante destoante das demais amostras. Este fato pode indicar uma variação no protocolo de preparação desta amostra de emulsão.

A Figura 4.30 realiza um comparativo a partir dos valores obtidos de *breakup electric field*, campo elétrico crítico e campo elétrico de início da coalescência. Como é possível reparar, os valores de CEC se mantiveram entre os valores do campo para início da coalescência e do BEF, como esperado. Pensando em um protótipo eletrocoalescedor real, é importante ressaltar que é interessante operar com valores de campos elétricos os mais próximos possíveis do CEC, já que, para valores abaixo do CEC, certamente haverá diminuição na eficiência do eletrocoalescedor, pois para desestabilizar uma mesma emulsão, precisaria de um maior tempo de residência. Por outro lado, valores acima de CEC podem aumentar o risco de explosão de gotas já previamente coalescidas, revertendo assim o processo e também gerando diminuição na eficiência geral do equipamento.

Foi possível também verificar que a relação obtida entre o teor de água dispersa e o campo elétrico para início da coalescência é inversamente proporcional. Ou seja, um aumento no teor de água acarreta menores campos elétricos para início da coalescência.

Mhatre et al. [50], concluíram que as emulsões com maiores quantidades de água dispersa tendem a coalescer mais rapidamente e também possuem menores valores de

CEC, devido a tamanhos maiores de gotículas e a menores separações entre as gotas. A Figura 4.30 parecia também apontar para tal, no entanto, o CEC obtido para a emulsão de 25 wt.% foi, na média, superior ao de 20 wt.%. O alto desvio padrão na medição de CEC para a emulsão de 25 wt.% pode ter causado este efeito anômalo.

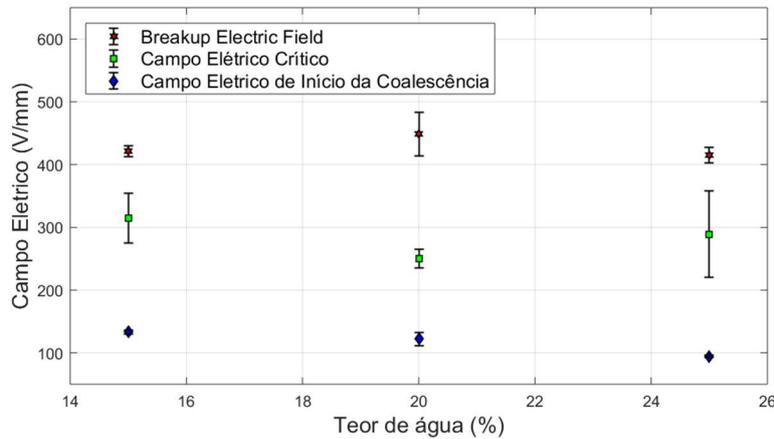


Figura 4.30. Comparativo entre valores de campo elétrico de início da coalescência, BEF e CEC para emulsões com diversos teores de água.

Finalmente, a detecção do CEC a partir da CWT mostrou-se promissora, pois apresentou valores condizentes com a análise micrográfica. Foi possível verificar facilmente também o momento exato do início do processo de *drop breakup*. Desta forma, imaginando-se que os valores obtidos na célula coalescedora com distância $d = 0.2$ mm possam ser extrapolados para a realidade dos eletrocoalescedores industriais, pode-se obter uma relação de eficiências de operação tal como a demonstrada na Figura 4.31.

Todos os resultados obtidos posteriormente no planejamento experimental fatorial apresentado no Capítulo 5 são provenientes da análise com a CWT.

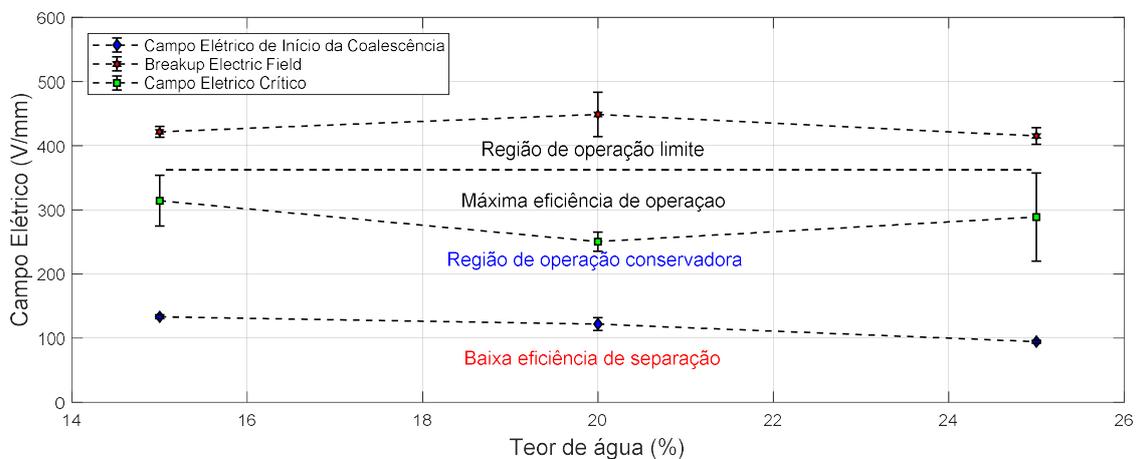


Figura 4.31. Escalas de eficiência de eletrocoalescedores em relação a valores de CEC e BEF obtidos.

Capítulo 5

5. Metodologia experimental – Análise quantitativa em corrente alternada

Nesse capítulo é apresentada a análise da influência da variação dos parâmetros elétricos (frequência, tempo de rampa e forma de onda) e da emulsão (porcentagem de água) no processo de desestabilização de emulsões, a partir de aplicação de campo elétrico *ca*, com diferentes formas de onda e magnitude crescente em rampa. Para isto, primeiramente, comprovou-se a eficácia da *Transformada Wavelet* na obtenção do CEC e BEF a partir da análise *cc*. Finalmente, um planejamento experimental fatorial foi realizado, de maneira a quantificar estatisticamente o efeito da variação dos parâmetros supracitados na eficácia na desestabilização, visando assim, contribuir para melhor entender os efeitos de aplicação de campos elétricos *ca*.

5.1 Teste de desestabilização eletrostática

Para a análise quantitativa do processo de medição do campo elétrico crítico (CEC), utilizou-se a emulsão preparada seguindo o segundo procedimento de emulsificação (Emulsão B), como relatado na seção 3.2. Nesta análise, empregou-se uma tensão *ca* cuja amplitude aumenta seguindo uma rampa. Trabalhos mais recentes na literatura, tais como os de Lesaint et al.[4], [31] e Rodionova et al.[85] utilizaram tensões *ca* cujas formas de onda são: senoidais, triangulares e quadradas. Portanto, nesta análise, utilizamos uma tensão alternada (seja ela senoidal, triangular ou quadrada) que é sintetizada de maneira incremental, indo de 0 V até 100 V_p durante o tempo t até o tempo de rampa T, assim como apresentado na Figura 5.1.

A Figura 5.2 mostra os esquemas de arranjo das gotículas nos diferentes estágios do processo de desestabilização, agora em corrente alternada. Na Figura 5.2a, verifica-se o estado inicial e aleatório das gotas, dispersas na fase óleo. O diâmetro inicial das gotas se encontra menor do que na Figura 4.6a, já que os testes em corrente alternada foram todos realizados com a Emulsão B. Com o aumento da tensão, novamente dois fenômenos importantes puderam ser observados a partir da análise microscópica: primeiramente, a formação, sem a presença anterior de movimentação vetorial em direção aos eletrodos, de gotas de água grandes o suficiente para formar uma ponte aquosa entre os eletrodos no

instante $t = t_{crítico}$. O valor de pico do campo elétrico neste ponto foi considerado o CEC. Como descrito acima, ao contrário da análise com rampa cc , as gotas da fase dispersa não sofreram deslocamento líquido, no sentido de um eletrodo para outro, sendo o processo de coalescência ligeiramente distinto. Novamente, para campos elétricos superiores ao CEC, fenômenos de explosão (*breakup*) de gotas maiores puderam ser observados, a partir do instante $t = t_{breakup}$.

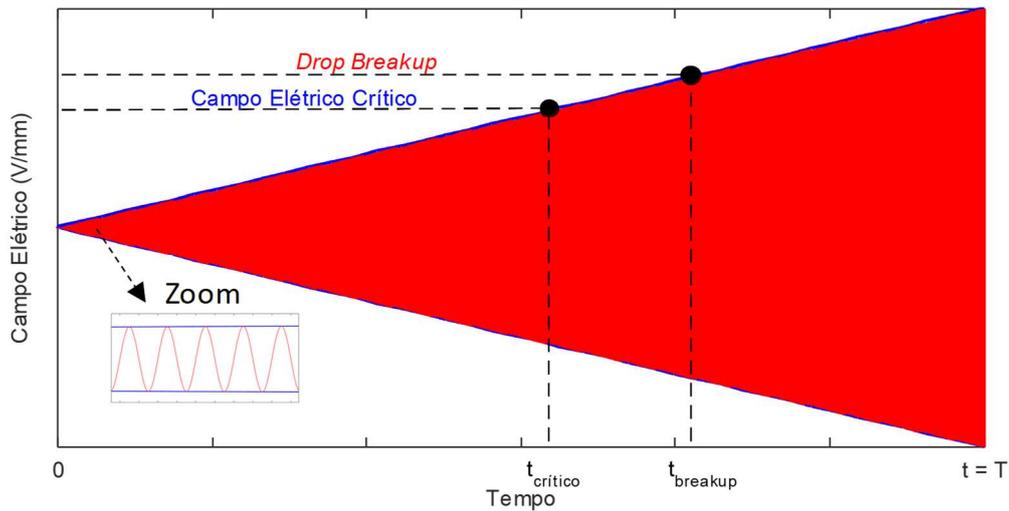


Figura 5.1. Campo elétrico ca senoidal aplicado em relação ao tempo de rampa T.

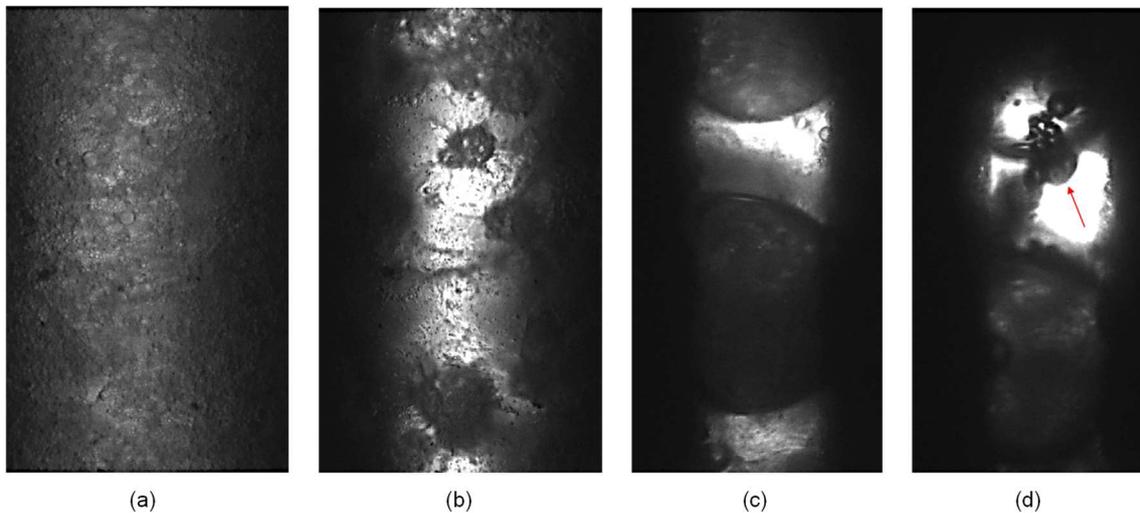


Figura 5.2. Esquema de arranjos de gotículas (emulsão de 15 wt.%) em diferentes estágios do processo de desestabilização em corrente alternada senoidal à 50 Hz: (a) Estado inicial (distribuição aleatória) da amostra de emulsão; (b) Início do processo de coalescência com a formação de gotículas maiores além da presença de flocculação de pequenas gotas próximas; (c) Rompimento do filme interfacial e consequente coalescência e formação de gotas de maior dimensão, ocasionando interligação entre eletrodos, evidenciando assim proximidade ao valor de campo elétrico crítico; (d) Deformação crítica de gotas maiores (devido ao alongamento e vibrações) e consequente início de seu processo de explosão, evidenciado pela presença das gotículas identificadas pela seta vermelha e turbidez na visualização.

5.1.1 Caracterização das correntes medidas

Assim como realizado na subseção 4.3.1, de forma a compreender melhor o comportamento elétrico do processo de desestabilização de emulsões a partir da aplicação de campos elétricos em corrente alternada, realizou-se novamente o estudo do perfil de corrente drenada pela emulsão. Espera-se que, mesmo com as frequências dos campos elétricos alternados escolhidos de 50 Hz, 100 Hz e 150 Hz (como será visto na seção a seguir), os padrões no perfil de corrente nos instantes que antecedem a ocorrência dos fenômenos associados ao campo elétrico crítico e ao *breakup electric field* possuam aproximadamente o mesmo espectro harmônico dos obtidos na análise realizada na seção 4.5. Portanto, imagina-se que o espectro harmônico durante a ocorrência do campo elétrico crítico seja composto por sinais de frequências muito baixas (da ordem de 0.05 Hz, por tratarem-se de oscilações muito lentas). Por outro lado, o fenômeno do *drop breakup* na análise qualitativa do Capítulo 4 registrou oscilações lentas (da mesma ordem das obtidas durante o campo elétrico crítico), mas acompanhadas de flutuações de baixa magnitude que podem chegar até aproximadamente 45-50 Hz. Deste modo, o pré-processamento do perfil de corrente acaba sendo distinto do realizado na análise em corrente contínua.

A Figura 5.3 mostra a corrente medida para a emulsão de 15 wt.% com campo elétrico *ca* de 50 Hz, incrementado em passos de 0.67 V/s. A corrente em azul é a corrente original, não filtrada. A corrente em vermelho (amplificada em 5 vezes, para melhor visualização) é a corrente condicionada por um filtro passa-baixa *Butterworth* de 3ª ordem, com frequência de corte fixada em 0.5 Hz. Faz-se necessária a filtragem abaixo das frequências naturais dos campos elétricos aplicados, de maneira que os espectros harmônicos de 50 Hz, 100 Hz e 150 Hz não atrapalhem a visualização da CWT, já que as frequências naturais, já sabidas de antemão, são desimportantes para o restante da análise e apenas serviriam para poluir a zona de influência da CWT. Mesmo assim, a frequência de corte fixada em 0.5 Hz possibilita tanto a visualização da ocorrência de CEC quanto do início do BEF (o qual ainda não apresenta oscilações de frequências da ordem de dezenas de Hz).

É possível verificar que neste exemplo, visivelmente, existe uma região oscilatória de baixa frequência entre campos elétricos de valores de pico de 150 V/mm – 200 V/mm. Para campos elétricos superiores a 350 V/mm, existem oscilações de frequências variadas.

A análise a partir da CWT do perfil de corrente filtrada foi realizada e sua zona de influência pode ser vista na Figura 5.4. Como pode ser percebido, a zona de influência engloba a frequência e instante (em nosso caso, valor do campo elétrico) de ocorrência de cada um dos fenômenos: campo elétrico crítico e *breakup electric field*. É possível verificar novamente (já que este efeito ocorreu também na análise *cc*) que a TW foi capaz de exibir o gradiente de magnitude e frequência da corrente da corrente filtrada, bem como o campo elétrico associado ao instante da explosão que gerou mais turbulência ocorrida durante todo o teste, indicada pela seta vermelha na Figura 5.4. Ao contrário do ocorrido para a análise *cc* apresentada no Capítulo 4, não foi possível verificar pela TW o campo elétrico de início da coalescência, devido ao fato das oscilações na corrente que sucedem tal fenômeno são extremamente lentas e de baixas magnitude, as quais encontram-se abaixo da norma (relação entre a componente de mais alto e mais baixo nível na TW) de 10% estabelecida automaticamente pela *wavelet* de Morlet no MATLAB.

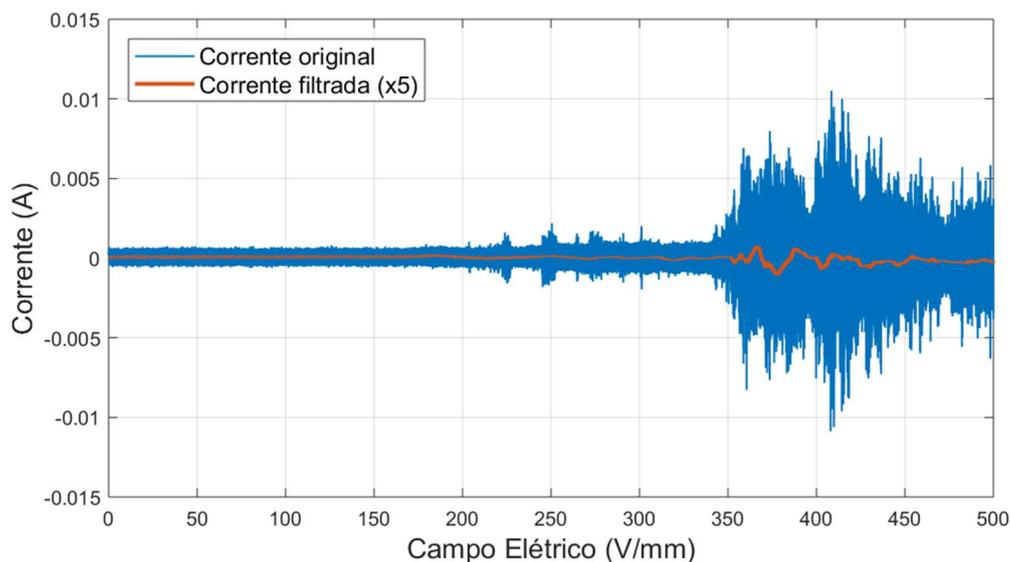


Figura 5.3. Corrente drenada pela emulsão de 15 wt.% com campo elétrico *ca* de 50 Hz, incrementado em passo de 0.67 V/s.

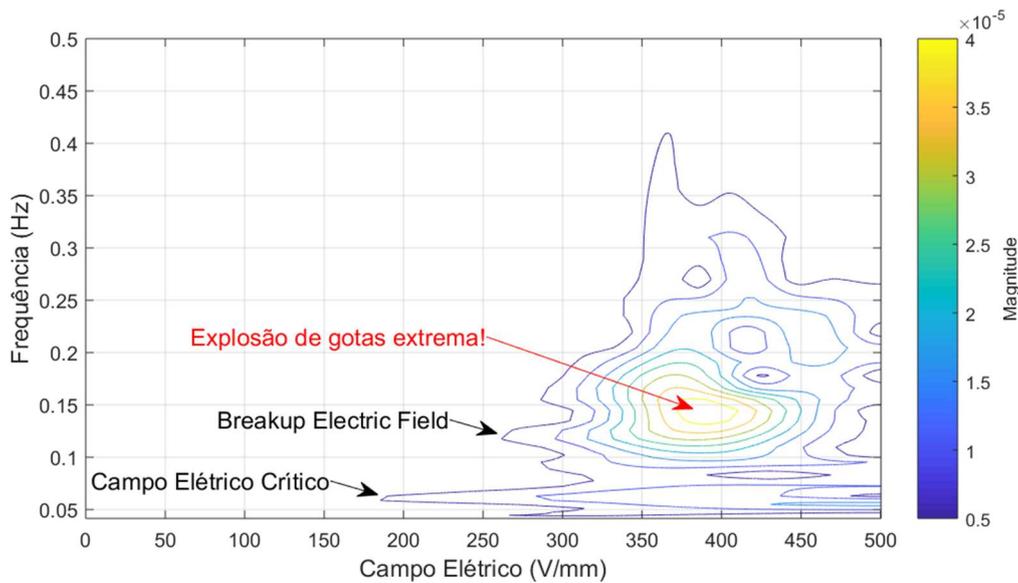


Figura 5.4. Cone de influência da CWT obtida através do perfil da corrente filtrada.

5.2 Avaliação da contribuição de parâmetros diversos no processo de desestabilização eletrostática a partir de planejamento experimental fatorial

A aplicação de planejamento estatístico de experiências com emulsões é relatada na literatura química global, como em, por exemplo, Pontes et al. [86]. Seu projeto foi utilizado em um modelo de processo de polimerização de etileno para mapear a região ótima viável como informação preliminar para otimização do processo. Um planejamento de *Plackett-Burman* com 16 ensaios foi realizado para identificar as variáveis de entrada mais importantes. Pérez-Mosqueda et al. [87], por outro lado, propuseram um estudo abrangente da influência da fração de massa da fase dispersa e da relação surfactante/óleo na estabilidade de emulsões e na distribuição do tamanho de gotas de emulsões de limoneno em água estabilizadas por um surfactante de copolímero tribloco iônico. Um experimento fatorial completo 3^2 foi conduzido para otimizar a formulação da emulsão.

Neste trabalho, um planejamento experimental fatorial foi utilizado para avaliar o efeito de parâmetros como: teor de água na emulsão, tempo de rampa, frequência do campo elétrico e tipo de onda no processo de desestabilização, mais precisamente, nos valores de CEC e BEF, conforme a Tabela 5.1. Estes parâmetros foram normalizados por -1 , 0 e $+1$ (por tratar-se de um planejamento de 2 níveis e ponto central) para calcular os efeitos das variáveis. O planejamento tem resolução IV, onde nenhum efeito principal está relacionado com outro efeito principal ou então interação de segunda ordem, mas as interações de segunda ordem estão relacionadas entre si [88].

O motivo de sua utilização é que os planejamentos experimentais baseados em estatísticas fornecem uma abordagem mais eficiente para lidar com um grande número de variáveis [89]. Um planejamento fatorial de dois níveis foi utilizado aqui, pois o planejamento fatorial com mais de três variáveis aumenta significativamente a complexidade do experimento [90]. Novamente, um planejamento fatorial completo de três níveis requer 3^N experimentos onde os fatores N devem ser investigados. Desta forma, o planejamento fatorial completo de quatro variáveis com dois níveis requer pelo menos 81 experimentos. O número de experimentos pode ser reduzido usando o planejamento fatorial fracionado sem a perda de informações sobre o efeito principal. Assim, o número de experimentos foi reduzido para 8. Para avaliar o erro experimental, foram feitas três réplicas no ponto central, atingindo um total de 11 experimentos [88].

Este tipo de planejamento experimental foi utilizado pois a variação de um fator por vez, mantendo os outros em um nível constante, é um processo tedioso e extremamente custoso quando um grande número de fatores precisa ser investigado. Para fator de comparação, o planejamento experimental completo desta tese requereria 3^4 corridas, ou seja, um total de 81 testes. Levando em consideração que, para a realização de cada experimento necessita-se em média de 30 minutos, um planejamento experimental completo torna-se muito demorado.

A fim de analisar quantitativamente os efeitos das diversas variáveis experimentais manipuladas no processo de desestabilização, utilizou-se a seguinte expressão linear [61]:

$$y_e = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_{ij} + \varepsilon_i, \quad (5.1)$$

onde a_0 é a constante independente, x_i ($i = 1 a n$) são as variáveis independentes (teor de água, tempo de rampa T, frequência do campo elétrico e forma de onda), x_{ij} são a combinação das variáveis independentes (chamado efeito secundário), y_e são as respostas do modelo (CEC e BEF), a_i é o coeficiente calculado, a_{ij} é a combinação de efeitos e ε_i é o erro de predição.

Tabela 5.1. Planejamento experimental para diferentes tempos de rampa, forma de onda do campo elétrico, teor de água e frequência.

Corrida	Parâmetros				Variáveis	
	Tempo de rampa (min)	Forma de onda	Teor de água (v/v%)	Frequência (Hz)	CEC (V/mm)	BEF (V/mm)
1	2.5 (-1)	Senoidal (-1)	15 (-1)	50 (-1)		
2	7.5 (1)	Senoidal (-1)	15 (-1)	150 (1)		
3	7.5 (-1)	Senoidal (-1)	25 (1)	50 (-1)		
4	2.5 (1)	Senoidal (-1)	25 (1)	150 (1)		
5	7.5 (1)	Triangular (1)	15 (-1)	50 (-1)		
6	2.5 (-1)	Triangular (1)	15 (-1)	150 (1)		
7	2.5 (-1)	Triangular (1)	25 (1)	50 (-1)		
8	7.5 (1)	Triangular (1)	25 (1)	150 (1)		
9 (C)	5 (0)	Quadrada (0)	20 (0)	100 (0)		
10 (C)	5 (0)	Quadrada (0)	20 (0)	100 (0)		
11 (C)	5 (0)	Quadrada (0)	20 (0)	100 (0)		

Os teores de água utilizados nas amostras de emulsão foram 15, 20 e 25 v/v %. As frequências do campo elétrico foram 50 Hz, 100 Hz e 150 Hz. Como em alguns eletrocoalescedores a própria frequência da rede elétrica é utilizada (o que pode ser de 50 ou 60 Hz, dependendo da região), escolheu-se frequências de 50 H, 100 Hz e 150 Hz de maneira a avaliar os efeitos de frequências múltiplas da frequência da rede elétrica na desestabilização das emulsões. A frequência de 100 Hz foi utilizada como ponto central (para cálculo do erro) no planejamento experimental. Em relação às formas de onda, foram utilizadas as senoidais, triangulares e quadradas, sendo todas bipolares simétricas, como já explicado na seção 5.1. Os tempos de rampa escolhidos foram de 2.5, 5.0 e 7.5 minutos. Com isto, obteve-se rampas limitadoras de tensão com inclinações baixas o suficiente para verificar com clareza o processo de desestabilização pelo microscópio. Ao mesmo tempo, sendo a taxa de aquisição de corrente de 10 kHz, tempos de rampa superiores a estes causaram travamento e erro no *software Labview*. Por efeito de

curiosidade, os dados relativos às corrente medidas, por exemplo, foram exportados diretamente ao MATLAB em formato .csv, pois ultrapassavam o limite de dados do Microsoft Excel, tendo, para o casos de tempo de rampa $T = 450$ s, um número aproximado de 4 milhões de pontos.

5.2.1 Obtenção de CEC e BEF

Os resultados obtidos durante o processo de verificação dos valores de CEC e BEF para cada uma das corridas do planejamento experimental são mostrados a seguir. Para cada corrida, serão apresentados o perfil de corrente (original e filtrada), a CWT com os valores de CEC e BEF alcançados e, finalmente, as microscopias relativas aos instantes que coincidem com os campos elétricos em questão.

5.2.1.1 Corrida 1

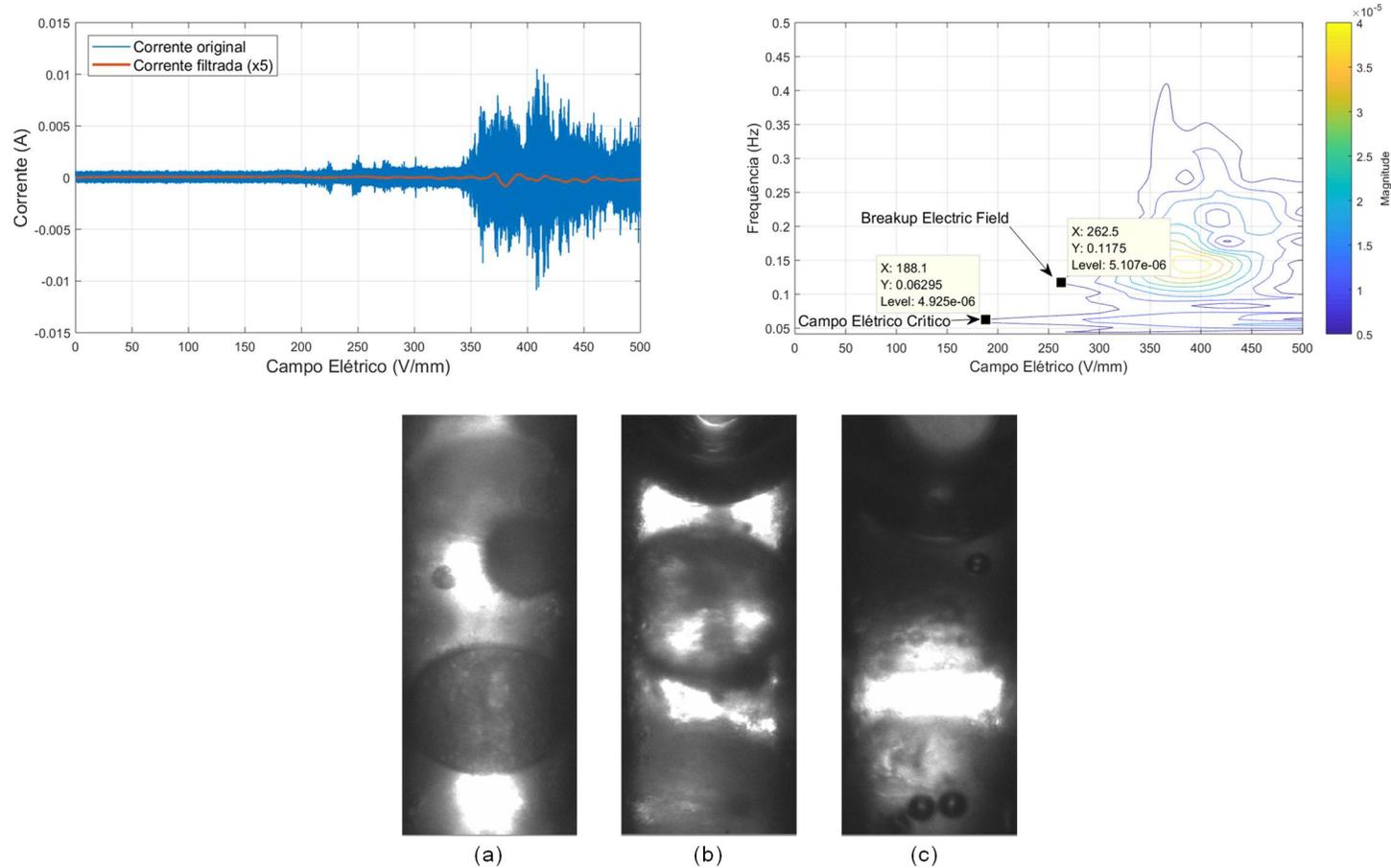


Figura 5.5. À esquerda: Perfil de correntes (original e filtrada); À direita: CWT do perfil de corrente filtrada, evidenciando os valores de CEC e BEF; Abaixo: Microscopias da corrida 1 referentes a: (a) Formação da ponte aquosa entre eletrodos, evidenciando a proximidade do campo elétrico crítico; (b) Início do processo de *drop breakup*, com a deformação crítica da gota interligando os eletrodos e sua expulsão de gotículas; (c) Processo turbulento de explosão das gotas maiores, com o surgimento de gotículas menores e dificuldade no processo de visualização, devido a turbidez da parte da imagem. Este instante coincide com a região amarelada da CWT.

5.2.1.2 Corrida 2

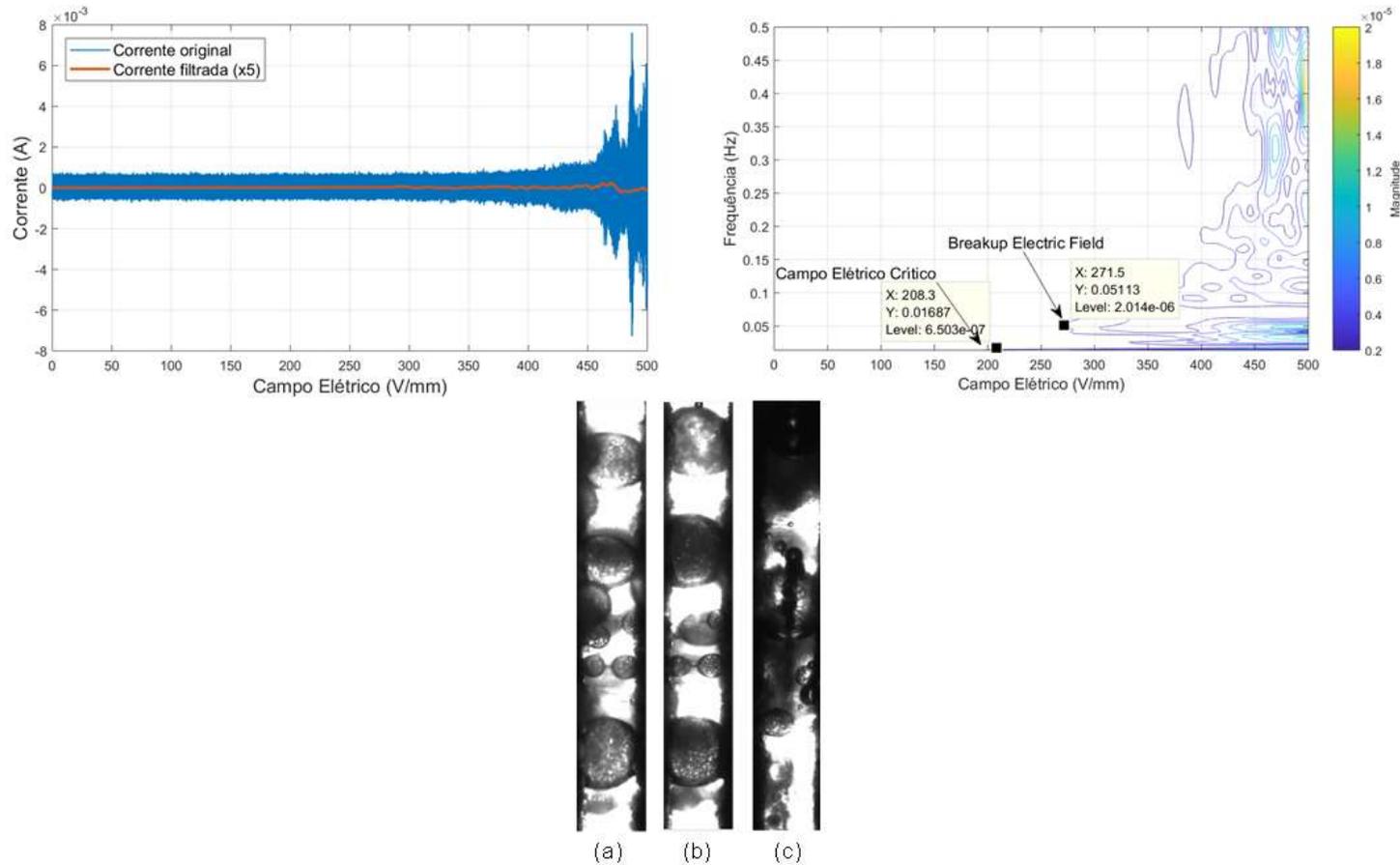


Figura 5.6. À esquerda: Perfil de correntes (original e filtrada); À direita: CWT do perfil de corrente filtrada, evidenciando os valores de CEC e BEF; Abaixo: Microscopias da corrida 2 referentes a: (a) Formação da ponte aquosa entre eletrodos, evidenciando a proximidade do campo elétrico crítico; (b) Início do processo de *drop breakup*, com a deformação crítica da gota superior interligando os eletrodos e sua expulsão de gotículas; (c) Processo turbulento de explosão das gotas maiores, com o surgimento de gotículas menores e dificuldade no processo de visualização, devido a turbidez da parte da imagem. Este instante coincide com a região azul claro da CWT.

5.2.1.3 Corrida 3

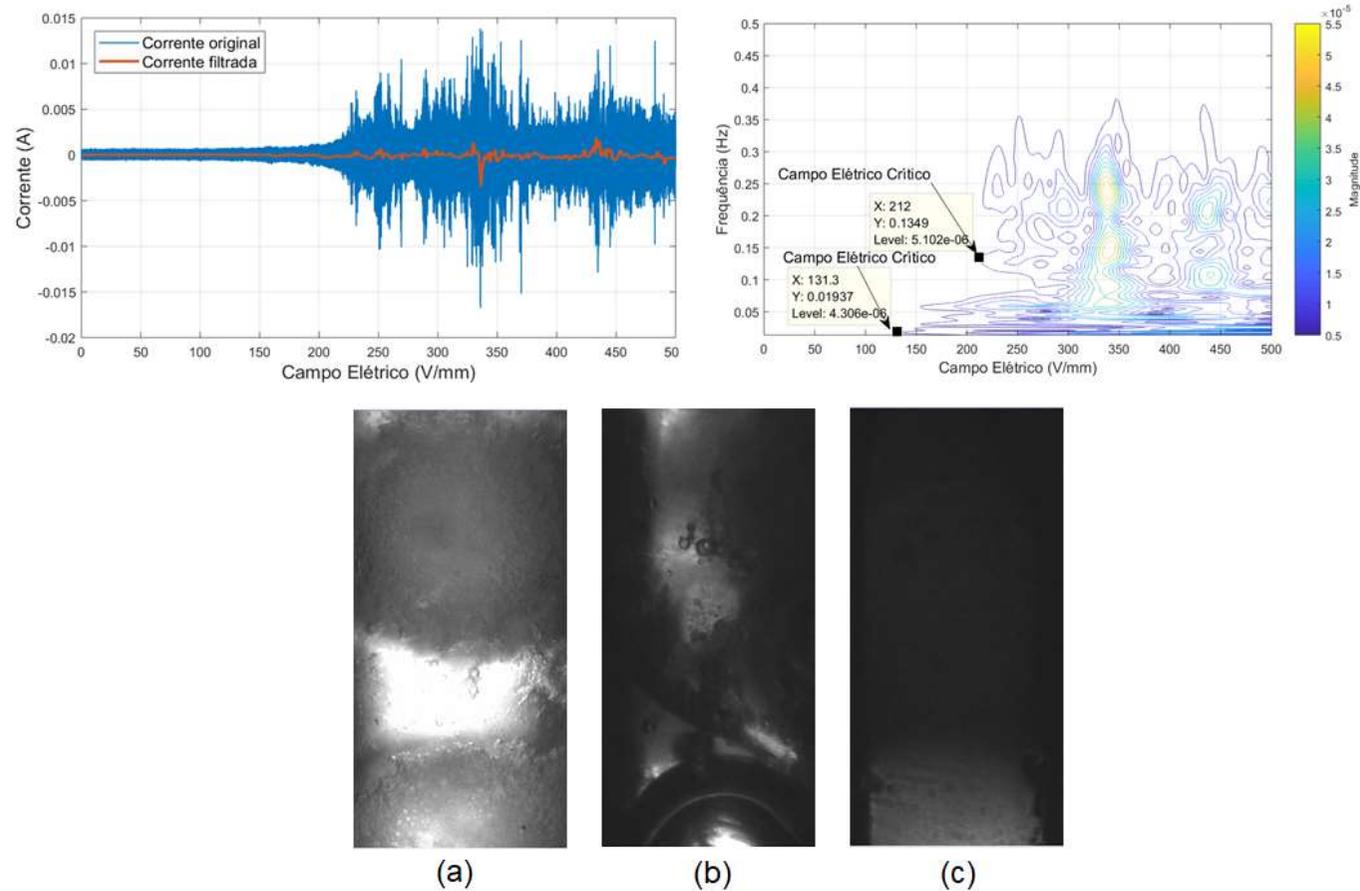


Figura 5.7. À esquerda: Perfil de correntes (original e filtrada); À direita: CWT do perfil de corrente filtrada, evidenciando os valores de CEC e BEF; Abaixo: Microscopias da corrida 3 referentes a: (a) Formação da ponte aquosa entre eletrodos, evidenciando a proximidade do campo elétrico crítico; (b) Início do processo de *drop breakup*, com a deformação crítica da gota superior interligando os eletrodos e sua expulsão de gotículas; (c) Processo turbulento de explosão das gotas maiores e dificuldade no processo de visualização, devido a turbidez da parte da imagem. Este instante coincide com a região amarelada da CWT.

5.2.1.4 Corrida 4

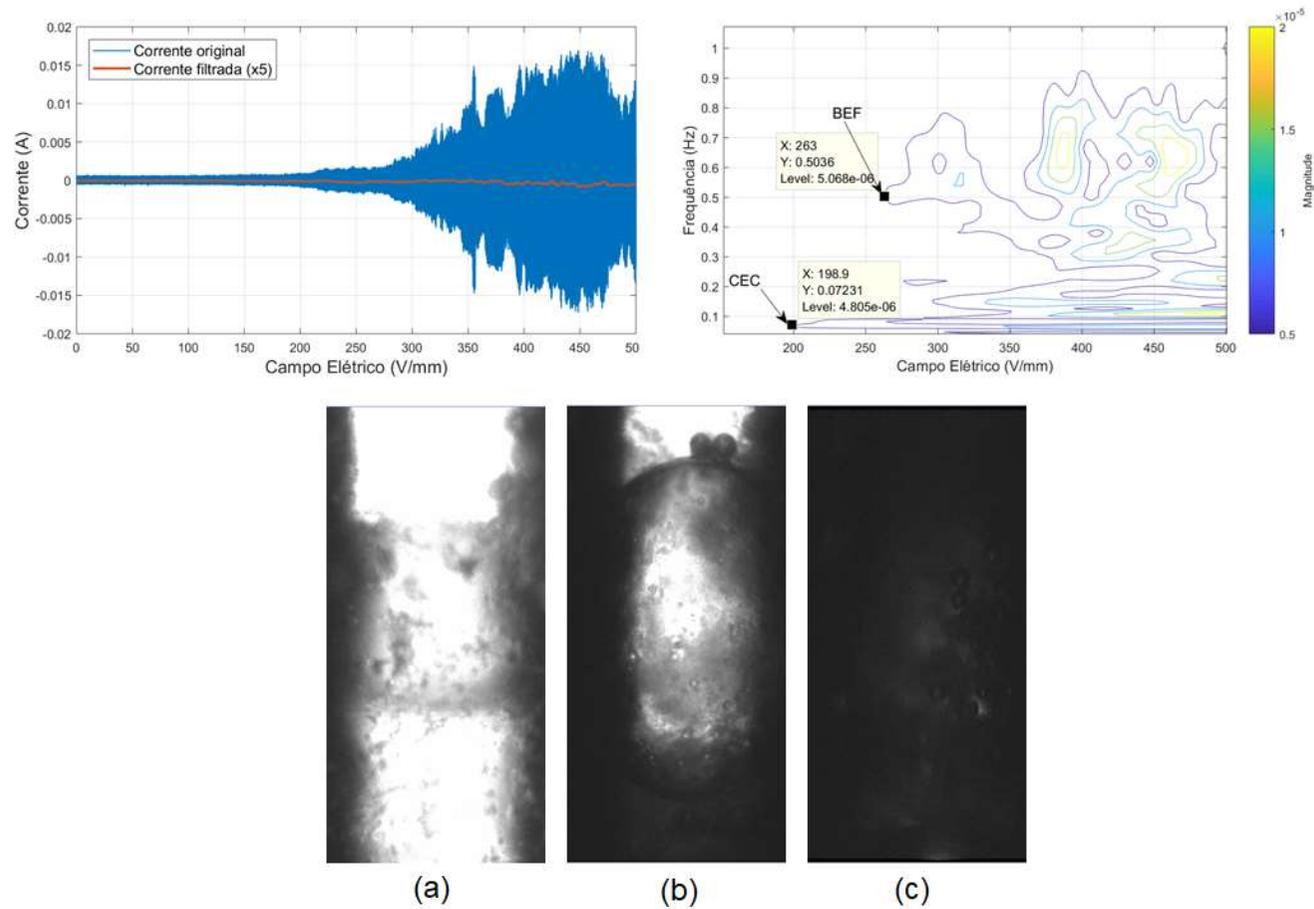


Figura 5.8. À esquerda: Perfil de correntes (original e filtrada); À direita: CWT do perfil de corrente filtrada, evidenciando os valores de CEC e BEF; Abaixo: Microscopias da corrida 4 referentes a: (a) Formação da ponte aquosa entre eletrodos, evidenciando a proximidade do campo elétrico crítico; (b) Início do processo de *drop breakup*, com a deformação crítica da gota interligando os eletrodos e sua expulsão de gotículas na parte superior da tela; (c) Processo turbulento de explosão das gotas maiores e dificuldade no processo de visualização, devido a turbidez da parte da imagem. Este instante coincide com a região amarelada da CWT.

5.2.1.5 Corrida 5

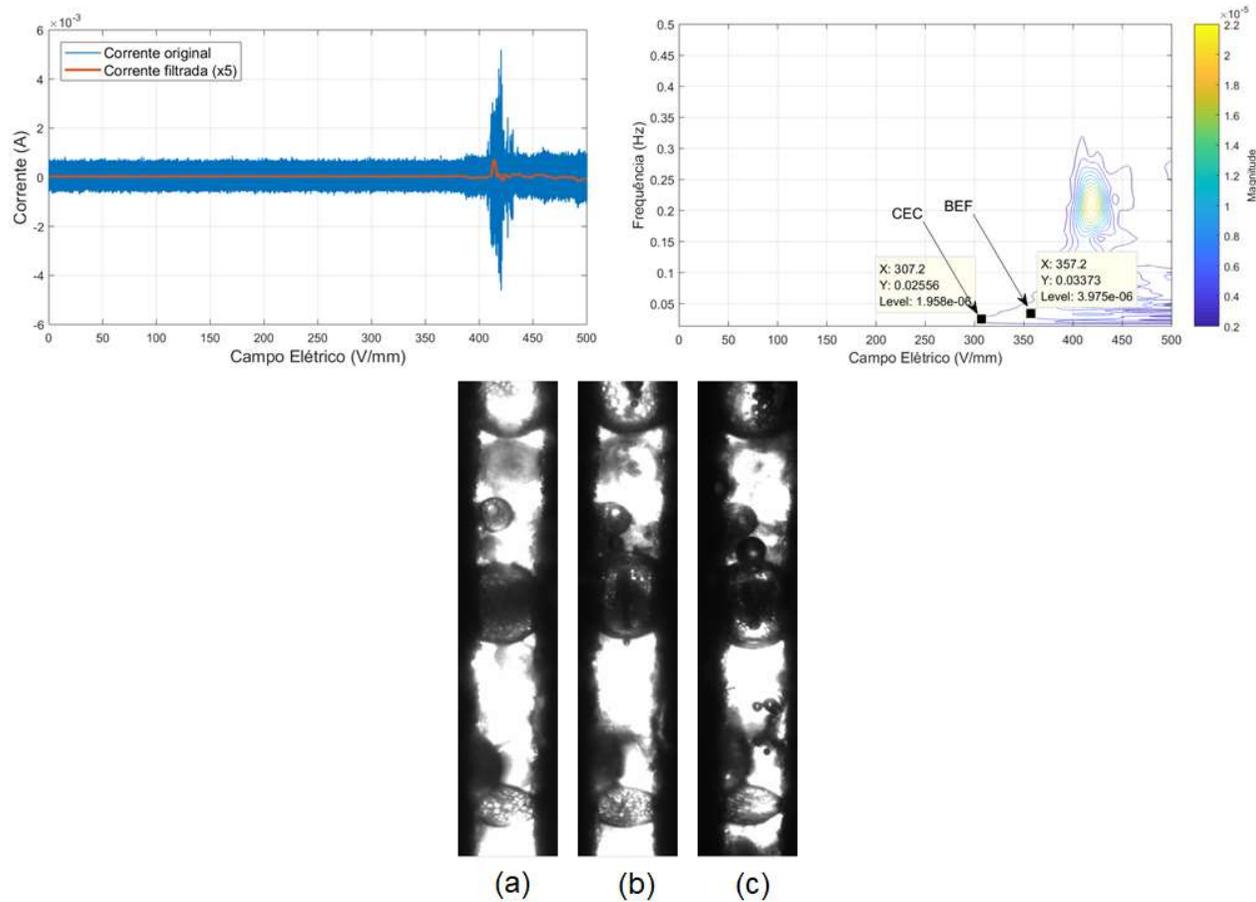


Figura 5.9. À esquerda: Perfil de correntes (original e filtrada); À direita: CWT do perfil de corrente filtrada, evidenciando os valores de CEC e BEF; Abaixo: Microscopias da corrida 5 referentes a: (a) Formação da ponte aquosa entre eletrodos, evidenciando a proximidade do campo elétrico crítico; (b) Início do processo de *drop breakup*, com a deformação crítica da gota do meio interligando os eletrodos e sua expulsão de gotículas na parte média da tela; (c) Processo turbulento de explosão das gotas maiores com o surgimento de gotas menores. Este instante coincide com a região amarelada da CWT.

5.2.1.6 Corrida 6

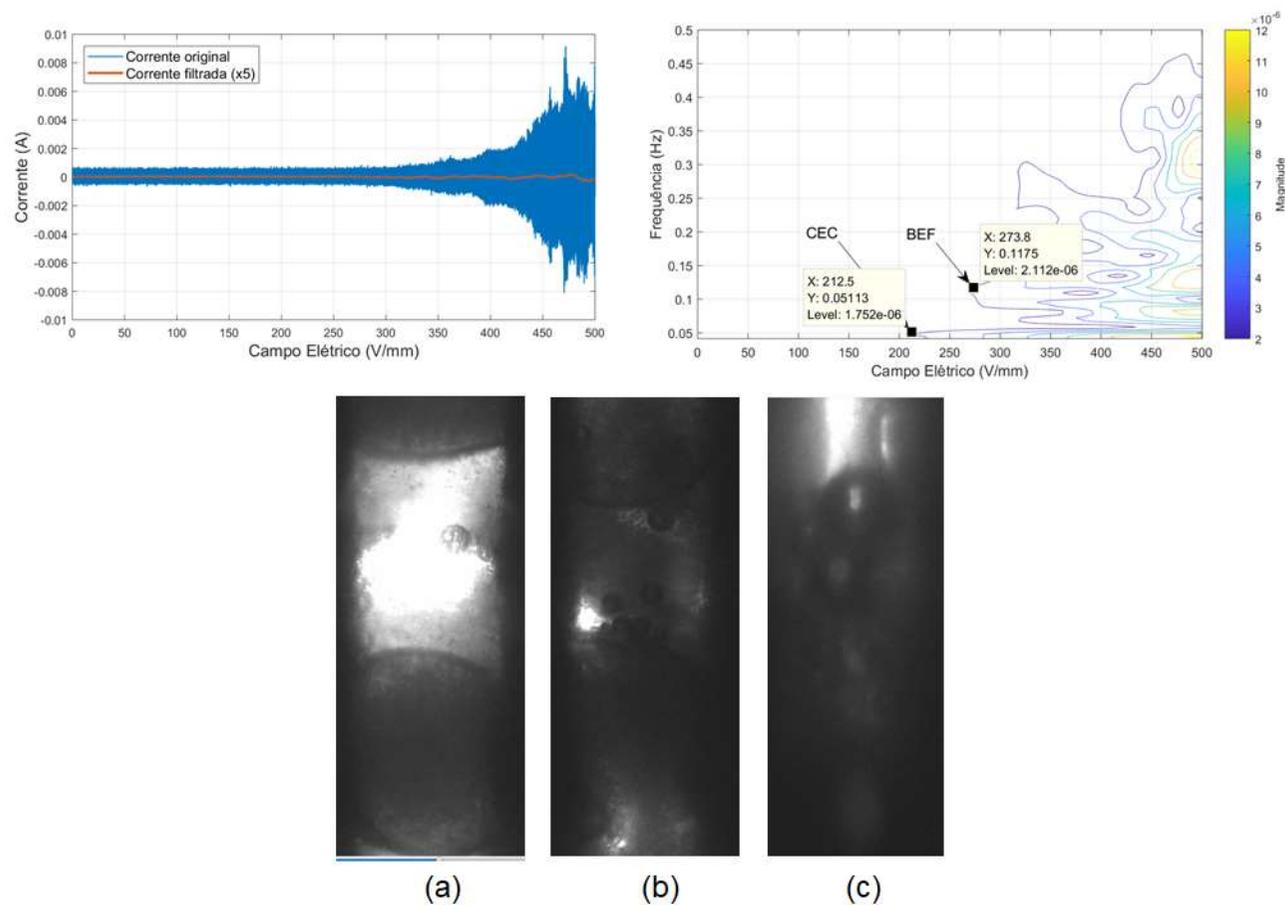


Figura 5.10. À esquerda: Perfil de correntes (original e filtrada); À direita: CWT do perfil de corrente filtrada, evidenciando os valores de CEC e BEF; Abaixo: Microscopias da corrida 6 referentes a: (a) Formação da ponte aquosa entre eletrodos, evidenciando a proximidade do campo elétrico crítico; (b) Início do processo de *drop breakup*, com a deformação crítica da gota interligando os eletrodos e sua expulsão de gotículas na parte média da tela; (c) Processo turbulento de explosão das gotas maiores e dificuldade no processo de visualização, devido a turbidez da parte da imagem. Este instante coincide com a região amarelada da CWT.

5.2.1.7 Corrida 7

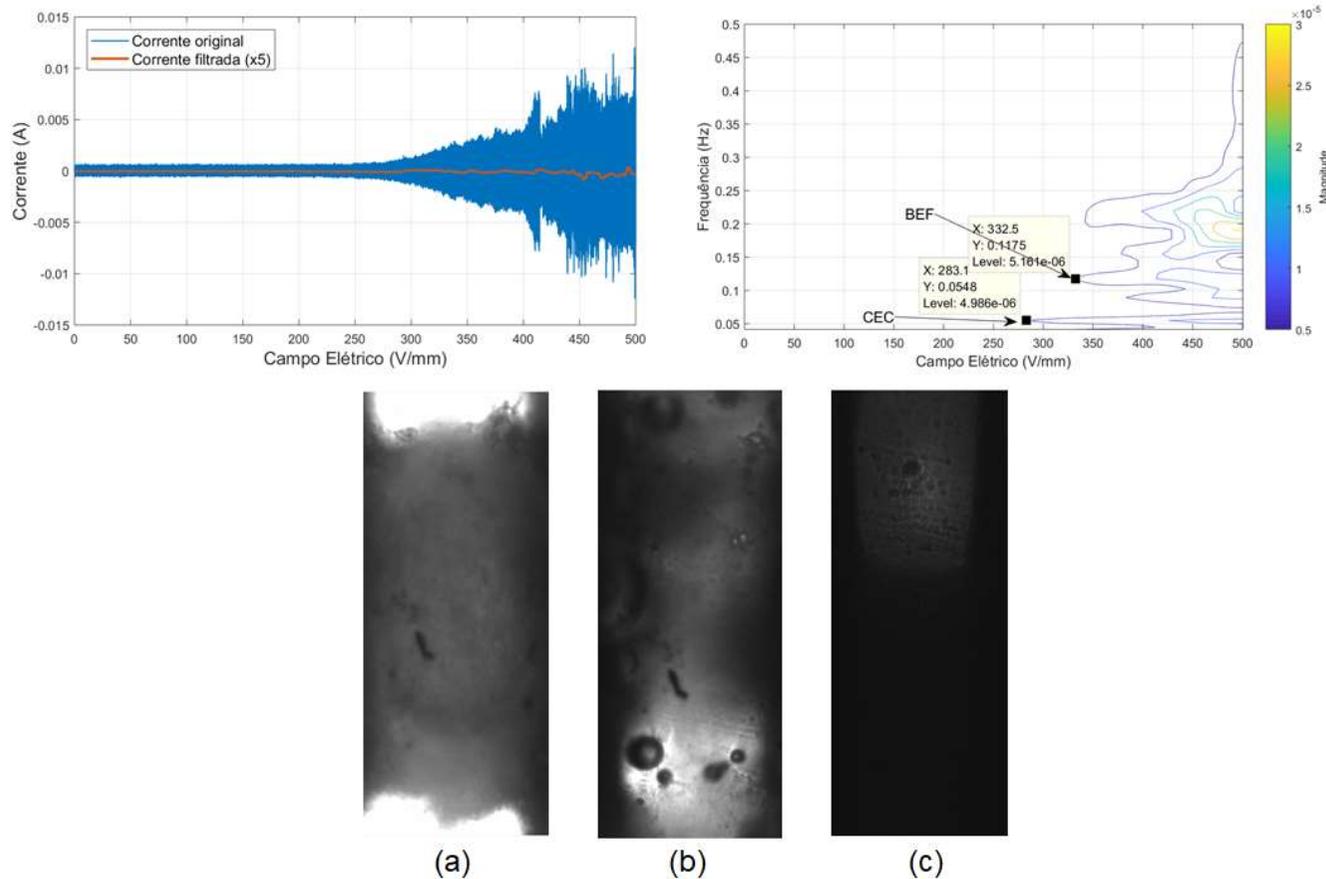


Figura 5.11. À esquerda: Perfil de correntes (original e filtrada); À direita: CWT do perfil de corrente filtrada, evidenciando os valores de CEC e BEF; Abaixo: Microscopias da corrida 7 referentes a: (a) Formação da ponte aquosa entre eletrodos, evidenciando a proximidade do campo elétrico crítico; (b) Início do processo de *drop breakup*, com a deformação crítica da gota interligando os eletrodos e sua expulsão de gotículas na parte inferior da tela; (c) Processo turbulento de explosão das gotas maiores e dificuldade no processo de visualização, devido a turbidez da parte da imagem. Este instante coincide com a região amarelada da CWT.

5.2.1.8 Corrida 8

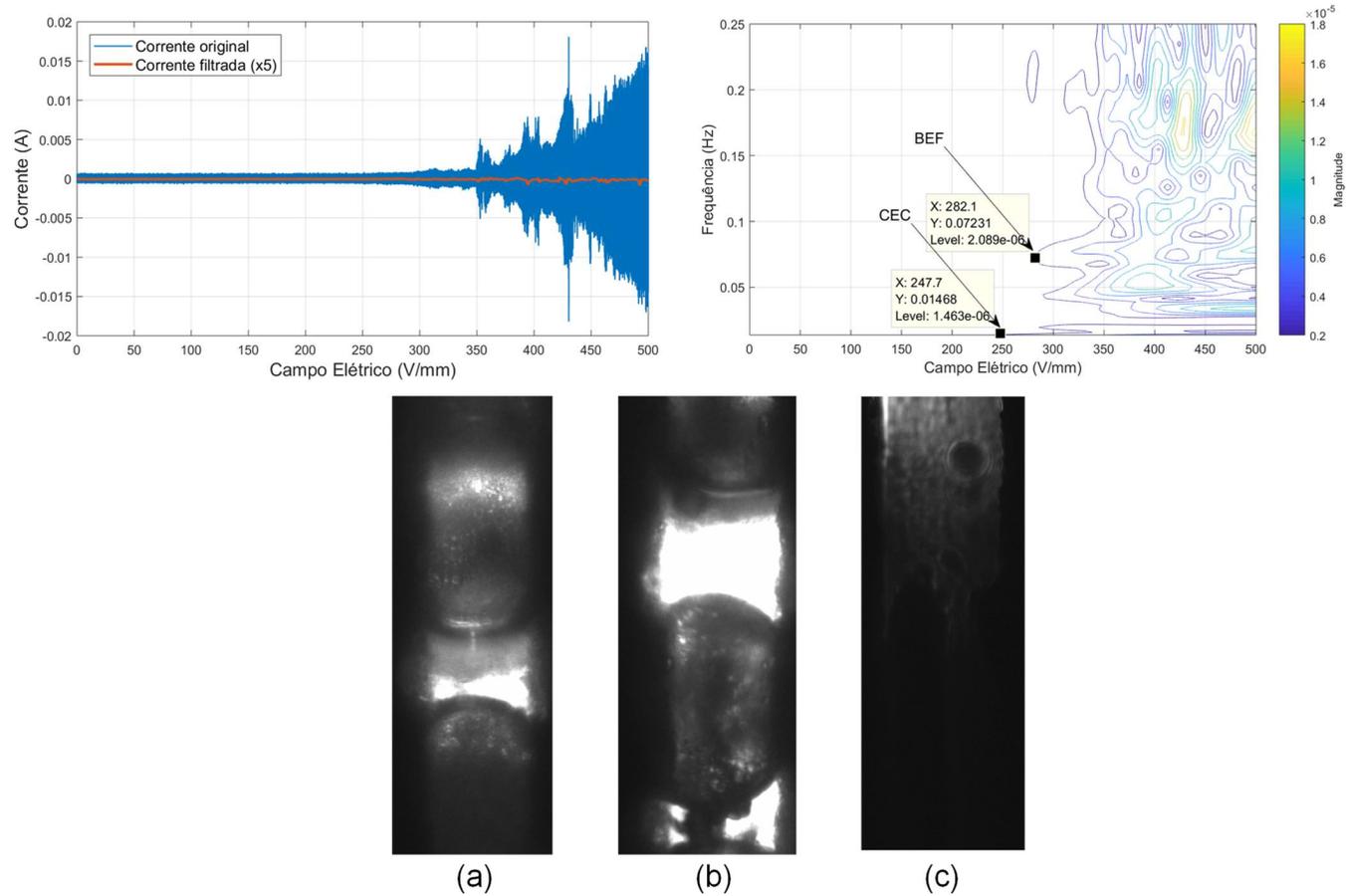


Figura 5.12. À esquerda: Perfil de correntes (original e filtrada); À direita: CWT do perfil de corrente filtrada, evidenciando os valores de CEC e BEF; Abaixo: Microscopias da corrida 8 referentes a: (a) Formação da ponte aquosa entre eletrodos, evidenciando a proximidade do campo elétrico crítico; (b) Início do processo de *drop breakup*, com a deformação crítica da gota interligando os eletrodos e sua expulsão de gotículas na parte inferior da tela; (c) Processo turbulento de explosão das gotas maiores e dificuldade no processo de visualização, devido a turbidez da parte da imagem. Este instante coincide com a região amarelada da CWT.

5.2.1.9 Corrida 9/10/11 (Ponto central)

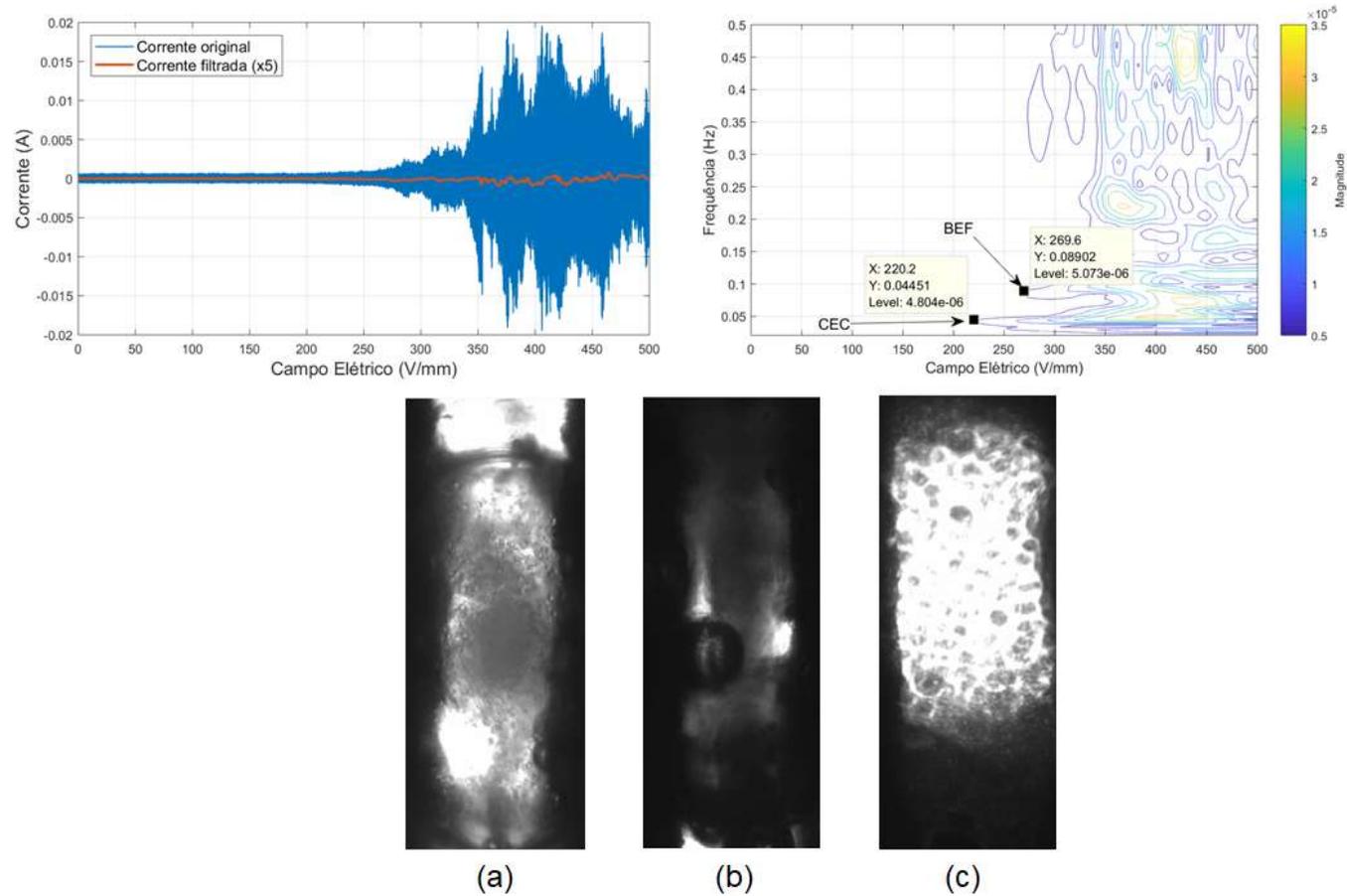


Figura 5.13. À esquerda: Perfil de correntes (original e filtrada); À direita: CWT do perfil de corrente filtrada, evidenciando os valores de CEC e BEF; Abaixo: Microscopias da corrida 9 referentes a: (a) Formação da ponte aquosa entre eletrodos, evidenciando a proximidade do campo elétrico crítico; (b) Início do processo de *drop breakup*, com a deformação crítica da gota interligando os eletrodos e sua expulsão de gotículas na parte média da tela; (c) Processo turbulento de explosão das gotas maiores e dificuldade no processo de visualização, devido a turbidez da parte da imagem. Este instante coincide com a região amarelada da CWT.

5.2.2 Resultados do planejamento experimental

De posse dos resultados apresentados na subseção 5.2.1, completou-se a Tabela 5.1 com os valores de CEC e BEF obtidos, chegando assim à Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Resultados do planejamento experimental (valores CEC e BEF) para diferentes tempos de rampa, forma de onda do campo elétrico, teor de água e frequência.

Corrida	Parâmetros				Variáveis	
	Tempo de rampa (min)	Forma de onda	Teor de água (v/v%)	Frequência (Hz)	CEC (V/mm)	BEF (V/mm)
1	2.5 (-1)	Senoidal (-1)	15 (-1)	50 (-1)	188.1	262.5
2	7.5 (1)	Senoidal (-1)	15 (-1)	150 (1)	208.3	271.5
3	7.5 (1)	Senoidal (-1)	25 (1)	50 (-1)	131.3	212.0
4	2.5 (-1)	Senoidal (-1)	25 (1)	150 (1)	198.9	263.0
5	7.5 (1)	Triangular (1)	15 (-1)	50 (-1)	307.2	357.2
6	2.5 (-1)	Triangular (1)	15 (-1)	150 (1)	212.5	273.8
7	2.5 (-1)	Triangular (1)	25 (1)	50 (-1)	283.1	332.5
8	7.5 (1)	Triangular (1)	25 (1)	150 (1)	247.7	282.1
9 (C)	5 (0)	Quadrada (0)	20 (0)	100 (0)	220.2	269.6
10 (C)	5 (0)	Quadrada (0)	20 (0)	100 (0)	207.7	294.1
11 (C)	5 (0)	Quadrada (0)	20 (0)	100 (0)	172.0	239.0

Os gráficos de Pareto, representados na Figura 5.14, mostram os efeitos absolutos de cada parâmetro, permitindo verificar proporcionalmente quais as variáveis independentes são mais relevantes no processo de desestabilização, do ponto de vista da análise de CEC e BEF. A influência da forma de onda da tensão aplicada no valor do campo elétrico crítico das emulsões foi medida para sinais de forma senoidal, triangular e quadrada. Interessante notar que, seja qual for o tempo de permanência do campo elétrico aplicado ou a frequência escolhida, fica claro pela análise tanto da Tabela 5.2 quanto da Figura 5.14 que a escolha do sinal da forma de onda elétrica é um fator importantíssimo no processo de desestabilização usando campos elétricos alternados [31].

A eficácia das formas de onda na desestabilização das emulsões pôde ser classificada como (em ordem crescente de eficácia) triangular-quadrada-senoidal, já que o gráfico de Pareto demonstrou que o valor de CEC aumenta na ordem supracitada.

Em seguida, o teor de água, como esperado, apresentou-se como outro fator importante na desestabilização da água no óleo. Seu valor negativo representa que um aumento no teor de água acarreta em uma diminuição no campo elétrico crítico, como também observado por Beetge et al. [91].

Do ponto de vista da frequência, a Figura 5.14 mostra que um aumento na frequência do campo elétrico parece estender sua capacidade de desestabilização já que diminui o valor do campo elétrico crítico, o que condiz com os estudos realizados por Rodionova et al. [85] e Li et al. [13]. No entanto, espera-se que o valor ideal da frequência seja dependente do tipo de emulsão e do *range* de frequências envolvidas. Neste trabalho, foram utilizadas frequências de campo elétrico entre 50 Hz, 100 Hz e 150 Hz. Possivelmente, a escolha de frequências mais baixas (da ordem de poucos Hz, assim, estando mais perto das constantes de tempo do sistema), possa levar a resultados diferentes.

O tempo de rampa, marcado em vermelho, mostrou-se insignificante do ponto de vista estatístico. Ou seja, isto indica que o valor obtido de campo elétrico crítico parece independe da inclinação da rampa de tensão utilizada, desde que este tempo esteja ainda na ordem de minutos, obviamente, o que ultrapassa já em muito as constantes de tempo presentes no sistema como um todo. Portanto, parece não haver necessidade de realizar metodologias de testes cuja inclinação da rampa seja da ordem de muitos minutos, como visto em praticamente todas as publicações que abordam esta técnica até o momento. O único ganho seria uma melhor visualização das gotas e, conseqüentemente, um maior entendimento do fenômeno.

Do ponto de vista do aspecto do *drop breakup*, a Figura 5.14 mostrou novamente que a forma de onda do campo elétrico aplicado apresenta alta significância estatística neste fenômeno. Campos elétricos senoidais, por exemplo, apesar de CECs mais baixos, ou seja, auxiliando na desestabilização, também apresentaram valores de BEF mais baixos que as demais formas de onda, sendo assim mais propensos a ocasionarem reversão no processo de coalescência caso não haja um atento controle aos níveis de tensão aplicados. Por outro lado, este fato também garante que para menores valores de CEC, sejam necessárias tensões de trabalho mais baixas, o que implica na redução de peso e volume dos eletrocoalescedores e, portanto, redução dos custos de equipamentos.

O teor de água, apresentou-se como o segundo parâmetro mais importante para ocorrência do *drop breakup*. Isto indica que, quanto maior a quantidade de água presente na emulsão, mais rapidamente (e maiores) serão as gotas coalescidas, o que favorecem o processo subsequente de deformação e explosão das gotas.

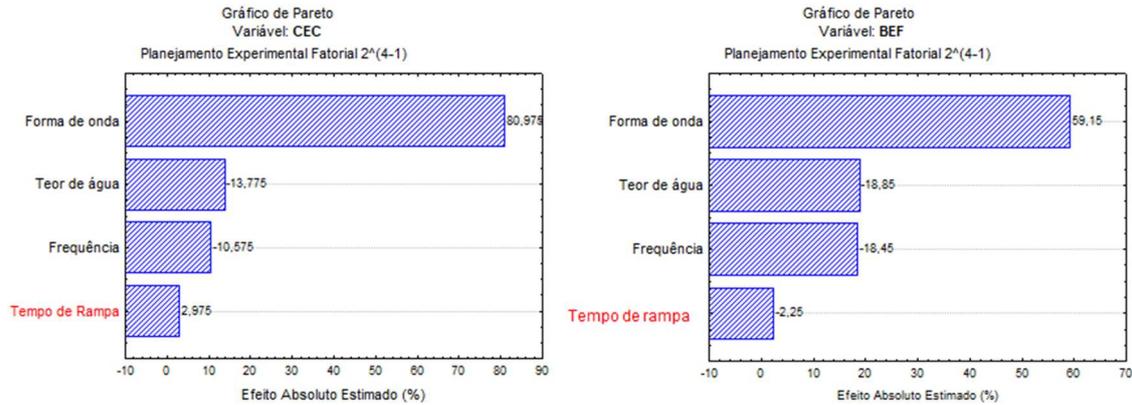


Figura 5.14. Gráfico de Pareto apresentando a influência proporcional de cada um dos parâmetros estudados na desestabilização, medida pelo valor do campo elétrico crítico e deformação crítica e explosão das gotas, medida pelo valor do *breakup electric field*.

Assim como para o caso do CEC, um aumento na frequência do campo elétrico ocasionou uma diminuição do BEF, mostrando que campos elétricos de magnitude elevada e altas frequências podem comprometer a eficiência do processo de desestabilização a partir da explosão mais precoce das gotas.

Em relação ao tempo de rampa T, seu aumento ocasionou diminuição no valor de BEF. Ou seja, quanto maior o tempo de rampa, maior é a energia absorvida pela emulsão. Portanto, a tendência é que haja explosão de gotas para valores mais baixos de campos elétricos a medida que se eleva o valor de T.

Capítulo 6

6. Conclusões e propostas para trabalhos futuros

6.1 Considerações finais

Esta tese dividiu-se basicamente em três etapas: primeiramente, para realizar a avaliação do efeito do campo elétrico em escala microscópica, utilizou-se um aparato de célula coalescedora, além do conversor eletrônico de potência com a capacidade de fornecer uma tensão em rampa, com tempo T ajustável, possibilidade de sinal *cc* ou *ca* modulado (de 1 Hz a 1 kHz), escolha da forma de onda de tensão (senoidal, triangular ou quadrada), além de monitoração em tempo real da corrente drenada pela emulsão, a partir da integração com o *software* LabView, pela interface NI USB 6341.

A seguir, foram realizados dois tipos de avaliações do processo de desestabilização eletrostática de emulsões em escala microscópica: uma qualitativa e outra quantitativa. A análise qualitativa tratou de mais bem compreender o fenômeno da eletrocoalescência em escala microscópica. A partir desta análise, foi possível concluir que existem três etapas distintas e muito bem definidas ao longo do processo de coalescência: a floculação e posterior início da coalescência, a formação de gotas grandes o suficiente para formar uma ponte aquosa (definida nesta tese como o campo elétrico crítico - CEC) e a consequente explosão de gotas (*drop breakup*), após o incremento do campo elétrico à níveis superiores ao CEC. Verificou-se a necessidade de propor uma estratégia de reconhecimento digital do padrão de ocorrência de cada um destes eventos, de maneira a melhor qualificá-los, principalmente o CEC, cuja definição na literatura até o presente momento permanece vaga. A partir da análise pelo microscópio e uso da Transformada *Wavelet*, foi possível obter com mais precisão tanto o CEC quanto o BEF. Na avaliação qualitativa em *cc*, foi possível correlacionar os instantes de ocorrência do campo elétrico de início da coalescência, campo elétrico crítico e *breakup electric field* com as microscopias obtidas a partir dos vídeos provenientes da câmera acoplada ao microscópio, pois as assinaturas reconhecidas pela TW no perfil de corrente coincidiram com os fenômenos físicos observados em cada gravação. Estes resultados são de extrema importância para o correto entendimento geral do processo de desestabilização de emulsões. Como relatado ao longo do texto, alguns autores associaram o fenômeno de alinhamento de gotas e subsequente formação de ponte aquosa entre eletrodos ao instante

em que a corrente medida apresentou sua mais elevada magnitude, fato que, como mostrado neste trabalho, não é uma definição precisa. Neste trabalho, foi possível verificar que o instante de ocorrência do princípio de explosão das gotas apresentou picos de corrente com magnitudes superiores em, pelo menos, uma ordem de grandeza aos eventos associados ao CEC.

A análise quantitativa tratou de estudar o efeito de parâmetros tais como teor de água, frequência e forma de onda da tensão aplicada e tempo de rampa T na melhoria dos processos de desestabilização (tendo CEC como variável) e de explosão de gotas (*drop breakup*). Para isto, um planejamento experimental fatorial foi realizado, sendo possível investigar a partir de gráficos de Pareto e modelagem estatística, quais dos parâmetros utilizados possuem mais significância no processo de separação água-óleo. A partir dela, foi possível verificar que o parâmetro “forma de onda” é estatisticamente muito significativo no processo de desestabilização. Com os resultados iniciais obtidos, concluiu-se que campos elétricos senoidais *ca* foram os mais eficazes no processo de desestabilização, já que conduziu a valores de CEC mais baixos que para as demais opções (quadrada, triangular e contínua). Como já esperado, o teor de água da emulsão também está atrelado a sua estabilidade cinética. Emulsões com maiores teores de água demonstraram ser menos estáveis, necessitando de campos elétricos mais baixos para separação entre água e óleo. Portanto, este fato demonstra que eletrocoalescedores devem possuir níveis de tensão/potência distintos, dependendo do teor de água presente no óleo em sua entrada, o que está diretamente atrelado à etapa onde se encontre (produção ou refino). Os resultados para análises com diversas frequências de campo elétrico ainda não foram completamente conclusivos, porém, mostraram que, pelo menos do ponto de vista estatístico, o parâmetro “frequência” aparenta ter uma significância compatível com o parâmetro “teor de água”.

Possivelmente, os resultados obtidos nem sempre serão completamente coerentes com outros tipos de emulsão ou até mesmo, com óleos brutos. No entanto, a proposta de metodologia é válida e nada impede da mesma ser utilizada em outros tipos de emulsões ou petróleos.

6.2 Proposta de trabalhos futuros

Tendo em vista o que foi exposto neste trabalho, algumas perguntas ainda não respondidas levam às seguintes ideias para trabalhos futuros

1. Realizar os experimentos utilizando uma câmera de alta velocidade para elucidar graficamente o efeito de altas frequências no processo de coalescência, vibração e consequente explosão de gotas. A câmera acoplada ao microscópio utilizada neste trabalho realiza as microscopias a uma taxa média 38 *fps* (dependendo da resolução de escolhida), o que impossibilita a visualização de vibrações de gotas cujas frequências sejam mais altas que 4 Hz (considerando que a câmera consiga visualizar adequadamente frequências até uma década abaixo de seu *frame rate*);

2. Utilização de uma ferramenta de processamento de imagens, aliada ao processamento de sinal de corrente, que possa, de maneira integrada e automática, fornecer exatamente o instante de ocorrência do CEC e, por conseguinte, seu valor;

3. Estudar o efeito da presença de sais dissolvidos em escala microscópica na ruptura do filme interfacial. Além disso, elucidar os efeitos da quantidade e tipo de tensoativos na estabilidade de emulsões água-em-óleo modelo;

4. Equacionamento e simulação da interação gota-óleo e gota-gota durante a aplicação de campo elétrico com magnitude e frequência controlados a partir de técnica computacional a ainda definir;

5. Implementação de uma célula coalescedora com maiores distâncias entre eletrodos. Isto responderá ao questionamento de que o campo elétrico crítico, tal como definido nesta tese, esteja diretamente atrelado a distância entre eletrodos;

6. Desenvolver estudo de estabilidade de emulsões água-em-óleo em escala piloto e escoamento contínuo de emulsão, de maneira a verificar o quanto os estudos em batelada (tal como desenvolvidos nesta tese) se aproximam de situações reais. Deste modo, é possível criar conjecturas sobre futuras modificações na topologia dos eletrocoalescedores reais, visando a melhoria de sua eficiência de separação.

Bibliografia

- [1] J. Sjöblom *et al.*, “Our current understanding of water-in-crude oil emulsions.: Recent characterization techniques and high pressure performance,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100, pp. 399–473, 2003.
- [2] J. S. Eow, M. Ghadiri, A. O. Sharif, and T. J. Williams, “Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the current understanding,” *Chem. Eng. J.*, vol. 84, no. 3, pp. 173–192, 2001.
- [3] J. S. Eow and M. Ghadiri, “Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology,” *Chem. Eng. J.*, vol. 85, no. 2, pp. 357–368, 2002.
- [4] C. Lesaint, G. Berg, L. Lundgaard, and M. H. G. Ese, “A novel bench size model coalescer: Dehydration efficiency of AC fields on water-in-crude-oil emulsions,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 23, no. 4, pp. 2015–2020, 2016.
- [5] J. Raisin, “Electrocoalescence in water-in-oil emulsions: towards an efficiency criterion,” *PHD report, April 8th*, p. , 2011.
- [6] V. Meidanshahi, A. Jahanmiri, and M. R. Rahimpour, “Modeling and optimization of Two stage AC electrostatic desalter,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 1, pp. 30–42, 2012.
- [7] A. G. Marshall and R. P. Rodgers, “Petroleomics: Chemistry of the underworld,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, no. 47, pp. 18090–18095, 2008.
- [8] A. Hannisdal, M. H. Ese, P. V. Hemmingsen, and J. Sjöblom, “Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 276, no. 1–3, pp. 45–58, 2006.
- [9] J. Holto, G. Berg, and L. E. Lundgaard, “Electrocoalescence of drops in a water-in-oil emulsion,” in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2009. CEIDP’09. IEEE Conference on*, 2009, pp. 196–199.
- [10] R. F. Lee, “Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions,” *Spill Sci. Technol. Bull.*, vol. 5, no. 2, pp. 117–126, 1999.
- [11] K. Rayat and F. Feyzi, “Estimation of the electric field strength required for breaking the water-in-oil emulsion: A thermodynamic approach considering droplets deformation and the effect of interfacial tension,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 316, pp. 156–163, 2012.
- [12] M. L. Almeida, R. M. Charin, M. Nele, and F. Tavares, “Stability Studies of High-Stable Water-in-Oil Model Emulsions,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 2691, no. February, pp. 82–88, 2016.
- [13] Q. Li *et al.*, “Investigation of water separation from water-in-oil emulsion using high-frequency pulsed AC electric field by new equipment,” *J. Dispers. Sci.*

- Technol.*, vol. 36, no. 7, pp. 918–923, 2015.
- [14] G. G. Stokes, “On the theories of the internal friction of fluids in motion,” *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 8. pp. 287–305, 1845.
- [15] G. G. Stokes, “On the Theories of the Internal Friction of Fluids in Motion, and of the Equilibrium and Motion of Elastic Solids,” *Math. Phys. Pap. vol.1*, vol. 9, pp. 75–129, 1851.
- [16] A. N. Zdravkov, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, “Film drainage between two captive drops: PEO-water in silicon oil,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 266, no. 1, pp. 195–201, 2003.
- [17] P. Atten, L. Lundgaard, and G. Berg, “A simplified model of electrocoalescence of two close water droplets in oil,” *J. Electrostat.*, vol. 64, no. 7–9, pp. 550–554, 2006.
- [18] G. Cottrell, “Process for separating and collecting particles of one liquid suspended in another liquid. US Patent 987.114,” 1911.
- [19] S. E. Taylor, “Investigations into the electrical and coalescence behaviour of water-in-crude oil emulsions in high voltage gradients,” *Colloids and Surfaces*, vol. 29, no. 1, pp. 29–51, 1988.
- [20] G. E. Charles and S. G. Mason, “The mechanism of partial coalescence of liquid drops at liquid/liquid interfaces,” *J. Colloid Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 105–122, 1960.
- [21] P. J. Bailes and P. D. Dowling, “The production of pulsed EHT voltages for electrostatic coalescence,” *J. Electrostat.*, vol. 17, no. 3, pp. 321–328, 1985.
- [22] J. Sjöblom, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, 1st ed. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [23] S. Less, A. Hannisdal, and J. Sjöblom, “An Electrorheological Study on the Behavior of Water-in-Crude Oil Emulsions Under Influence of a DC Electric Field and Different Flow Conditions,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 106–114, 2008.
- [24] J. Armstrong, N. U. K. Limited, and G. W. Sams, “Oil Dehydration Improved by Dual Frequency Electrostatic Process,” in *International Petroleum Technology Conference*, 2007, pp. 1–6.
- [25] P. J. Bailes and S. K. L. Larkai, *An experimental investigation into the use of high voltage D.C. fields for liquid phase separation*, vol. 59. 1981.
- [26] S. S. Wang, C. J. Lee, and C. C. Chan, “Demulsification of Water-in-Oil Emulsions by Use of a High Voltage ac Field,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 2, pp. 159–170, 1994.
- [27] P. Atten, “On electrocoalescence of water droplets in an insulating liquid,” *Conf. Rec. - IAS Annu. Meet. (IEEE Ind. Appl. Soc.)*, vol. 1992–Janua, pp. 1407–1411, 1992.

- [28] H. Førdedal *et al.*, “Crude oil emulsions in high electric fields as studied by dielectric spectroscopy. Influence of interaction between commercial and indigenous surfactants,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 106, no. 1, pp. 33–47, 1996.
- [29] R. A. Mohammed, A. I. Bailey, P. F. Luckham, and S. E. Taylor, “Dewatering of crude oil emulsions 1. Rheological behaviour of the crude oil-water interface,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 80, no. 2–3, pp. 223–235, 1993.
- [30] I. G. Harpur, N. J. Wayth, A. G. Bailey, M. T. Thew, T. J. Williams, and O. Urdahl, “Destabilisation of water-in-oil emulsions under the influence of an AC electric field: Experimental assessment of performance,” *J. Electrostat.*, vol. 40, pp. 135–140, 1997.
- [31] C. Lesaint, W. R. Glomm, L. E. Lundgaard, and J. Sjöblom, “Dehydration efficiency of AC electrical fields on water-in-model-oil emulsions,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 352, no. 1, pp. 63–69, 2009.
- [32] J. S. Eow and M. Ghadiri, “The behaviour of a liquid-liquid interface and drop-interface coalescence under the influence of an electric field,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 215, no. 1–3, pp. 101–123, 2003.
- [33] H. Aryafar and H. P. Kavehpour, “Electrocoalescence: effects of DC electric fields on coalescence of drops at planar interfaces,” *Langmuir*, vol. 25, no. 21, pp. 12460–12465, 2009.
- [34] G. Taylor, “Disintegration of Water Drops in an Electric Field,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 280, no. 1382, pp. 383–397, 1964.
- [35] J. Latham and I. W. Roxburgh, “Disintegration of Water Drops in an Electric Field,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 280, no. 1382, pp. 383–397, 1964.
- [36] W. D. Ristenpart, J. C. Bird, A. Belmonte, F. Dollar, and H. A. Stone, “Non-coalescence of oppositely charged drops,” *Nature*, vol. 461, p. 377, Sep. 2009.
- [37] S. M. Hellesø, P. Atten, G. Berg, and L. E. Lundgaard, “Experimental study of electrocoalescence of water drops in crude oil using near-infrared camera,” *Exp. Fluids*, vol. 56, no. 6, pp. 1–16, 2015.
- [38] N. Aske, H. Kallevik, and J. Sjöblom, “Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 36, no. 1, pp. 1–17, 2002.
- [39] H. Førdedal, E. Nodland, J. Sjöblom, and O. M. Kvalheim, “A multivariate analysis of W/O emulsions in high external electric fields as studied by means of dielectric time domain spectroscopy,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 173, no. 2, pp. 396–405, 1995.
- [40] T. Skodvin and J. Sjöblom, “Dielectric spectroscopy on W/O emulsions under influence of shear forces,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 274, no. 8, pp. 754–762, 1996.

- [41] A. P. Sullivan, N. N. Zaki, J. Sjöblom, and P. K. Kilpatrick, “The Stability of Water-in-Crude and Model Oil Emulsions,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 85, no. 6, pp. 793–807, 2008.
- [42] J. H. Beetge, B. O. Horne, and C. Technologies, “Chemical demulsifier development based on critical electric field measurements,” in *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 2005, vol. 1, no. December 2004, p. .
- [43] T. A. de Souza, “Avaliação da estabilidade de emulsões sob campo elétrico utilizando microscopia e planta piloto,” Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos - COPPE/UFRJ, 2018.
- [44] M. L. Almeida, “Estabilidade de emulsões de água-em-óleo na presença de campo elétrico externo,” Dissertação de Mestrado - Programa de Engenharia Química - COPPE/UFRJ, 2014.
- [45] M. L. Almeida, “Estabilidade de emulsões de água-em-óleo sob ações eletrocisalhantes e campos elétrico e centrífugo,” Tese de Doutorado - Programa de Engenharia Química - COPPE/UFRJ, 2019.
- [46] A. Silset, A. Hannisdal, P. V. Hemmingsen, and J. Sjöblom, “Emulsions of Heavy Crude Oils. II. Viscous Responses and Their Influence on Emulsion Stability Measurements,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 31, no. September 2013, pp. 1432–1445, 2010.
- [47] X. Wang, A. Brandvik, and V. Alvarado, “Probing interfacial water-in-crude oil emulsion stability controls using electrorheology,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 12, pp. 6359–6365, 2010.
- [48] N. Aske, H. Kallevik, and J. Sjo, “Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy : Aske, N. et al. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2002, 36, (1–2), 1–17,” *Fuel Energy Abstr.*, vol. 44, no. 4, p. 211, 2003.
- [49] R. C. C. Coutinho, J. C. Pinto, M. Nele, A. Hannisdal, and J. Sjöblom, “Evaluation of water-in-crude-oil emulsion stability using critical electric field: Effect of emulsion preparation procedure and crude oil properties,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 7, pp. 923–934, 2011.
- [50] S. Mhatre, S. S. Simon, J. Sjoblom, X. Zhenghe, J. Sjöblom, and Z. Xu, “Demulsifier Assisted Film Thinning and Coalescence in Crude Oil Emulsions Under DC Electric Fields,” *Chem. Eng. Res. Des.*, 2018.
- [51] R. Pal, Y. Yan, J. Masliyah, and L. L. Schramm, “Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry,” *Adv. Chem. Ser.*, vol. 231, pp. 295–312, 1992.
- [52] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams and Suspensions. Fundamentals and Applications.*, vol. 7. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [53] J.-L. Salager, “Emulsion properties and related know-how to attain them,” in *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions: Second Edition, Revised and*

- Expanded*, CRC Press, 2000, pp. 73–125.
- [54] T. A. de Souza *et al.*, “Emulsion inversion using solid particles,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 96–97, pp. 49–57, 2012.
- [55] D. Myers, *Surfaces, interfaces and colloids*, vol. 4. Wiley-Vch New York etc., 1990.
- [56] J. Sjöblom, *Emulsions and Emulsion Stability: Surfactant Science Series*, vol. 132. CRC Press, 2005.
- [57] L. A. Kovaleva, R. Z. Minnigalimov, and R. R. Zinnatullin, “Destruction of water-in-oil emulsions in radio-frequency and microwave electromagnetic fields,” *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 8, pp. 3731–3738, 2011.
- [58] J. Goodwin, *Colloids and interfaces with surfactants and polymers*. John Wiley & Sons, 2009.
- [59] B. Jonsson, B. Lindman, and K. Holmberg, *Surfactants and polymers in aqueous solutions*, vol. 14, no. 5. 1998.
- [60] J. G. Delgado-Linares, A. A. A. Majid, E. D. Sloan, C. A. Koh, and A. K. Sum, “Model water-in-oil emulsions for gas hydrate studies in oil continuous systems,” *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 8, pp. 4564–4573, 2013.
- [61] T. Assenheimer, A. Barros, K. Kashefi, J. C. Pinto, F. W. Tavares, and M. Nele, “Evaluation of Microwave and Conventional Heating for Electrostatic Treatment of a Water-in-Oil Model Emulsion in a Pilot Plant,” *Energy & Fuels*, p. acs.energyfuels.7b00275, 2017.
- [62] A. A. Majid, M. Saidian, M. Prasad, and C. Koh, “Measurement of the Water Droplet Size in Water-in-Oil Emulsions Using Low Field Nuclear Magnetic Resonance for Gas Hydrate Slurry Application,” *Can. J. Chem.*, p. 150415144214009, 2015.
- [63] F. C. Dias, “Uso do software Image J para análise quantitativa de imagens de microestruturas de materiais.” Dissertação de mestrado, INPE, 148p <http://urlib.net/sid.inpe.br/mct-m17@80/2008/04.30.20.23>, p. , 2008.
- [64] A. Hannickel, M. SILVA, H. BARROS, and M. ALBUQUERQUE, “Image J como ferramenta para medida da área de partículas de magnetita em três escalas nanométricas,” *CIT*, vol. 4, pp. 16–26, 2002.
- [65] H. Kallevik, O. M. Kvalheim, and J. Sjöblom, “Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 225, no. 2, pp. 494–504, 2000.
- [66] A. Technology, “High Voltage Power Operational Amplifier PA92 Datasheet,” 2018.
- [67] T. Instruments, “Fully-Differential Isolation Amplifier AMC1200 Datasheet,” 2015.

- [68] V. G. Semiconductor, “Ultrafast Plastic Rectifier 1N5404 Datasheet,” pp. 1–4, 2002.
- [69] Metaltex, “Folha de dados do relé temporizador analógico ATA-220VCA/3SEG,” no. 15, p. 220.
- [70] M. P. Solutions, “CRE1 Series Isolated 1W Single Output Isolated DC-DC Converters,” pp. 1–15.
- [71] A. P. Sullivan and P. K. Kilpatrick, “The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 14, pp. 3389–3404, 2002.
- [72] S. Luo, J. Schiffbauer, and T. Luo, “Effect of electric field non-uniformity on droplets coalescence,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 43, pp. 29786–29796, 2016.
- [73] G. Berg, L. E. Lundgaard, and N. Abi-Chebel, “Electrically stressed water drops in oil,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 49, no. 12, pp. 1229–1240, 2010.
- [74] X. Wang and V. Alvarado, “Direct current electrorheological stability determination of water-in-crude oil emulsions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 42, pp. 13811–13816, 2009.
- [75] N. Perini, A. R. Prado, C. M. S. Sad, E. V. R. Castro, and M. B. J. G. Freitas, “Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization,” *Fuel*, vol. 91, no. 1, pp. 224–228, 2012.
- [76] F. H. Kreuger, E. Gulski, and A. Krivda, “Classification of Partial Discharges,” *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. 28, no. 6, pp. 917–931, 1993.
- [77] A. Mus-Ab and M. K. Mishra, “Wavelet transform based algorithms for load compensation using DSTATCOM,” *Asia-Pacific Power Energy Eng. Conf. APPEEC*, vol. 2017–Novem, 2018.
- [78] A. W. Galli, G. T. Heydt, and P. F. Ribeiro, “Exploring the power of wavelet analysis,” *IEEE Comput. Appl. Power*, vol. 9, no. 4, pp. 37–41, 1996.
- [79] C.-T. Hsieh and S.-J. Huang, “Computation of Continuous Wavelet Transform via A New Wavelet Function for Visualization of Power System Disturbances,” *IEEE Trans.*, vol. 00, no. c, pp. 951–955, 2000.
- [80] A. Tomaz De Carvalho, “Seleção de Bases Wavelet para a Redução do Ruído de Banda Larga em Medições de Descargas Parciais em Máquinas Síncronas,” p. 232, 2014.
- [81] C. F. F. de C. Cunha, “Análise do processo de Wavelet Shrinkage na extração de ruído de sinais de descargas parciais e separação dos efeitos associados,” Tese de Doutorado - Programa de Engenharia Elétrica - COPPE/UFRJ, 2019.
- [82] R. Hussein, K. B. Shaban, and A. H. El-Hag, “Wavelet Transform with Histogram-Based Threshold Estimation for Online Partial Discharge Signal Denoising,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 64, no. 12, pp. 3601–3614, 2015.

- [83] A. H. Eldin, E. Abdallah, and N. Mohamed, "Detection of high impedance faults in medium voltage distribution networks using discrete wavelet transform," 2013.
- [84] I. Daubechies, T. B. Laboratories, and M. H. Nj, "Wavelets: a tool for time-frequency analysis," *Multidimens. Signal Process. Work. 1989., Sixth*, p. 98, 1988.
- [85] G. Rodionova, S. Keleşoğlu, J. Sjöblom, S. Keleşoğlu, and J. Sjöblom, "AC field induced destabilization of water-in-oil emulsions based on North Sea acidic crude oil," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 448, no. 1, pp. 60–66, 2014.
- [86] K. V Pontes, M. R. W. Maciel, R. Maciel, and M. Embiruçu, "Process Analysis and Optimization Mapping Through Design of Experiments and Its Application To a Polymerization Process," vol. 28, no. 01, pp. 137–150, 2011.
- [87] L. M. Pérez-Mosqueda, L. A. Trujillo-Cayado, F. Carrillo, P. Ramírez, and J. Muñoz, "Formulation and optimization by experimental design of eco-friendly emulsions based on d-limonene," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 128, pp. 127–131, 2015.
- [88] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, vol. 2. 2012.
- [89] T. Speed, *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery by George E. P. Box; J. Stuart Hunter; William G. Hunter*, vol. 101. 2006.
- [90] S. Mishra, J. Singh, and V. Choudhary, *Factorial Experimental Design Approach in Semicontinuous Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate to Study the Effect of Process Variables*, vol. 113. 2009.
- [91] J. H. Beetge, "Emulsion Stability Studies Based on the Critical Electric Field (CEF) Technique," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 6282–6291, 2012.

Apêndice

A. Bases teóricas dos efeitos eletrostáticos na coalescência

De acordo com a Lei de *Coulomb*, qualquer carga q colocada em um campo elétrico \vec{E} experimenta uma força

$$\vec{F} = q\vec{E}. \quad (\text{A.1})$$

A teoria da eletrostática explica como as cargas criam forças umas sobre as outras e como o campo elétrico e potencial são definidos. Um campo elétrico é caracterizado por sua existência em certo ponto quando uma carga estacionária experimenta uma força elétrica. O mais simples tipo de campo elétrico, o campo eletrostático, é induzido por cargas estacionárias. Duas cargas elétricas pontuais se repelem quando são da mesma polaridade e se atraem quando são de polaridade oposta. No vácuo, a força entre dois elementos com cargas pontuais q e q' com uma distância de separação r entre elas é dada por:

$$\vec{F} = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{e}_r, \quad (\text{A.2})$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e \hat{e}_r é o vetor unitário na direção r .

O conceito de campo elétrico pode ser mais bem explicado a partir do conceito de um capacitor planar com dois eletrodos metálicos de área A separados por uma distância d entre eles. Com a aplicação de uma tensão U aplicada entre os eletrodos, obtém-se, portanto, um campo elétrico \vec{E} entre eles. Este campo moverá as cargas livres em direção aos eletrodos [56] e é dado por:

$$\vec{E} = \frac{U}{d}. \quad (\text{A.3})$$

O potencial elétrico V é definido a partir do trabalho realizado movendo uma carga unitária entre dois pontos imersos em um campo elétrico. A diferença de potencial entre dois pontos é obtida pela integração do vetor campo elétrico ao longo de qualquer

caminho entre esses pontos. O potencial pode ser definido em pontos e superfícies. Superfícies de materiais metálicos ou outros materiais condutores são equipotenciais. Na presença de muitas cargas distribuídas sobre um volume ou uma superfície, o campo pode ser calculado resumindo-se as contribuições de cada um deles. Desta forma, o campo \vec{E} pode ser expresso como o gradiente do potencial escalar V :

$$\vec{E} = -\nabla V. \quad (\text{A.4})$$

Havendo mais de uma carga, o potencial resultante em um ponto é a soma escalar dos potenciais individuais. A capacitância elétrica de um condutor é definida como a relação entre tensão aplicada e a carga no indutor:

$$C = \frac{Q}{V}. \quad (\text{A.5})$$

A capacitância envolve parâmetros geométricos. Pode ainda ser mostrado que, em qualquer ponto num campo eletrostático, a seguinte relação é válida [56]:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (\text{A.6})$$

onde ρ é a densidade de carga volumétrica. Combinando-se (A.4) e (A.6), obtém-se:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0}. \quad (\text{A.7})$$

Historicamente, de modo a explicar a natureza de longas distâncias das forças eletromagnéticas, *Faraday* e mais tarde, *Maxwell*, consideraram a região do espaço ocupada por um campo eletromagnético em um estado de tensão, onde forças elétricas (e magnéticas) são transmitidas como tensão ou compressão através de linhas elásticas de forças [56]. Matematicamente, isso é generalizado pelo tensor de tensão de *Maxwell*. Para um meio isotrópico, é possível demonstrar que a densidade de energia eletrostática é dada por:

$$W_{el} = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2. \quad (\text{A.8})$$

Um dipolo elétrico é uma disposição de duas cargas $+q$ e $-q$ de polaridades opostas, separadas por uma distância fixa d , como é mostrado na Figura A.1. O potencial elétrico resultante de ambas as cargas em qualquer ponto é dado por:

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (\text{A.9})$$

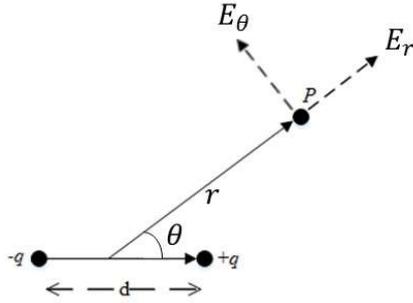


Figura A.1. Dipolo elétrico.

Assumindo-se que $r \gg d$, o potencial elétrico no ponto P é dado por:

$$V = \frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (\text{A.10})$$

onde p é o momento do dipolo, sendo definido por:

$$p = qd. \quad (\text{A.11})$$

As componentes radial E_r e tangencial E_θ do campo elétrico do dipolo podem ser obtidas a partir da utilização de (A.5) e são dadas por:

$$E_r = \frac{2p \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (\text{A.12})$$

$$E_\theta = \frac{p \sin \theta}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (\text{A.13})$$

i. Polarização e condução

A maior parte dos materiais dielétricos, particularmente em alguns líquidos, são compostos moleculares. A aplicação de um campo elétrico polariza o meio, ou seja, cada unidade de volume Δv sofre a ação do momento de dipolo \vec{p} , dado por:

$$\vec{p} = \vec{P} \Delta v \quad (\text{A.14})$$

onde \vec{P} é a variável conhecida como polarização [56], sendo geralmente proporcional ao campo elétrico \vec{E} e a susceptibilidade elétrica χ :

$$\vec{P} = \chi \vec{E}. \quad (\text{A.15})$$

Em líquidos, há dois mecanismos geradores de \vec{P} . O primeiro, a polarização eletrônica, é universal e surge do rearranjo induzido pelo campo elétrico das nuvens eletrônicas nas moléculas. O segundo mecanismo, conhecido como polarização de orientação, é específico dos chamados materiais polares, de maneira que suas moléculas possuem um momento de dipolo elétrico permanente (é o caso da água). O campo, portanto, tende a alinhar os dipolos ao longo da sua direção [56].

A polarização faz com que seja necessário definir um segundo vetor, a indução elétrica ou densidade de campo elétrico \vec{D} , de modo a descrever o estado elétrico de qualquer sistema composto por material dielétrico, dado por:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (\text{A.16})$$

Geralmente, a susceptibilidade χ pode ser bem aproximada por um escalar constante, de maneira que:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (\text{A.17})$$

onde $\varepsilon = \varepsilon_0 + \chi$ é conhecida como permissividade elétrica do material.

A polarização assume inerentemente que o óleo seja um isolante perfeito. Na prática, tais materiais não existem. Há sempre alguns portadores de carga que estão livres para se mover uma vez que um campo elétrico é aplicado. As propriedades de condução também devem ser levadas em conta. Em um metal, a condução é resultante do movimento de elétrons livres, enquanto que em materiais dielétricos resulta do movimento de íons. Em um líquido, a condução ocorre principalmente através do movimento iônico [56].

A condutividade em um líquido dielétrico é governada principalmente pela concentração do íon. Normalmente, a condutividade é medida com campos bastante baixos. Em um líquido isolante (por exemplo, óleo) a condução é ôhmica apenas para campos elétricos baixos. Os íons aparecem no líquido por dissociação de vestígios de

eletrólitos dissolvidos no líquido. A constante de dissociação de um eletrólito fraco é uma função do campo elétrico aplicado [56].

A diferença primordial dos metais em relação aos dielétricos é que os elétrons estão livres para se movimentar na banda de condução. Se um metal é inserido em um campo elétrico, os elétrons movem-se para a sua superfície e organizam-se de modo que o campo interno no mesmo seja zero.

Em muitos aspectos, pode-se considerar um metal como um dielétrico com uma permissividade infinitamente alta. Ou seja, modelando assim um dielétrico de alta permissividade como um corpo condutor [56]. No entanto, desconsiderando a condução no material dielétrico, há uma diferença importante: As cargas nos metais são livres para moverem-se para outros objetos se entrarem em contato com os mesmos, como demonstrado na Figura A.2. No caso de dielétricos, como não existem cargas livres, sua carga líquida será sempre nula.

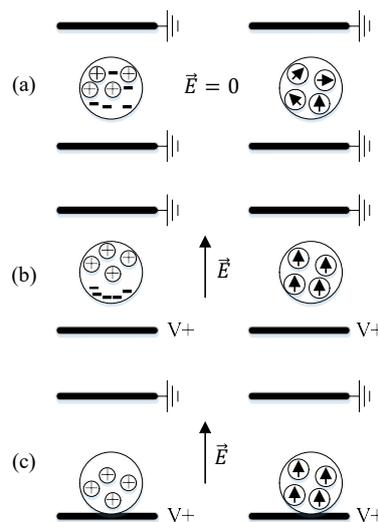


Figura A.2. Polarização de esferas condutiva (esquerda) e isolada (direita) e interação com o eletrodo após contato: (a) Sem campo elétrico. Cargas livres uniformemente distribuídas (esquerda) e dipolos aleatoriamente orientados (direita). (b) Campo elétrico aplicado. A esfera condutora é polarizada pelo deslocamento das cargas negativas livres. Na esfera dielétrica, os dipolos tentam se alinhar com as linhas de campo elétrico. (c) Campo elétrico aplicado e esferas em contato com o eletrodo positivo. As cargas negativas e livres deslocaram-se para o eletrodo positivo, e a esfera condutora é deixada com carga líquida positiva. A esfera dielétrica não tem cargas livres e permanece com carga líquida zero.

ii. Constantes de tempo

Condutância é a capacidade de transporte de cargas livres. De modo geral, não é fácil verificar a diferença entre o movimento de carga (condutância) e o rearranjo de carga

(polarização) dentro de um material. Em qualquer caso, um corpo de carga neutra em um campo elétrico irá se comportar como um dipolo. A principal diferença é a velocidade dos processos. Para um material condutor, a polarização se dá, de maneira prática, de forma instantânea, enquanto que para corpos dielétricos envolve algum tempo. Em geral, a polarização caracteriza-se como um processo rápido, em comparação com a redistribuição de cargas por condução, por exemplo, que leva mais tempo [56].

A constante de tempo da redistribuição de cargas é uma constante que depende do meio. Ou seja:

$$\tau = \varepsilon_0 \varepsilon_r \rho. \quad (A.18)$$

Esta constante de tempo de uma emulsão é um parâmetro importante que descreve se a mesma se comporta como um condutor ou um isolante. Para os campos elétricos alternados de frequência superiores a centenas de Hz, a emulsão tende a apresentar características mais condutivas. Por outro lado, a utilização de campos de baixa frequência, da ordem de dezenas de Hz ou menos, implica um comportamento majoritariamente isolante na emulsão [56].

iii. Forças eletrostáticas e movimento

- Forças eletrostáticas atuantes em uma única gota

Dependendo do carregamento e da polarização de um corpo (neste trabalho designado por uma gota de água dispersa em óleo) e da distribuição do campo elétrico externo, diferentes forças podem atuar. Distingue-se estas forças como eletroforéticas e dielectroforéticas. Desconsideram-se nesta seção os efeitos das forças resultando em uma mudança da forma da gota, assumindo uma forma esférica fixa.

O movimento resultante de um campo elétrico que atua sobre uma gota carregada é designado por eletroforese [52], [56]. Como explicado anteriormente, a direção da força elétrica depende da polaridade da carga q e da direção do campo elétrico. No caso em que a partícula é submetida a um campo alternado homogêneo (constante), a partícula sofre oscilações, entretanto, ao longo do tempo não é observado deslocamento líquido [1].

Já para campos contínuos homogêneos, pode-se observar um movimento líquido. Estas forças não dependem das propriedades do material. A carga máxima que uma gota pode transportar é igual à que ela pode adquirir ao entrar em contato com um eletrodo. No entanto, esta carga pode escapar para o óleo circundante. A constante de tempo τ para isso é dada pela constante de tempo de relaxação do líquido envolvente [38].

As forças dieletroréticas, por outro lado, não requerem carga líquida, mas dependem das propriedades do material. Esta força só surge para campos contínuos ou alternados não homogêneos. Para meios isolantes, a direção da força depende das constantes dielétricas da partícula e do meio em que ela é inserida. Se a constante dielétrica da partícula for maior que a do meio envolvente, uma força elétrica drena a partícula para campos mais altos (dieletrforese positiva). Se a constante dielétrica da partícula é menor do que para o meio circundante, a partícula será empurrada para longe da região de campo alto (dieletrforese negativa).

De maneira simplificada, a dieletrforese positiva pode ser ilustrada na Figura A.3. A gota é polarizada. Uma carga igual mas oposta aparece nos lados da gota e as forças na carga colocada no campo elétrico mais elevado se tornam predominantes [38]. O momento de dipolo p para uma partícula esférica é dado por:

$$p = 4\pi\epsilon R_0^3 \beta E_0, \quad (\text{A.19})$$

$$\beta = \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon}{\epsilon_p + 2\epsilon} \right), \quad (\text{A.20})$$

onde R_0 é o raio da partícula, ϵ_p é a sua permissividade e ϵ é a permissividade do meio circundante. A força dieletrorética é dada pelo momento de dipolo da partícula e o gradiente do campo elétrico:

$$\vec{F} = 4\pi\epsilon R_0^3 \beta \vec{E} \nabla \vec{E}. \quad (\text{A.21})$$

Para uma gota de água condutora, $\epsilon_p \rightarrow \infty$. Logo, (A.21) pode ser simplificada por:

$$\vec{F} = 4\pi\epsilon R_0^3 \vec{E} \nabla \vec{E}. \quad (\text{A.22})$$

No caso de um campo homogêneo, $\nabla \vec{E} = 0$, o que leva a inexistência de forças dieletroréticas.

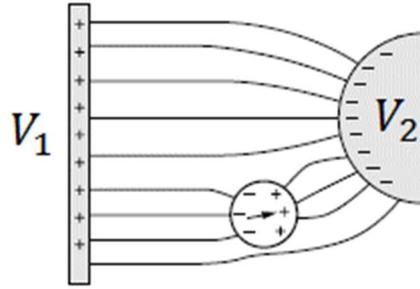


Figura A.3. Forças dielectroforéticas em uma gota de água dispersa em óleo. Adaptado de [56].

- Forças mecânicas

Além das forças elétricas, cada gota sofre também a influência de forças da gravidade, inércia e de efeitos viscosos. A força de flutuação é dada por:

$$F_b = (\rho_d - \rho_c)gV_d, \quad (\text{A.23})$$

onde ρ_d e ρ_c são as densidades da gota (água) e da fase contínua (óleo), respectivamente, V_d o volume da gota e g é a aceleração gravitacional.

Outra força presente em uma gota dispersa de água é a força de arraste. A força de arraste atua sobre uma gotícula num campo de pressão uniforme quando não há aceleração da gota em relação ao fluido de transporte. Num fluido estagnado, essa força de arraste pode ser expressa por [44]:

$$F_a = \frac{1}{2}\rho_c C_a A v^2, \quad (\text{A.24})$$

onde C_a é o coeficiente de arraste, A é a área representativa da gota e v a velocidade da gota. C_a é expresso como função do número de Reynolds por [38]:

$$C_a = \frac{24}{Re_d} \frac{\lambda + \frac{2}{3}}{\lambda + 1}, \quad (\text{A.25})$$

onde $\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_c}$ é a razão entre as viscosidades da fase dispersa (η_d) e da fase contínua (η_c).

B. Esquemático e *layout* da instrumentação eletrônica desenvolvida para o projeto

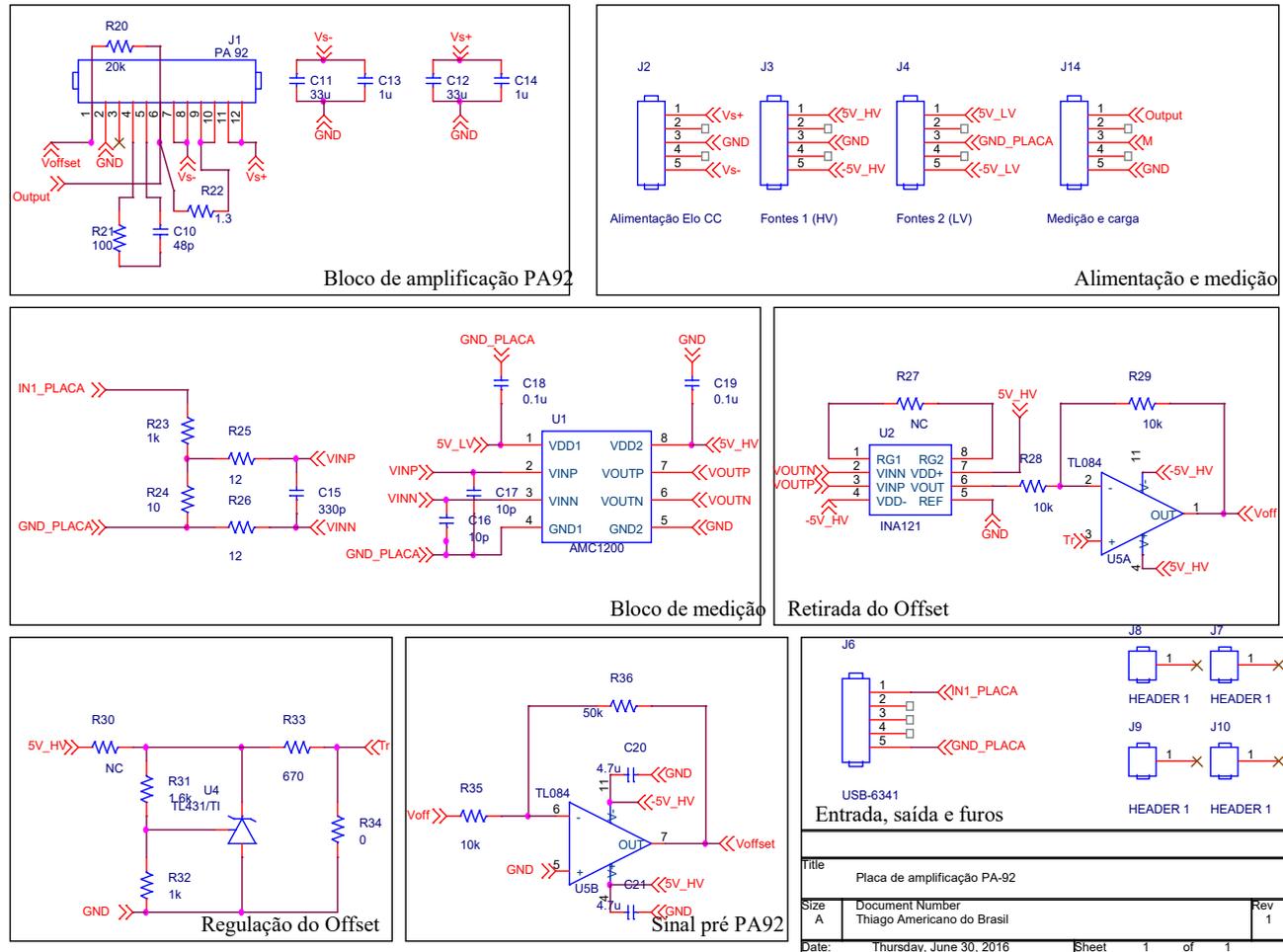
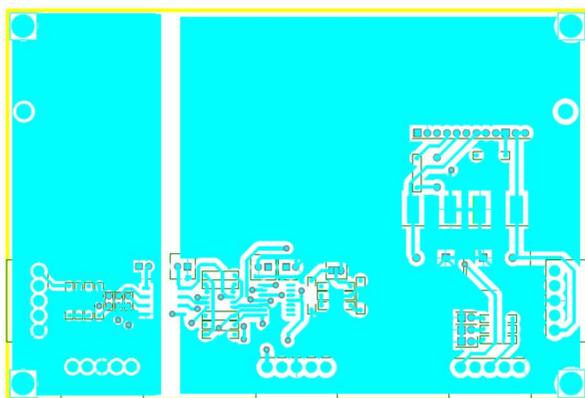
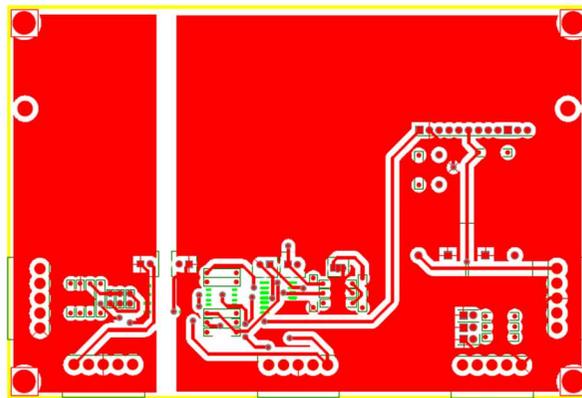


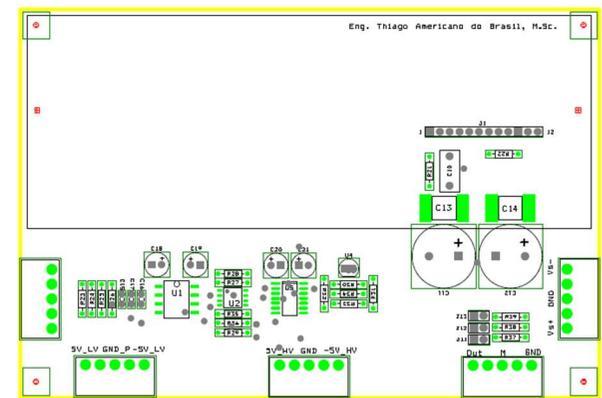
Figura B.1. Diagrama esquemático da placa de amplificação de sinal.



(a)

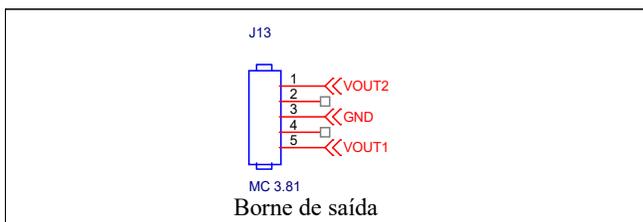
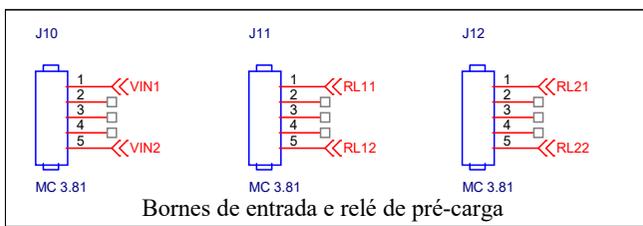
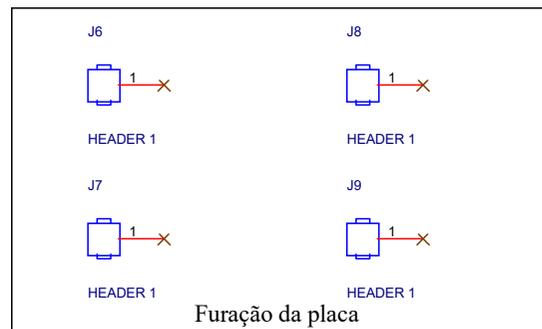
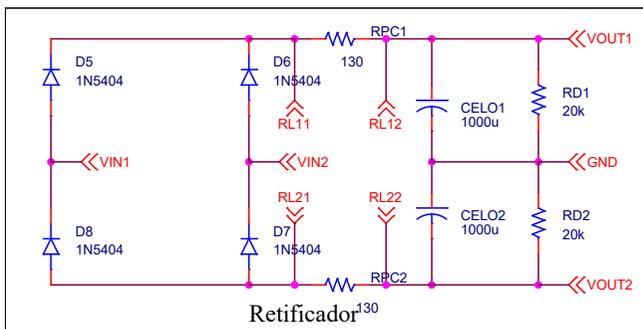


(b)



(c)

Figura B.2. Layout das camadas da placa de amplificação: (a) Top; (b) Bottom; (c) Silkscreen.



Title		
Placa de retificação		
Size	Document Number	Rev
A	Thiago Americano do Brasil	1
Date:	Saturday, March 12, 2016	Sheet 1 of 1

Figura B.3. Diagrama esquemático da placa de retificação.

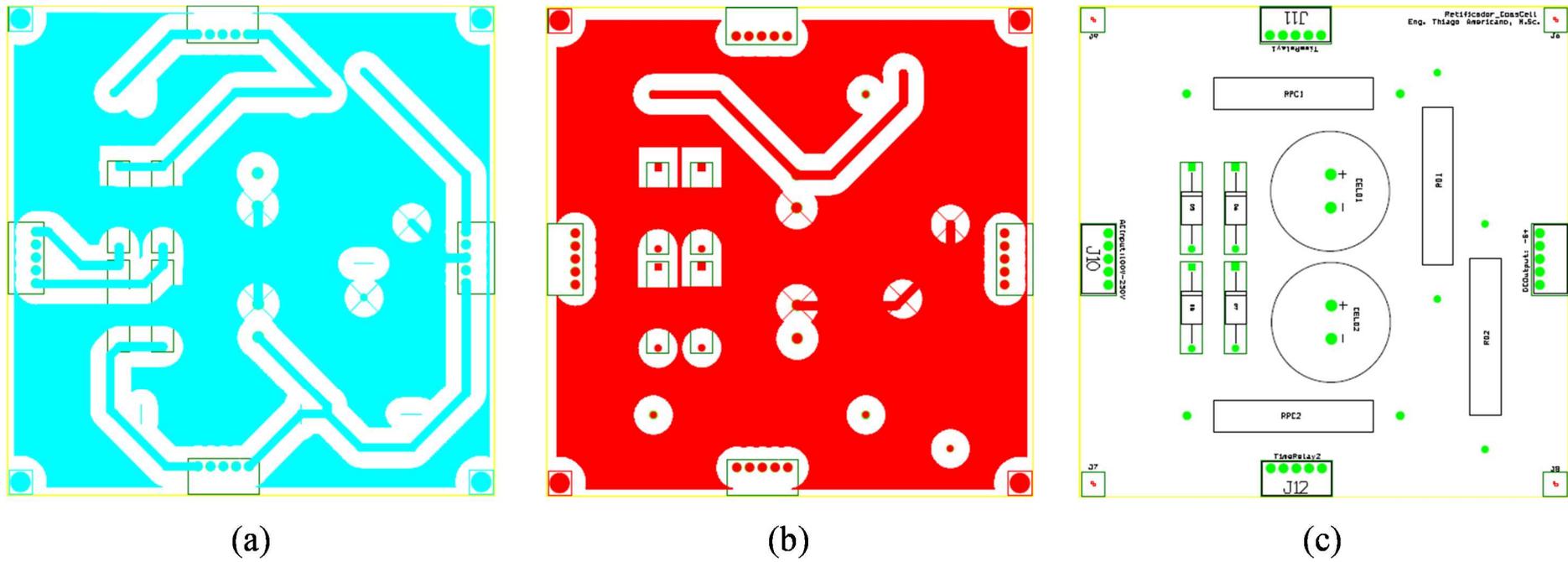


Figura B.4. Layout das camadas da placa de retificação: (a) Top; (b) Bottom; (c) Silkscreen.

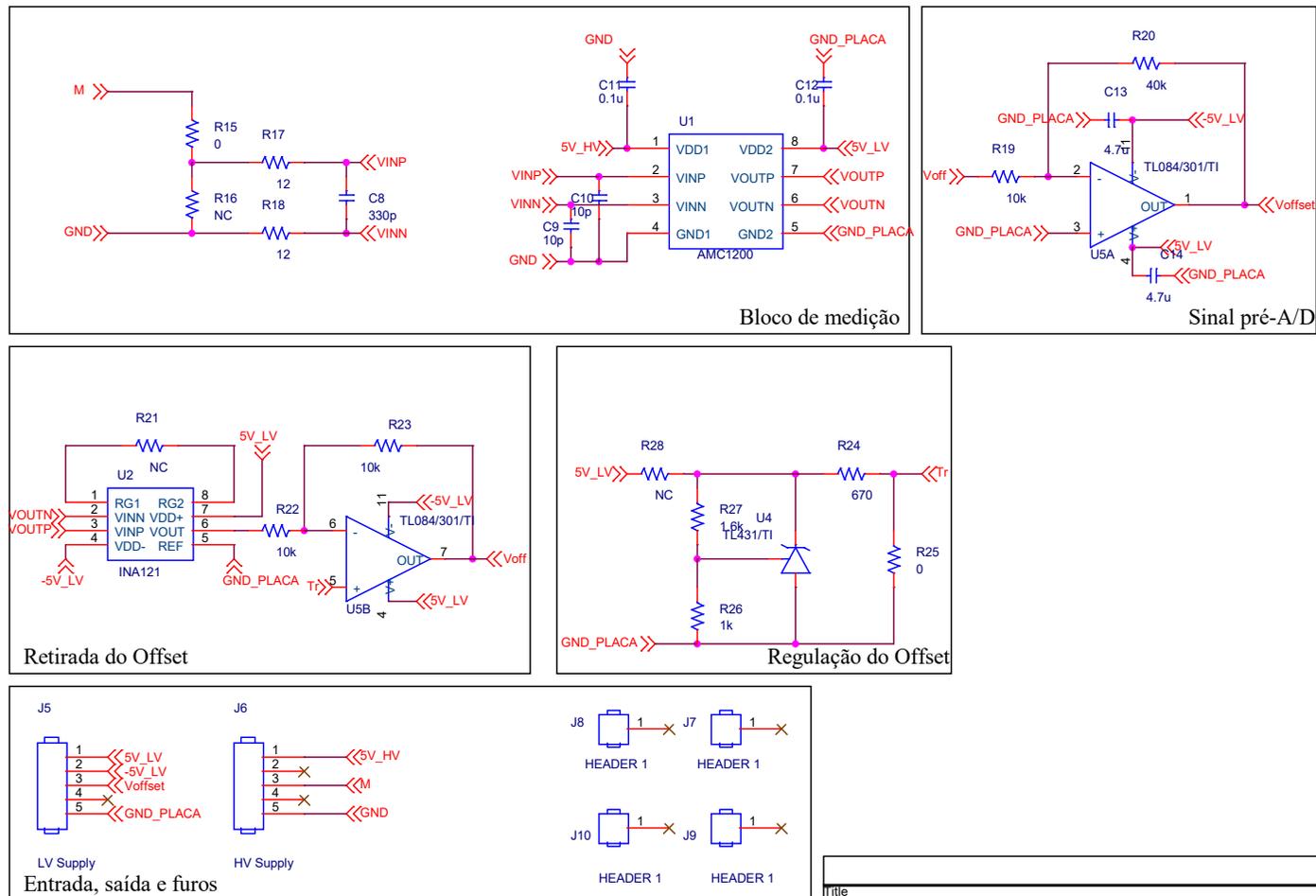


Figura B.5. Diagrama esquemático da placa de medição e condicionamento de corrente.

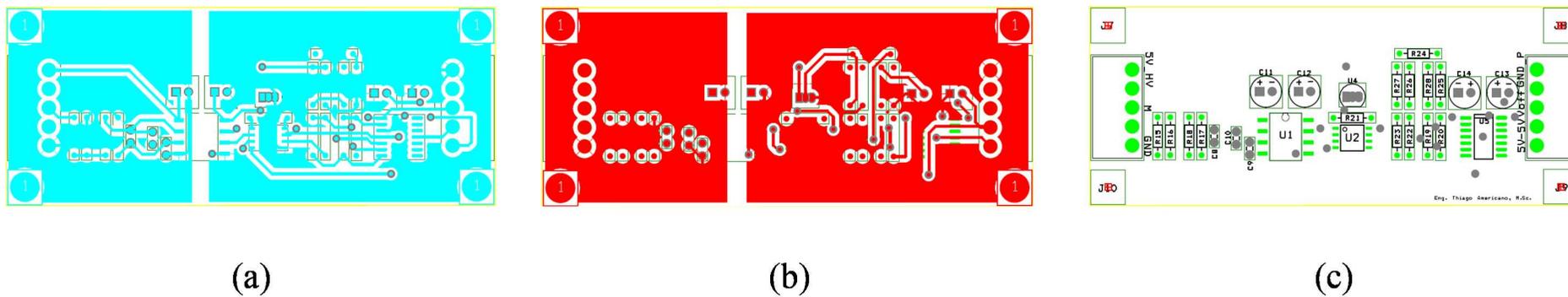


Figura B.6. Layout das camadas da placa de medição e condicionamento de corrente: (a) Top; (b) Bottom; (c) Silkscreen.

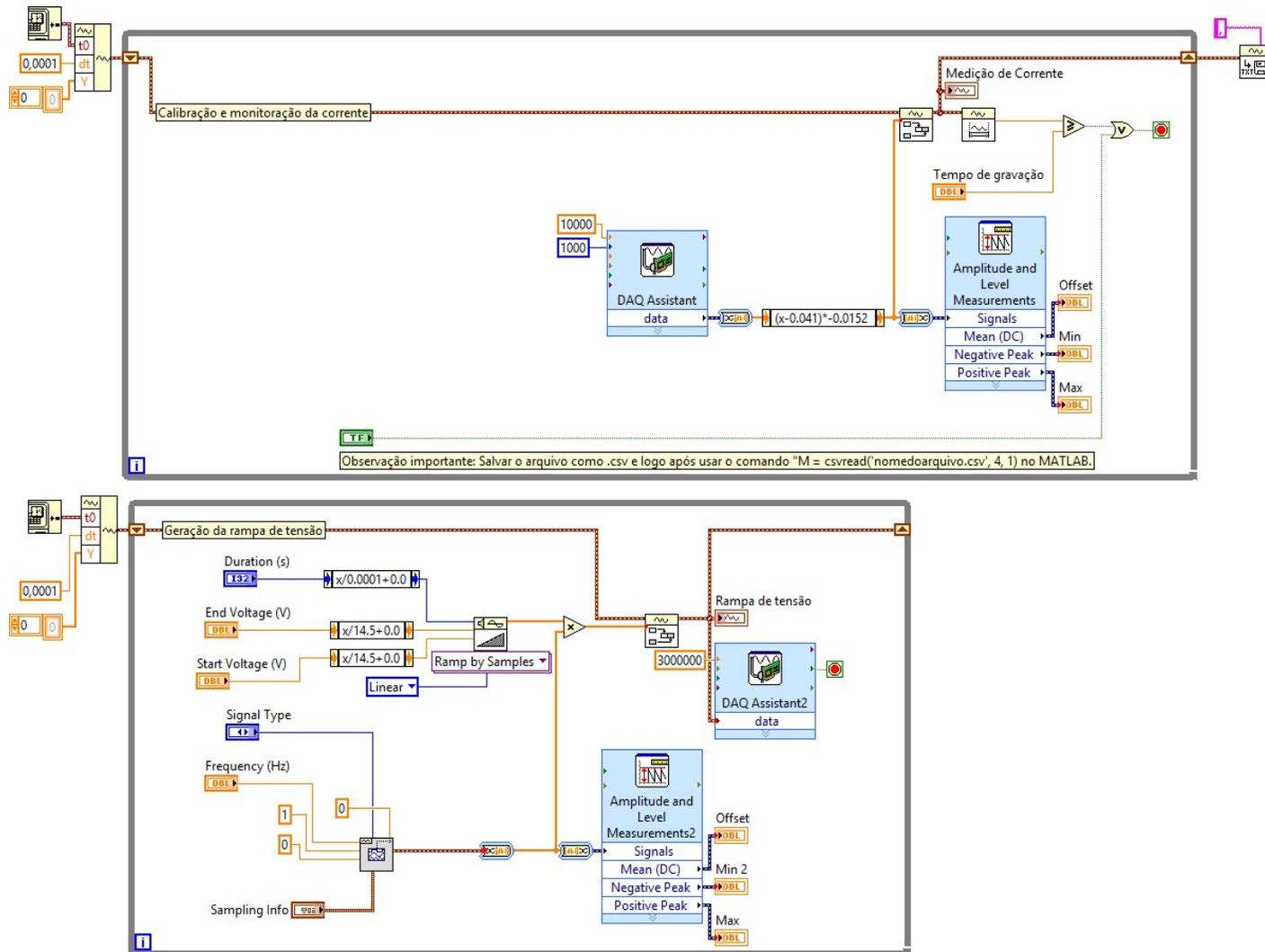


Figura B.7. Código da geração da ordem de tensão e monitoração da corrente medida.

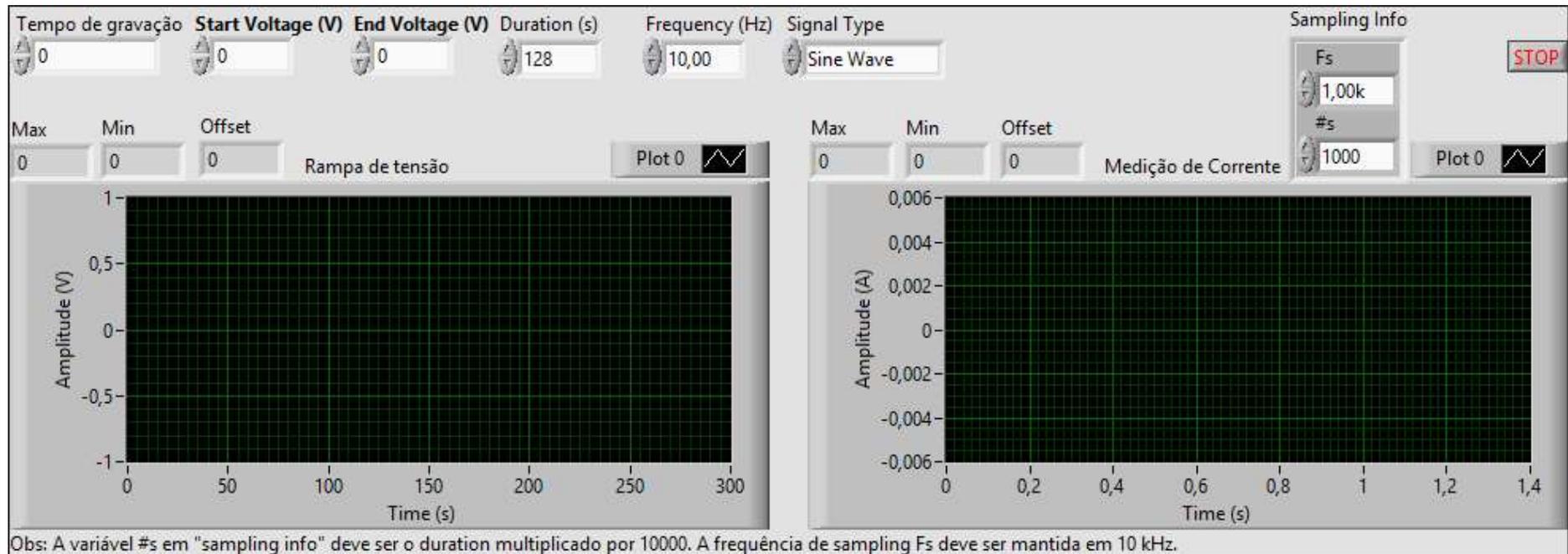


Figura B.8. Painel frontal de monitoração e interface com usuário.

C. Resultados auxiliares do Capítulo 4

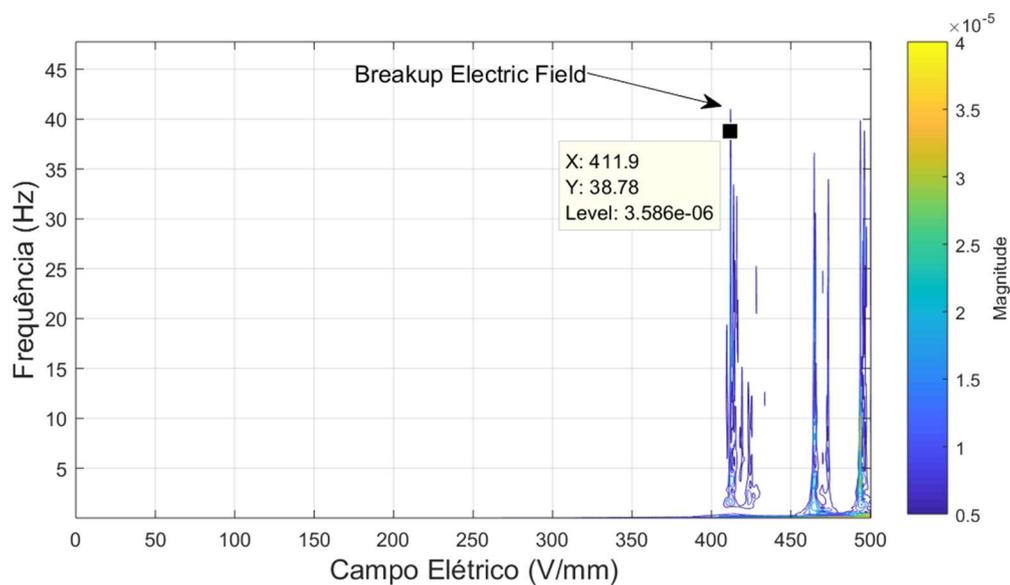


Figura C.1. Detecção de BEF - Emulsão de 15 wt.% (Amostra 1).

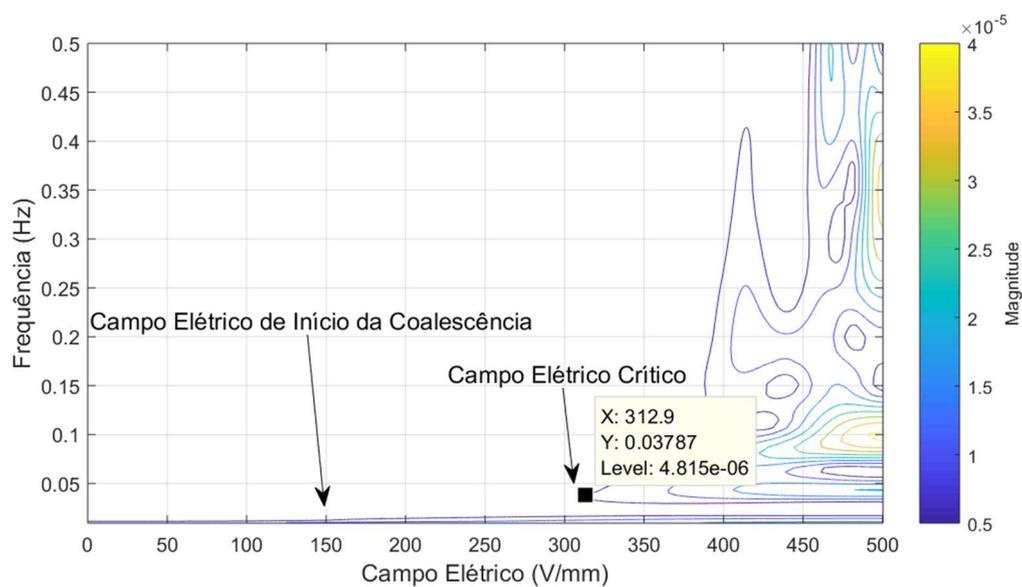


Figura C.2. Zoom na Figura C.1 para detecção de CEC - Emulsão de 15 wt.% (Amostra 1).

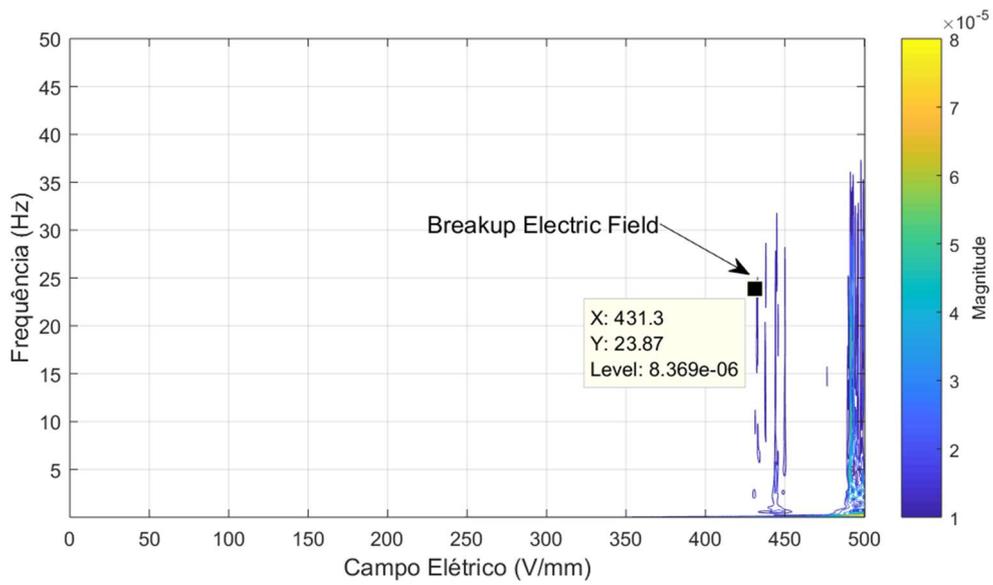


Figura C.3. Detecção de BEF - Emulsão de 15 wt.% (Amostra 2).

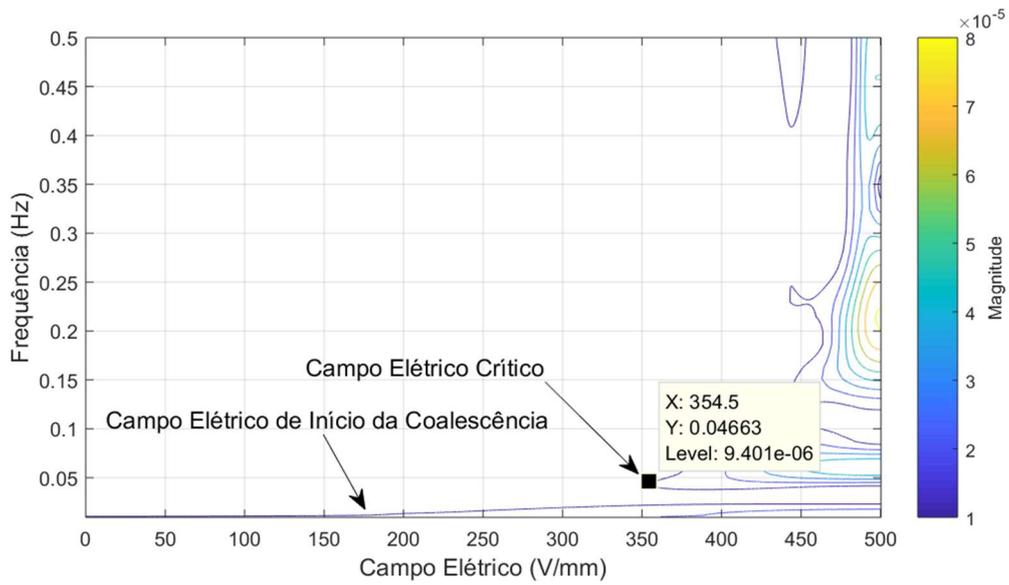


Figura C.4. Zoom na Figura C.3 para detecção de CEC - Emulsão de 15 wt.% (Amostra 2).

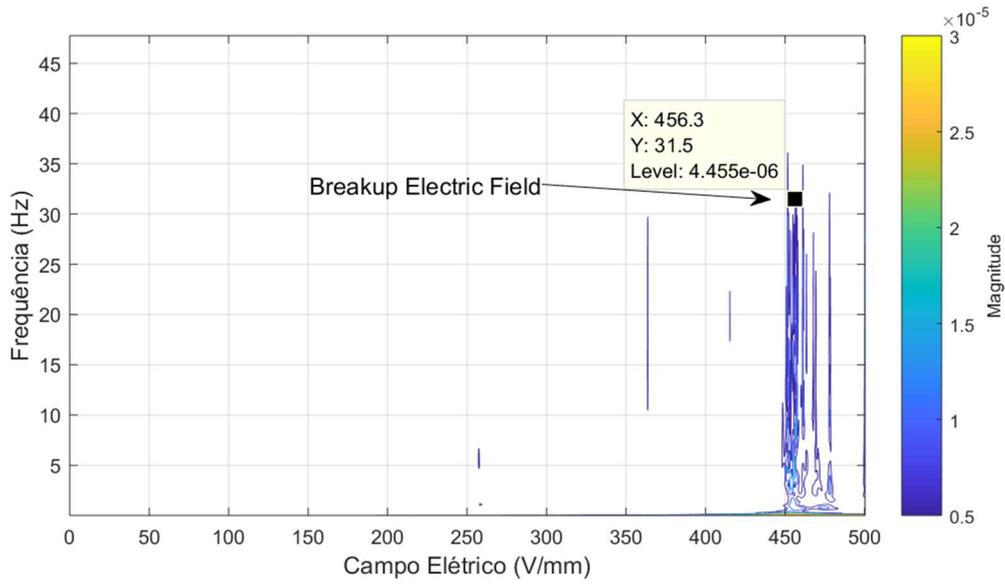


Figura C.5. Detecção de BEF - Emulsão de 20 wt.% (Amostra 1).

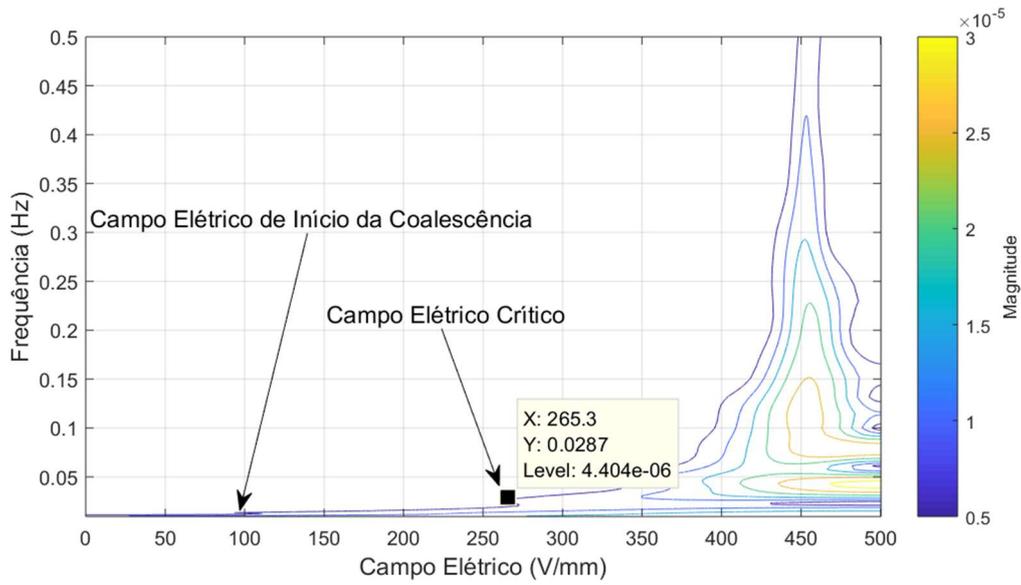


Figura C.6. Zoom na Figura C.5 para detecção de CEC - Emulsão de 20 wt.% (Amostra 1).

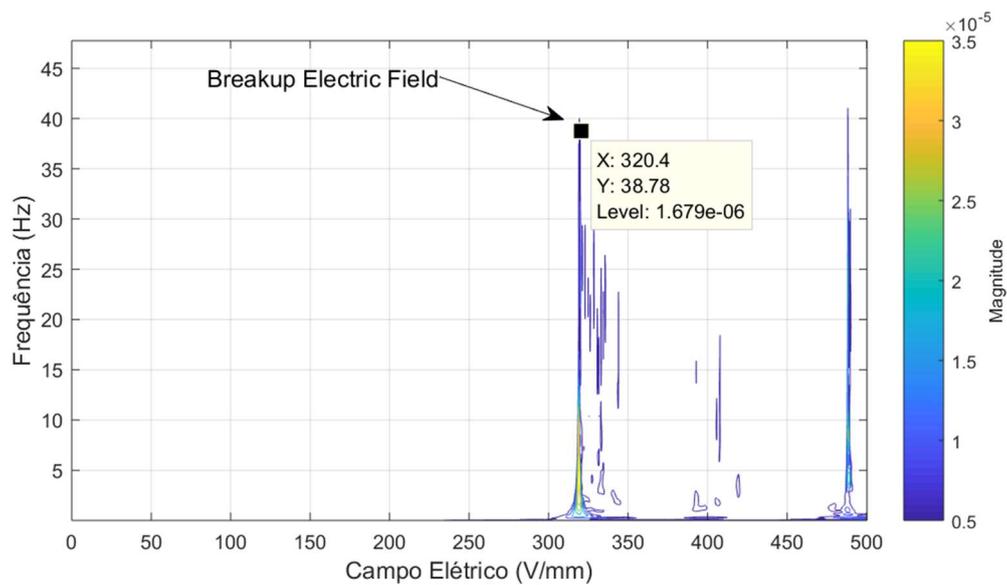


Figura C.7. Detecção de BEF - Emulsão de 20 wt.% (Amostra 2).

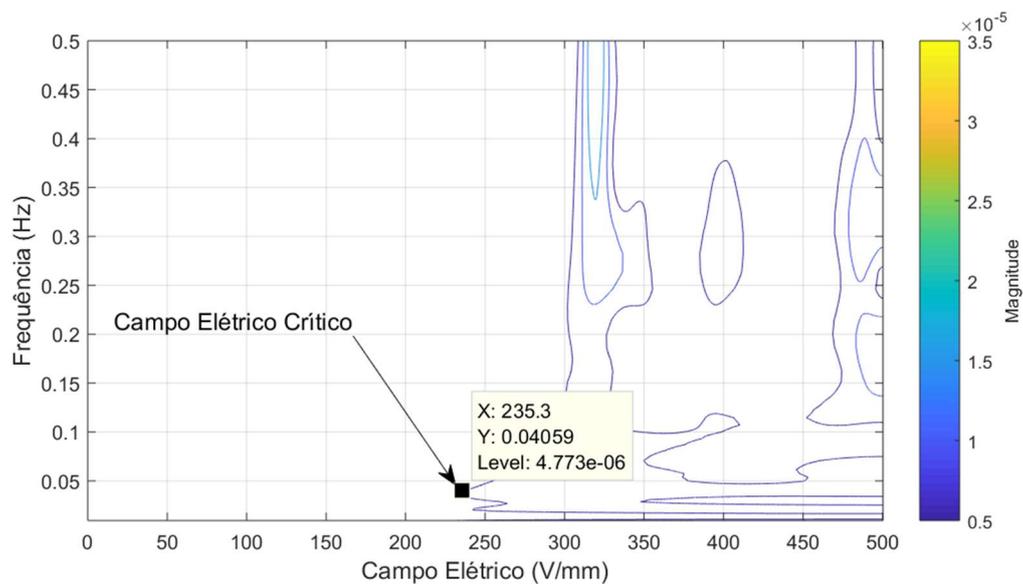


Figura C.8. Zoom na Figura C.7 para detecção de CEC - Emulsão de 20 wt.% (Amostra 2).

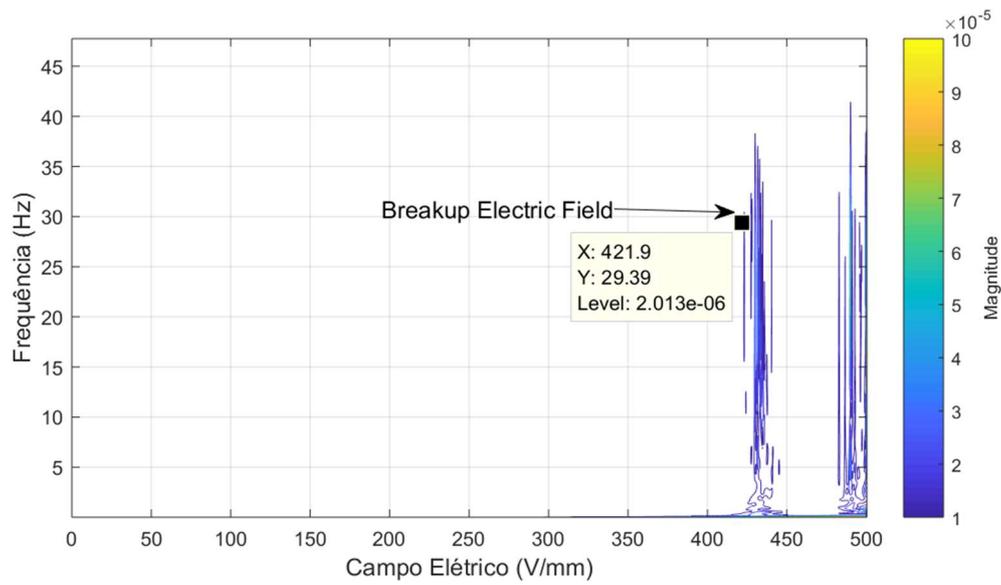


Figura C.9. Detecção de BEF - Emulsão de 25 wt.% (Amostra 2).

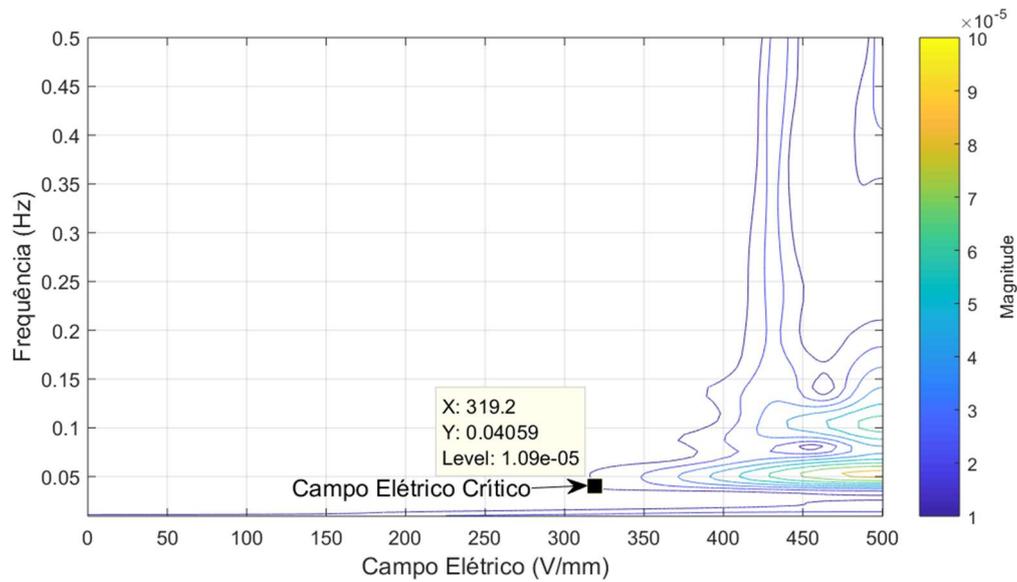


Figura C.10. Zoom na Figura C.9 para detecção de CEC - Emulsão de 25 wt.% (Amostra 2).

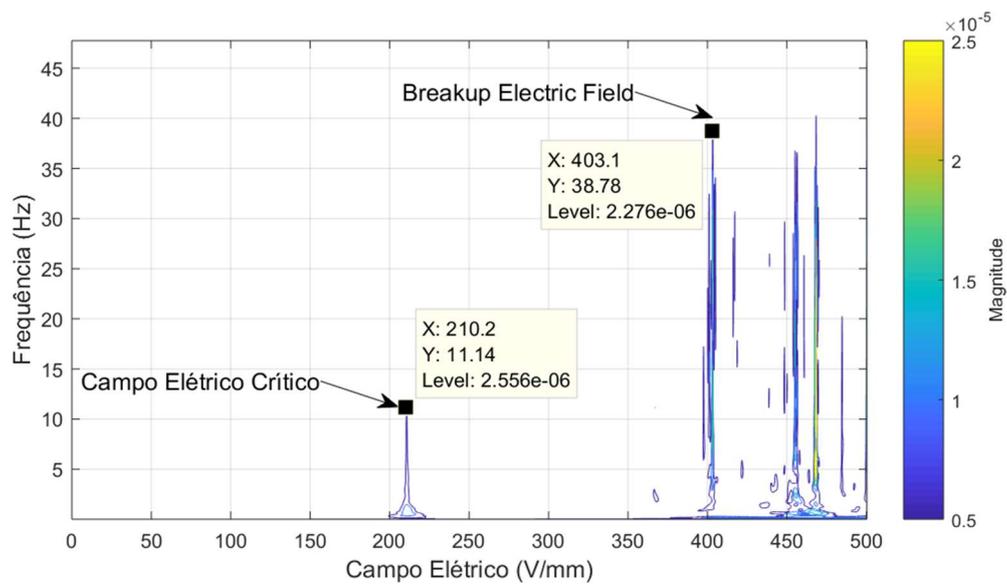


Figura C.11. Detecção de CEC e BEF – Emulsão de 25 wt.% (Amostra 3).