



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

CARLOS ADRIANO MOREIRA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA COMPUTACIONAL E
EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÕES POR
MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA ULTRASSÔNICA

DEVELOPMENT OF A COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL
SYSTEM FOR CHARACTERIZATION OF EMULSIONS USING THE
ULTRASONIC SPECTROSCOPY TECHNIQUE

CAMPINAS

2020

CARLOS ADRIANO MOREIRA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA COMPUTACIONAL E
EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÕES POR
MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA ULTRASSÔNICA

*Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título
de Doutor em Engenharia Química*

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Frattini Fileti

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO CARLOS
ADRIANO MOREIRA DA SILVA, E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ANA
MARIA FRATTINI FILETI

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Si38d Silva, Carlos Adriano Moreira da, 1988-
Desenvolvimento de um sistema computacional e experimental para
caracterização de emulsões por meio da técnica de espectroscopia
ultrassônica / Carlos Adriano Moreira da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Ana Maria Frattini Fileti.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Modelos acústicos. 2. Emulsões. 3. Processamento de sinais. 4.
Ultrassom. 5. Espectroscopia acústica. 6. Ensaio de toque (Química). I. Fileti,
Ana Maria Frattini, 1965-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of a computational and experimental system for
characterization of emulsions using the ultrasonic spectroscopy technique

Palavras-chave em inglês:

Acoustic models

Emulsions

Signal processing

Ultrasound

Acoustic spectroscopy

Spot tests (Chemistry)

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Maria Frattini Fileti [Orientador]

Fabiana Perrechil Bonsanto

Marcelo Moreira Tiago

Vanessa Cristina Bizotto Guersoni

Eduardo Tavares Costa

Data de defesa: 15-09-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-1230-5560>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3245134293522108>

Defesa de Tese de Doutorado defendida por Carlos Adriano Moreira da Silva aprovada em 15 de setembro de 2020, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Profa. Dra. Ana Maria Frattini Fileti - Presidente e Orientadora
FEQ/UNICAMP

Profa. Dra. Fabiana Perrechil Bonsanto
FEQ/UNIFESP

Prof. Dr. Marcelo Moreira Tiago
DEELT/UFOP

Dra. Vanessa Cristina Bizotto Guersoni
CEPETRO/UNICAMP

Prof. Dr. Eduardo Tavares Costa
FEEC/UNICAMP

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre guiar meus passos e proteger minha vida, pela força, ânimo e coragem para vencer cada desafio na busca por conhecimentos.

Agradeço à minha família, meus pais Carlos e Júlia, meus irmãos Alexandre e Adriane, e minhas tias Elena e Marina, pelo amor incondicional e apoio em todos os momentos.

Agradeço à minha namorada Franci por todo amor, carinho, dedicação e paciência independente da distância.

Agradeço imensamente à minha orientadora, professora Ana Frattini, pela orientação, liderança, seu exemplo de dedicação, oportunidade de desenvolver este trabalho e suporte ao longo desses anos.

Agradeço à professora Rosiane da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp pela ajuda e por conceder acesso ao Laboratório de Engenharia de Processos, e à técnica de laboratório Vanessa, por contribuir com as análises de caracterização e preparação das amostras.

Agradeço à Natacha, Jorge, Cláudio, Luiz, Carlos, Vanessa e demais profissionais do grupo de pesquisa de Elevação e Garantia de Escoamento (ALFA) do Centro de Estudos de Petróleo da Unicamp, pelo suporte técnico e discussões durante a etapa de desenvolvimento da célula de medição.

Agradeço aos professores que aceitaram compor as bancas avaliadoras pelas valiosas contribuições à minha tese.

Agradeço ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da Unicamp pela infraestrutura e equipes competentes.

Agradeço aos colegas e amigos de laboratório em especial ao Darlan e o aluno de iniciação científica João Gabriel, pelo auxílio na realização dos experimentos, e ao Samuel pelo auxílio na verificação dos modelos acústicos. Aos amigos Homero, Rafael, Tarcisio, Vitão, Aninha, Breno, Tiago, Maurício, Felipe e demais, pela ajuda, pelas risadas e pelo companheirismo do dia-a-dia. Ao professor Flávio do DESQ pela troca de conhecimentos e de experiências.

Agradeço à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e à Petrobras (convênio 5382) pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

RESUMO

A espectroscopia ultrassônica é uma técnica que tem sido utilizada para a determinação do tamanho e concentração de partículas em suspensões e emulsões, especialmente nas indústrias farmacêutica, alimentícia, petroquímica e outras. A capacidade de analisar sistemas heterogêneos altamente concentrados e amostras opticamente opacas, sem a necessidade de diluição, é a principal vantagem em relação às tecnologias tradicionais, como o espalhamento de luz. O princípio da caracterização consiste em medições das propriedades acústicas das amostras de interesse e utilização de teorias acústicas de propagação de ondas ultrassônicas em sistemas heterogêneos para interpretar os dados experimentais. Vários estudos sobre espectroscopia ultrassônica têm sido realizados considerando um sistema monodisperso de partículas. No entanto, a presença da polidispersidade é frequentemente encontrada em muitas aplicações, por exemplo nas emulsões petrolíferas, devido à floculação ou coalescência de gotículas e tem influência significativa sobre a viscosidade de uma emulsão. Os efeitos da polidispersividade são geralmente importantes e precisam ser incorporados às teorias acústicas. Neste trabalho, a espectroscopia acústica na faixa de frequências de 4 a 14 MHz foi usada para medir a distribuição do tamanho de gotícula de emulsões de água em óleo de girassol para uma faixa de concentração de 10 a 50% em volume, considerando os comportamentos monomodal e bimodal. Para isso, foi desenvolvida a partir do trabalho de Bjørndal e Froyso (2008), uma célula de medição ultrassônica utilizando um princípio de medição relativa baseado no trabalho de Kushibiki *et al.* (1995), para estimar as propriedades acústicas das emulsões. Procedimentos experimentais de preparação de emulsões foram elaborados para obter diferentes distribuições de tamanhos de gotas. Os resultados obtidos com os espectros de atenuação experimental foram comparados com as previsões dos modelos acústicos iniciando com aqueles mais simples, geralmente aplicados para o regime de comprimento de onda longo, tais como: Isakovich (1948), Core-Shell proposto por Hemar *et al.* (1997), Fase-Acoplada proposto por Evans e Attenborough (1997), modelo alternativo ao espalhamento simples da teoria ECAH de McClements e Coupland (1996), o modelo do espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961) e o modelo do espalhamento múltiplo estendido de McClements, Hemar e Herrmann (1999), seguida pela teoria do espalhamento elástico de Faran (1951), aplicada para o regime de comprimento de onda intermediário. As distribuições de tamanho de gotas foram obtidas a partir dos espectros de atenuação teórica e experimental usando um procedimento de inversão matemática baseado em técnicas de otimização não-linear. Os resultados obtidos pela espectroscopia ultrassônica mostraram-se em concordância com os obtidos pela análise de difração a laser. Os resultados indicam que a metodologia empregada neste estudo é adequada para a caracterização do tamanho de partícula polidispersa para concentrações moderadas de até 20% e distribuições bimodais para uma concentração de 40% em volume de fase dispersa. O sistema experimental e computacional desenvolvido pode ser aplicado para analisar a distribuição do tamanho de gotas na faixa de 0,1 a 500 μm . Possíveis razões para as discrepâncias entre os resultados teóricos e experimentais são discutidas.

Palavras-chave: Modelos acústicos, caracterização de gotas, emulsão, processamento de sinal, espectroscopia ultrassônica.

ABSTRACT

Ultrasonic spectroscopy has been used as a technique for measuring the size and concentration of particles in suspensions and emulsions, usually in the pharmaceutical, food, petrochemical, and other industries. The ability to analyze highly concentrated heterogeneous systems and optically opaque samples, without the need of dilution, is the major advantage over traditional technologies, as light scattering. The principle of characterization consists of measurements of the acoustic properties in the samples and using ultrasonic waves propagation theories in heterogeneous systems to interpret the experimental data. Several studies about ultrasonic spectroscopy have been carried out considering monodisperse particles. However, the polydisperse particle distributions are often found in many practical applications, for example, in crude oil emulsions during droplet coalescence or flocculation, and have a significant influence on the viscosity of an emulsion. These features are usually important and need to be incorporated into acoustic theories. In this work, acoustic spectroscopy within the frequency range 4-14 MHz was used to measure the droplet size distribution of water-in-sunflower oil emulsions for a volume concentration range of 10 to 50%, considering the monomodal and bimodal behaviors. For this, an ultrasonic measuring cell was developed from the work of Bjørndal and Froysa (2008) using a relative measurement principle based on the work of Kushibiki *et al.* (1995) to estimate the acoustic properties of emulsions. Experimental procedures for emulsions preparation were elaborated to obtain different droplet size distributions. The results obtained by the experimental attenuation spectra were compared with acoustic models starting from those simplest models usually applied for the long wavelength regime, such as Isakovich (1948), core-shell developed by Hemar *et al.* (1997), coupled phase developed by Evans and Attenborough (1997), the alternative model to ECAH theory for simple scattering proposed by McClements and Coupland (1996), multiple scattering model developed by Waterman and Truell (1961) and the multiple scattering model extended developed by McClements, Hemar and Herrmann (1999), followed by elastic scattering model developed by Faran (1951), applied to the intermediate wavelength regime. The droplet size distributions were obtained from the theoretical and experimental attenuation spectra using a mathematical inversion procedure based on nonlinear optimization techniques. The results obtained by ultrasonic spectroscopy showed in agreement with those obtained by laser diffraction. The findings indicate that the methodology used in this study is suitable for polydispersed particle size characterization for moderate concentrations up to 20% and bimodal distributions for a concentration of 40% vol. The experimental and computational system developed can be applied to analyze the droplet size distribution from 0.1 to 500 μm . Possible reasons for the discrepancies between the theoretical and experimental results are discussed.

Keywords: Acoustic models; droplet characterizations; emulsion; signal processing; ultrasonic spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. 1 – Equipamento <i>Malvern Ultrasizer™ MSV</i>	33
Figura 1. 2 – Sistema de medição <i>opus</i> com detalhe para a visualização dentro da zona de medição da sonda.....	34
Figura 1. 3 – Espectrômetro acústico modelo DT-100 da <i>Dispersion Technology Inc.</i> ..	34
Figura 2. 1 – Classificação das ondas sonoras segundo o espectro de frequências.....	43
Figura 2. 2 – Representação esquemática mostrando o movimento das partículas no meio para ondas de compressão (a) e de cisalhamento (b).....	44
Figura 2. 3 – Representação esquemática dos fenômenos de reflexão e transmissão entre dois meios.....	45
Figura 2. 4 – Representação esquemática dos fenômenos de reflexão e transmissão da propagação de uma onda ultrassônica para três meios com impedâncias acústicas diferentes. As amplitudes de pressão das ondas não estão em escala e os efeitos de atenuação em cada material não foram considerados.....	46
Figura 2. 5 – Representação gráfica dos fenômenos acústicos envolvidos na propagação de ondas sonoras.....	47
Figura 2. 6 – Representação esquemática do efeito de interferência de ondas: (a) interferência construtiva e (b) interferência destrutiva.....	48
Figura 2. 7 – (a) Seção longitudinal através do feixe ultrassônico produzido por um transdutor circular de raio a . (b) variação da intensidade de pressão para $x=0$	49
Figura 2. 8 – Representação esquemática das ondas de compressão e cisalhamento de bordas.	50
Figura 2. 9 – Princípio de medição ultrassônica.....	50
Figura 2. 10 – Representação dos tipos de ondas utilizadas em sistemas ultrassônicos para caracterização de materiais: a) ondas contínuas, onde a energia é focada em uma única frequência; b) Tone burst, onde a energia é espalhada em uma faixa estreita em torno de uma determinada frequência; e c) pulsos de banda larga, onde a energia é espalhada por uma ampla faixa em torno de uma determinada frequência (MCCLEMENTS, 1997)..	51
Figura 2. 11 – Representação (a) do sinal eco no domínio do tempo e (b) seu espectro de frequência normalizado para o transdutor com frequência central de 2,25 MHz para o primeiro sinal em modo pulso eco propagando-se no alumínio, sem ganho do amplificador e utilizando um gerador de onda quadrada.	53

Figura 2. 12 – Representação esquemática do princípio de medição.....	54
Figura 2. 13 – Representação bidimensional das possíveis combinações dos sinais ecos.	58
Figura 2. 14 – Linha de propagação ultrassônica e os sinais ecos de interesse.....	60
Figura 2. 15 – Representação esquemática do pacote de onda propagando-se no meio (a) não dispersivo e (b) dispersivo; e (c) magnitude do sinal propagando-se pelos dois meios.	63
Figura 2. 16 - Representação do atraso de fase e de grupo para (a) um meio dispersivo e (b) um meio não dispersivo.	63
Figura 2. 17 - Sinal obtido pela correção cruzada entre dois sinais ecos. A identificação do tempo referente a amplitude máxima A_{max} , corresponde ao tempo de trânsito Δt entre os sinais ecos.	64
Figura 2. 18 - Fator de correção em função da distância adimensional para o modelo de Rogers e Van buren (1974) e Williams (1951), para $k_1 a_1 = 18$	67
Figura 3. 1 - Representação convencional dos constituintes de uma emulsão e a formação de micelas.	69
Figura 3. 2 – Representação de microfotografias de emulsões do tipo A/O, O/A e múltipla A/O/A, respectivamente.	70
Figura 3. 3 – Mecanismos de instabilidades em emulsões e separação de fases.....	71
Figura 3. 4 – (a) Distribuição de tamanho das gotas de emulsões típicas de petróleo bruto da Arábia Saudita. As distribuições foram obtidas usando um microscópio e software de análise de imagem; (b) comportamento reológico de emulsões finas dos campos de Safaniya a temperatura de 52°C e (c) usando uma taxa de cisalhamento de 0,1 (1/s)....	73
Figura 3. 5 – (a) Comportamento da viscosidade de uma emulsão O/A para diferentes DTG: para uma fração de volume e taxa de cisalhamento constantes, os sistemas coloidais contendo partículas esféricas pequenas apresentam viscosidades mais altas em comparação às esferas grandes; (b) efeito da distribuição de tamanho das partículas na densidade máxima de empacotamento de esferas.	75
Figura 3. 6 – Viscosidades aparentes em função da taxa de cisalhamento para emulsões com diferentes DTG.	75
Figura 3. 7 – Representação da distribuição discreta (histograma), contínua (distribuição log-normal) e cumulativa baseada em volume (n=3).	76
Figura 3. 8 – Exemplos de distribuições simétrica e assimétrica.	78

Figura 3. 9 – Relação entre o tamanho das gotas e o comprimento de onda ultrassônico para os três regimes de dissipação acústica.	80
Figura 3. 10 – Representação esquemática do fenômeno de absorção intrínseca.	80
Figura 3. 11 – Onda de compressão formada pela propagação do som no fluido.	81
Figura 3. 12 – Tipos de interações entre a onda ultrassônica e a partícula no regime de comprimento de onda longo.	82
Figura 3. 13 – Representação dos fenômenos do espalhamento acústico em um sistema particulado.	84
Figura 3. 14 – Representação esquemática de mecanismos de dissipação acústica para sistemas heterogêneos.	86
Figura 3. 15 – Representação esquemática de uma onda esférica simétrica tendendo na direção de propagação da onda plana em uma distância infinita.	88
Figura 3. 16 – Espalhamento múltiplo de uma onda plana por várias partículas.	88
Figura 3. 17 – (a) Ilustração esquemática da translação de uma onda de compressão incidente em um espalhador e as ondas de compressão, de cisalhamento e térmicas transmitidas e refletidas e (b) representação do sistema de coordenadas esféricas polares.	89
Figura 3. 18 – Contribuição devido à dissipação térmica, viscosa e total para (a) emulsão de bromohexadecano ($\phi_v=0,125$ e $r=1,2\mu\text{m}$) e (b) suspensão de sílica em água ($\phi_v=0,04$ e $r=0,16\mu\text{m}$).	98
Figura 3. 19 – Efeito da sobreposição das camadas térmicas e viscosas.	99
Figura 3. 20 – Representação esquemática do espalhamento sonoro por uma partícula.	102
Figura 3. 21 – Representação do (a) modelo de Isakovitch (1948) e do (b) modelo Core-Shell.	106
Figura 3. 22 – Representação esquemática para o modelo de fase acoplada.	110
Figura 3. 23 – Principais etapas de análise da espectroscopia acústica.	113
Figura 3. 24 – Resumo dos passos de análise envolvidos na espectroscopia ultrassônica.	114
Figura 4. 1 – Simulação dos sinais ecos para $v_2=1248$ m/s, $t_{\text{burst}}=2$ μs , $A_{\text{inc}}=26,24$, $a_2=12,05$ (MHz) ² , $a_4=2,0$ MHz e $a_5=12,05$ rad.	122

Figura 4. 2 – Simulação dos sinais ecos para $v_2=1388$ m/s, $t_{burst}=2$ μ s, $A_{inc}=26,24$, $a_2=12,05$ (MHz) ² , $a_4=2,0$ MHz e $a_5=12,05$ rad.	123
Figura 4. 3 – Simulação dos sinais ecos para $v_2=1528$ m/s, $t_{burst}=2$ μ s, $A_{inc}=26,24$, $a_2=12,05$ (MHz) ² , $a_4=2,0$ MHz e $a_5=12,05$ rad.	123
Figura 4. 4 – Simulação dos sinais ecos para $v_2=1500$ m/s, $t_{burst}=0,52$ μ s, $A_{inc}=55,84$, $a_2=186,242$ (MHz) ² , $a_4=10,0$ MHz e $a_5=178,231$ rad.	124
Figura 4. 5 – (a) Representação tridimensional e (b) corte da seção transversal da célula de medição proposta.	125
Figura 4. 6 – Peças da célula de medição ultrassônica.	126
Figura 4. 7 – Foto da célula de medição ultrassônica (Laboratório de Engenharia de Sistemas Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp – LESQ/FEQ/UNICAMP).	126
Figura 4. 8 – Exemplo do fenômeno de conversão de modo com a (a) célula sem amostra para transdutores de diferentes frequências centrais e (b) com amostra de água deionizada para o transdutor com frequência central de 2,25 MHz.	128
Figura 4. 9 – Representação esquemática do sistema de aquisição de dados.	130
Figura 4. 10 – Aparato experimental.	131
Figura 4. 11 – Ilustração esquemática da função de correlação cruzada para uma situação de baixa e alta frequência de amostragem.	133
Figura 4. 12 – Resumo do processamento do sinal para a estimativa de propriedades ultrassônicas.	134
Figura 4. 13 – Representação em diagrama de blocos dos procedimentos experimentais.	136
Figura 4. 14 – Procedimento de medição baseado na abordagem de Bjørndal (2007).	139
Figura 4. 15 – Passos de execução do procedimento de medição baseado na abordagem de Kushibiki <i>et al.</i> (1995).	140
Figura 4. 16 – Procedimentos de preparação de emulsões de água em óleo.	142
Figura 4. 17 - Representação esquemática do aparato experimental para o procedimento experimental I.	143
Figura 4. 18 – Fluxograma do algoritmo de inversão matemática.	150
Figura 4. 19 – Fluxograma da máquina de estado.	152
Figura 4. 20 – Fluxograma do algoritmo de processamento do sinal.	153

Figura 4. 21 – Processo de média de um sinal eco para diferentes frequências centrais dos transdutores.....	155
Figura 4. 22 – Recorte para eliminação e correção DC.....	156
Figura 4. 23 – Fluxograma da máquina de estado.....	157
Figura 4. 24 – Esquema de avaliação das incertezas pela técnica de espectroscopia ultrassônica através da etapa de modelagem e inversão matemática.	159
Figura 5. 1 – Amplitudes dos sinais ecos em função do tempo, magnitudes e magnitudes normalizadas em função da frequência para transdutores com frequência central de 2,25 MHz (a,b), 5 MHz (c,d) e 15 MHz (e,f), respectivamente, para a linha de atraso de alumínio.....	161
Figura 5. 2 – Sinal ultrassônico para o transdutor de frequência central de 2,25 MHz.	162
Figura 5. 3 – Resultados de velocidade de propagação do som no alumínio em função da frequência central do transdutor aplicando fatores de correção da difração e ajuste dos sinais ecos ($f_a = 400$ MHz).	163
Figura 5. 4 – Amplitude do primeiro sinal eco em função do tempo de trânsito para diferentes frequências centrais dos transdutores considerando o sinal ajustado ($f_a = 400$ MHz).....	164
Figura 5. 5 - Resultados do coeficiente de atenuação acústica do alumínio em função da frequência central dos transdutores e sinais ecos. Também são exibidos os valores de referência obtidos por Mordfin (2014).	165
Figura 5. 6 – Tempo de trânsito experimental e estimado e o caminho de propagação do som pala amostra em função da temperatura.....	166
Figura 5. 7 – Coeficientes de atenuação em função da frequência para diferentes amostras e frequência central do transdutor de 15 MHz.	168
Figura 5. 8 – Comportamento da magnitude normalizada em dB dos sinais de interesse em função frequência para diferentes óleos.	169
Figura 5. 9 – Amplitude dos sinais em função do tempo com transdutor de 2,25 MHz para o óleo de rícino.	171
Figura 5. 10 – Amplitude dos sinais em função do tempo com transdutor de 5 MHz para o óleo de rícino.	171
Figura 5. 11 – Amplitude dos sinais em função do tempo com transdutor de 15 MHz para o óleo de rícino.	172

Figura 5. 12 – Sinais ecos deslocados em função do número de pontos para as diferentes temperaturas para o óleo de rícino.....	173
Figura 5. 13 – Magnitude normalizada e magnitude normalizada em dB do sinal em função frequência e da temperatura para o óleo de rícino.	174
Figura 5. 14 – Coeficiente de reflexão e magnitude normalizada em dB em função da frequência e temperatura para o óleo de rícino.....	176
Figura 5. 15 – Atenuação acústica em função da frequência para diferentes materiais.	176
Figura 5. 16 – Coeficiente de reflexão em função da frequência e temperatura para o óleo de rícino.	177
Figura 5. 17 – Coeficiente de atenuação em função da frequência e temperatura para o óleo de rícino – TTR: Transdutor Transmissor Receptor e TR: Transdutor Receptor.	178
Figura 5. 18 – Coeficiente de atenuação e magnitude normalizada em dB em função da frequência e temperatura para o óleo de rícino – TTR: Transdutor Transmissor Receptor e TR: Transdutor Receptor.	179
Figura 5. 19 – Sinais obtidos a partir de ambos os transdutores (TTR refere-se ao transdutor transmissor e receptor e TR refere-se ao transdutor receptor) para as medições com ar, água deionizada e amostras de óleo de rícino.....	180
Figura 5. 20 – Sinais brutos obtidos a partir de ambos os transdutores para as medições com amostras óleo de rícino em duas temperaturas.	180
Figura 5. 21 – Magnitude e magnitude normalizada em dB do sinal em função frequência e da temperatura.....	181
Figura 5. 22 – Coeficiente de atenuação do óleo de rícino em função da frequência para duas temperaturas utilizando dois sinais ecos do transdutor transmissor (Equação (2.41)) e apenas um sinal eco do transdutor receptor (Equação (2.42))......	182
Figura 5. 23 – Comparação dos resultados de (a) atenuação e (b) velocidade do som para o óleo de rícino.	183
Figura 5. 24 – Comparação dos resultados de atenuação acústica para o óleo de rícino.	185
Figura 5. 25 – Comparação entre os dos resultados obtidos neste trabalho e pela literatura do coeficiente de atenuação acústica e velocidade do som no óleo de girassol.	186
Figura 5. 26 – Comparação entre as diferentes teorias e as medidas experimentais para as emulsões O/A com óleo hexadecano.....	187

Figura 5. 27 – Comparação entre as diferentes teorias e as medidas experimentais para as emulsões O/A com óleo de silicone.	188
Figura 5. 28 - Resultados de avaliação dos modelos acústicos através do parâmetro estatístico RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio) para (a) emulsões de óleo hexadecano em água e b) emulsão de óleo de silicone em água.	190
Figura 5. 29 – Curvas das distribuições cumulativas experimentais e obtidas pela função de densidade de probabilidade do tipo log-normal em função do diâmetro das partículas para diferentes suspensões de vidro.....	191
Figura 5. 30 – Variação da atenuação acústica em função do número de onda devido ao espalhamento elástico para diferentes coeficientes do espalhamento n . Os resultados foram simulados para diferentes tamanhos de partículas monomodais: (a) 10,75 μm , (b) 39,21 μm , (c) 51,25 μm , (d) 63,31 μm e (e) 191,10 μm	193
Figura 5. 31 – Espectros de atenuação experimental (pontos) e teórico (linhas) para as diferentes classes de tamanho.....	194
Figura 5. 32 - - Resultados de avaliação do modelo de Faran através do parâmetro estatístico RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio) para diferentes distribuições de tamanho de partículas.	195
Figura 5. 33 - Curvas de distribuição do tamanho de gotas das amostras de emulsões em várias concentrações da fase dispersa obtidas pela difração a laser com as correspondentes curvas ajustadas para o procedimento experimental I.	197
Figura 5. 34 – (a) Espectro de atenuação acústica, (b) velocidade do som para diferentes concentrações da fase dispersa e (c) atenuação acústica de frequências específicas em função da concentração para o procedimento experimental I. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.....	199
Figura 5. 35 – Comparação dos resultados entre o espectro de atenuação acústica experimental e teórica para diferentes concentrações em volume para o procedimento experimental I. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.....	201
Figura 5. 36 – Micrografias das emulsões de água em óleo de girassol para diferentes concentrações de fase dispersa para o procedimento experimental I.	203
Figura 5. 37 – Resultados de avaliação dos modelos acústicos através dos parâmetros estatísticos do MAE (Erro Absoluto Médio), MSE (Erro Quadrático Médio) e RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio) para o procedimento experimental I.....	206

Figura 5. 38 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 10% e procedimento experimental I.	207
Figura 5. 39 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 20% e procedimento experimental I.	207
Figura 5. 40 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 30% e procedimento experimental I.	208
Figura 5. 41 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 40% e procedimento experimental I.	208
Figura 5. 42 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 50% e procedimento experimental I.	209
Figura 5. 43 – Erro relativo percentual para (a) diâmetro mediano e (b) desvio padrão em função da concentração da fase dispersa para o procedimento experimental I.	211
Figura 5. 44 – Variância dos resíduos em função da concentração da fase dispersa para o procedimento experimental I.	212
Figura 5. 45 – Curvas de distribuição do tamanho de gotas das amostras de emulsões em várias concentrações da fase dispersa obtidas pela difração a laser com as correspondentes curvas ajustadas para o procedimento experimental II.	213
Figura 5. 46 – (a) Espectro de atenuação acústica e (b) velocidade do som para diferentes concentrações da fase dispersa para o procedimento experimental II. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.	214
Figura 5. 47 – Comparação dos resultados entre o espectro de atenuação acústica experimental e teórica para diferentes concentrações em volume para o procedimento experimental II. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.	217
Figura 5. 48 - Resultados de avaliação dos modelos acústicos através dos parâmetros estatísticos do MAE (Erro Absoluto Médio), MSE (Erro Quadrático Médio) e RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio) para o procedimento experimental II.	219
Figura 5. 49 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 10% e procedimento experimental II.	220

Figura 5. 50 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 20% e procedimento experimental II.....	220
Figura 5. 51 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 40% e procedimento experimental II.....	221
Figura 5. 52 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 50% e procedimento experimental II.....	221
Figura 5. 53 – Erro relativo percentual para o (a) diâmetro mediano e (b) desvio padrão em função da concentração da fase dispersa para e procedimento experimental II.....	222
Figura 5. 54 – Variância dos resíduos em função da concentração da fase dispersa para o procedimento experimental II.....	223
Figura 5. 55 – Curvas de distribuição do tamanho de gotas das amostras de emulsões em várias concentrações da fase dispersa obtidas pela difração a laser com as correspondentes curvas ajustadas para o procedimento experimental III.	224
Figura 5. 56 – (a) Espectro de atenuação acústica e (b) velocidade do som para diferentes concentrações da fase dispersa para o procedimento experimental III. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.	226
Figura 5. 57 – Comparação dos resultados entre o espectro de atenuação acústica experimental e teórica para diferentes concentrações em volume para o procedimento experimental III. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.	228
Figura 5. 58 – Resultados de avaliação dos modelos acústicos através dos parâmetros estatísticos do MAE (Erro Absoluto Médio), MSE (Erro Quadrático Médio) e RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio) para o procedimento experimental III.	231
Figura 5. 59 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 10% e procedimento experimental III.	232
Figura 5. 60 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser com distribuição bimodal e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 22% e procedimento experimental III.	233
Figura 5. 61 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser com distribuição bimodal e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 30% e procedimento experimental III.	233

Figura 5. 62 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser com distribuição bimodal e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 40% e procedimento experimental III.	234
Figura 5. 63 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser com distribuição bimodal e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 50% e procedimento experimental III.	234
Figura 5. 64 – Variância dos resíduos em função da concentração da fase dispersa para o procedimento experimental III.	235

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1 – Parâmetros físicos e acústicos de simulação da propagação ultrassônica.	122
Tabela 4. 2 – Estimativa do erro relativo percentual médio ERM % em função da taxa de amostragem. A velocidade do som na água foi calculada para $n+1$ e $n-1$, assim como o erro relativo percentual ER%. O ERM % diminuiu com o aumento da resolução temporal.	133
Tabela 4. 3 – Volume de água e óleo para preparação de emulsões conforme o procedimento experimental I.	143
Tabela 4. 4 – Propriedades termofísicas do óleo de girassol e água a 25°C.	145
Tabela 4. 5 – Estimativa da relação sinal ruído (SNR) para três frequências dos transdutores e número de pulsos.....	155
Tabela 5. 1 – Especificações e condições de testes em função da frequência central do transdutor para o material de sílica (fornecedor Panametrics) e de alumínio (qualidade 6082-T6).	162
Tabela 5. 2 – Tabela de propriedades físicas e acústicas de diferentes materiais comumente utilizados como linha de atraso. Esses materiais apresentam uma sensibilidade média, porém alta resistência a agentes químicos e a temperatura.....	175
Tabela 5. 3 – Comparação de resultados dos os coeficientes estimados para o óleo de rícino.	184
Tabela 5. 4 – Parâmetros da distribuição log-normal para cada classe de partículas obtidos para reproduzir as análises da difração a laser.	192
Tabela 5. 5 - Diâmetro médio ponderado em volume d_{50} (μm) e a largura da distribuição <i>span</i> , bem como os desvios padrões obtidos pela difração a laser para o procedimento experimental I.	197
Tabela 5. 6 – Diâmetro médio, desvio padrão e o EQMP para cada concentração obtido a partir do ajuste dos dados de difração a laser para o procedimento experimental I.	197
Tabela 5. 7 - Atenuação teórica em frequências específicas e duas concentrações de fase dispersa para os diferentes modelos teóricos obtidos a partir dos ajustes das três medições por difração a laser usando uma função de distribuição do tipo log-normal para o procedimento experimental I.	200

Tabela 5. 8 – Incertezas dos parâmetros estimados pela técnica de espectroscopia ultrassônica para o diâmetro médio d_{50} e parâmetro de forma σ das distribuições de tamanho de gotas para duas concentrações de fase dispersa e todos os modelos teóricos – procedimento experimental I.	210
Tabela 5. 9 - Diâmetro médio ponderado em volume d_{50} (μm) e a largura da distribuição <i>span</i> , bem como os desvios padrões obtidos pela difração a laser para o procedimento experimental II.....	213
Tabela 5. 10 – Diâmetro médio, desvio padrão e o EQMP para cada concentração obtido a partir do ajuste dos dados de difração a laser para o procedimento experimental II.	214
Tabela 5. 11 - Atenuação teórica em frequências específicas e em todas as concentrações de fase dispersa para os diferentes modelos teóricos obtidos a partir dos ajustes das três medições por difração a laser usando uma função de distribuição do tipo log-normal para o procedimento experimental II.....	216
Tabela 5. 12 – Incertezas dos parâmetros estimados pela técnica de espectroscopia ultrassônica para o diâmetro médio d_{50} e parâmetro de forma σ das distribuições de tamanho de gotas para quatro concentrações de fase dispersa e modelos teóricos – procedimento experimental II.....	222
Tabela 5. 13 - Diâmetro médio ponderado em volume d_{50} (μm) e a largura da distribuição <i>span</i> , bem como os desvios padrões obtidos pela difração a laser para o procedimento experimental III.	224
Tabela 5. 14 – Amplitude, desvio padrão, diâmetro médio e o EQMP para cada concentração obtido a partir do ajuste dos dados de difração a laser para o procedimento experimental III.	225
Tabela 5. 15 – Atenuação teórica em frequências específicas e em todas as concentrações de fase dispersa para os diferentes modelos teóricos obtidos a partir dos ajustes das três medições por difração a laser usando a soma de duas funções de distribuição do tipo log-normal para o procedimento experimental III.	227
Tabela 5. 16 – Incertezas dos parâmetros estimados pela técnica de espectroscopia ultrassônica para o diâmetro médio d_{50} e parâmetro de forma σ das distribuições de tamanho de gotas para duas concentrações de fase dispersa e diferentes modelos teóricos – procedimento experimental III.	235

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Modelo de Isakovich – MI

Modelo de Core-Shell – MCS

Modelo de Fase Acoplada – MFA

Modelo de McClements e Coupland (1996) – MMcECAHi

Modelo de Waterman e Truell (1961) para o caso monodisperso – MMcECAH

Modelo de Waterman e Truell (1961) para a primeira abordagem – MMcECAHF1

Modelo de Waterman e Truell (1961) para a segunda abordagem – MMcECAHF2

Modelo ECAH-Core-Shell – MCSE

Absorção intrínseca – AI

Erro Absoluto Médio – MAE

Erro Quadrático Médio – MSE

Raiz do Erro Quadrático Médio – RMSE

LISTA DE SÍMBOLOS

\angle	função que calcula o ângulo de fase em radianos
A, P	amplitude de pressão da onda
a, r	raio da partícula
A_c	razão de amplitudes
A_i'	amplitude de pressão da onda no meio i quando a amostra é a água
A_i^{ar}	amplitude de pressão da onda no meio i quando a célula de medição está vazia
a_t	raio do transdutor
c_{cc}	velocidade de propagação do som obtida pelo método da correlação cruzada
c_f	velocidade de fase
c_g	velocidade de grupo
C_p	capacidade calorífica a pressão constante
c_s	velocidade de propagação do som na amostra
D	coeficiente que quantifica a perda devido à difração acústica
d, x	diâmetro da partícula
d_{50}	diâmetro médio geométrico da distribuição de tamanho
d_{trd}	diâmetro do transdutor
E	módulo de elasticidade
f	frequência
f_c	frequência central do transdutor
h_n	função esférica de Hankel
i	número complexo
k	número de onda complexo
ka	número de onda adimensional
k_c, k_t, k_s	número de onda compressional, térmico e de cisalhamento
k_{comp}	módulo de compressibilidade
k_i	número de onda
$k_i a_t$	produto do número de onda pelo raio do transdutor
l_1, l_3	comprimento de propagação da onda na linha de atraso
l_2	comprimento de propagação da onda na amostra
M_n	Magnitude espectral normalizada

n	expoente da função potência para o cálculo do coeficiente de atenuação acústica
p	pressão
p_{inc}, A_{in}	amplitude de pressão da onda incidente
P_r, P_t, P_i	amplitude de pressão da onda refletida, transmitida e incidente
$q_3(x_i)$	distribuição de densidade baseada em volume em função dos diâmetros das classes
$Q_n(x_i)$	distribuição de densidade cumulativa onde n indica o tipo da quantidade escolhida (número, comprimento, área ou volume)
$q_n(x_i)$	distribuição de densidade onde n indica o tipo da quantidade escolhida (número, comprimento, área ou volume)
R_{ij}	coeficiente de reflexão entre os meios i e j
s	distância axial a partir da superfície do transdutor
S	parâmetro de Seki
S_m, S_h	fatores que representam a transferência de momento e calor irreversível entre as fases, respectivamente
T	temperatura
t_{dif}	deslocamento temporal devido a difração
t_g	atraso de grupo
T_{ij}	coeficiente de transmissão entre os meios i e j
T_s	temperatura da amostra
V	volume
x_b, x_d	coeficientes da Eq. (2.23)
x_i	diâmetro da partícula da classe i
η_n	deslocamento de fase da n ésima onda espalhada
A_Ψ	vetor potencial de onda de cisalhamento
Z	impedância acústica
α_0	constante da função potência para o cálculo do coeficiente de atenuação acústica
α	coeficiente de atenuação acústica
β	coeficiente de expansão térmica
ε	ângulo de azimute
ϕ_v	fração de volume da fase particulado

η	viscosidade de cisalhamento
φ_c	potencial de onda compressional
φ_t	potencial de onda térmico
κ	compressibilidade adiabática
λ_L	parâmetro de Lamé
λ	comprimento de onda
μ	módulo de cisalhamento
π	número pi (3,141593)
θ	ângulo
ρ	massa específica
σ	desvio padrão geométrico da distribuição de tamanho
σ_P	coeficiente de Poisson
τ	condutividade térmica
ω	frequência angular
A_n, B_n, C_n	amplitude parcial de compressão, térmica e de cisalhamento das ondas na direção externa da fase contínua no modelo ECAH, Core-shell, Isakovich
A_n', B_n', C_n'	amplitude parcial de compressão, térmica e de cisalhamento das ondas na direção interna na fase dispersa no modelo ECAH
K	número de onda complexo efetivo
N	número de partículas por unidade de volume
P_n, P_n^1	polinômios de Legendre associados (com $m = 0$) representando a distribuição angular de campos associados e seu primeiro tipo
a_c, a_t, a_s	produtos dos raios das partículas pelo número de onda das ondas de compressão, térmica e de cisalhamento do modelo ECAH
$f(\theta)$	amplitude de espalhamento de campo distante
j_n	função esférica de Bessel
z_n	função esférica de Bessel ou uma função esférica de Hankel
γ	razão dos calores específicos
δ_t, δ_s	comprimento de decaimento de ondas térmicas e de cisalhamento

Sobrescrito

* referente ao transdutor receptor (TR B)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1. Revisão Bibliográfica.....	30
1.2. Objetivo Geral e Específicos.....	40
1.2.1. Objetivo Geral	40
1.2.2. Objetivos Específicos	40
1.3. Aspecto Inovador do Presente Trabalho	41
1.4. Organização do Trabalho	41
2. TEORIA DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA	43
2.1. Fundamentos de Acústica	43
2.1.1. Classificação das Ondas Ultrassônicas.....	43
2.1.2. Impedância Acústica	44
2.1.3. Reflexão e Transmissão.....	44
2.1.4. Atenuação Acústica	46
2.1.5. Interferência de Ondas.....	47
2.1.6. Campo Acústico	48
2.1.7. Conversão de Modo.....	49
2.2. Princípio Básico de Medição por Ultrassom.....	50
2.2.1. Largura de Banda	52
2.2.2. Características do Transdutor Ultrassônico.....	52
2.3. Descrição Teórica de Princípios de Medição de Propriedades Acústicas de Líquidos	53
2.3.1. Abordagem de Bjørndal (2007).....	54
2.3.1.1. Cálculo do Coeficiente de Reflexão	56
2.3.1.1.1. Método Ar/Líquido	56
2.3.1.1.2. Método Papadakis de Pulso Curto	56
2.3.1.1.3. Método Baseado na Abordagem de Amplitude Relativa.....	57
2.3.1.2. Coeficiente de Atenuação Acústica	58
2.3.2. Abordagem de Kushibiki <i>et al.</i> (1995).....	59
2.3.3. Velocidade de Propagação do Som	62
2.3.4. Correção da Difração.....	65
3. TEORIA DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA EM SISTEMAS PARTICULADOS..	69
3.1. Fundamentos Básicos de Emulsões	69
3.2. Interpretação de Cálculos da Distribuição de Tamanho de Partícula	76
3.2.1. Média, Mediana e Moda de uma Distribuição de Tamanho de Partículas.....	77
3.3. Teoria de Acústica para Sistemas Particulados.....	78
3.3.1. Regimes de Dissipação Acústica.....	79
3.3.1.1. Regime de Comprimento de Onda Longo	80
3.3.1.2. Regime de Comprimento de Onda Intermediário.....	83
3.3.2. Resumo dos Mecanismos de Interações Acústica para Coloides.....	84
3.4. Teorias do Espalhamento Acústico.....	86
3.4.1. Teoria do Espalhamento Simples e Múltiplo	86
3.4.2. A Teoria de Epstein-Carhart e Allegra-Hawley (ECAH)	88
3.4.3. Descrição Matemática da Teoria ECAH.....	89
3.4.4. As Funções Harmônicas Esféricas	90
3.4.5. A Forma Matricial das Condições de Contorno.....	91
3.4.6. Modelo do Espalhamento Simples	92

3.4.7. Modelo do Espalhamento Múltiplo.....	93
3.4.7.1. Relevância Física dos Coeficientes do Espalhamento A_0 e A_1	96
3.4.7.2. Falha na Teoria ECAH em Altas Concentrações.....	98
3.4.8. Espalhamento Elástico	101
3.5. Outros Modelos Acústicos	105
3.5.1. Modelo de Isakovitch (1948)	105
3.5.2. Modelo Core-Shell	106
3.5.3. Modelo de McClements e Coupland (1996)	108
3.5.4. Modelo ECAH-Core Shell	109
3.5.5. Modelo de Fase Acoplada	109
3.6. Espectroscopia de Atenuação Ultrassônica.....	113
3.6.1. Passos de Análise da Espectroscopia Ultrassônica	113
3.7. Resumo dos Modelos Acústicos	115
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	118
4.1. Material	118
4.2. Célula de Medição.....	118
4.2.1. Considerações de Projeto	119
4.2.2. Simulação da Propagação Ultrassônica.....	121
4.2.3. Descrição da Célula de Medição	124
4.2.4. Conversão de Modo.....	127
4.2.5. Caracterização da Linha de Atraso.....	128
4.3. Sistema de Aquisição de Dados	129
4.3.1. Frequência de Amostragem.....	131
4.4. Processamento dos Sinais	134
4.4.1. Velocidade de Propagação do Som	134
4.4.2. Medição das Amplitudes	135
4.5. Procedimentos Experimentais.....	136
4.5.1. Cálculo do Caminho de Propagação pela Amostra	137
4.5.2. Princípio de Medição R_{eco12_12}	138
4.5.3. Procedimento de Medição Utilizando a Abordagem de Kushibiki <i>et al.</i> (1995).	139
4.5.4. Preparação das Emulsões	140
4.6. Análises e Propriedades Termofísicas	144
4.6.1. Distribuição de Tamanho de Gotas	144
4.6.2. Microscopia Óptica	144
4.6.3. Propriedades Termofísicas Utilizadas nos Modelos Acústicos.....	144
4.6.4. Obtenção da Distribuição de Tamanho de Partícula a partir da Análise da Difração a laser	145
4.7. Cálculo do Espectro de Atenuação devido a Polidispersidade	146
4.8. Desempenho dos Modelos Acústicos.....	148
4.9. Deconvolução do Espectro de Atenuação Acústica em Distribuição de Tamanho de Partículas	149
4.10. Sistema Supervisório.....	151
4.10.1. Sistema Supervisório para os Métodos ABC e R_{eco12_12}	151
4.10.2. Sistema Supervisório para o Método de Medição de um Líquido de Referência	156
4.11. Cálculos de Incertezas.....	157
4.11.1. Medições Acústicas	157
4.11.2. Medições Usando o Mastersizer 2000.....	158
4.11.3. Medições Usando a Espectroscopia Ultrassônica	158

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	160
5.1. Caracterização da Linha de Atraso	160
5.1.1. Largura de Banda, Forma da Onda e Linha de Atraso	160
5.1.2. Velocidade de Propagação do Som e Atenuação Acústica	162
5.2. Determinação do Caminho de Propagação do Som pela Amostra	166
5.3. Sensibilidade da Célula de Medição	167
5.4. Medições Ultrassônicas para Sistemas Homogêneos	170
5.4.1. Óleo de Rícino.....	170
5.4.1.1. Análise do Processamento de Sinal	170
5.4.1.1.1. Abordagem de Bjørndal (2007)	170
5.4.1.1.2. Abordagem de Kushibiki <i>et al.</i> (1995).....	179
5.4.1.2. Validação do Instrumento de Medição	182
5.4.2. Óleo de Girassol	185
5.5. Simulações e Medições Ultrassônicas para Sistemas Heterogêneos	186
5.5.1. Simulação dos Modelos Acústicos.....	186
5.5.1.1. Regime de Comprimento de Onda Longo	186
5.5.1.2. Regime de Comprimento de Onda Intermediário.....	191
5.5.2. Medições Ultrassônicas para Sistemas Heterogêneos.....	196
5.5.2.1. Procedimento Experimental I - Caracterização de Emulsões com Distribuição Monomodal e Gotas Pequenas.....	196
5.5.2.2. Procedimento Experimental II – Caracterização de Emulsões com Distribuição Monomodal e Gotas Grandes	212
5.5.2.3. Procedimento Experimental III – Caracterização de Emulsões com Distribuição Bimodal.....	223
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	237
6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	241
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	243
APÊNDICE.....	256
A. Desenho de Projeto da Célula de Medição Ultrassônica	256
B. Sistemas Supervisórios	264
ANEXO	267
A. Propriedades dos Materiais	267
B. Especificação dos Transdutores	270
C. Relatórios de Análise de Resultado Mastersizer 2000.....	273

1. INTRODUÇÃO

Uma emulsão é definida como uma dispersão de gotículas de um líquido em outro líquido imiscível. A fase que está presente na forma de gotas é chamada de fase dispersa e a fase em que as gotas estão dispersas é chamada de contínua. As emulsões pertencem à classe dos sistemas coloidais e são encontradas em diversos setores industriais, como por exemplo, na indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, tintas, agroquímicos e petrolífera (FRIBERG; LARSSON; SJÖBLOM, 2004; CHALLIS *et al.*, 2005; TADROS, 2016).

A concentração da fase dispersa e a distribuição de tamanho de gotas (DTG) em emulsões são propriedades de fundamental importância que afetam a estabilidade e outras propriedades macroscópicas das emulsões (TADROS, 2016). Pelo monitoramento dessas propriedades ao longo do tempo, é possível conhecer a dinâmica dos processos e obter informações sobre o estado de dispersão para um maior controle sobre a qualidade de um produto (BABICK, 2016).

Uma técnica que tem se mostrado bastante promissora é a espectroscopia ultrassônica. Ela compreende um campo da acústica, voltado para a determinação simultânea da distribuição do tamanho de gotas e da concentração de suspensões e emulsões. Essas variáveis podem ser determinadas medindo-se a velocidade de propagação do som e o coeficiente de atenuação acústica da amostra em função da frequência e através de uma teoria de propagação de ondas ultrassônicas apropriada para interpretar os espectros (BABICK, 2016).

A vantagem da técnica em relação a outras como, por exemplo, o espalhamento de luz, é a sua aplicabilidade para sistemas de partículas altamente concentrados e opticamente opacos. Além disso, outras vantagens da técnica incluem a medição não intrusiva, não invasiva, de rápida resposta e capaz de lidar com aplicações *on-line* (WESER *et al.*, 2013).

Devido às suas vantagens, a espectroscopia ultrassônica tem sido aplicada no estudo de muitos processos industriais tais como: cristalização (MOUGIN *et al.*, 2003; HIPP *et al.*, 2000; GRÖN *et al.*, 2003; SHUKLA; PRAKASH; ROHANI, 2010a), detecção da agregação de asfaltenos em petróleo bruto (ABBOTT; POVEY, 2012), monitoramento de lamas concentradas (STOLOJANU; PRAKASH, 2001) e outras aplicações, incluindo indústrias farmacêuticas (MCCLEMENTS; MCCLEMENTS, 2016) e alimentícia (CHANDRAPALA, 2015), bem como na medicina para investigação de tecidos biológicos (SHUNG; THIEME, 1993).

A técnica pode usar diferentes arranjos experimentais para medir a parcela de energia do sinal acústico que é espalhada devido à presença de partículas dispersas em uma fase

contínua, conforme descrito por McClements (2006). Um transdutor (operando no modo pulso eco) com uma parede refletora (ou sem) ou dois transdutores (operando em modo transmissão-recepção) são dispostos face a face ou acoplados a uma linha de atraso para formar um canal (com caminho fixo ou variável) de propagação de ondas ultrassônicas, onde a amostra a ser caracterizada é inserida.

Os transdutores podem ser excitados por sinais de onda contínua, *burst* ou métodos pulsados. A partir de um princípio de medição adequado para determinar a atenuação ultrassônica e a velocidade de propagação do som na amostra, é possível extrair informações sobre o estado de dispersão, mecanismos de dissipação dominantes e até informações sobre as interações partícula-partícula.

Para relacionar as propriedades acústicas de um sistema heterogêneo com o tamanho de gotas e a concentração de fase dispersa, é necessária utilizar uma teoria de propagação de ondas ultrassônicas através de um líquido contendo um conjunto de partículas. As propriedades acústicas de um sistema de partículas são relacionadas às alterações na fase e magnitude da onda devido às interações da onda ultrassônica com as partículas e o líquido circundante (MCCLEMENTS, 1996).

Os avanços nas investigações das teorias ao longo de décadas possibilitaram que várias teorias acústicas de propagação ultrassônica empregadas para interpretar os espectros de atenuação experimental fossem desenvolvidas e aprimoradas. A mais amplamente utilizada é a teoria ECAH baseada no trabalho desenvolvido inicialmente por Epstein e Carhart (1953) e posteriormente generalizado por Allegra e Hawley (1972).

Estudos sobre a caracterização de emulsões de óleo em água usando modelos acústicos aplicados para o regime de comprimento de onda longo (o tamanho da partícula é muito menor do que o comprimento da onda ultrassônica) foram realizados a partir de modificações da teoria do espalhamento simples ECAH (CHALLIS *et al.*, 2005; HERRMANN; MCCLEMENTS, 1999; LLOYD; BERRY, 1967; MCCLEMENTS; HEMAR; HERRMANN, 1999; WATERMAN; TRUELL, 1961). Os resultados mostraram que a espectroscopia ultrassônica pode ser usada para analisar emulsões com concentrações de fase dispersa de até 70% em volume, desde que os efeitos de sobreposição das ondas térmicas sejam incorporados à teoria tradicional. No entanto, muitas análises estão limitadas ao caso de sistemas heterogêneos quase monodispersos e tamanho de partículas pequenas (diâmetro menor que 2 μm).

Para condições do regime de comprimento de onda intermediário, que geralmente ocorrem quando a frequência do sinal acústico excede 10 MHz e tamanhos de partículas

maiores que 10 μm , o mecanismo de dissipação acústica dominante pode ser o espalhamento acústico. Vários trabalhos têm mostrado que os modelos acústicos baseado nas teorias de Faran (1951), Morse e Ingard (1986) e Hay e Mercer (1985) estão disponíveis para a previsão do espectro de atenuação para sistemas que apresentam grandes partículas e mostram-se em boa concordância com as medições experimentais em concentrações baixas e moderadas (até 20%).

Os avanços na compreensão das teorias de propagação ultrassônica, na instrumentação e o aumento da capacidade de processamento dos computadores, possibilitaram o surgimento de equipamentos ou sondas comerciais para fins de caracterização ou monitoramento da concentração e distribuição do tamanho de gotas. Alguns exemplos de instrumentos ultrassônicos comerciais são resumidos nos trabalhos de Scott, Boxman e Jochen (1995) e Challis *et al.* (2005).

Esses instrumentos apresentam um custo altamente elevado, pois o nível de tecnologia envolvida no projeto de uma sonda é bastante complexo e compreende várias fases como: projeto mecânico, seleção da instrumentação e sensores, domínio do princípio de medição e processamento de dados, domínio da teoria envolvida para interpretar os fenômenos físicos, testes de calibração e validação, e implementação em um sistema embarcado. Alguns métodos utilizados por estes instrumentos não são bem conhecidos porque são de propriedade de empresas que usam as técnicas internamente (CHALLIS *et al.*, 2005). Além disso, o acesso a estes dispositivos fica restrito à determinados grupos de pesquisa, geralmente financiados por empresas privadas, onde os investimentos são maiores.

Existe um grande interesse por parte da comunidade científica internacional em desenvolver seus próprios sistemas de medição utilizando a espectroscopia ultrassônica com a principal finalidade de não perturbar a mistura de maneira que altere seu estado, tal como ocorre em medições usando a técnica da difração a laser. Diferentes projetos de sistemas de medições e técnicas de processamento de sinais, desenvolvimento de teorias mais sofisticadas que estendem a aplicação para condições reais de processo e os avanços na instrumentação ultrassônica tem permitido avanços significativos no campo da espectroscopia ultrassônica para estimar a concentração e distribuição de tamanho de partículas em sistemas coloidais. Assim, é possível aumentar o acesso a essas tecnologias e criar possibilidades para desenvolver sondas alternativas, robustas e econômicas e garantir a competitividade comercial das sondas.

Baseado nesse contexto, como principais desafios científicos desta tese de doutorado podem-se destacar: o desenvolvimento de uma célula de medição ultrassônica e o conhecimento de técnicas de processamento de sinais para calcular as propriedades acústicas de emulsões de água em óleo; a compreensão de diferentes teorias de propagação de ondas

ultrassônica em sistemas heterogêneos; o desenvolvimento de sistemas supervisórios para análise e monitoramento das propriedades acústicas, concentração e determinação da distribuição de tamanho de gotas baseada na técnica de espectroscopia ultrassônica; além do conhecimento de técnicas de otimização não-linear para o problema de inversão matemática dos modelos acústicos.

Ressalta-se que, de acordo com a revisão bibliográfica realizada, não foi encontrado no Brasil, nenhum grupo de pesquisa utilizando a espectroscopia ultrassônica para esta finalidade. Muitos deles usam instrumentos comerciais para a caracterização quanto a distribuição do tamanho de gotas e concentração baseado nesta técnica, porém, sem estudar as teorias de interpretação do espectro de atenuação acústica (OLIVEIRA, 2010).

Conforme descrito em Dukhin (2018), não é possível estimar o número total de instrumentos das diversas empresas, como por exemplo, Malvern, Matec, Colloidal Dynamics e Sympatec que também estão sendo usados para fins de caracterização da distribuição do tamanho de partículas no campo de sistemas coloidais, mas afirma que existam mais de 200 grupos em todo o mundo. Atualmente, existem mais de 100 grupos nos Estados Unidos, Alemanha, Japão, Taiwan, China, Reino Unido, Bélgica, Finlândia, Cingapura, Coreia do Sul, México e Canadá usando apenas instrumentos da *Dispersion Technology Inc.* (New York, Estados Unidos) baseados em ultrassom. Portanto, o tema desta tese de doutorado tem um foco inovador no Brasil, e pode contribuir para a emancipação tecnológica em relação aos países fornecedores de sondas baseado na espectroscopia ultrassônica.

1.1. Revisão Bibliográfica

A determinação da distribuição do tamanho de gotas é de fundamental importância para a compreensão do comportamento reológico, estabilidade e controle de qualidade de processos. A literatura mostra que existe uma grande quantidade de técnicas para a determinação do tamanho de partículas aplicadas em sistemas coloidais. As diferenças estão relacionadas ao princípio de medição (espalhamento da luz, ultrassom, imagem), forma de aplicação (*off-line*, *in-line*, *on-line*, *at-line*), faixa de tamanho de partículas, faixa de concentração, tipo de distribuição (comprimento de corda, em volume, em número), tempo de medição, etc.

Conforme reportado por Babick (2016), algumas delas estão limitadas à análise de forma *off-line*, necessitando de uma preparação (diminuindo desta forma a frequência de amostragem das medições) ou diluição da amostra antes de inserir no instrumento ou equipamento de análise, inviabilizando a aplicação em processos que necessitam de uma alta

taxa de amostragem. Uma baixa amostragem das medições nem sempre reproduz as condições reais do processo. Além disso, uma diluição pode resultar em mudanças na distribuição do tamanho de gotas devido a ruptura, floculação ou coalescência das partículas, segundo Dowding, Goodwin e Vincent (2001). Outras técnicas, embora sejam utilizadas para o monitoramento em tempo real, são realizadas de forma *on-line*, necessitando desviar uma parte da corrente do processo e conduzir ao analisador.

Em determinado processo industrial, por exemplo, na exploração e produção de petróleo, existe a necessidade de se obter informações sobre a distribuição do tamanho de gotas nas condições do reservatório e mesmo nas linhas de produção. Porém, essas informações são conhecidas apenas nas condições de superfície, quando uma amostra é levada ao laboratório para analisar, de modo que se monitoradas em linha, os engenheiros poderiam tomar ações sobre o processo para otimizar a produção e evitar grandes custos operacionais.

De acordo com Babick (2016), as técnicas de determinação de tamanho de partículas mais relevantes na caracterização de emulsões são: os métodos de imagem por meio da microscopia óptica, a técnica de Medição da Reflectância de Feixe Focado (*FBRM* do inglês *Focused Beam Reflectance Measurement*), Espalhamento de luz (do inglês *Light Scattering*) e a Espectroscopia Ultrassônica (do inglês *Ultrasonic Spectroscopy*). Existem também os métodos foto-ópticos de medição *in-situ* de tamanhos de partículas para diferentes sistemas particulados (PANCKOW *et al.*, 2017).

Atualmente, existe uma grande quantidade de analisadores comerciais baseados nos diferentes princípios de medição, como por exemplo, a sonda de medição FBRM da empresa *Mettler-Toledo Lasentec* que utiliza o princípio de Medição da Reflectância de Feixe Focado para aplicações *in-line* e é capaz de medir tamanhos de partículas entre 0,5 até 2000 μm . Este instrumento mede os perfis da Distribuição do Comprimento de Corda (DCC) e não o diâmetro das partículas. Um comprimento de corda é uma linha reta entre dois pontos quaisquer nas bordas de uma partícula. As DCC's são fornecidas em diferentes formatos pelo software de análise de dados, como distribuição em números e distribuição ponderada por volume. De acordo com Li, Wilkinson e Patchigolla (2005), converter este parâmetro para diâmetro de gota não é uma tarefa trivial, porém, para muitos processos, as medições das DCC's são adequadas para monitorar as alterações dinâmicas do processo, particularmente relacionadas à distribuição de tamanho de partículas, formato das partículas, concentração e comportamento reológico de suspensões.

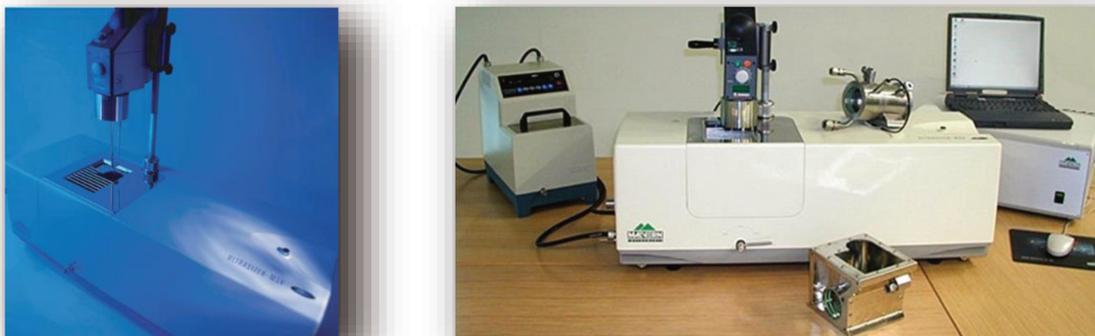
Embora as técnicas ópticas sejam muito populares, muitas delas necessitam de uma diluição das suspensões para um conteúdo de sólidos inferior a 1% em volume. Isto é necessário

pois, suspensões densas são opacas ou porque a transmissão e o espalhamento de luz estão sujeitos aos efeitos indesejados da concentração, como por exemplo, o espalhamento múltiplo. Em tais situações, o campo da acústica tem-se se mostrado como uma ferramenta alternativa para o estudo de dispersões (BABICK, 2016).

Espectroscopia ultrassônica é o termo genérico para designar todas as técnicas de determinação do tamanho de partículas que são baseadas na medição da velocidade de propagação do som ou da atenuação acústica no domínio da frequência (principalmente entre 100 kHz a 200 MHz) e o uso de uma teoria de propagação de ondas ultrassônicas através de um conjunto de partículas para interpretar o espectro de atenuação ultrassônica (MCCLEMENTS, 1991; BABICK, 2016).

Os estudos sobre a espectroscopia ultrassônica para a caracterização de dispersões têm mostrado um grande potencial de aplicação da técnica para avaliar a cinética dos processos de cristalização (DICKINSON; MA; POVEY, 1996; HIPP *et al.*, 2000; MOUGIN *et al.*, 2003; GRÖN *et al.*, 2003, SHUKLA; PRAKASH; ROHANI, 2010a), floculação (MCCLEMENTS, 1994; CHANAMAI; HERRMANN; MCCLEMENTS, 1998; HERRMANN *et al.*, 2001) e cremeação (HIBBERD *et al.*, 1997). Além disso são reportadas aplicações em monitoramento de processos de agregação de suspensões densas de sílica (TOURBIN; FRANCES, 2009), detecção da agregação de asfalto em óleo cru (ABBOTT; POVEY, 2012), monitoramento de lamas concentradas (STOLOJANU; PRAKASH, 2001) e outras aplicações incluindo indústrias farmacêutica (MCCLEMENTS; MCCLEMENTS, 2016) e alimentícia (CHANDRAPALA, 2015) e na medicina para investigação de tecidos biológicos (SHUNG; THIEME, 1993). Esses estudos têm sido realizados tanto com instrumentos ultrassônicos comerciais ou instrumentos desenvolvidos pelos próprios grupos de pesquisas.

Com relação aos equipamentos ultrassônicos, vários instrumentos são encontrados na literatura e que seguem princípios básicos de medições ultrassônicas, porém três equipamentos têm sido reportados com mais frequência nos trabalhos de caracterização de sistemas coloidais. O primeiro, corresponde ao espectrômetro acústico comercial *Ultrasizer* (*Malvern Instruments Ltd.*, Estados Unidos), conforme mostrado na Figura 1. 1. O equipamento pode operar na faixa de frequência entre 1 e 150 MHz, capaz de medir tamanhos de partículas entre 0,01 até 1000 μm e com fração de volume de até 70%. O instrumento calcula a distribuição de tamanho de partícula através de um algoritmo de inversão baseado na teoria ECAH e opera de forma *off-line*.

Figura 1. 1 – Equipamento *Malvern Ultrasizer™ MSV*.

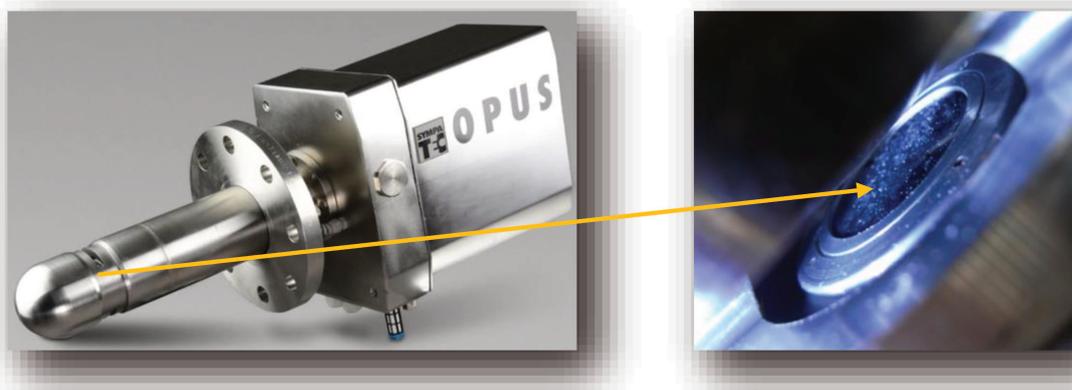
Fonte: Figuras retiradas de Challis *et al.* (2005) e Abbott e Povey (2012).

O segundo instrumento de medição ultrassônica para medição da distribuição de tamanho de partículas *in-line* é o sistema *OPUS* (*Sympatec GmbH*, Alemanha), conforme mostrado na Figura 1. 2. Além de realizar análises em suspensões opacas em altas concentrações (tipicamente até 70% em volume), a sonda apresenta outras vantagens como por exemplo, a contaminação dos componentes do sensor não afeta os resultados das medições e o volume completo na zona de medição é analisado, fornecendo resultados mais representativos do processo. O sistema *OPUS* necessita das propriedades acústicas do fluido a ser analisado que são medidas com alta precisão pelo próprio equipamento. Uma das grandes vantagens deste sistema de medição em relação aos outros sistemas é a introdução no seu algoritmo de estimativa da distribuição do tamanho de partículas de um modelo de correção de bolhas de gás para a redução confiável de ruídos presente em alguns processos industriais (SMITH; PANKEWITZ; BEHRENS, 2010). No entanto, a viscosidade da fase contínua deve ser conhecida para as medições. Além disso, de acordo com Shukla, Prakash e Rohani (2010a), são necessárias várias etapas de calibração em todas as condições em que as medições serão realizadas. O processo de calibração é específico para um determinado tipo e faixa de tamanho de partículas.

A empresa norte-americana *Dispersion Technology* também fornece dois modelos (modelo DT-100, conforme a Figura 1. 3, e o modelo DT-110, *Dispersion Technology, Inc.*, New York, Estados Unidos) de equipamentos para medição em laboratório da distribuição de tamanho partículas em sistemas coloidais. Os equipamentos operam na faixa de frequência de 1-100 MHz e podem medir uma faixa de tamanhos de 5 nm até 1000 μ m considerando distribuições log-normal ou bimodal, e uma faixa de concentração de 0,1-50% em volume.

Quando as amostras estão fora da faixa de concentração limite de aplicabilidade dos modelos acústicos para calcular o tamanho das partículas (por exemplo, concentrações maiores que 60% em volume, ou partículas não homogêneas, como esferas de vidro ocas), a atenuação e a velocidade do som ainda são muito úteis para aplicações de controle de qualidade de processos. O espaço entre o transdutor transmissor e o receptor é móvel, o que elimina qualquer necessidade de calibração, podendo analisar amostras pouco ou muito atenuantes. O cálculo da distribuição do tamanho de partícula requer informações sobre as massas específicas das fases, da viscosidade da fase contínua e da concentração das partículas (HORIBA; DISPERSION TECHNOLOGY, 2017).

Figura 1. 2 – Sistema de medição *opus* com detalhe para a visualização dentro da zona de medição da sonda.



Fonte: Figuras retiradas de Sympatec (2019).

Figura 1. 3 – Espectrômetro acústico modelo DT-100 da *Dispersion Technology Inc.*



Fonte: Figura retirada de *Dispersion Technology Inc.* (2019).

A vantagem mais promissora da técnica de espectroscopia ultrassônica é a sua aplicabilidade a sistemas de partículas altamente concentrados (até 70% em volume) (MCCLEMENTS, 1991b; GEERS; WITT, 2003). Além disso, os métodos ultrassônicos em geral são capazes de lidar com aplicações *on-line* onde a amostragem e preparação como por exemplo, a diluição, podem ser evitados (WESER *et al.*, 2013).

A principal limitação dessa técnica é que ela requer um conjunto de propriedades termofísicas dos componentes das fases, sendo algumas delas difíceis de obter. Por exemplo, a compressibilidade adiabática, a condutividade térmica, o calor específico, a viscosidade, a massa específica, a expansividade térmica e a atenuação acústica que afetarão, em menor ou maior grau, a propagação das ondas acústicas no meio (MCCLEMENTS, 2006; POVEY, 2013). Segundo Povey (2013), outro aspecto limitante não só das técnicas acústicas, como também das técnicas de espalhamento de luz, é que elas são muito sensíveis às propriedades físicas e as variações de temperatura da amostra. Além disso, algumas teorias não levam em consideração a presença bolhas de ar que pode interferir no sinal ultrassônico (MCCLEMENTS, 1996).

Geers e Witt (2003) mostraram que a forma das partículas causa um grande desvio entre as medidas experimentais e as previsões obtidas pelos modelos usados no sistema de medição *OPUS* (*Sympatec GmbH*, Alemanha). Para partículas de vidro esféricas, a função de extinção calculada pela teoria de espalhamento descreveu muito bem o resultado medido. Por outro lado, eles observaram um grande desvio entre a função de extinção calculada e medida para partículas irregulares de quartzo. A teoria de espalhamento utilizada no algoritmo assume partículas esféricas e, portanto, não pôde descrever partículas de formato irregular. Os autores sugerem uma análise complementar da distribuição de tamanho de partículas por outro método (por exemplo, difração a laser) para ser combinado com o espectro de extinção ultrassônico medido da mesma amostra.

Segundo Dukhin e Goetz (2010), a aplicação da espectroscopia ultrassônica na caracterização de emulsões está associada, em grande parte, aos nomes de McClements e Povey. De fato, cada um conduziu seu grupo de pesquisa e tornou “Acústica e Emulsões”, um tema central de suas pesquisas. Os grupos dedicaram grandes esforços tanto no desenvolvimento teórico como experimental. No âmbito experimental, os grupos de pesquisa desenvolveram vários sistemas de medições de propriedades acústicas de líquidos que contribuíram bastante para o avanço da espectroscopia ultrassônica. A teoria do espalhamento acústico foi amplamente estudada para vários sistemas dispersos, confrontando as previsões

teóricas com os resultados experimentais, buscando correlacionar a velocidade e atenuação acústica com o tamanho das partículas e concentração da fase dispersa.

No capítulo 3 deste trabalho, foram revisadas algumas teorias de propagação de ondas ultrassônicas em sistemas heterogêneos mostrando os principais avanços obtidos pelos autores bem como o tratamento matemático utilizado para a descrição das medidas ultrassônicas. Elas incluem as teorias geralmente aplicadas para o regime de comprimento de onda longo tais como: espalhamento simples de McClements e Coupland (1996), espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961) e espalhamento múltiplo estendida de McClements, Hemar e Herrmann (1999), Isakovich (1948), Core-Shell de Hemar *et al.* (1997), Fase-Acoplada de Evans e Attenborough (1997); e a teoria desenvolvida por Faran (1951) aplicada para o regime de comprimento de onda intermediário (o tamanho da partícula é da ordem de magnitude do comprimento de onda).

A teoria de Isakovich (1948) que descreve o mecanismo de dissipação térmica é válida apenas para sistemas diluídos e que geralmente apresentam um baixo contraste de massas específicas entre as fases, por não levar em consideração qualquer interação partícula-partícula. De acordo com Dukhin e Goetz (2017), o termo “diluído” pode parecer confuso, em virtude de observações experimentais mostrarem que frequentemente, não existem interações termodinâmicas partícula-partícula para até 30% em volume. Portanto, o modelo de Isakovich (1948) tem sido aplicado em vários sistemas práticos como emulsões, polímeros e partículas leves para sistemas que apresentam uma faixa de fração de volume muito maior do que se poderia esperar.

Hemar *et al.* (1997) realizaram um estudo experimental e teórico comparando os resultados obtidos entre os modelos de Isakovich (1948) e Core-Shell de Hemar *et al.* (1997) para dois tipos de óleos com características diferentes. Os excessos de atenuação calculados pelos modelos foram analisados com emulsões monodispersas de óleo de silicone em água, com gotículas de tamanho variando entre 230 nm e 760 nm e fração de volume entre 5% e 50%, e emulsões de hexadecano em água, com gotículas de tamanho variando entre 46 nm e 900 nm e fração de volume entre 5 e 45%. Para o caso das emulsões de silicone, foi observado que o modelo core-shell descreveu muito bem toda a faixa de frequências para concentrações de até 50% para o qual o modelo de Isakovich (1948) desvia significativamente. Para o caso das emulsões de hexadecano, pode-se notar que o modelo core-shell apresentou uma divergência significativa em relação as medições experimentais em altas frequências. Os autores atribuíram essa diferença ao efeito visco-inercial devido ao alto contraste de massas específicas entre o hexadecano e a água. No caso de emulsões de silicone, onde existe um baixo contraste de

massas específicas entre os fluidos, o modelo Core-Shell de Hemar *et al.* (1997) descreveu de forma muito precisa os resultados experimentais, onde o mecanismo de dissipação térmica é dominante.

Evans e Attenborough (1997) combinaram as teorias de Gumerov, Ivandaev e Nigmatulin (1988), Harker e Temple (1988) e Schwarz e Margulies (1991) e desenvolveram um modelo de fase acoplada considerando os mecanismos de dissipação térmica e viscosa e uma fase particulada monodispersa e compressível. Devido a essas características, o modelo proposto tem sido usado em sistemas de suspensão e emulsão e fornecido boas previsões para baixa frequências (< 2 MHz), partículas pequenas (diâmetro menor que $2 \mu\text{m}$) e concentrações de até 30% em volume.

Uma versão simplificada do modelo de espalhamento múltiplo baseado na teoria de Waterman e Truell (1961) foi proposta por McClements (1991). O modelo de Waterman e Truell (1961) não prevê as interações térmicas ou viscosas entre partículas de modo que a modelagem da propagação de ondas ultrassônica não tem sido aplicado com sucesso em emulsões concentradas de acordo com Herrmann, Boltenhagen e Lemar (1996). Este modelo tem mostrado boa concordância com as medições experimentais para emulsões diluídas ($\phi_v < 0,15$) e para emulsões mais concentradas com partículas pequenas entre $0,1$ e $1,8 \mu\text{m}$ (MCCLEMENTS; POVEY, 1989; MCCLEMENTS, 1992).

McClements, Hemar e Herrmann (1999) combinaram a teoria do espalhamento múltiplo desenvolvida por McClements (1992) com a teoria Core-Shell desenvolvida por Hemar *et al.* (1997). Eles buscaram juntar as teorias para formular um novo modelo que superasse as limitações de cada teoria baseado nos seguintes critérios: a) a teoria ECAH para o espalhamento múltiplo baseado no modelo de Waterman e Truell (1961) não fornece bons resultados para sistemas emulsionados com altas concentrações devido a sobreposição de ondas térmicas geradas pelas gotículas na presença de um campo ultrassônico; b) a teoria Core-Shell de Hemar *et al.* (1997), embora consiga quantificar a influência da sobreposição das ondas térmicas, não leva em consideração efeitos do espalhamento múltiplo, absorção intrínseca ou visco-inercial. Os autores mostraram que a nova abordagem forneceu boas previsões das propriedades ultrassônicas de emulsões de óleo hexadecano em água para concentrações de até 53% em volume do que a teoria do espalhamento múltiplo tradicional de Waterman e Truell (1961).

Grande parte dos trabalhos desenvolvidos pelos grupos de McClements e Povey, e as outras teorias descritas anteriormente são válidas no regime de comprimento de onda longo. Além disso, as análises são limitadas para o caso de sistemas monodispersos, de modo que elas

ainda são incapazes de ser aplicadas em processos industriais que apresentam tamanhos de partículas grandes e sistemas concentrados.

Devido à complexidade matemática na descrição dos fenômenos acústicos de interação onda-partícula para o regime de comprimento de onda intermediário, onde ocorrem partículas com tamanhos maiores, poucos modelos teóricos têm sido propostos na literatura. Os estudos mostram que as teorias desenvolvidas por Anderson (1950) (partículas fluidas esféricas dispersas) e Faran (1951) (partículas esferas sólidas, elásticas e imóveis) têm sido frequentemente usadas para descrever o espalhamento elástico de emulsões e suspensões (RICHTER; BABICK; RIPPERGER, 2005; RICHTER; VOIGT; RIPPERGER, 2007).

As abordagens aplicadas por Anderson (1950) e Faran (1951) mostram que o espalhamento elástico em sólidos difere do espalhamento elástico em emulsões. De acordo com Richter, Voigt e Ripperger (2007), as ondas de cisalhamento (ou transversais) não são transmitidas em fluidos dispersos em um meio contínuo. Em sólidos, a onda de cisalhamento ocorre como uma forma adicional da onda longitudinal (ou de compressão). Feuillade e Clay (1999) demonstraram que a teoria de Anderson (1950) é equivalente a teoria desenvolvida por Faran (1951) desde que a propagação da onda de cisalhamento seja desprezível. Portanto, a teoria de Anderson (1950) é um caso particular da teoria de Faran (1951).

Um dos primeiros trabalhos a analisar sistemas coloidais polidispersos de partículas maiores do que 10 μm no regime de comprimento de onda intermediário foi desenvolvido por Richter, Babick e Ripperger (2005). Eles utilizaram o modelo de Faran (1951) que descreve o mecanismo de espalhamento elástico para prever o espectro de atenuação experimental para diferentes partículas sólidas suspensas em um líquido. Eles consideraram a polidispersidade no modelo acústico com sendo uma superposição linear da contribuição da atenuação de cada classe de tamanho. Os resultados das distribuições de tamanho de materiais com diversos contrastes acústicos foram comparados com as medições da técnica de difração a laser e mostraram-se em concordância para grande parte das suspensões estudadas.

Richter, Voigt e Ripperger (2007) também utilizaram o modelo de Faran (1951) para descrever o espalhamento elástico em sistemas emulsionados de óleo em água para baixas concentrações de fase dispersa ($\phi_v = 1-6\%$ em volume). Os autores utilizaram uma metodologia para computar a polidispersidade no modelo acústico. O estudo mostrou que a abordagem de espalhamento elástico, que inclui a propagação de ondas de cisalhamento, pode ser aplicada para estimar o tamanho de gotas em emulsões de óleo em água em torno de 100 μm , desde que as ondas de cisalhamento tendem a pequenos valores.

Shukla, Prakash e Rohani (2010b) propuseram um novo modelo a partir de modificações do modelo de espalhamento de Morse e Ingard (1968), levando em consideração os efeitos do ângulo de espalhamento. O modelo de Morse e Ingard (1968) foi proposto para estimar a atenuação no regime de comprimento de onda intermediário e calcula a potência perdida em termos de áreas da seção transversal de espalhamento e absorção intrínseca das partículas monodispersas em uma determinada frequência. A inclusão do tamanho do detector nos cálculos do espectro de atenuação acústica teórica usando o modelo de Morse e Ingard (1968) resultou em boa concordância com as medidas experimentais, conferindo aos autores uma patente (PRAKASH; SHUKLA; ROHANI, 2009). Além disso, os autores estenderam a teoria para considerar várias frequências e a polidispersidade no modelo.

Lloyd e Berry (1967) corrigiram e estenderam a teoria do espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961) (MCCLEMENTS, 1988). O modelo de Lloyd e Berry (1967) tem sido usado em várias aplicações conforme os experimentos realizados por Challis *et al.* (2005), porém, algumas literaturas têm mostrado que o modelo não prediz com boa concordância as medidas experimentais em baixa frequências, altas concentrações de fase dispersa ou partículas pequenas (PINFIELD, 2013; PINFIELD, 2014). Para essas condições, os efeitos dos modos de onda térmica e de cisalhamento produzidos pelo espalhamento das ondas acústicas pelas partículas podem afetar outras partículas devido à espessura das camadas térmicas e viscosas interagirem umas com as outras. Esses efeitos não são inclusos na teoria do espalhamento múltiplo de Lloyd e Berry (1967).

Luppé, Conoir e Norris (2012) desenvolveram relações para generalizar a teoria do espalhamento múltiplo de Lloyd e Berry (1967) para incluir os campos de ondas térmicas e viscosas espalhadas pelas partículas esféricas. Com as formulações de Luppé, Conoir e Norris (2012), um grupo de pesquisadores da Inglaterra liderados por Pinfield e Forrester tem realizado vários estudos experimentais e teóricos de caracterização de emulsões e suspensões para incluir os efeitos de sobreposição das camadas térmicas (PINFIELD, 2013; PINFIELD, 2014; FORRESTER; PINFIELD, 2018) e viscosas (PINFIELD; FORRESTER; LUPPÉ, 2015; FORRESTER; HUANG; PINFIELD, 2016; FORRESTER *et al.*, 2016; PINFIELD; FORRESTER, 2017) na teoria do espalhamento múltiplo. Os estudos mostraram uma boa concordância entre os resultados obtidos pelos novos modelos desenvolvidos e as medições experimentais de suspensões e emulsões para certas faixas de tamanho de partícula (diâmetro menor que 1 μm), concentração (até 30% em volume) e frequência (até 100 MHz).

1.2. Objetivo Geral e Específicos

1.2.1. Objetivo Geral

Desenvolver um sistema experimental e computacional de medição ultrassônica de baixo custo para caracterização quanto a distribuição do tamanho de gotas de emulsões de água em óleo baseado na técnica de espectroscopia ultrassônica.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver uma célula de medição ultrassônica para a determinação de propriedades físicas e acústicas de líquidos homogêneos e heterogêneos;
- Avaliar os princípios de medição ultrassônica utilizados para a estimativa da atenuação acústica e velocidade de propagação do som em amostras líquidas e validar as abordagens usadas com líquidos de referência;
- Elaborar um procedimento experimental para obter emulsões de água em óleo com diferentes características de distribuições de tamanho de partículas;
- Realizar um amplo estudo sobre teorias de propagação acústica em sistemas heterogêneos para diferentes regimes de comprimentos de onda visando à implementação computacional de modelos para interpretação e determinação de distribuição de tamanhos de gotas em emulsões de água em óleo;
- Avaliar o desempenho de alguns modelos físicos de propagação de ondas ultrassônicas em sistemas heterogêneos para descrever os espectros de atenuação ultrassônica experimental;
- Incorporar a polidispersidade no cálculo da atenuação acústica teórica;
- Elaborar um procedimento de inversão matemática para estimar a distribuição do tamanho de gotas, considerando sistemas monomodais e bimodais;
- Avaliar o desempenho da caracterização quanto à determinação da distribuição do tamanho de gotas através das medidas de incertezas padrão do tipo A;
- Avaliar o comportamento da velocidade de propagação do som e da atenuação acústica em função da concentração de fase dispersa;
- Desenvolver um sistema supervisor em ambiente LabView para a simultânea aquisição e processamento de sinais ultrassônicos, e monitoramento das propriedades físicas, acústicas e microscópicas das amostras de interesse.

1.3. Aspecto Inovador do Presente Trabalho

No presente trabalho foram utilizadas 6 teorias de propagação de ondas ultrassônicas em sistemas heterogêneos aplicadas para o regime de comprimento de onda longo que foram: a teoria do espalhamento simples de McClements e Coupland (1996), a teoria do espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961), a teoria do espalhamento múltiplo estendida de McClements, Hemar e Herrmann (1999), a Isakovich (1948), a teoria Core-Shell de Hemar *et al.* (1997), a teoria de Fase-Acoplada de Evans e Attenborough (1997); e a teoria desenvolvida por Faran (1951), aplicada para o regime de comprimento de onda intermediário.

Todas as teorias para o regime de comprimento de onda longo foram testadas somente para emulsões do tipo óleo em água com diferentes óleos como fase dispersa, onde geralmente as gotas apresentam um comportamento esférico. Neste trabalho, essas teorias foram aplicadas para emulsões de água em óleo. Além disso, embora as teorias sejam aplicadas para sistemas monodispersos, no presente trabalho foi utilizado um procedimento de inversão matemática baseado em técnicas de otimização não linear para estimar o tamanho das gotas considerando um sistema polidisperso (monomodal e bimodal) de emulsões de água em óleo de girassol para verificar a aplicabilidade das teorias em estimar a distribuição de tamanhos de gotas em diferentes distribuições e concentrações de fase dispersa. Além disso, foi desenvolvida e adaptada do trabalho de Bjørndal (2007), uma célula de medição ultrassônica não intrusiva, considerando o escoamento da amostra através deste sistema, e que apresenta uma aplicação potencial para medições *on-line* de distribuições de tamanho de gotas para processos envolvendo sistemas coloidais.

1.4. Organização do Trabalho

Este trabalho foi estruturado da seguinte forma:

No capítulo 2 apresenta-se uma breve revisão sobre os principais fenômenos acústicos envolvidos na dissipação de energia em sistemas homogêneos, bem como a descrição teórica das abordagens utilizadas para o cálculo das propriedades físicas e acústica de líquidos.

No capítulo 3 apresenta-se uma breve fundamentação teórica sobre coloides e princípios básicos sobre caracterização quanto a distribuição do tamanho de partículas, seguida por uma fundamentação teórica sobre as diferentes teorias de propagação de ondas ultrassônicas em sistemas heterogêneos utilizadas neste trabalho e os principais passos de análise envolvidos na aplicação da técnica de espectroscopia ultrassônica.

No capítulo 4 foram apresentados os fluidos, as considerações de projeto da célula de medição desenvolvida, os procedimentos experimentais de preparação das emulsões e obtenção das propriedades ultrassônicas e o procedimento de inversão matemática aplicado para transformar espectros de atenuação acústica experimental em distribuição de tamanho de partículas.

No capítulo 5 apresentam-se os resultados de medições de propriedades acústicas do óleo de rícino usado como fluido de referência para a calibração da célula de medição ultrassônica; uma etapa de avaliação dos métodos de processamento de sinais baseado nos princípios de medições ultrassônicas para a obtenção das melhores condições de estimativa do coeficiente de atenuação acústica e velocidade de propagação do som; os resultados de simulações das diferentes teorias para validar os modelos acústicos aplicados neste trabalho; e os resultados da análise da espectroscopia ultrassônica para estimar as distribuições de tamanho de gotas.

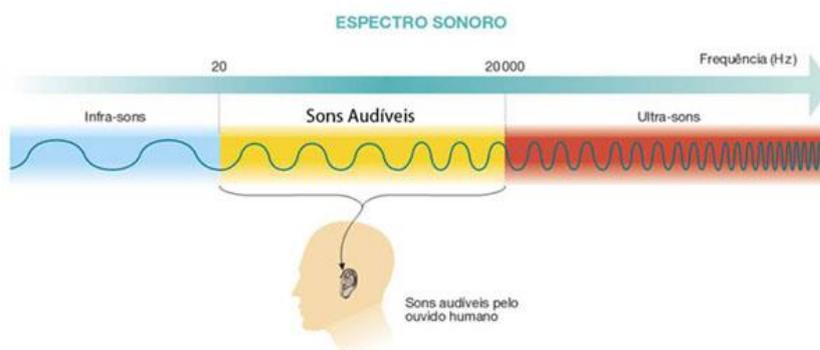
No capítulo 6 apresentam-se as conclusões e propostas para trabalhos futuros.

2. TEORIA DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA

2.1. Fundamentos de Acústica

As ondas mecânicas são perturbações que se propagam em um meio material que possui massa e elasticidade (KINSLER *et al.*, 2000). Os sons representam ondas mecânicas e são classificados em três tipos conforme mostrado na Figura 2. 1. Os sons audíveis correspondem ao conjunto de ondas mecânicas cujo espectro de frequências está contido entre os limites da audição humana, de aproximadamente 20 Hz a 20 kHz. Abaixo deste intervalo, as ondas mecânicas são classificadas como infrassom e, acima, como ultrassom (CAVALEIRO; BELEZA, 2007).

Figura 2. 1 – Classificação das ondas sonoras segundo o espectro de frequências.



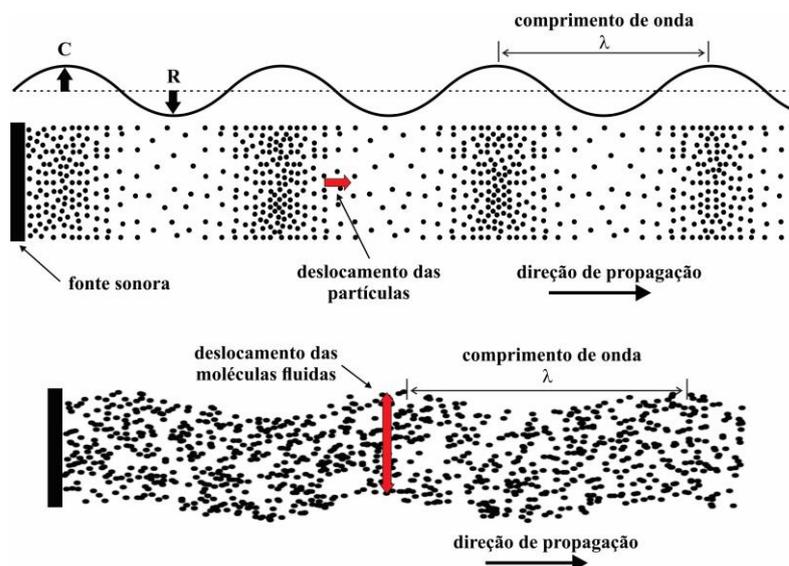
Fonte: Cavaleiro e Beleza (2007)

2.1.1. Classificação das Ondas Ultrassônicas

As ondas ultrassônicas são classificadas com base no modo de vibração das partículas do meio em relação à direção de propagação das ondas, por exemplo: ondas longitudinais, de cisalhamento, de superfície ou de placa. As formas mais comuns são as ondas longitudinais e de cisalhamento. Na primeira, a velocidade de deslocamento das partículas é paralela à direção de propagação da onda, resultando em bandas de alta (C) e baixa (R) pressão, conforme mostrado na Figura 2. 2a. A região de alta pressão é chamada de região de compressão e a região de baixa pressão é chamada de região de rarefação.

Nas ondas de cisalhamento, o deslocamento das partículas é perpendicular à direção de propagação da onda. As partículas não se movem com a onda; elas simplesmente oscilam para cima e para baixo em torno de sua posição de equilíbrio individual, conforme representado na Figura 2. 2b.

Figura 2.2 – Representação esquemática mostrando o movimento das partículas no meio para ondas de compressão (a) e de cisalhamento (b).



Fonte: Adaptada do site svpwiki (<<http://www.svpwiki.com/sine+wave>>). Acesso em julho, 2018.

2.1.2. Impedância Acústica

Impedância acústica Z ($\text{kg/m}^2\text{s}$) é uma característica própria do material e representa a facilidade que uma onda possui em transmitir uma vibração acústica. Para uma onda plana em um meio perfeitamente elástico e propagando-se para frente, a impedância acústica é definida conforme a Equação (2.1), onde ρ e c são a massa específica (kg/m^3) e a velocidade de propagação do som no material (m/s), respectivamente.

$$Z = \rho c \quad (2.1)$$

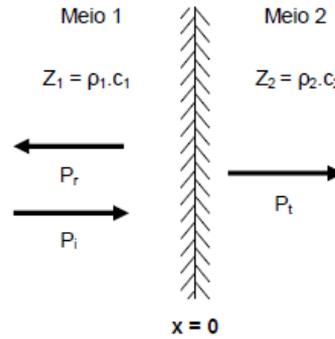
2.1.3. Reflexão e Transmissão

Uma onda acústica ao se propagar de um meio para outro provoca fenômenos de reflexão e transmissão. As razões de amplitudes de pressão e intensidades das ondas refletidas e transmitidas em relação à onda de pressão incidente depende das propriedades físicas (massas específicas) e acústicas (velocidade de propagação do som) dos meios e do ângulo de incidência que a onda faz com a interface (KINSLER *et al.*, 2000).

Para o caso de uma onda incidente normal e refletida propagando-se no meio 1, de impedância acústica Z_1 e a onda transmitida propagando-se em um meio 2, de impedância acústica Z_2 , conforme mostrado na Figura 2.3, os coeficientes de reflexão R_{12} e transmissão T_{12} entre os meios 1 e 2 são calculados pela razão entre as pressões acústicas refletida e incidente

(P_r e P_i) e transmitida e incidente (P_t e P_i), respectivamente, conforme mostrado nas Equações (2.2) e (2.3) (KINSLER *et al.*, 2000).

Figura 2.3 – Representação esquemática dos fenômenos de reflexão e transmissão entre dois meios.



Fonte: Adaptada de Kinsler *et al.* (2000).

$$R_{12} = \frac{P_r}{P_i} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} = \frac{\frac{Z_2}{Z_1} - 1}{\frac{Z_2}{Z_1} + 1} \quad (2.2)$$

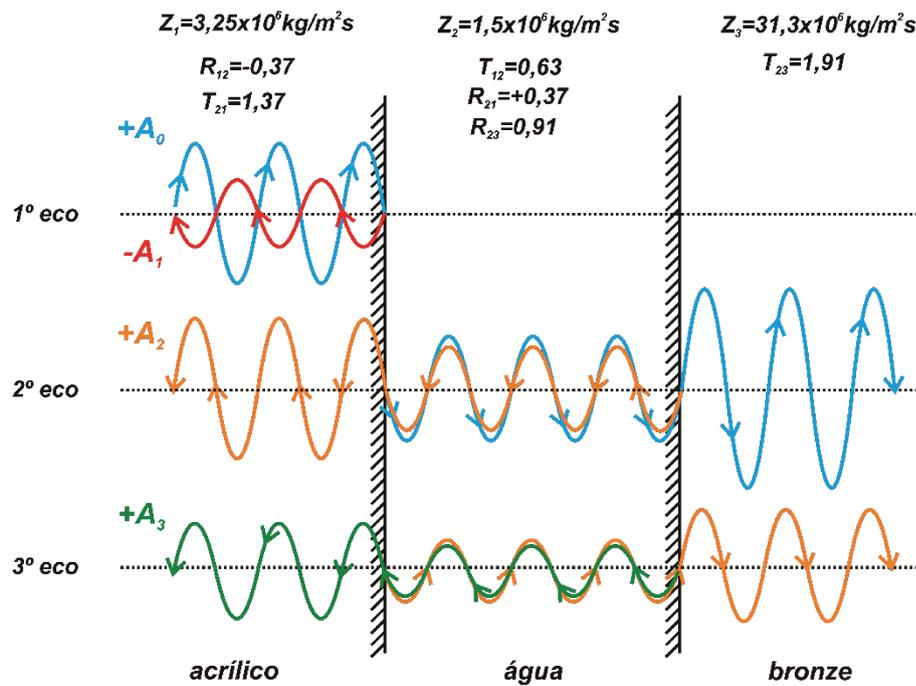
$$T_{12} = \frac{P_t}{P_i} = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1} = \frac{2\frac{Z_2}{Z_1}}{\frac{Z_2}{Z_1} + 1} \quad (2.3)$$

Na Figura 2.4 é mostrada uma representação esquemática dos fenômenos de reflexão e transmissão da propagação do som entre três meios com impedâncias acústicas diferentes. Os valores dos coeficientes de reflexão e transmissão da onda ultrassônica foram calculados a partir das Equações (2.2) e (2.3). O sinal negativo no coeficiente de reflexão indica que o sinal eco recebido (A_i) está fora de fase em relação ao sinal eco incidente (A_0). As propriedades acústicas foram obtidas em Mordfin (2014). A medida que as ondas propagam-se pelos diferentes meios ocorrem modificações em suas amplitudes em decorrência das diferenças nas impedâncias acústicas dos meios.

Com essas informações e considerando a propagação de uma onda plana com incidência normal à interface plana entre dois fluidos de impedâncias acústicas diferentes, é possível concluir: 1) A onda transmitida está sempre em fase com a onda incidente; 2) Se $Z_1 < Z_2$, logo $R_{12} > 0$ e se $Z_1 > Z_2$, logo $R_{12} < 0$; 3) O coeficiente de transmissão é sempre positivo; 4) Se $Z_1/Z_2 \rightarrow 0$ a onda é refletida com uma desprezível redução na amplitude e na mudança de fase. A velocidade da partícula normal à interface é zero, o que representa uma interface rígida; 5)

Se $Z_1/Z_2 \rightarrow \infty$ a amplitude da onda refletida é igual a amplitude da onda incidente e a onda transmitida tem amplitude de pressão zero.

Figura 2. 4 – Representação esquemática dos fenômenos de reflexão e transmissão da propagação de uma onda ultrassônica para três meios com impedâncias acústicas diferentes. As amplitudes de pressão das ondas não estão em escala e os efeitos de atenuação em cada material não foram considerados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

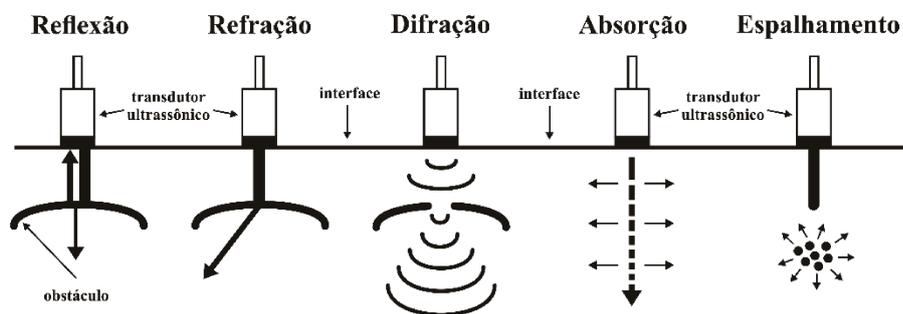
2.1.4. Atenuação Acústica

Quando uma onda ultrassônica se propaga através de um meio, sua intensidade, ou seja, a energia carregada pela onda diminui com a distância de propagação. Essa dissipação de energia através de um material é chamada de atenuação acústica, e ocorre devido a vários fenômenos acústicos como a reflexão, transmissão, refração (mudança na direção da propagação das ondas), difração (divergência do feixe ultrassônico), absorção intrínseca, espalhamento, entre outros, conforme representado na Figura 2. 5. Cada fenômeno apresenta uma forma de atenuação da onda que depende de vários fatores entre os principais: o tipo de material (sistemas homogêneo ou heterogêneo) no qual ocorre a propagação da onda, a presença de interfaces e as propriedades físicas dos materiais, a temperatura e a frequência de propagação da onda.

A amplitude de pressão A de uma onda se propagando na direção axial decai de acordo com a Equação (2.4), onde l (m) é a distância de propagação da onda, A_0 a amplitude da onda incidente e α é o coeficiente de atenuação acústica (Np/m ou dB/m, sendo $1 \text{ Np} = 8,686 \text{ dB}$).

$$A = A_0 e^{-\alpha l} \quad (2.4)$$

Figura 2. 5 – Representação gráfica dos fenômenos acústicos envolvidos na propagação de ondas sonoras.



Fonte: Adaptada de Martin, Wells e Goodwin (2015).

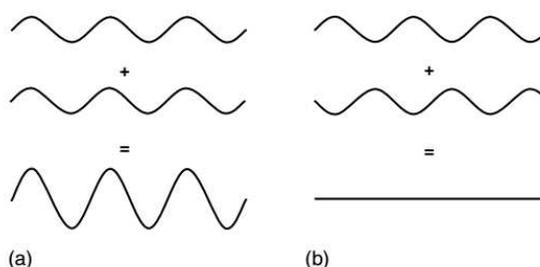
A absorção ocorre, até certo ponto, em todos os materiais pelo efeito do mecanismo de relaxação termodinâmica que converte a energia da onda ultrassônica em alguma outra forma, como por exemplo, calor. Em gases e líquidos, os mecanismos mais importantes de absorção são a viscosidade *bulk* (ou volumétrica) e de cisalhamento, condução térmica e relaxamento molecular. Nos sólidos, a situação é mais complexa, podendo ocorrer uma variedade muito maior de mecanismos para a contribuição da absorção total. Por outro lado, o espalhamento acústico, é muitas vezes a forma predominante de atenuação em materiais heterogêneos tais como emulsões, suspensões e espumas. Quando uma onda ultrassônica incide sobre um obstáculo (por exemplo, uma partícula), ela é espalhada em outras direções em relação à onda incidente (CASTRO; CAPOTE, 2007). No capítulo 3 serão abordados com detalhes os fenômenos envolvidos na propagação ultrassônica em sistemas heterogêneos.

2.1.5. Interferência de Ondas

Quando duas ou mais ondas de diferentes fontes propagam-se através do mesmo meio, elas interferem umas com as outras. Os efeitos de cada onda individual são adicionados em cada ponto do meio, ou seja, a pressão em cada ponto do meio, será a soma das pressões neste a partir das diferentes ondas. Na Figura 2. 6 é mostrado um simples caso de duas ondas

propagando-se com a mesma frequência, amplitude e direção. Na Figura 2. 6a, as ondas estão em fase umas com as outras e os picos e vales das duas ondas coincidem-se. Neste caso, a amplitude da onda resultante, é duas vezes maior do que as ondas individuais. Este caso é referenciado como interferência construtiva. Na Figura 2. 6b, as ondas não estão em fase umas com as outras e os picos de uma onda coincidem-se com os vales da outra onda. Assim, em cada ponto do meio, as partículas são empurradas em uma direção pela primeira onda e pela mesma pressão na direção oposta pela segunda onda. A amplitude de pressão resultante das partículas é zero e os efeitos das ondas cancelam-se. Este caso é referenciado como interferência destrutiva.

Figura 2. 6 – Representação esquemática do efeito de interferência de ondas: (a) interferência construtiva e (b) interferência destrutiva.



Fonte: Hoskins, Martin e Thrush (2010).

2.1.6. Campo Acústico

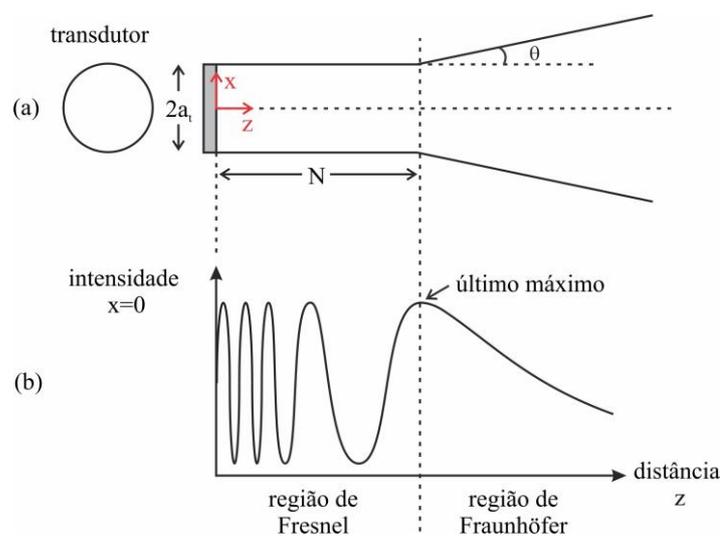
Quando um transdutor ultrassônico é anexado a um determinado meio de propagação e excitado eletricamente, a distribuição espacial de pressão gerada por este transdutor no material é conhecida como campo acústico. Basicamente, o campo acústico é função do tipo de material pelo qual a onda se propaga e dos parâmetros do transdutor como a geometria, o diâmetro e sua frequência central.

Dependendo dessas características, duas regiões ao longo do seu eixo de propagação surgem. A primeira região denominada região de campo próximo (do inglês *near field region*) ou região de difração de Fresnel, fica limitada às proximidades do transdutor. Nesta região ocorre superposição entre as ondas geradas na borda do transdutor e as ondas geradas por toda a face do transdutor (ondas diretas ou “planas”). Estas ondas podem interagir construtivamente ou destrutivamente, pois podem apresentar amplitude e fase diferentes. É nesta região também que se concentra a maior parte da energia e não há divergência do feixe ultrassônico (MAIA, 1995).

A segunda região é denominada de região de campo distante (do inglês *far field region*) ou região de Fraunhofer. Nesta região, o campo é divergente e a diferença de fase entre as ondas de borda e planas é menos preponderante e elas interagem construtivamente formando uma frente de onda quase plana, onde à medida que se distancia da fonte, a intensidade de pressão acústica é reduzida ao se propagar pelo meio (MAIA, 1995).

Na Figura 2. 7a é mostrada uma representação esquemática das regiões de campo próximo e distante ao longo do eixo axial de um transdutor circular de raio a . De acordo com Maia (1995), a divergência do feixe ultrassônico aumenta à medida em que diminui a frequência do sinal e o diâmetro do transdutor. Um grande ângulo de divergência do feixe pode causar uma queda brusca da energia da onda por unidade de área com aumento da distância, diminuindo efetivamente a sensibilidade para pequenos refletores. A resposta do sinal eco em algumas aplicações envolvendo longos caminhos de propagação do som, pode ser melhorada pelo uso de transdutores com frequências e/ou diâmetros maiores.

Figura 2. 7 – (a) Seção longitudinal através do feixe ultrassônico produzido por um transdutor circular de raio a . (b) variação da intensidade de pressão para $x=0$.



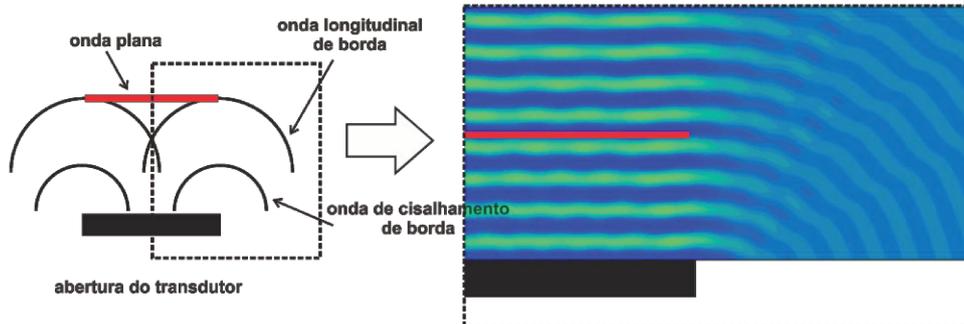
Fonte: Adaptada de Maia (1995)Maia (1995).

2.1.7. Conversão de Modo

Conversão de modo é o processo de transformação da energia de uma onda longitudinal para uma onda de cisalhamento e vice-versa e aparece quando o som atinge uma interface entre dois meios de impedâncias acústicas diferentes. Este processo é função principalmente do ângulo de incidência da onda. Mesmo quando se utiliza um ângulo de incidência de 0° , a dimensão lateral finita do transdutor ultrassônico em contato com um

material sólido e as bordas do transdutor geram ondas de compressão e cisalhamento, conforme mostradas na Figura 2. 8. Parte das ondas de cisalhamento transmitidas convertem-se de modo para ondas longitudinais e são refletidas na interface entre uma linha de atraso e a amostra, e são detectadas pelo transdutor, que geralmente é sensível às ondas longitudinais (BJØRNDAL, 2007).

Figura 2. 8 – Representação esquemática das ondas de compressão e cisalhamento de bordas.

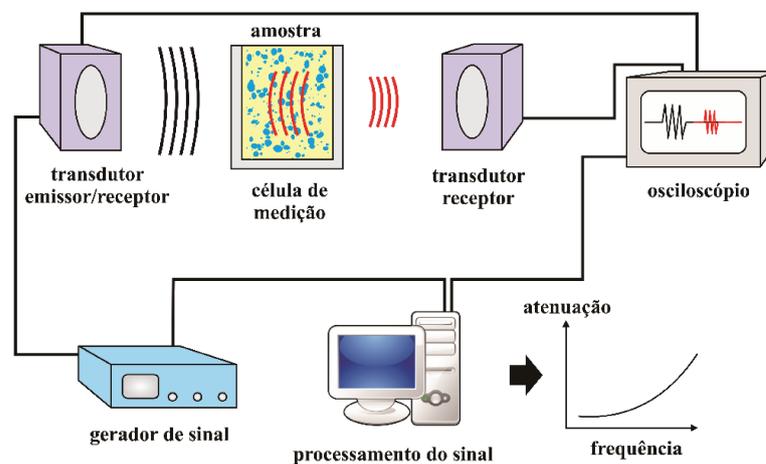


Fonte: Adaptada de Bjørndal (2007) e do site svpwiki (<<http://www.physics.usyd.edu.au> >). Acesso em agosto, 2018.

2.2. Princípio Básico de Medição por Ultrassom

Embora existam diferentes princípios de medições de propriedades acústicas de diferentes materiais, os aparatos experimentais usados nas diferentes técnicas são bastantes similares, consistindo de um gerador de ondas (podendo estar acoplado com um amplificador de sinal ou não), transdutores ultrassônicos, um sistema de aquisição de dados (osciloscópio) e um dispositivo de medição (sonda ou célula de medição ultrassônica), conforme mostrado na Figura 2. 9.

Figura 2. 9 – Princípio de medição ultrassônica.

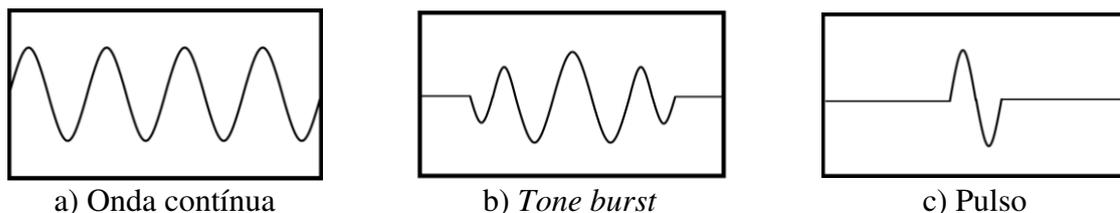


Fonte: Elaborada pelo autor.

A maioria delas pode ser categorizada de acordo com a natureza das ondas ultrassônicas propagadas na amostra que está sendo analisada, ou seja, do tipo de excitação do transdutor, podendo ser: a) onda contínua, b) *Tone burst* e c) as técnicas pulsadas, conforme a Figura 2. 10.

Técnicas de onda contínua são usadas quando informações ultrassônicas mais precisas são necessárias (geralmente para fins de pesquisa em laboratório) (MCCLEMENTS, 1997). A técnica requer consideração especial sobre os efeitos da interferência acústica durante sua propagação, o que inevitavelmente afeta a análise do comportamento acústico e a precisão do cálculo da atenuação (JIA; SU; CAI, 2019).

Figura 2. 10 – Representação dos tipos de ondas utilizadas em sistemas ultrassônicos para caracterização de materiais: a) ondas contínuas, onde a energia é focada em uma única frequência; b) *Tone burst*, onde a energia é espalhada em uma faixa estreita em torno de uma determinada frequência; e c) pulsos de banda larga, onde a energia é espalhada por uma ampla faixa em torno de uma determinada frequência (MCCLEMENTS, 1997).



A principal característica do método *Tone Burst* é a excitação de uma banda de frequências conhecida e bem definida, mantendo a correta frequência de excitação por um longo período, facilitando a excitação do modo específico. Para a determinação da função *Tone Burst*, podem ser escolhidas duas características, quais sejam, a frequência e o número de ciclos. Esta técnica de medição é realizada pela empresa *Dispersion Technology, Inc.* (POVEY, 2013). Uma nova técnica de superposição de ondas em modo *Burst* tem sido proposta para melhorar a largura de banda estreita e o modo de excitação fixa de geração do pulso convencional. Ela permite implementar a superposição de múltiplas frequências e controle artificial da energia das ondas. A técnica tem sido proposta para a determinação da distribuição de tamanho de partículas baseada na espectroscopia ultrassônica. Mais detalhes podem ser consultados no trabalho de Jia, Su e Cai, (2019).

Nos métodos pulsados, um gerador de onda produz um sinal elétrico (normalmente em tensão) de frequência, duração e amplitude apropriada. Este sinal é aplicado a um transdutor ultrassônico que o converte este sinal em oscilações de pressão, ou seja, em ondas ultrassônicas. As ondas mecânicas geradas propagam-se através dos diferentes meios. Ao atravessar a amostra, o sinal ultrassônico que não é atenuado, é detectado pelo mesmo (modo pulso-eco) ou

por um outro transdutor ultrassônico (modo transmissão) que converte as oscilações de pressão em sinal elétrico, que é adquirido por um conversor analógico-digital e exibido na tela de um osciloscópio ou computador (MCCLEMENTS, 1997).

As medições podem ser intrusivas ou não intrusivas a depender da utilização de um material acoplado na superfície da área ativa do transdutor conhecido como linha de atraso. Esse material apresenta várias funções, por exemplo, proteger a superfície ativa do transdutor do meio que pode ser abrasivo, separar o sinal de excitação dos sinais ecos de interesse para as medições acústicas, fornecer condições para medições no campo distante (WESER *et al.*, 2013), e proteger a área ativa do transdutor de outras impurezas.

2.2.1. Largura de Banda

De acordo com a norma padrão E-1065 ASTM, define-se largura de banda como a faixa de frequência para o qual a amplitude do pulso é maior do que a metade da amplitude máxima ou -6dB a partir da amplitude máxima. A identificação da largura banda é de fundamental importância em medições ultrassônicas, permitindo conhecer principalmente as características de atenuação do material investigado e para quais frequências as perdas do conteúdo de energia são significantes. A Equação (2.5) é utilizada para normalizar a magnitude da Transformada de Fourier de um sinal de interesse i , o qual A_i é a magnitude da transformada de Fourier do sinal eco i e A_i^{max} é o valor de máximo da magnitude.

$$M_n[dB] = 20 \log_{10} \left(\frac{A_i(f)}{A_i^{max}} \right) \quad (2.5)$$

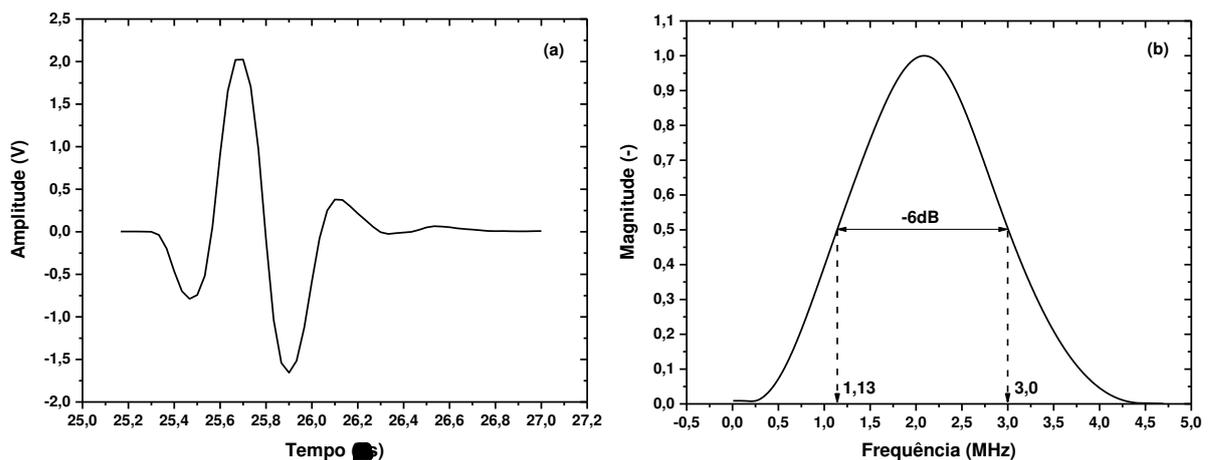
2.2.2. Características do Transdutor Ultrassônico

Um transdutor ultrassônico pode ser configurado para emitir e receber sinais ultrassônicos com uma determinada frequência central. Este valor representa um parâmetro ultrassônico aparente, pois o transdutor não pode gerar uma onda mecânica com uma única frequência. A vibração induzida no elemento ativo do transdutor por uma tensão elétrica gera um espectro finito de ondas ultrassônicas com uma determinada largura de banda, ou seja, o pulso ultrassônico gerado pelo transdutor é composto de um conjunto de ondas de múltiplas frequências. Este espectro possui a forma Gaussiana no qual existe uma frequência dominante chamada de frequência central que caracteriza o transdutor.

O sinal ultrassônico pode ser exibido em função do tempo de propagação da onda através do material, conforme mostrado na Figura 2. 11a. O sinal no domínio do tempo não

revela informações sobre as fases e magnitudes de todas as frequências de ondas desejadas do sinal original. Portanto, é necessário transformar esse sinal no domínio do tempo para o domínio da frequência, onde cada frequência de onda que compõe o sinal original pode ser analisada, conforme mostrado na Figura 2. 11b. Esta transformação é possível através da realização da Transformada Rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform*) que é um algoritmo que calcula a Transformada Discreta de Fourier (*Discrete Fourier Transform*) de um sinal discreto medido no domínio do tempo. Como exemplo, um transdutor (ver apêndice B para especificação do transdutor) que opera numa frequência central de 2,25 MHz, irá possuir um espectro de frequência útil na faixa de 1,13 a 3,0 MHz, conforme a Figura 2. 11b.

Figura 2. 11 – Representação (a) do sinal eco no domínio do tempo e (b) seu espectro de frequência normalizado para o transdutor com frequência central de 2,25 MHz para o primeiro sinal em modo pulso eco propagando-se no alumínio, sem ganho do amplificador e utilizando um gerador de onda quadrada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3. Descrição Teórica de Princípios de Medição de Propriedades Acústicas de Líquidos

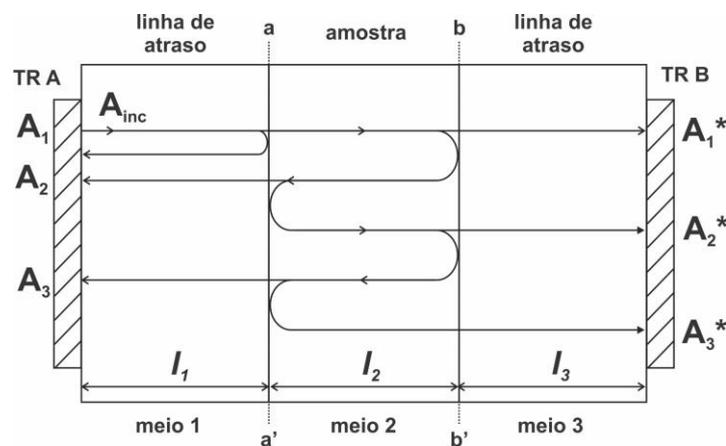
Nesta seção, são descritos dois princípios de medições empregados neste trabalho para o cálculo do coeficiente de atenuação acústica de líquidos, que são definidos através das abordagens de Bjørndal (2007) e Kushibiki *et al.* (1995). Para poder estimar a atenuação de um líquido baseada em medições não intrusivas que utilizam linhas de atrasos, deve-se calcular o coeficiente de reflexão na interface linha de atraso-líquido. Serão apresentados três métodos para calcular o coeficiente de reflexão que são: método ar-líquido, método de Papadakis de pulso curto e o método da abordagem de amplitude relativa proposto por Bjørndal e Froysoa (2008), que abrange o segundo método. O entendimento do primeiro método é importante para a aplicação da abordagem de Kushibiki *et al.* (1995), conforme será descrito na seção 2.3.2.

Além disso, são descritos os princípios utilizados para calcular a velocidade de propagação do som no líquido através do método da correlação cruzada. As velocidades de fase e de grupo também foram definidas, assim como os métodos para poder estimá-las.

2.3.1. Abordagem de Bjørndal (2007)

Na Figura 2. 12 é mostrada uma representação esquemática de uma linha de propagação ultrassônica comumente utilizada para a caracterização de líquidos.

Figura 2. 12 – Representação esquemática do princípio de medição.



Fonte: Adaptada de Bjørndal (2007).

Dois transdutores ultrassônicos são acoplados nas extremidades dos meios 1 e 3, onde o transdutor A (TR A) opera no modo pulso eco (emite e recebe o sinal ultrassônico) e o transdutor B (TR B) opera somente no modo de recepção. Esses meios normalmente iguais e com impedâncias acústicas conhecidas são chamados de linha de atraso. A amostra representada pelo meio 2 é confinada entre as superfícies paralelas dos meios 1 e 3. O transdutor A emite um pulso (ou um trem de pulsos) com amplitude da onda A_{inc} que se propaga através do meio 1. Quando a onda se encontra com a interface aa' , parte da energia da onda é transmitida e a outra parte é refletida, e se propaga de volta até atingir o transdutor A com amplitude A_1 . A onda transmitida, e que se propaga no meio 2, ao encontrar a interface bb' , parte de sua energia também é refletida, e volta para a interface aa' , sendo que parte é transmitida e captada pelo transdutor, com amplitude A_2 e a outra parte é refletida. Essa parte que é refletida também viaja pela amostra ocorrendo novamente múltiplas reflexões gerando o sinal A_3 . Processo semelhante é obtido para o caso do transdutor operando no modo recepção, onde os sinais A_1^* , A_2^* e A_3^* são obtidos de forma análoga.

Considerando a propagação de uma onda plana com incidência normal entre os meios, as amplitudes dos três sinais para o transdutor A podem ser expressas, de acordo com as Equações (2.6) a (2.8), onde os subscritos 1, 2 e 3 representam os meios da linha de atraso, amostra e linha de atraso, respectivamente; α é o coeficientes de atenuação; l a distância de propagação da onda ultrassônica; R e T são os coeficientes de reflexão e transmissão entre os meios, respectivamente e D é a perda devido à difração acústica.

$$A_1 = A_{inc} R_{12} D_1 e^{-2\alpha_1 l_1} \quad (2.6)$$

$$A_2 = A_{inc} T_{12} R_{23} T_{21} D_2 e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-2\alpha_2 l_2} \quad (2.7)$$

$$A_3 = A_{inc} T_{12} R_{23}^2 R_{21} T_{21} D_3 e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-4\alpha_2 l_2} \quad (2.8)$$

e para o transdutor B de acordo com as Equações (2.9) a (2.11):

$$A_1^* = A_{inc} T_{12} T_{23} D_1^* e^{-\alpha_1 l_1} e^{-\alpha_2 l_2} e^{-\alpha_3 l_3} \quad (2.9)$$

$$A_2^* = A_{inc} T_{12} R_{23} R_{21} T_{23} D_2^* e^{-\alpha_1 l_1} e^{-3\alpha_2 l_2} e^{-\alpha_3 l_3} \quad (2.10)$$

$$A_3^* = A_{inc} T_{12} R_{23}^2 R_{21} T_{23} D_3^* e^{-\alpha_1 l_1} e^{-5\alpha_2 l_2} e^{-\alpha_3 l_3} \quad (2.11)$$

onde A_{inc} é a amplitude de pressão da onda plana incidente do transdutor emissor; A_1 , A_2 e A_3 são as amplitudes das ondas de pressão recebidas pelo transdutor A; e A_1^* , A_2^* e A_3^* são as amplitudes das ondas de pressão recebidas pelo transdutor B.

Considerando que as linhas de atraso são idênticas e usando as relações $T_{ij} = 1 + R_{ij}$, $R_{ij} = -R_{ji}$ e $T_{ij} T_{ji} = 1 - R_{ij}$, podem obter novas relações onde os todos coeficientes são funções somente do coeficiente de reflexão R_{12} :

$$A_1 = A_{inc} R_{12} D_1 e^{-2\alpha_1 l_1} \quad (2.12)$$

$$A_2 = A_{inc} R_{12} (1 - R_{12}^2) D_2 e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-2\alpha_2 l_2} \quad (2.13)$$

$$A_3 = A_{inc} R_{12}^3 (1 - R_{12}^2) D_3 e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-4\alpha_2 l_2}. \quad (2.14)$$

$$A_1^* = A_{inc} (1 - R_{12}^2) D_1^* e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-\alpha_2 l_2} \quad (2.15)$$

$$A_2^* = A_{inc} R_{12}^2 (1 - R_{12}^2) D_2^* e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-3\alpha_2 l_2} \quad (2.16)$$

$$A_3^* = A_{inc} R_{12}^4 (1 - R_{12}^2) D_3^* e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-5\alpha_2 l_2} \quad (2.17)$$

2.3.1.1. Cálculo do Coeficiente de Reflexão

2.3.1.1.1. Método Ar/Líquido

O Método Ar/Líquido também conhecido como Método da Reflexão Relativa (MRR) é baseado em duas medidas da amplitude do eco refletido a partir da interface entre um material conhecido e uma amostra. Primeiramente, a medição da amplitude do eco é realizada considerando o ar como a amostra de referência. Depois, é realizada a medida da amplitude do eco contendo a amostra líquida, no qual as propriedades físicas e acústicas são desconhecidas. O coeficiente de reflexão da interface entre a linha de atraso e da amostra pode ser calculado como a razão entre as amplitudes dos ecos da segunda e primeira medida (ADAMOWSKI *et al.*, 1995). Uma vantagem deste método é o fato de não haver a necessidade de remontar o transdutor para as duas medidas.

Sabendo-se que a impedância acústica do ar ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\rho = 1,21 \text{ kg/m}^3$, $c = 343 \text{ m/s}$, $Z = 415,03 \text{ kg/m}^2\text{s}$) é muito menor do que os materiais de linha de atraso utilizados, e a partir da Equação (2.2), o coeficiente de reflexão na interface linha de atraso-ar R_{12}^{ar} é praticamente igual a -1.

As Equações (2.18) e (2.19) relacionam as amplitudes dos ecos com a amplitude incidente, através dos coeficientes de reflexão para o caso da amostra ser o ar e o líquido, respectivamente. Usando-se algumas manipulações matemáticas, obtém-se a Equação (2.20) para o cálculo do coeficiente de reflexão entre os meios 1 e 2. As perdas por difração dependem da velocidade, da distância, da frequência de propagação do som e do diâmetro do transdutor. Se esses parâmetros permanecerem constantes têm-se $D_1^{\text{ar}} = D_1$.

$$A_1^{\text{ar}} = A_{\text{inc}} R_{12}^{\text{ar}} D_1^{\text{ar}} e^{-2\alpha_1 l_1} \quad (2.18)$$

$$A_1 = A_{\text{inc}} R_{12} D_1 e^{-2\alpha_1 l_1} \quad (2.19)$$

$$R_{12} = R_{12}^{\text{ar}} \frac{A_1}{A_1^{\text{ar}}} \quad (2.20)$$

2.3.1.1.2. Método Papadakis de Pulso Curto

Este método foi primeiramente proposto por Papadakis (1968) para o cálculo do coeficiente de reflexão e outras propriedades ultrassônicas de sólidos. Este método também tem sido referenciado como Método de Reflexão Múltipla (MRM) ou Método ABC. Neste método é necessário somente um transdutor operando no modo pulso eco. Através das Equações (2.12) a (2.14), obtém-se as Equações (2.21) e (2.22). Os valores das amplitudes A_1 , A_2 e A_3 devem

ser acompanhados dos respectivos sinais, de acordo com o sinal da fase do eco recebido. Devido as diferentes características acústicas entre a linha de atraso e o líquido, o sinal A_1 está fora de fase em relação aos sinais A_2 e A_3 .

$$R_{12} = \sqrt{\frac{A_c}{A_c - 1}} \quad (2.21)$$

$$A_c = \frac{A_1 A_3 D_2^2}{A_2^2 D_1 D_3} \quad (2.22)$$

2.3.1.1.3. Método Baseado na Abordagem de Amplitude Relativa

Bjørndal e Froya (2008) propuseram um método para calcular o coeficiente de reflexão acústica conhecido como Método Baseado na Abordagem de Amplitude Relativa. Este método utiliza pelo menos 2 sinais de cada transdutor evitando assim a dependência dos transdutores e despreza as sensibilidades nas eletrônicas. No entanto, se uma dependência dessas sensibilidades for considerada, formulações alternativas devem ser propostas. O método foi definido como Abordagem de Amplitude Mista. No primeiro método, os fatores de sensibilidades não são considerados, de modo que eles desaparecem no processo de normalização. No entanto, no segundo método que usa um número diferente de sinais de cada transdutor, esses fatores devem ser considerados. Neste trabalho foi utilizado somente o Método Baseado na Abordagem de Amplitude Relativa.

Eles derivaram uma expressão geral podendo levar em consideração o uso de um transdutor operando no modo pulso eco e o outro somente no modo recepção. A expressão geral para o cálculo do coeficiente de reflexão acústica é obtida de acordo com a Equação (2.23), onde x_b e x_d são coeficientes que determinam quais sinais serão utilizados para o cálculo do coeficiente de reflexão.

$$R_{12} = \pm \left(1 - \frac{A_2 D_1}{A_1 D_2} \left(\frac{A_3 D_2}{A_2 D_3} \right)^{1+x_b} \left(\frac{D_1^* A_2^*}{A_1^* D_2^*} \right)^{x_d} \left(\frac{A_2^* D_3^*}{A_3^* D_2^*} \right)^{2+x_b+x_d} \right)^{-0,5} \quad (2.23)$$

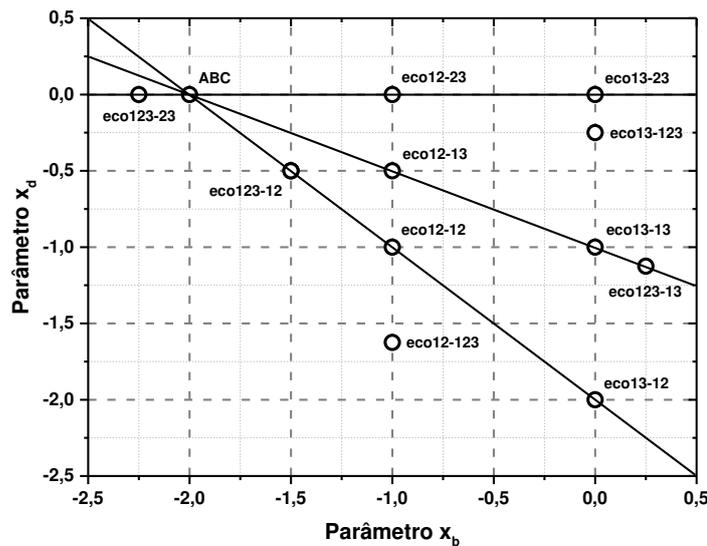
A partir da Equação (2.23), podem-se obter várias equações a partir das combinações dos sinais ecos para o cálculo do coeficiente de reflexão. Bjørndal e Froya (2008) classificam os métodos de acordo com a quantidade de sinais ecos utilizados. Os métodos são nomeados como R_ecoXXX_YYY, onde R representa o método da abordagem relativa, XXX

é o índice dos sinais ecos usados do transdutor emissor e YYY é o índice dos sinais ecos usados do transdutor receptor.

Na Figura 2. 13 tem-se uma representação das possíveis combinações dos sinais ecos usando um transdutor ou 2 transdutores para a abordagem de amplitude relativa. O método ABC também é atendido para $x_b = - 2$ e $x_d = 0$. Para o método R_eco12_12, ao invés de retirar os 3 primeiros sinais ecos de um único transdutor, pode-se retirar os dois primeiros sinais ecos de cada transdutor, sendo o primeiro operando no modo pulso eco e o segundo no modo recepção. A expressão para o método R_eco12_12 pode ser obtida utilizando-se os parâmetros $x_b = -1$ e $x_d = -1$:

$$R_{12} = \pm \left(1 - \frac{A_2 A_1^* D_1 D_2^*}{A_1 A_2^* D_2 D_1^*} \right)^{-0,5} \tag{2.24}$$

Figura 2. 13 – Representação bidimensional das possíveis combinações dos sinais ecos.



Fonte: Adaptada de Bjørndal (2007).

2.3.1.2. Coeficiente de Atenuação Acústica

Relacionando as amplitudes A_1 com A_2 e A_2 com A_3 é possível calcular o coeficiente de atenuação acústica da amostra de acordo com as Equações (2.25) e (2.26), para o transdutor operando no modo pulso eco e linhas de atrasos diferentes.

$$\alpha_2 = \frac{1}{2l_2} \ln \left(\frac{A_1(1 - R_{12}^2)R_{23}D_2}{A_2R_{12}D_1} \right) \tag{2.25}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2l_2} \ln \left(-\frac{A_2 R_{12} R_{23} D_3}{D_2 A_3} \right) \quad (2.26)$$

Quando as linhas de atraso são iguais ($R = -R_{12}$) as Equações (2.25) e (2.26) tornam-se (2.27) e (2.28). Utilizando o outro transdutor que opera somente no modo recepção, pode-se relacionar os sinais A_1^* com A_2^* e A_2^* e A_3^* para calcular o coeficiente de atenuação acústica do meio 2 de acordo com as Equações (2.29) e (2.30):

$$\alpha_2 = \frac{1}{2l_2} \ln \left(\frac{A_1 (R_{12}^2 - 1) D_2}{A_2 D_1} \right) \quad (2.27)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2l_2} \ln \left(\frac{A_2 R_{12}^2 D_3}{A_3 D_2} \right) \quad (2.28)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2l_2} \ln \left(\frac{A_1^* R_{12}^2 D_2^*}{A_2^* D_1^*} \right) \quad (2.29)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2l_2} \ln \left(\frac{A_2^* R_{12}^2 D_3^*}{A_3^* D_2^*} \right) \quad (2.30)$$

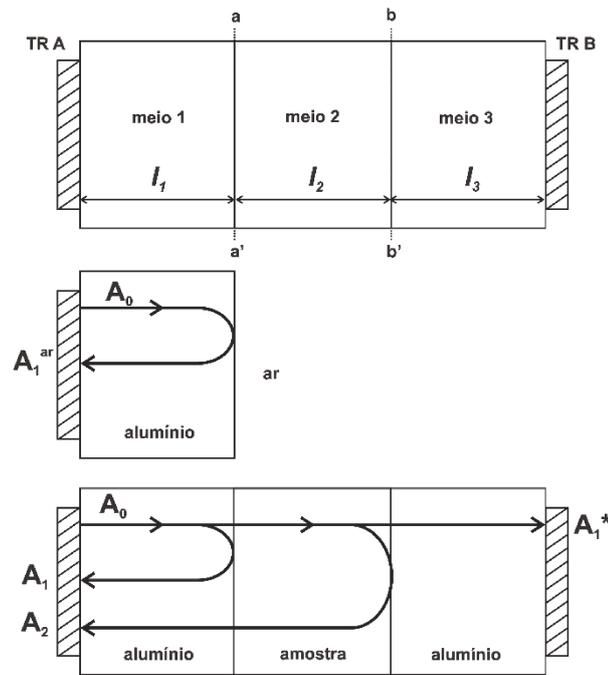
2.3.2. Abordagem de Kushibiki *et al.* (1995)

Este método de medição de propriedades acústicas de líquidos tem sido extensivamente aplicado para a caracterização ultrassônica de materiais homogêneos ou heterogêneos (KUSHIBIKI *et al.*, 1995; WATERS *et al.*, 2000; TONG; POVEY, 2002; TREEBY *et al.*, 2009). De acordo com Kushibiki *et al.* (1995), os erros de medições devido às perdas por difração, conversão de modo na transmissão e reflexão nas interfaces entre a linha de atraso e amostra e desalinhamentos das linhas de atrasos podem ser minimizados com o uso de um líquido de referência. Embora cada trabalho tenha suas particularidades no equacionamento para a estimativa das propriedades devido à presença da linha de atraso, camada de acoplamento para o controle de temperatura da amostra ou modo de operação do transdutor, eles têm em comum a etapa de medição de um líquido de referência com todas as propriedades conhecidas.

A abordagem utilizada por Kushibiki *et al.* (1995) engloba procedimentos experimentais e método de cálculos mais simples e pode ser aplicado para líquidos altamente viscosos. O método utiliza água destilada como um fluido de referência, no qual a velocidade do som e a atenuação acústica em função da frequência e temperatura são conhecidas. Na Figura 2. 14 é mostrada uma representação esquemática de uma linha de transmissão ultrassônica para

a determinação das propriedades acústicas baseado no princípio de medição proposto por Kushibiki *et al.* (1995). São necessárias três medições para a estimativa das propriedades do líquido de interesse: a) medição sem amostra; b) medição com água destilada e c) medição com a amostra.

Figura 2. 14 – Linha de propagação ultrassônica e os sinais ecos de interesse.



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

A amplitude de pressão para o primeiro sinal eco com a célula vazia pode ser expressa como:

$$A_1^{ar} = A_{inc} R_{12}^{ar} D_1^{ar} e^{-2\alpha_1 l_1} \quad (2.31)$$

As amplitudes de pressão do primeiro e segundo sinais ecos para o transdutor transmissor e do primeiro sinal eco para o transdutor receptor com a célula ultrassônica contendo água destilada podem ser expressas, respectivamente, como:

$$A'_1 = A_{inc} R'_{12} D'_1 e^{-2\alpha_1 l_1} \quad (2.32)$$

$$A'_2 = A_{inc} R'_{12} (R'^2_{12} - 1) D'_2 e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-2\alpha'_2 l'_2} \quad (2.33)$$

$$A_1^{*'} = A_{inc} (1 - R'^2_{12}) D_1^{*'} e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-\alpha'_2 l'_2} \quad (2.34)$$

no qual todas as variáveis com apóstrofo referem-se ao fluido de referência. As mesmas amplitudes de pressão para a célula ultrassônica contendo a amostra, podem ser expressas, respectivamente, como:

$$A_1 = A_{inc} R_{12} D_1 e^{-2\alpha_1 l_1} \quad (2.35)$$

$$A_2 = A_{inc} R_{12} (R_{12}^2 - 1) D_2 e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-2\alpha_2 l_2} \quad (2.36)$$

$$A_1^* = A_{inc} (1 - R_{12}^2) D_1^* e^{-2\alpha_1 l_1} e^{-\alpha_2 l_2} \quad (2.37)$$

A razão das amplitudes A_2/A_2' pode ser obtida de acordo com a Equação (2.38), considerando que as velocidades e as distâncias de propagação do som na amostra e na água sejam praticamente iguais, tem-se $D_2=D_2'$ e $l_2=l_2'$.

$$\frac{A_2}{A_2'} = \frac{R_{12}(R_{12}^2 - 1)}{R'_{12}(R'^2_{12} - 1)} e^{(-2\alpha_2 l_2 + 2\alpha'_2 l_2)} \quad (2.38)$$

Os coeficientes de reflexão acústica para a amostra e água destilada pode ser estimados pela relação entre as amplitudes para a célula com e sem fluido, respectivamente, conforme explicado na seção 2.3.1.1.1.

$$R_{12} = -\frac{A_1}{A_1^{ar}} \quad (2.39)$$

$$R'_{12} = -\frac{A'_1}{A_1^{ar}} \quad (2.40)$$

Substituindo as Equações (2.39) e (2.40) na Equação (2.38) e através de algumas manipulações matemáticas tem-se:

$$\alpha_2 = \alpha'_2 + \frac{1}{2l_2} \ln \left(\frac{\left(1 - \left|\frac{A_1}{A_1^{ar}}\right|^2\right) |A_1| |A_2|}{\left(1 - \left|\frac{A'_1}{A_1^{ar}}\right|^2\right) |A_2| |A_1|} \right) \quad (2.41)$$

De forma análoga, pode-se relacionar as amplitudes $A_1^*/A_1'^*$ e obter:

$$\alpha_2 = \alpha_2' + \frac{1}{l_2} \ln \left(\frac{\left(1 - \left|\frac{A_1}{A_1^{ar}}\right|^2\right) |A_1^{*r}|}{\left(1 - \left|\frac{A_1'}{A_1^{ar}}\right|^2\right) |A_1^*|} \right) \quad (2.42)$$

Na prática, para líquidos com alta atenuação acústica ou medições em altas frequências, a Equação (2.42), com transdutor operando no modo recepção tem maior aplicação devido às perdas de atenuação total (Kushibiki *et al.*, 1995). As perdas por atenuação da água em relação à atenuação de líquidos viscosos podem ser consideradas desprezíveis.

2.3.3. Velocidade de Propagação do Som

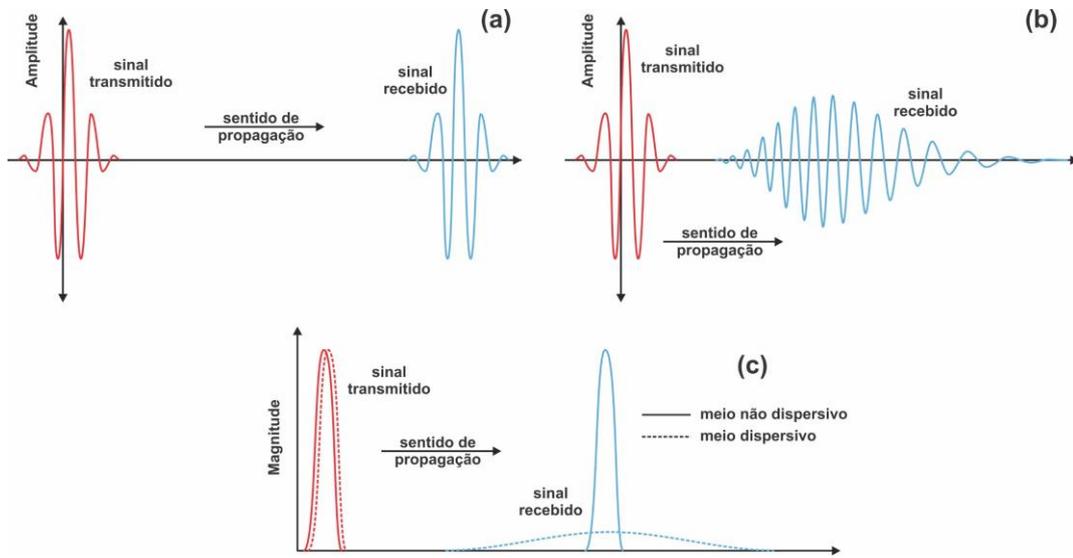
Ondas ultrassônicas assim como a maioria dos tipos de ondas encontradas na natureza não são monocromáticas, ou seja, elas propagam-se em várias frequências. Dependendo do meio de propagação, pode ocorrer um fenômeno conhecido como dispersão. Para entender esse fenômeno, é fundamental conhecer dois conceitos relacionados às ondas mecânicas: atraso de grupo t_g e atraso de fase t_f .

Quando um meio é não dispersivo, todas as frequências viajam na mesma velocidade e o pulso mantém a forma constante, conforme mostrado na Figura 2. 15a,c. Como a forma do sinal não muda, cada componente de frequência da onda recebida irá ter a mesma fase da onda transmitida, e se diz que o atraso de grupo é constante. Neste caso, a velocidade da onda é constante. Quando um meio é dispersivo, as diferentes componentes de frequências viajam em velocidades diferentes, de modo que o pulso da onda se espalha e muda de forma à medida que viaja através do meio, e se diz que o atraso de grupo não é constante. Neste caso, a velocidade da onda depende da frequência, com frequências mais altas viajando mais rápido que em frequências mais baixas, conforme mostrado na Figura 2. 15b,c.

Portanto, se o meio é não-dispersivo, o atraso de grupo é igual ao atraso de fase. Neste caso, diz-se que existe um atraso puro. Como a velocidade corresponde à razão da distância pelo tempo de atraso, o atraso de grupo está relacionado à velocidade do grupo de uma onda e o atraso da fase à velocidade da fase (SHIN; HAMMOND, 2008).

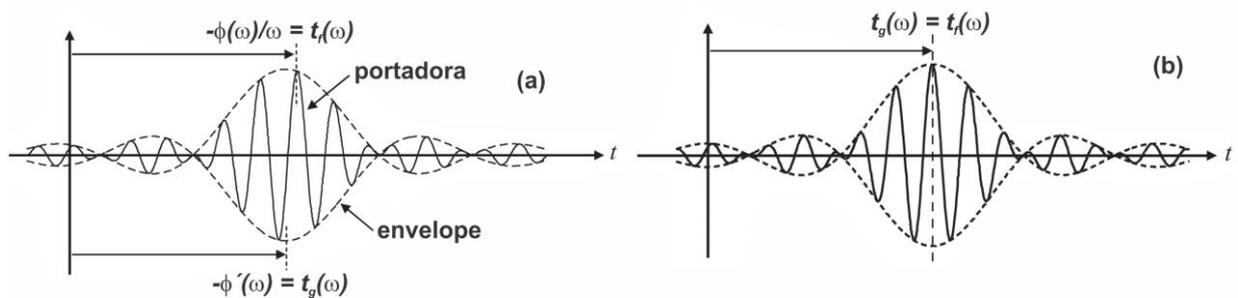
Na Figura 2. 16 é mostrada uma representação do atraso de fase e de grupo para um meio dispersivo e um meio não dispersivo. Quando o meio é dispersivo existe uma diferença de fase entre a onda transportadora e o envelope (atrasos de grupo e de fase diferentes) e quando o meio é não-dispersivo não existe uma diferença de fase entre a onda transportadora e o envelope (atrasos de grupo e de fase iguais).

Figura 2. 15 – Representação esquemática do pacote de onda propagando-se no meio (a) não dispersivo e (b) dispersivo; e (c) magnitude do sinal propagando-se pelos dois meios.



Fonte: Adaptada do site [acs.psu.edu \(https://www.acs.psu.edu/drussell/Demos/Dispersion/dispersion.html\)](https://www.acs.psu.edu/drussell/Demos/Dispersion/dispersion.html)
 Acesso em abril, 2020.

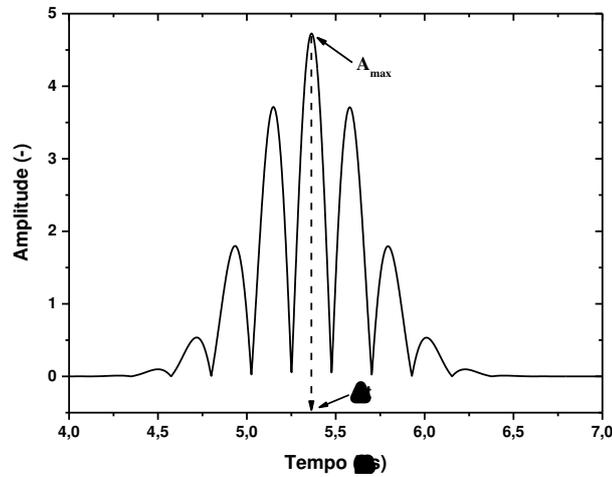
Figura 2. 16 - Representação do atraso de fase e de grupo para (a) um meio dispersivo e (b) um meio não dispersivo.



Fonte: Adaptada de Shin e Hammond (2008).

Existem vários métodos para a determinação do tempo de trânsito entre os sinais ecos para calcular a velocidade longitudinal do som no meio. Neste trabalho foi utilizado o método da correlação cruzada. Os tempos de trânsitos entre os sinais ecos A_1 e A_2 , e A_1 e A_4 foram obtidos para calcular as velocidades longitudinais do líquido e da linha de atraso, respectivamente. Na Figura 2. 17 é mostrado o sinal obtido pela correlação cruzada entre dois sinais ecos no domínio do tempo. O tempo de trânsito Δt é estimado pela localização da amplitude máxima A_{max} . Informações detalhadas sobre este método podem ser encontradas no trabalho de Costa-Júnior *et al.* (2018).

Figura 2. 17 - Sinal obtido pela correção cruzada entre dois sinais ecos. A identificação do tempo referente a amplitude máxima A_{max} , corresponde ao tempo de trânsito Δt entre os sinais ecos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As Equações (2.43) e (2.44) foram utilizadas para os cálculos das velocidades longitudinais do som na linha de atraso e no líquido, respectivamente, onde l_1 e l_2 são as espessuras da linha de atraso e do líquido, respectivamente; $\Delta t_{A_2-A_1}$ e $\Delta t_{A_4-A_1}$ são os tempos de trânsito entre os ecos A_1 e A_2 , e A_1 e A_4 , respectivamente.

$$c_{cc1} = \frac{2l_1}{\Delta t_{A_4-A_1}} \quad (2.43)$$

$$c_{cc2} = \frac{2l_2}{\Delta t_{A_2-A_1}} \quad (2.44)$$

No domínio da frequência, as velocidades de fase e grupo foram calculadas para analisar a dispersão na amostra. A velocidade de grupo foi determinada em função da frequência de acordo com Carlson *et al.* (2004).

Sejam $A_1(f)$ e $A_2(f)$ as transformadas de Fourier dos sinais ecos $A_1(t)$ e $A_2(t)$, respectivamente. O atraso de grupo em função da frequência $t_g(f)$ e a diferença de fases *unwrap* $\Delta\phi_g(f)$ são definidos de conforme as Equações (2.45) e (2.46):

$$t_g(f) = \frac{\partial}{2\pi\partial f} \Delta\phi_g(f) \quad (2.45)$$

$$\Delta\phi_g(f) = \arg\left(\frac{A_2(f)}{A_1(f)}\right) \quad (2.46)$$

A partir do atraso de grupo e conhecendo-se a espessura da amostra, a velocidade de grupo pode ser estimada de acordo com a Equação (2.47).

$$c_{g2}(f) = 2l_2/t_g(f) \quad (2.47)$$

A velocidade de fase em função da frequência foi calculada de acordo com Peters e Petit (2003), onde a diferença de fases *unwrap* $\Delta\phi(f)$ foi calculada de acordo com a Equação (2.46).

$$c_{f2}(f) = -\frac{2\pi l_2 f}{\Delta\phi_f(f) - 2\pi f \Delta t_{A_2-A_1}} \quad (2.48)$$

2.3.4. Correção da Difração

Conforme discutido na seção 2.3.2, a aplicação do método de Kushibiki *et al.* (1995) minimiza a ocorrência dos efeitos da difração acústica. Portanto, a correção da difração foi aplicada somente para o método de Bjørndal (2007).

Conforme definido por Khimunin (1972) e reportado em Storheim, Lunde e Vestrheim (2011), a correção da difração é definida pela Equação (2.49), onde $\langle A \rangle$ é a amplitude de pressão média sobre a “área medida” na distância s e A^{plana} é a amplitude de pressão da onda plana na mesma distância.

$$D = \frac{\langle A \rangle}{A^{plana}} \quad (2.49)$$

Existem várias expressões para o cálculo do fator de correção da difração que podem ser encontradas em Storheim, Lunde e Vestrheim, (2011). Uma delas é a expressão integral exata baseada na teoria desenvolvida por Williams (1951)(Equação (2.50)), conforme reportado no trabalho de Bjørndal (2007):

$$D(k_i a_t, S) = 1 - \frac{4}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp \left[-i \frac{(k_i a_t)^2 S}{2\pi} \sqrt{1 + \left(\frac{4\pi}{S k_i a_t} \right)^2 \cos^2(\theta)} \right] \sin^2(\theta) d\theta \quad (2.50)$$

onde θ é o parâmetro de integração; S é conhecido como o parâmetro de Seki dado por $S=s\lambda/a_t^2$; s é a distância axial; a_t é o raio do transdutor; λ o comprimento de onda calculado por $\lambda=2\pi/k_i=v/f$; c é a velocidade de propagação do som; f é frequência e k_i é o número de onda dado por $k_i=\omega/c$; ω é a frequência angular dada por $\omega=2\pi f$. Este fator de correção da difração, escrito na forma adimensional, pode ser utilizado para corrigir a magnitude e a fase da onda. Não existe uma solução analítica para o caso geral, ou seja, em função de $k_i a_t$, então, um método numérico foi aplicado.

A Equação (2.50) é aplicada para calcular a correção da difração de uma radiação acústica contínua propagando-se em um meio isotrópico e homogêneo entre dois transdutores uniformes e circulares com um alinhamento concêntrico axial e com o mesmo diâmetro. Rogers e Van buren (1974) propuseram uma expressão exata mais simples a partir da teoria desenvolvida por Williams (1951), conforme a Equação (2.51):

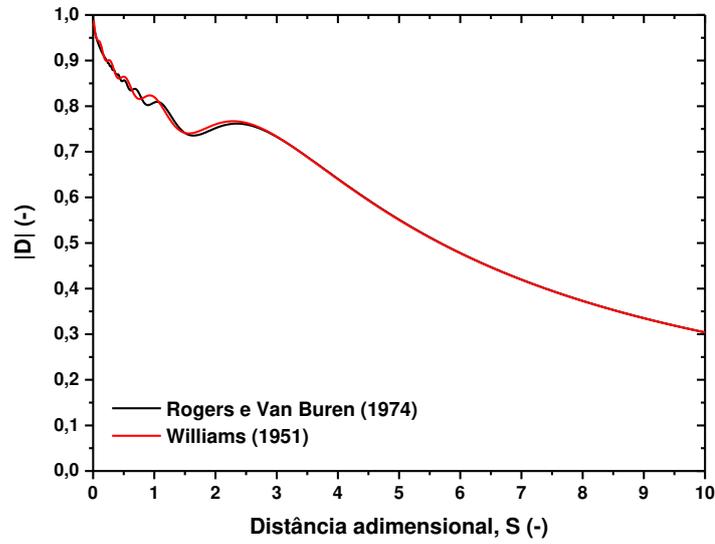
$$D(S) = 1 - e^{-\left(\frac{2\pi}{S}\right)i} \left[J_0\left(\frac{2\pi}{S}\right) + J_1\left(\frac{2\pi}{S}\right) i \right] \quad (2.51)$$

onde J_0 e J_1 são as funções de Bessel em coordenadas cilíndricas de zero e primeira ordem. $D(S)$ corresponde a um número complexo, de modo que para obter o fator de correção para as amplitudes dos sinais, deve-se aplicar a função módulo e para o fator de correção da fase, deve-se aplicar a função \angle que calcula o ângulo de fase em radianos.

Na Figura 2. 18 são mostrados os fatores de correção em função da distância adimensional de acordo com o modelo de Rogers e Van buren (1974) e Williams (1951). Observa-se que as curvas praticamente se sobrepõem. A propagação da onda ultrassônica pelos diferentes meios como a camada de acoplamento, a linha de atraso e caminho da amostra não representam um meio isotrópico e homogêneo, conforme descrito nas considerações do modelo de correção da difração. Bjørndal (2007) ressalta ainda que o caminho de propagação na linha de atraso deve ser muito maior do que o caminho de propagação no líquido para aplicação do ABC, necessitando a aplicação da correção da difração.

As distâncias axiais normalizadas para os sinais ecos utilizados para o transdutor operando no modo pulso eco são dadas pelas Equações (2.52) a (2.55), e para o transdutor receptor, as Equações (2.56) a (2.58), conforme a Figura 2. 12. O sinal A_4 representa a reflexão múltipla que ocorre na linha de atraso.

Figura 2. 18 - Fator de correção em função da distância adimensional para o modelo de Rogers e Van buren (1974) e Williams (1951), para $k_i a_i = 18$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

$$S_{A1} = \frac{2l_1 \cdot c_1}{a_t^2 \cdot f} \quad (2.52)$$

$$S_{A2} = S_{A1} + \frac{2l_2 \cdot c_2}{a_t^2 \cdot f} \quad (2.53)$$

$$S_{A3} = S_{A1} + \frac{4l_2 \cdot c_2}{a_t^2 \cdot f} \quad (2.54)$$

$$S_{A4} = 2S_{A1} \quad (2.55)$$

$$S_{A1}^* = \frac{2l_1 \cdot c_1}{a_t^2 \cdot f} + \frac{l_2 \cdot c_2}{a_t^2 \cdot f} \quad (2.56)$$

$$S_{A2}^* = S_{A1}^* + \frac{2l_2 \cdot c_2}{a_t^2 \cdot f} \quad (2.57)$$

$$S_{A3}^* = S_{A1}^* + \frac{4l_2 \cdot c_2}{a_t^2 \cdot f} \quad (2.58)$$

Para correção da fase da onda nas medidas da velocidade som nos meios, foi calculado um deslocamento temporal devido a difração (*diffraction time shift*), dado pela Equação (2.59):

$$t_{dif} = -\frac{\angle D(S)}{\omega} \quad (2.59)$$

Este *time shift* devido a difração t_{dif} foi inserido nas Equações (2.60) e (2.61), fornecendo novas expressões para o cálculo das velocidades de propagação do som:

$$c_1 = \frac{2l_1}{\Delta t_{A_4-A_1} - t_{dif_{A_4-A_1}}} \quad (2.60)$$

$$c_2 = \frac{2l_2}{\Delta t_{A_2-A_1} - t_{dif_{A_2-A_1}}} \quad (2.61)$$

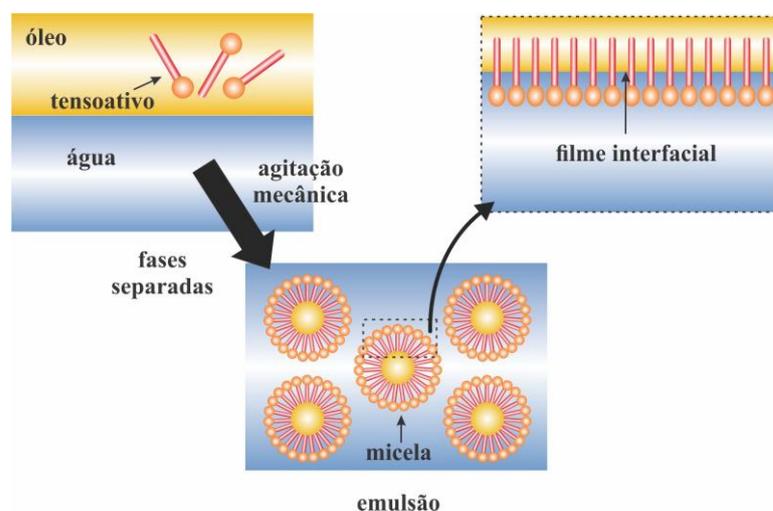
3. TEORIA DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA EM SISTEMAS PARTICULADOS

3.1. Fundamentos Básicos de Emulsões

Uma emulsão existe quando gotas de um líquido estão dispersas em um outro líquido imiscível. A fase que está presente na forma de gotas é chamada de fase dispersa ou interna, e a fase em que as gotas estão dispersas é chamada de contínua ou externa (FRIBERG; LARSSON; SJÖBLOM, 2004; TADROS, 2016). De acordo com Challis *et al.* (2005), as emulsões pertencem a uma classe de misturas de substâncias conhecidas como coloides e são encontradas em diversos tipos de aplicações industriais, como por exemplo, na indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, tintas, agroquímicos, petrolífera, etc.

A formação de uma emulsão envolve três elementos fundamentais que são: i) os líquidos imiscíveis; ii) agitação suficiente para que um líquido se disperse no outro; e iii) uma substância conhecida como emulsificante ou tensoativo utilizada para diminuir a tensão interfacial entre as fases, ou seja, estabilizar as gotas dispersas. Os emulsificantes são compostos parcialmente solúveis em água e no óleo, ou seja, possuem uma parte hidrofóbica que tem afinidade pelo óleo e uma parte hidrofílica que tem afinidade por água. Devido a sua estrutura molecular, os tensoativos tendem a se concentrar na interface óleo/água, onde eles formam filmes interfaciais (KOKAL, 2005), conforme mostrados na Figura 3. 1. Essas moléculas de superfície ativa irão se associar para formar unidades maiores conhecidas como micelas (TADROS, 2014).

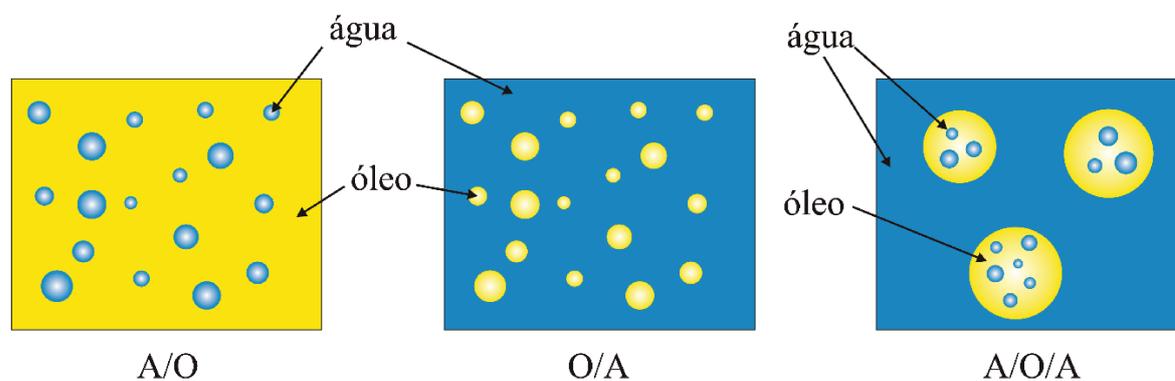
Figura 3. 1 - Representação convencional dos constituintes de uma emulsão e a formação de micelas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Existem várias formas de classificar as emulsões. Uma delas é quanto à forma com que as gotículas de um líquido são dispersas em outro meio líquido. Conforme descrito por Tadros (2018), as emulsões podem ser classificadas em três tipos: a) água-em-óleo (A/O), b) óleo-em-água (O/A) e c) óleo-em-óleo (O/O). Tadros (2014) descreve ainda a ocorrência de emulsões múltiplas, que são sistemas complexos de emulsões de emulsões. Dois tipos podem ser identificados: a) água-em-óleo-em-água (A/O/A) que é uma emulsão O/A cujas próprias gotículas contêm gotículas de água (ou seja, são emulsões A/O) e b) óleo-em-água-em-óleo (O/A/O) que é uma emulsão A/O cujas próprias gotículas contêm gotículas de óleo (ou seja, são emulsões O/A). Na Figura 3. 2 são mostrados alguns tipos de emulsões.

Figura 3. 2 – Representação de microfotografias de emulsões do tipo A/O, O/A e múltipla A/O/A, respectivamente.



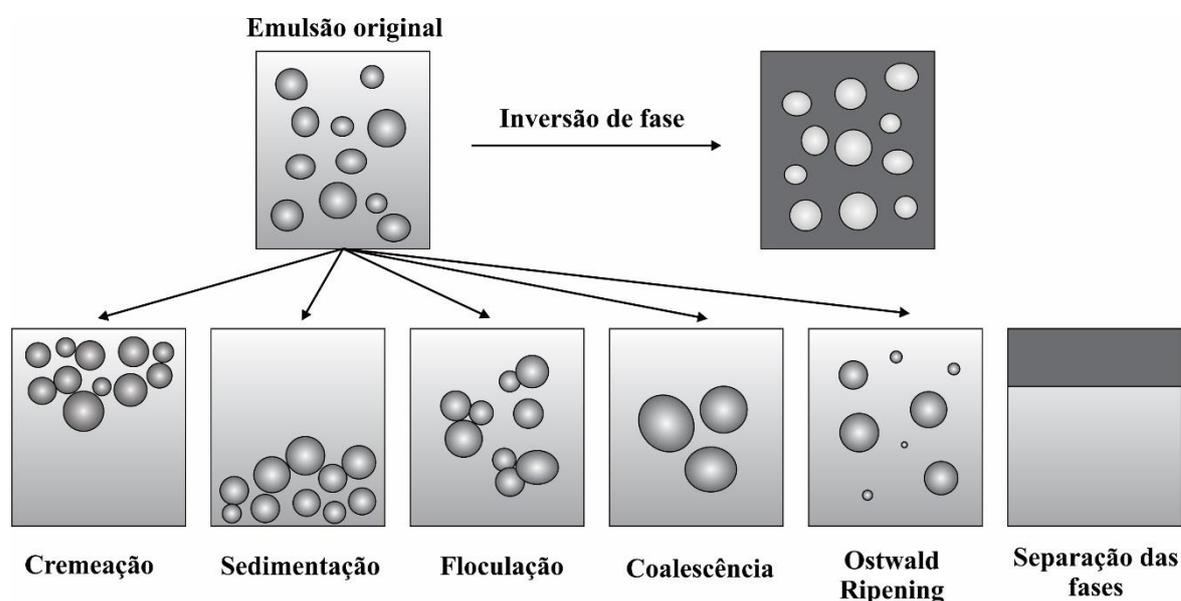
Fonte: Elaborada pelo autor.

Outra forma de classificação é baseada no tamanho médio das gotas do sistema emulsionado. Não existe um consenso entre os pesquisadores do estudo de emulsões quanto a essa forma de classificação. Conforme Tadros (2014), as emulsões (O/A ou A/O) com uma faixa de tamanho de 0,1–5 μm com uma média de 1–2 μm são geralmente denominadas macroemulsões. Esses sistemas são geralmente opacos ou pastosos devido ao grande tamanho das gotas e à diferença significativa no índice de refração entre as fases óleo e água. Aquelas emulsões geralmente com uma faixa de tamanho de 20–100 nm são classificadas como nanoemulsões. Tal como as macroemulsões, elas são apenas cineticamente estáveis, porém, devido ao tamanho muito pequeno, elas têm uma estabilidade física maior. Elas podem ser transparentes, translúcidas ou opacas, dependendo do tamanho da gota, da diferença do índice de refração entre as fases e da fração de volume da fase dispersa. Neste trabalho foram utilizadas emulsões de água em óleo com tamanho de gotas entre 0,1 a 500 μm .

Segundo Hunter (2002), as emulsões compreendem sistemas termodinamicamente instáveis em virtude da grande tensão interfacial existente entre a água e o óleo, acompanhada pela existência de grandes áreas interfaciais, favorecendo um aumento na energia livre de Gibbs. Devido a esse comportamento instável, um sistema emulsionado tende a desestabilizar, diminuindo a área interfacial entre as fases e favorecendo a separação entre a água e óleo.

O processo no qual uma emulsão desestabiliza completamente, ou seja, as fases água e óleo se separam é governado por quatro diferentes mecanismos: floculação *browniana*, cremação, sedimentação e coalescência, conforme mostrados na Figura 3. 3. Os três primeiros são os principais métodos pelos quais as emulsões são desestabilizadas, porém os quatro processos podem ocorrer simultaneamente e em qualquer ordem. O processo depende de vários fatores: a) da distribuição do tamanho das gotículas e da diferença de densidade entre as gotículas e o meio (cremação e sedimentação); b) da magnitude das forças atrativas e repulsivas que determinam a floculação e c) da estabilidade do filme líquido entre as gotículas que determina a coalescência (TADROS, 2018).

Figura 3. 3 – Mecanismos de instabilidades em emulsões e separação de fases.



Fonte: Adaptada de McClements (2007)

Pode ocorrer ainda uma mudança no tipo de emulsão, isto é, a emulsão pode-se reverter espontaneamente do tipo óleo-em-água para água-em-óleo ou vice-versa. Este processo é conhecido como inversão de fases (DICKINSON, 1992). Outra forma de instabilidades é conhecida como mecanismo de *Ostwald ripening* que depende da solubilidade e distribuição do tamanho das partículas dispersas (TADROS, 2018). As gotículas maiores crescem a partir

das gotículas menores, devido ao transporte molecular da fase dispersa a partir das gotas menores para as gotas maiores através da fase contínua (WEISS, 2002). Uma descrição detalhada de cada processo pode ser obtida em Dickinson (1992) e McClements (2015).

Segundo Hunter (2002) o conhecimento da distribuição de tamanho, concentração e interações das gotas são propriedades de fundamental importância na caracterização de uma emulsão, auxiliando no levantamento de propriedades macroscópicas, como a cor, opacidade, reologia e sua estabilidade. As emulsões normalmente possuem uma faixa de tamanho de gotículas de modo que podem ser representadas por uma função de distribuição, conforme será discutido com mais detalhes na seção seguinte. Essa distribuição de tamanho de gotas (DTG) corresponde a um inventário estatístico da fase dispersa. Quando determinada, informações valiosas podem ser obtidas, pois os tamanhos das gotas afetam as propriedades da emulsão, conforme citado anteriormente.

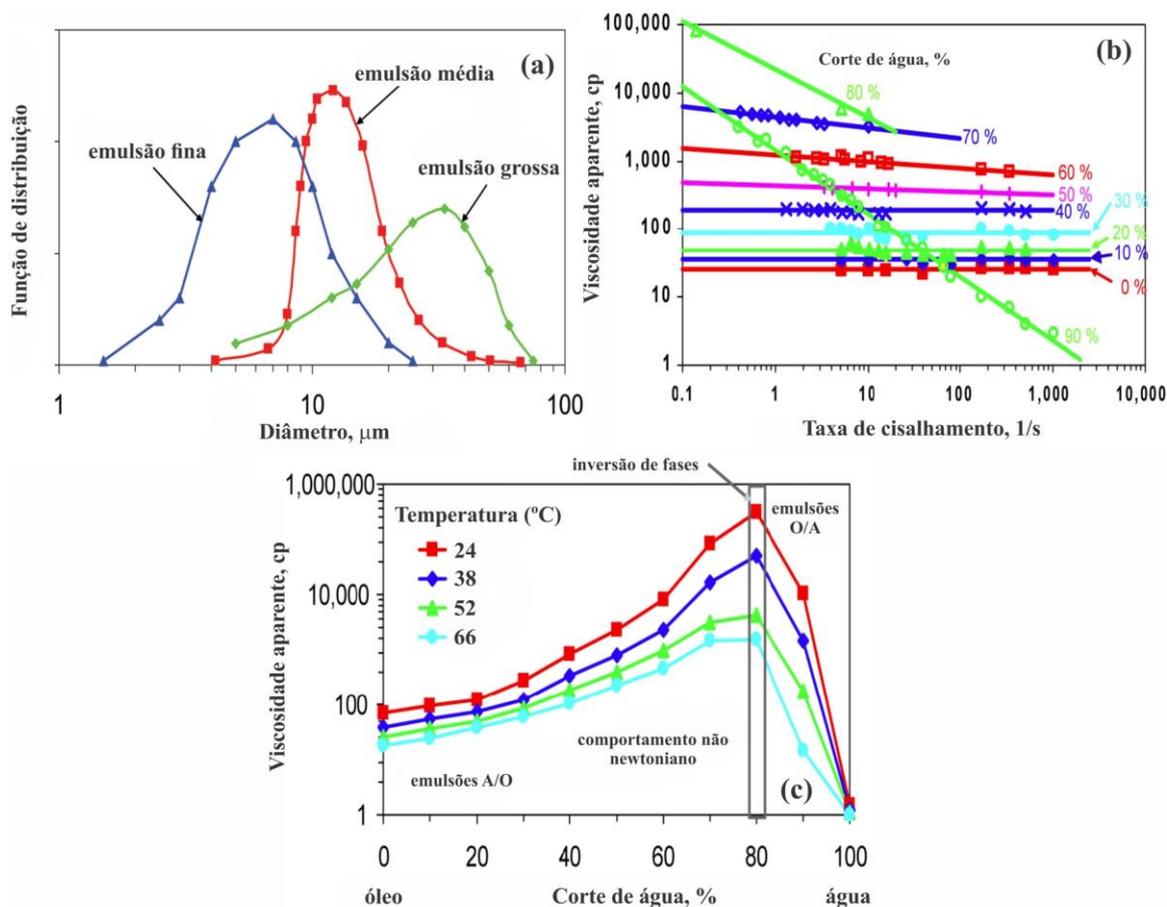
Como forma de relacionar a estabilidade e o comportamento reológico com os tamanhos das gotas e concentração de fase dispersa, foram consideradas as emulsões do contexto da indústria petrolífera conforme Kokal (2005).

A Figura 3. 4a mostra distribuições típicas de emulsões de petróleo bruto (Arábia Saudita) com diferentes estabilidades. Segundo Kokal (2005), a distribuição do tamanho das gotas pode fornecer, até certo ponto, um indicativo da estabilidade de uma emulsão. Em princípio, quanto menor o diâmetro médio das gotículas, maior a estabilidade da emulsão, implicando em maiores custos na separação da água do óleo e tratamento da água residual.

A Figura 3. 4b mostra o comportamento da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento de emulsões finas dos campos de Safaniya na Arábia Saudita para diferentes concentrações de fase dispersa (corte de água). Observa-se que a viscosidade de uma emulsão pode ser substancialmente mais alta do que a viscosidade do óleo ou da água. Isso ocorre porque a emulsão pode apresentar um comportamento não newtoniano devido à “aglomeração” de gotículas. Em certas frações de volume da fase aquosa (corte de água), as emulsões petrolíferas podem se comportar como fluidos pseudoplásticos que apresentam o comportamento de diminuição da viscosidade aparente com o aumento da tensão de cisalhamento. Com até 30%, a emulsão comporta-se como fluido newtoniano e acima de 30% como fluido não newtoniano. Até 80% a emulsão é do tipo A/O e acima de 80% ocorre inversão de fase, ou seja, a fase dispersa torna-se a fase contínua e vice-versa.

A Figura 3. 4c mostra o comportamento da viscosidade aparente em função do percentual de água em uma emulsão para diferentes temperaturas. Observa-se que o aumento da temperatura diminui a viscosidade da emulsão (PETROWIKI, 2015).

Figura 3. 4 – (a) Distribuição de tamanho das gotas de emulsões típicas de petróleo bruto da Arábia Saudita. As distribuições foram obtidas usando um microscópio e software de análise de imagem; (b) comportamento reológico de emulsões finas dos campos de Safaniya a temperatura de 52°C e (c) usando uma taxa de cisalhamento de 0,1 (1/s).



Fonte: Adaptada de Kokal (2005) e Petrowiki (2015).

Conforme observado anteriormente, a fração de volume da fase dispersa é uma propriedade importante que afeta a viscosidade, sendo que a fluidez de uma emulsão ou suspensão pode ser aumentada dentro de certos limites pela adição da fase contínua. No entanto, modificações da viscosidade podem ocorrer sem alterar a proporção do volume da fase dispersa, e sim por alterações no tamanho das gotas ou na distribuição de tamanho das gotas. Esse efeito depende do tipo de emulsão O/A ou A/O. Os trabalhos apresentados são todos para emulsões O/A.

Traxler (1936) examinou o efeito do tamanho das gotas em emulsões betuminosas (sistemas compostos de pó mineral disperso no asfalto e de asfalto disperso em soluções aquosas de sabão) e constatou que emulsões com gotículas de tamanho uniforme de 1 μm de diâmetro possuem viscosidade mais alta do que aquelas com tamanho uniforme de 3 μm (gotas quase monodispersas). Quando a uniformidade do tamanho das partículas foi destruída (ou seja,

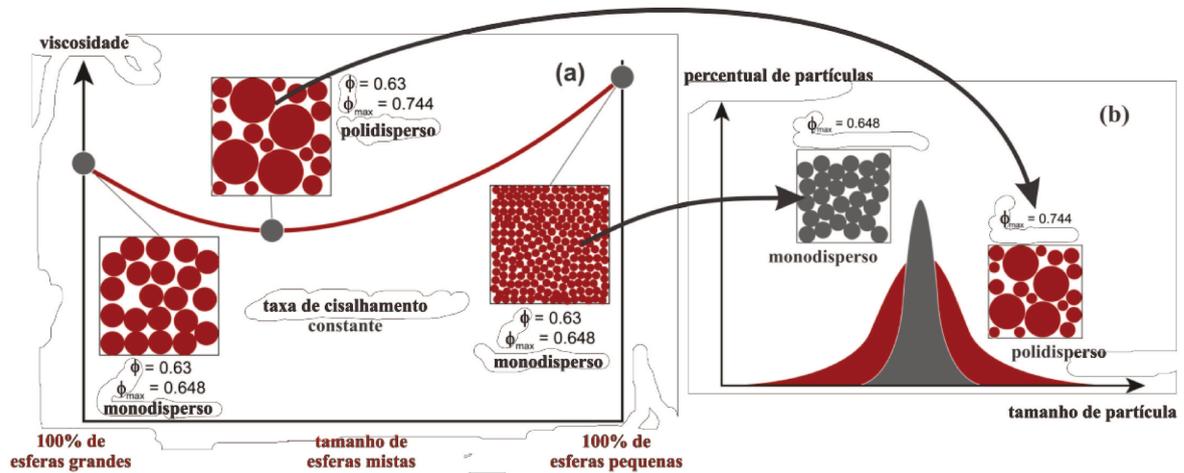
ocorreu o surgimento de gotas polidispersas), a emulsão apresentou uma viscosidade mais baixa. Isto ocorre devido ao grau de empacotamento das partículas; quanto menor o tamanho e a largura da distribuição das partículas, mais denso empacotamento e maior a viscosidade.

Lyttleton e Traxler (1948) estudando o comportamento reológico de emulsões asfálticas (essas emulsões representam uma classe particular de emulsões de óleo em água) de mesma concentração de fase dispersa mostraram (através de uma análise microscópica das porções inferior e superior das emulsões centrifugadas) que a porção inferior (possuindo alta viscosidade) continha partículas muito mais uniformes no tamanho do que as observadas na porção superior (possuindo baixa viscosidade). Quando a razão de volume de fase do sistema é mantida constante, uma diminuição na uniformidade do tamanho de partícula é acompanhada de uma diminuição na viscosidade, pois gotículas de vários tamanhos assumem uma condição de empacotamento mais baixa do que aquelas do mesmo tamanho (TRAXLER, 1936).

Para o melhor entendimento dos resultados obtidos por Traxler (1936) e Lyttleton e Traxler (1948), na Figura 3. 5 são mostradas representações sobre como a distribuição do tamanho de gotas afeta a viscosidade de uma emulsão óleo em água. Partículas de diferentes tamanhos fornecem uma massa mais compacta para um determinado arranjo de empacotamento do que aquelas de tamanho uniforme. Ou seja, o sistema polidisperso pode assumir uma maior densidade máxima de empacotamento ϕ_{\max} em comparação ao sistema monodisperso. No entanto, para uma mesma fração de volume da fase contínua em ambos os casos e mesmo volume de vazios ou interstícios associados às partículas dispersas, o empacotamento é menor no sistema que contém partículas de vários tamanhos. Consequentemente, este sistema é mais fluido do que aquele que contém partículas do mesmo tamanho, pois há menores pontos de contatos entre as partículas dispersas e os filmes da fase contínua que as separam são maiores.

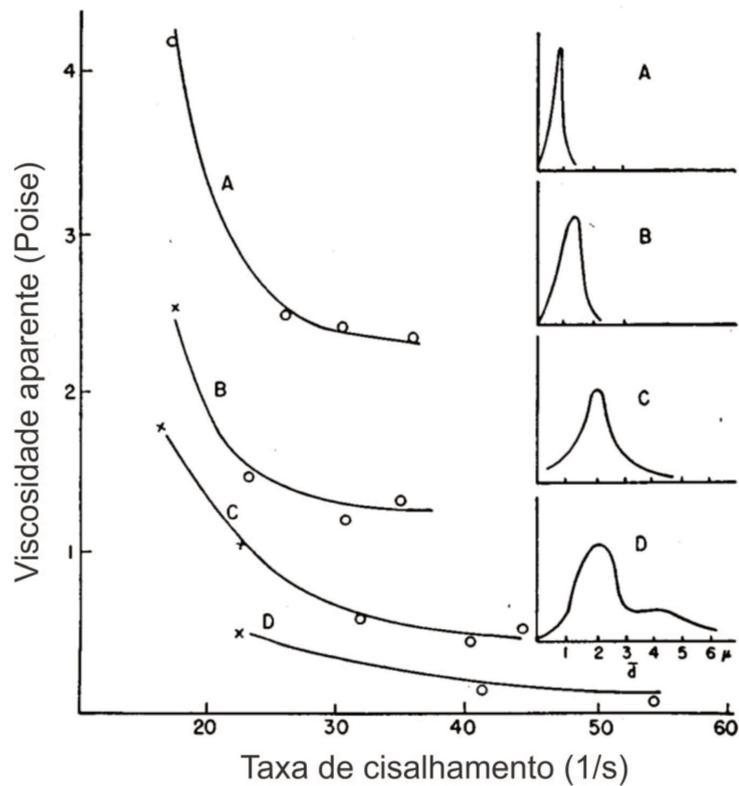
Richardson (1953) também examinou a viscosidade de várias emulsões de óleo em água com fração de volume de 75% com diferentes distribuições de tamanho de gotas e taxas de cisalhamento. Os resultados mostraram que a viscosidade para altas taxas de cisalhamento varia de modo inversamente proporcional ao tamanho médio das gotículas (emulsões A, B e C). No entanto, quando a distribuição é mais polidispersa, ou seja, quando existem gotas pequenas e grandes (emulsão D), o sistema apresentou uma viscosidade menor em relação ao indicado pelo tamanho médio das gotículas nessa relação, conforme mostrado na Figura 3. 6. Os resultados desses experimentos estão de acordo com os obtidos por Lyttleton e Traxler (1948).

Figura 3.5 – (a) Comportamento da viscosidade de uma emulsão O/A para diferentes DTG: para uma fração de volume e taxa de cisalhamento constantes, os sistemas coloidais contendo partículas esféricas pequenas apresentam viscosidades mais altas em comparação às esferas grandes; (b) efeito da distribuição de tamanho das partículas na densidade máxima de empacotamento de esferas.



Fonte: Adaptada de site wiki.anton-paar (<<https://wiki.anton-paar.com/en/the-influence-of-particles-on-suspension-rheology/>>). Acesso em junho, 2020.

Figura 3.6 – Viscosidades aparentes em função da taxa de cisalhamento para emulsões com diferentes DTG.



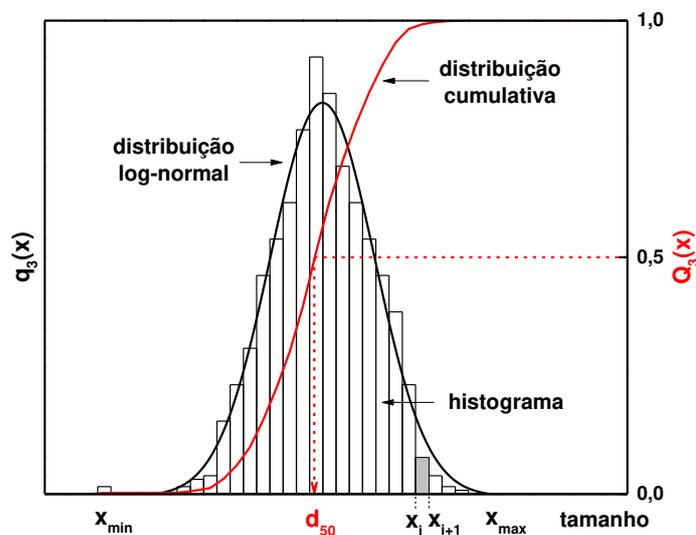
Fonte: Adaptada de Richardson (1953)

3.2. Interpretação de Cálculos da Distribuição de Tamanho de Partícula

Uma forma de entender o estado de divisão de sistemas coloidais é a distribuição do tamanho de partículas (DTP) (do inglês *particle size distribution, PSD*). Se esses tamanhos são todos iguais, a mistura é conhecida como monodispersa; por outro lado, se houver vários tamanhos, a mistura é conhecida como polidispersa. Os sistemas coloidais são geralmente de natureza polidispersa.

Existem muitas maneiras de representar uma DTP. A variável independente (abscissa) descreve a propriedade física escolhida para caracterizar o tamanho (diâmetro x ou raio r), enquanto a variável dependente (ordenada) caracteriza o tipo e a medida da quantidade, conforme apresentada na Figura 3. 7. As diferentes quantidades relativas de partículas, medidas em determinados intervalos de tamanho, formam a distribuição de densidade $q_n(x_i)$, que representa a primeira derivada da distribuição cumulativa $Q_n(x_i)$. O subscrito n indica o tipo da quantidade escolhida, podendo ser em número, comprimento, área ou volume.

Figura 3. 7 – Representação da distribuição discreta (histograma), contínua (distribuição log-normal) e cumulativa baseada em volume ($n=3$).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na verdade, o tamanho das partículas é apenas aproximado, pois para partículas irregulares, o conceito de "diâmetro equivalente" deve ser utilizado. Esse é o diâmetro de uma esfera que produz o mesmo valor de qualquer propriedade física quando analisada nas mesmas condições que a partícula de formato irregular (DUKHIN; GOETZ, 2017b).

Um histograma é adequado para a apresentação da DTP quando o valor de cada fração de tamanho de partícula é conhecido, conforme mostrado na Figura 3. 7. No entanto, em

muitos casos, informações completas sobre a DTP não estão disponíveis ou não são necessárias. Existem várias funções de distribuição de probabilidade que descrevem aproximadamente o histograma (Figura 3. 7). Uma das distribuições simétricas mais úteis e amplamente usada é a log-normal, conforme a Equação (3.1). Os parâmetros d_{50} e σ são o tamanho médio geométrico e o desvio padrão geométrico. O tamanho médio corresponde ao ponto de 50% da população. O desvio padrão caracteriza a largura da distribuição. Quanto menor, mais monodisperso é o sistema particulado.

$$q_3(x_i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}x_i} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(x_i/d_{50})}{\sigma}\right)^2\right] \quad (3.1)$$

A distribuição log-normal exige apenas dois parâmetros para descrever os dados experimentais, o que representa uma grande vantagem quando a quantidade de dados experimentais é restrita. A função de distribuição ou a combinação de duas funções costuma ser suficiente para descrever as características essenciais e grande parte dos sistemas coloidais de interesse prático, segundo Dukhin e Goetz (2017b).

3.2.1. Média, Mediana e Moda de uma Distribuição de Tamanho de Partículas

As definições de média, mediana e moda foram obtidas dos manuais de análise de tamanho de partículas de Horiba (2012) e Rawle (2013) da empresa Malvern Instruments Ltd.

Existem várias definições de média, pois este valor está associado a base do cálculo da distribuição (número, superfície, volume), porém, pode ser definida como uma média aritmética de dados. Esse conceito é utilizado em algumas técnicas, como por exemplo na difração a laser; $D[4,3]$ é o diâmetro médio ponderado em volume (ou mássico) e reflete o tamanho das partículas que constituem a maior parte do volume (ou massa) da amostra. É mais sensível à presença de partículas grandes na distribuição de tamanhos; $D[3,2]$ é o diâmetro médio de área superficial ou diâmetro médio de Sauter, que representa a média dos diâmetros de esferas de área superficial igual das partículas reais. É mais sensível à presença de partículas finas na distribuição de tamanhos.

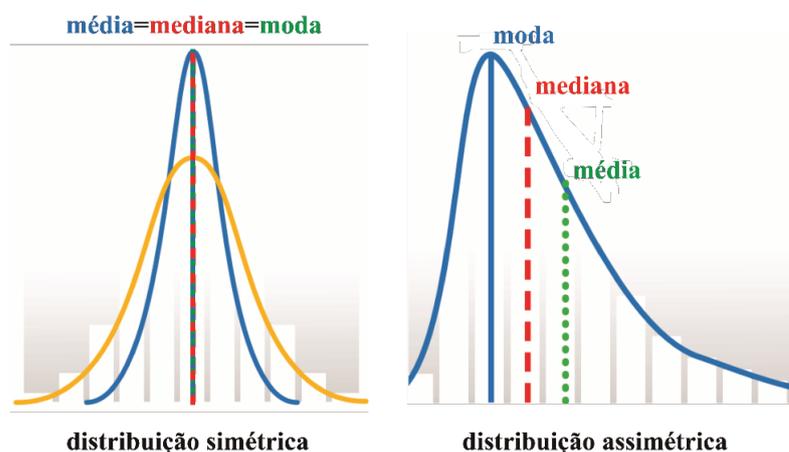
Mediana é definida como o tamanho de partícula que divide a população exatamente em duas partes iguais, ou seja, 50% da população de partículas existe acima desse valor e 50% abaixo. Para distribuições de tamanho de partícula, a mediana é referenciada como D_{50} . O Dv_{50} ou $D(v,0,5)$ é a representação da mediana com base em volume. Esse parâmetro

estatístico é fácil de compreender e um dos mais significativos para descrever as distribuições de tamanhos de partículas.

A moda corresponde ao pico da distribuição de frequência. A moda representa o tamanho da partícula (ou faixa de tamanho) mais comumente encontrada na distribuição. A moda não é tão frequentemente usada, mas pode ser descritiva; em particular, se houver mais de um pico na distribuição, as modas serão úteis para que possam descrever o ponto médio dos diferentes picos.

Na Figura 3. 8 são mostradas representações de uma distribuição simétrica onde todos os valores centrais são equivalentes: média = mediana = moda e uma distribuição assimétrica, onde os três valores são diferentes.

Figura 3. 8 – Exemplos de distribuições simétrica e assimétrica.



Fonte: Adaptada de Horiba (2012)

3.3. Teoria de Acústica para Sistemas Particulados

Para relacionar as propriedades acústicas de um sistema heterogêneo com o tamanho de gotas e a concentração da fase dispersa é necessária uma teoria de propagação de ondas ultrassônicas através de um líquido contendo um conjunto de partículas. A velocidade de propagação do som e o coeficiente de atenuação de um sistema particulado estão relacionados com a fase e magnitude desta onda. À medida em que a onda ultrassônica se propaga através do líquido, a fase e a magnitude da onda são alteradas devido às interações com as partículas e com o líquido que as envolve (MCCLEMENTS, 1996).

Basicamente, essas interações envolvem uma combinação de vários fenômenos acústicos conhecidos como mecanismos de dissipação acústica. As interações entre a onda ultrassônica e o sistema particulado podem ser entendidos como uma superposição aditiva de quatro principais mecanismos: i) espalhamento acústico; ii) absorção térmica, iii) absorção

viscosa e iv) absorção intrínseca. Embora existam outros mecanismos e fenômenos acústicos tais como reflexão, difração e ressonância (RIEBEL; UFFLER, 1989; MCCLEMENTS, 1991), esses mecanismos são comumente utilizados para explicar as interações.

Na prática, os mecanismos nunca ocorrem individualmente, porém, um ou mais mecanismos podem predominar em relação aos outros. Devido aos vários mecanismos e fenômenos acústicos envolvidos, uma descrição matemática completa torna-se bastante complexa e praticamente impossível (MCCLEMENTS, 2006). No entanto, para determinadas condições físicas, a quantidade de interações envolvidas é reduzida e a descrição matemática da propagação da onda ultrassônica no sistema particulado pode ser significativamente simplificada (MCCLEMENTS, 1996).

O mecanismo de atenuação dominante é dependente da relação entre o tamanho das partículas e a frequência de propagação da onda. Três regimes de dissipação acústica são definidos para classificar os mecanismos de interação da onda com a partícula em um sistema heterogêneo, conforme descritos a seguir.

3.3.1. Regimes de Dissipação Acústica

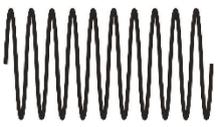
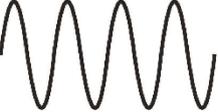
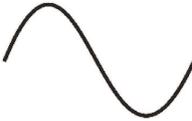
A relação entre o tamanho (diâmetro) da partícula d e o comprimento de onda λ conduz a identificação de três regimes de dissipação acústica: 1) comprimento de onda longo: quando o tamanho das partículas é muito menor do que o comprimento de onda; 2) comprimento de onda intermediário: quando o tamanho das partículas é da mesma ordem do que o comprimento de onda; 3) comprimento de onda curto: quando o tamanho das partículas é muito maior do que o comprimento de onda.

Essa relação fornece uma informação importante sobre a predominância dos mecanismos de dissipação acústica, que pode ser expressado na forma do número de onda adimensional ka , conforme a Equação (3.2), no qual f é a frequência da onda e c é a velocidade de propagação do som no meio:

$$ka = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{d}{2} = \frac{\pi \cdot d}{\lambda} = \frac{\pi \cdot f \cdot d}{c} \quad (3.2)$$

Os regimes de comprimento de onda longo, intermediário e curto são caracterizados por número de onda pequenos ($ka \ll 1$), próximos de um ($ka \approx 1$) e grandes ($ka \gg 1$), respectivamente. Na Figura 3.9 é representado um resumo da característica de cada regime de dissipação acústica.

Figura 3. 9 – Relação entre o tamanho das gotas e o comprimento de onda ultrassônico para os três regimes de dissipação acústica.

onda ultrassônica	partícula	ka	regime de dissipação
		$ka \gg 1$	comprimento de onda curto
		$ka \approx 1$	comprimento de onda intermediário
		$ka \ll 1$	comprimento de onda longo

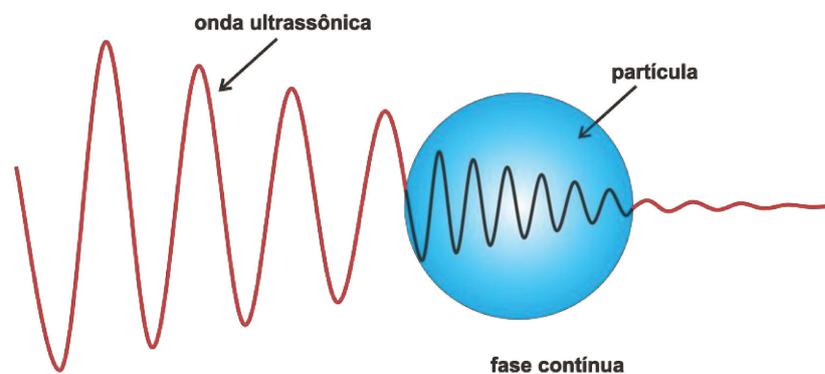
Fonte: Adaptada de McClements (1996).

3.3.1.1. Regime de Comprimento de Onda Longo

Grande parte das medições ultrassônicas realizadas com diâmetros de partículas menores do que 10 μm situam-se neste regime de dissipação acústica. Aqui, somente três tipos de interações são importantes: a) absorção intrínseca; b) pulsação e c) oscilação da partícula (MCCLEMENTS, 1991b).

A absorção intrínseca de um sistema particulado α_{ai} corresponde a soma ponderada da absorção acústica dos componentes individuais das fases e independente do tamanho da gotícula, ocorrendo em um nível molecular, conforme representado na Figura 3. 10.

Figura 3. 10 – Representação esquemática do fenômeno de absorção intrínseca.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode ser calculada de acordo com a Equação (3.3), no qual os subscritos 1 e 2 referem-se as fases contínua e dispersa, respectivamente; e ϕ_v é a fração em volume da fase dispersa.

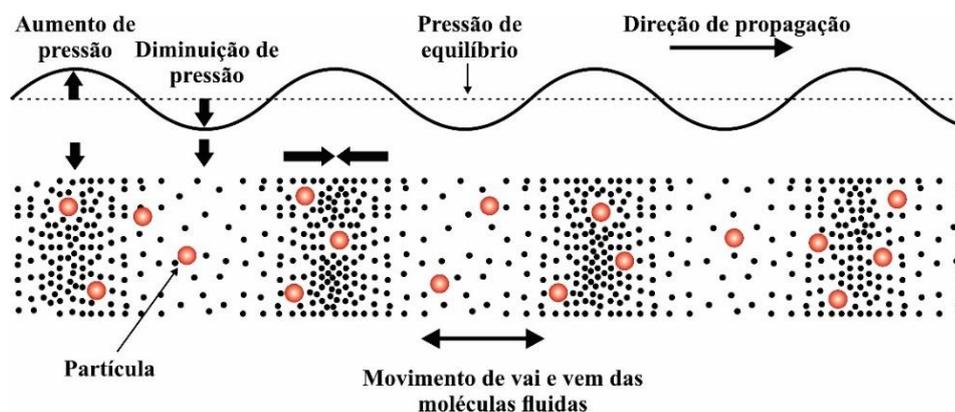
$$\alpha_{int} = \alpha_1(1 - \phi_v) + \alpha_2\phi_v \tag{3.3}$$

Geralmente, no regime de comprimento de onda longo, o coeficiente de atenuação é expresso como um excesso de atenuação, isto é, a atenuação total do sistema heterogêneo subtraída da absorção da fase contínua, de modo a quantificar somente a atenuação devido à presença da fase dispersa (HIPP; STORTI; MORBIDELLI, 1999).

As outras duas formas de interações, por outro lado, são dependentes do tamanho das partículas. A pulsação da gota diz respeito à ação de dilatar-se e contrair-se ritmicamente. Ocorre na presença de um campo ultrassônico em razão das diferenças nas compressibilidades adiabáticas ($\kappa_2 - \kappa_1$) e/ou propriedades térmicas ($\beta_2/\rho_2Cp_2 - \beta_1/\rho_1Cp_1$) da gota e o líquido que a envolve, onde κ_i , β_i , ρ_i e Cp_i são os coeficientes de compressibilidade adiabática e de expansão térmica, a massa específica e o calor específico da fase i , respectivamente.

Quando uma onda ultrassônica se propaga através de um material, ocorrem oscilações periódicas na pressão e temperatura local gerando regiões de expansão e contração no fluido. Na Figura 3. 11 representa-se uma onda de compressão formada pela propagação do som em um sistema de partículas suspensas em um fluido. Entende-se por onda de compressão, uma onda propagada por meio da compressão de um fluido, tal como uma onda de som no ar. Embora existam outras formas de propagação de ondas conforme descrito na seção 2.1.1, as ondas de compressão são mais frequentemente usadas para testes de avaliação não destrutiva baseados em ultrassom, como é o caso da espectroscopia ultrassônica.

Figura 3. 11 – Onda de compressão formada pela propagação do som no fluido.



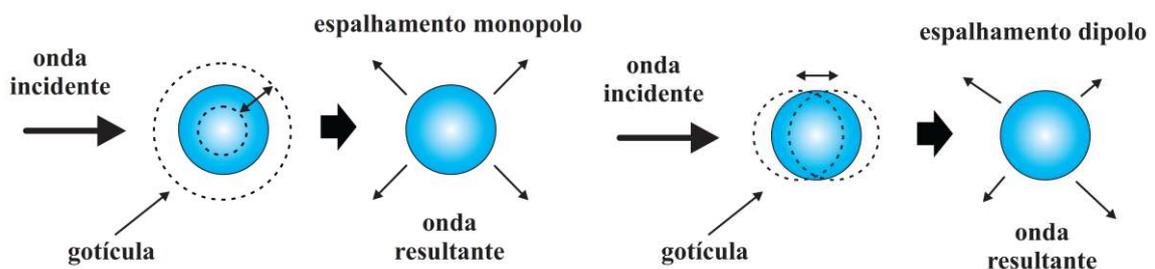
Fonte: Elaborada pelo autor.

A pulsação da partícula ocorre quando uma onda ultrassônica se propaga por uma partícula e conduz à geração de uma onda monopolo que se propaga igualmente a partir da mesma em todas as direções (Figura 3. 12). À medida que a gotícula pulsa, ocorrem flutuações periódicas na temperatura em torno do valor de equilíbrio, devido ao acoplamento da pressão com a temperatura. Isto conduz a um fluxo de calor através da interface entre a partícula e o fluido circundante. Como o fluxo de calor para fora da partícula não é compensado pelo fluxo de calor para dentro, durante um ciclo de compressão e expansão, uma parte da energia da onda ultrassônica é convertido em calor. Este processo é referenciado como absorção térmica. A magnitude deste efeito depende das diferenças nas compressibilidades adiabáticas κ e/ou nas propriedades térmicas (β é o coeficiente de expansão volumétrica, τ é a condutividade térmica e C_p é a capacidade calorífica) dos componentes das fases (MCCLEMENTS, 1996; MORSE; INGARD, 1968), de acordo com as Equações (3.4) e (3.5), onde T , p e V são a temperatura, a pressão e o volume da partícula, respectivamente.

$$\kappa_i = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \tag{3.4}$$

$$\beta_i = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \tag{3.5}$$

Figura 3. 12 – Tipos de interações entre a onda ultrassônica e a partícula no regime de comprimento de onda longo.



Fonte: Adaptada de McClements (1996).

A oscilação da gota diz respeito ao movimento de vai e vem. Na presença de uma onda ultrassônica surge uma força inercial líquida que atua sobre a partícula fazendo com que ela oscile em relação ao líquido circundante, de modo que essa oscilação é amortecida pela viscosidade do líquido. Essa oscilação da partícula conduz à geração de uma onda dipolo que se propaga a partir da mesma em diferentes direções (Figura 3. 12). Como a partícula oscila no campo ultrassônico, o seu movimento é amortecido devido ao arraste viscoso do líquido

circundante. Essas perdas devido ao atrito significam que alguma parte da energia ultrassônica está sendo convertido em calor. Este processo é referenciado como absorção visco-inercial. É causada devido à diferença nas massas específicas dos componentes das fases (MCCLEMENTS, 1991b).

3.3.1.2. Regime de Comprimento de Onda Intermediário

Sistemas com partículas que possuem tamanhos relativamente grandes (normalmente $> 10 \mu\text{m}$) tendem a cair no regime de comprimento de onda intermediário, quando utilizadas frequências ultrassônicas relativamente altas ($> 10 \text{ MHz}$). A descrição matemática das interações entre a onda ultrassônica e as partículas são mais complexas, pois outros tipos de interações ocorrem, como por exemplo, o espalhamento elástico devidos aos fenômenos de refração, difração e reflexão (RICHTER; VOIGT; RIPPERGER, 2007). Os mecanismos de dissipação térmica e viscosa quase não desempenham nenhum papel e o espalhamento, em particular por difração, contribui enormemente para a atenuação total (BABICK *et al.*, 1998).

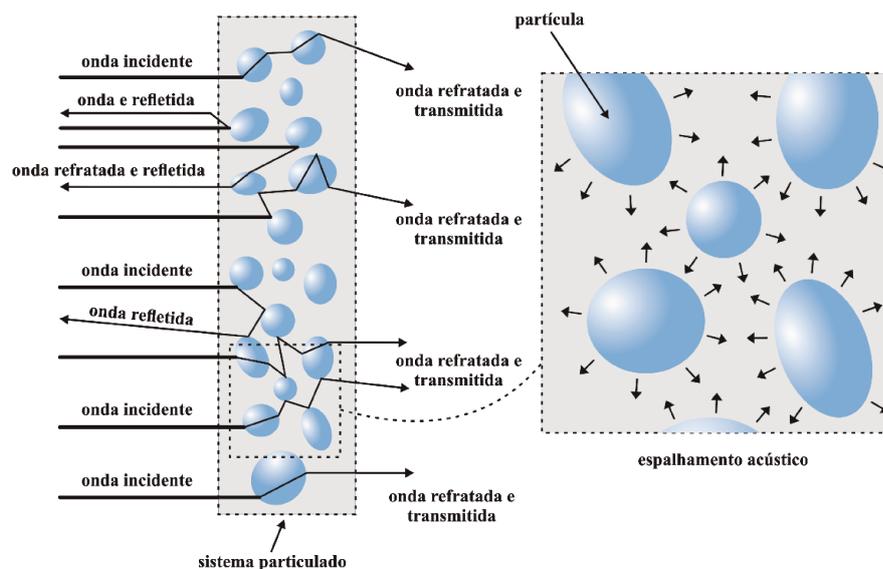
O espalhamento acústico é um fenômeno geral da onda que descreve o redirecionamento difusivo de uma onda incidente sobre uma partícula devido aos fenômenos de reflexão, refração, difração e transmissão (BABICK *et al.*, 1998). Este fenômeno não produz dissipação de energia e como resultado, esta porção de energia não é recebida pelo transdutor receptor. Esta contribuição é mais significativa para grandes partículas com diâmetros que excedem $3 \mu\text{m}$ (DUKHIN; GOETZ, 2017a). Na Figura 3. 13 são representados os fenômenos de reflexão, transmissão e refração com destaque para o espalhamento acústico em um conjunto de partículas.

Quando o som se propaga através de uma região cheia de pequenos obstáculos, cada um deles produz uma onda espalhada, e essas ondas se reforçam em algumas direções e interferem em outras. A onda incidente em cada espalhador é afetada pela presença das outras, que por sua vez, afetam a forma da onda espalhada resultante. De acordo com Dukhin e Goetz (2017a), esse comportamento gera diferentes modos de espalhamento acústico, como por exemplo, o espalhamento coerente, incoerente e o múltiplo, e para o caso em que os espalhadores são regularmente espaçados, a difração acústica.

A onda espalhada é resultante de todas as ondas espalhadas decorrentes de vários pequenos obstáculos, cada um com uma fase e amplitude únicas, determinadas pelo tamanho, forma e posição do obstáculo. Se os obstáculos que estão espalhando o som são distribuídos

aleatoriamente, nenhum reforço mútuo ocorre, exceto na direção da onda incidente. Nesta direção, a onda espalhada modifica a onda incidente. Ela se comporta como se estivesse viajando por uma região com um índice de refração diferente (DUKHIN e GOETZ, 2017a), conforme observado na Figura 3. 13.

Figura 3. 13 – Representação dos fenômenos do espalhamento acústico em um sistema particulado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No regime de comprimento de onda longo (baixas frequências e pequenas partículas), os efeitos do espalhamento acústico geralmente são negligenciáveis de modo que apenas a pulsação e oscilação (perdas devido à absorção térmica e absorção visco-inercial) contribuem para o excesso de atenuação (MCCLEMENTS, 2006). Os mecanismos de transporte térmico e viscoso conduzem a geração das ondas secundárias (na prática, as contribuições estão acopladas umas com as outras) de modo que a atenuação total em um sistema particulado pode ser atribuída a soma das contribuições devido a absorção intrínseca, absorção térmica, absorção viscosa e ao espalhamento acústico (MCCLEMENTS, 1996).

Uma revisão mais detalhada sobre o fenômeno do espalhamento acústico pode ser encontrada em Dukhin e Goetz (2017a) e Morse e Ingard (1986).

3.3.2. Resumo dos Mecanismos de Interações Acústica para Coloides

Tal como na abordagem de McClements (1996), Dukhin e Goetz (2017a) descrevem os mesmos mecanismos de interações entre ondas ultrassônicas e as partículas porém, acrescentam outros dois mecanismo conforme segue:

1) Mecanismo de absorção intrínseca: refere-se a perdas de energia acústica devido à interação da onda com o material das partículas e do meio, consideradas fases homogêneas em um nível molecular e não relacionadas ao estado de divisão da dispersão coloidal. Deve ser levado em consideração quando a atenuação total é baixa, o que pode acontecer com partículas pequenas ou frações de baixo volume.

2) Mecanismo de dissipação viscosa: possui natureza hidrodinâmica e está relacionado às ondas de cisalhamento geradas pela partícula ao oscilar no campo de pressão acústica. Essas ondas de cisalhamento aparecem devido à diferença nas massas específicas das partículas e do meio. Esse contraste de massas específicas causa um movimento das partículas em relação ao meio. Como resultado, as camadas líquidas na vizinhança das partículas deslizam uma em relação à outra. O movimento deslizante não estacionário do líquido próximo à partícula é referido como “onda de cisalhamento” e causa perdas de energia acústica devido ao atrito de cisalhamento. Geralmente, as perdas dissipativas viscosas são dominantes para pequenas partículas rígidas com tamanhos inferiores a 3 μm .

3) Mecanismo de dissipação térmica: possui natureza termodinâmica e está relacionado aos gradientes de temperatura gerados perto da superfície da partícula. Esses gradientes de temperatura são devidos ao acoplamento termodinâmico entre pressão e temperatura.

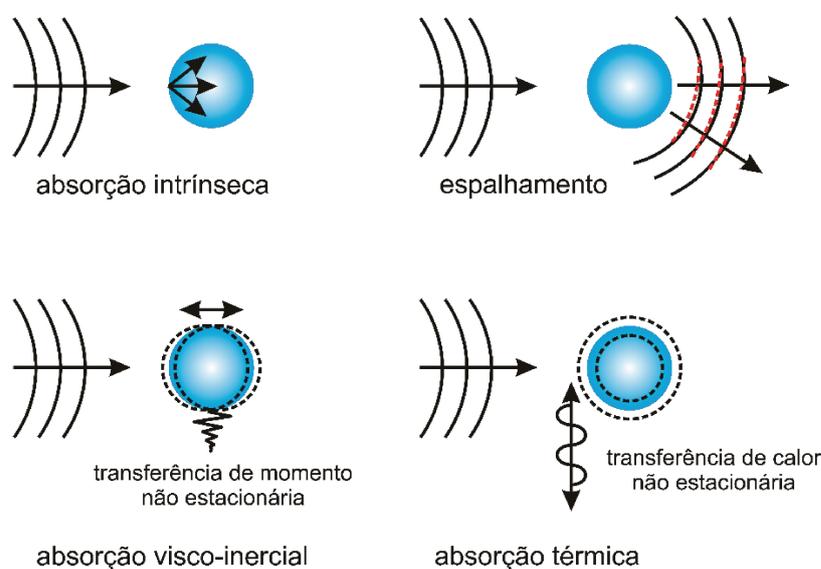
4) Mecanismo de espalhamento: possui natureza semelhante a dispersão da luz. Esse mecanismo de interação onda-partícula não produz dissipação de energia acústica. As partículas simplesmente redirecionam uma parte do fluxo de energia acústica e, como resultado, essa parte do som não atinge o transdutor receptor. O mecanismo de espalhamento contribui para a atenuação geral, e essa contribuição é significativa maior para grandes partículas com um diâmetro superior a aproximadamente 10 μm .

Outros dois mecanismos são descritos como por exemplo, o estrutural e eletrocinético, porém para a maioria das aplicações, estes últimos mecanismos de dissipação podem ser negligenciados. Na Figura 3. 14 é mostrada uma representação esquemática dos principais mecanismos de atenuação acústica envolvidos na propagação de ondas ultrassônicas em sistemas heterogêneos.

Vários autores renomados no estudo da espectroscopia ultrassônica têm diferentes formas de explicar as interações entre a onda ultrassônica e o sistema particulado. Algumas vezes o termo ‘espalhamento acústico’ parece ambíguo de acordo com os conceitos abordados por McClements (1996), Povey (1997) e Dukhin e Goetz (2017a). Conforme descrito por Povey (1997), esse termo geralmente se refere às transformações repetidas de energia entre modos de

movimento das ondas em um 'espalhador', independentemente da natureza desse processo. Portanto, nesta definição, cada um dos mecanismos acima (1, 2, 3 e 4) pode ser entendido como formas de espalhamento. Porém, de acordo com a definição de McClements (1996), o termo 'espalhamento' refere-se ao redirecionamento sem perdas da energia das ondas (mecanismo 4), diferenciando dos outros mecanismos descritos (1, 2 e 3). A segunda definição foi usada ao longo deste trabalho.

Figura 3. 14 – Representação esquemática de mecanismos de dissipação acústica para sistemas heterogêneos.



Fonte: Adaptada de Babick e Ripperger (2002).

3.4. Teorias do Espalhamento Acústico

Existem várias teorias do espalhamento acústico, porém a mais largamente conhecida é a teoria ECAH desenvolvida originalmente por Epstein e Carhart (1953) e depois generalizada por Allegra e Hawley (1972) para partículas mais reologicamente representativas de emulsões (DUKHIN; GOETZ, 2017a). Neste trabalho, foi dado enfoque para a teoria do espalhamento ECAH e a teoria do espalhamento elástico de Faran (1951).

3.4.1. Teoria do Espalhamento Simples e Múltiplo

Existem dois estágios que são abordados no desenvolvimento da teoria do espalhamento ECAH. O primeiro estágio da teoria, chamado de teoria do espalhamento simples, diz respeito aos efeitos que ocorrem ao redor de uma única partícula quando uma onda

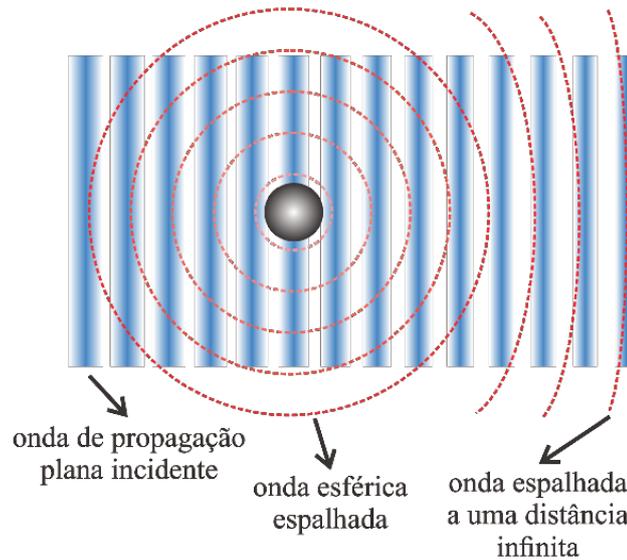
plana se propagando no sistema heterogêneo. Já o segundo estágio, chamado de teoria macroscópica, procura quantificar a combinação dos efeitos individuais de cada partícula no meio. Esta abordagem também é chamada de teoria do espalhamento múltiplo. A teoria ECAH foi desenvolvida inicialmente compreendendo o espalhamento simples. Ao longo dos anos, vários cientistas têm estendido a teoria para o estágio macroscópico utilizando uma superposição da contribuição de cada partícula (DUKHIN; GOETZ, 2017a).

Para entender como o espalhamento acústico não dissipa a energia da onda e sim, redireciona a energia de uma forma ou modo de movimento em outra, é necessário entender o efeito das ondas espalhadas propagando-se no mesmo sentido da onda incidente a uma distância infinita da partícula (do inglês *forward scattering*). O espalhamento acústico não provoca alteração na amplitude da onda, porém, as alterações em sua fase são fundamentais para entender o fenômeno acústico. Essa modificação da fase originam mudanças significativas na velocidade do som, sem qualquer alteração na amplitude do sinal, conforme explica Povey (1997).

Quando a onda incidente é transmitida para a partícula, as ondas espalhadas produzidas tendem a seguir na direção da onda plana em uma distância infinita a partir do objeto. No campo infinitamente distante, as ondas transmitidas eventualmente se combinam com as ondas espalhadas conforme mostradas na Figura 3. 15. Na prática, a energia da onda é espalhada em todas as direções de modo que a energia detectada corresponde à soma de todas as partes das ondas espalhadas juntamente com a energia que não é espalhada. A resultante da energia detectada produz um deslocamento de fase que é interpretado como uma mudança na velocidade de fase da onda.

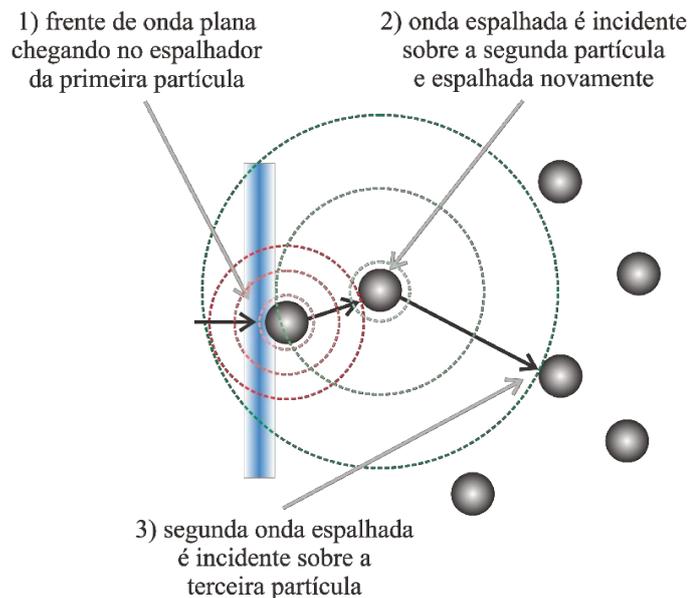
A teoria do espalhamento simples considera cada partícula como um objeto esférico suspenso em um meio infinito onde uma onda plana ultrassônica se propaga em uma única frequência (POVEY, 1997), conforme a representação mostrada na Figura 3. 15. O espalhamento múltiplo refere-se ao fenômeno onde a onda incidente é espalhada múltiplas vezes por várias partículas com mostrado na Figura 3. 16. Na teoria do espalhamento múltiplo, o re-espalhamento da onda plana é somente quantificado uma ou duas vezes devido ao fato que a onda espalhada é intensivamente reduzida especialmente em eventos de fraco espalhamento, ou seja, a amplitude das ondas espalhadas é muito menor do que a da onda plana (POVEY, 1997). A onda espalhada por uma partícula atinge a vizinhança da outra partícula. Para a segunda partícula, a onda espalhada a partir da primeira partícula pode ser compreendida como uma onda incidente que interage com a essa segunda partícula produzindo uma segunda onda de espalhamento, que também pode ser incidente sobre uma terceira partícula.

Figura 3. 15 – Representação esquemática de uma onda esférica simétrica tendendo na direção de propagação da onda plana em uma distância infinita.



Fonte: Adaptada de Povey (1997).

Figura 3. 16 – Espalhamento múltiplo de uma onda plana por várias partículas.



Fonte: Adaptada de Povey (1997).

3.4.2. A Teoria de Epstein-Carhart e Allegra-Hawley (ECAH)

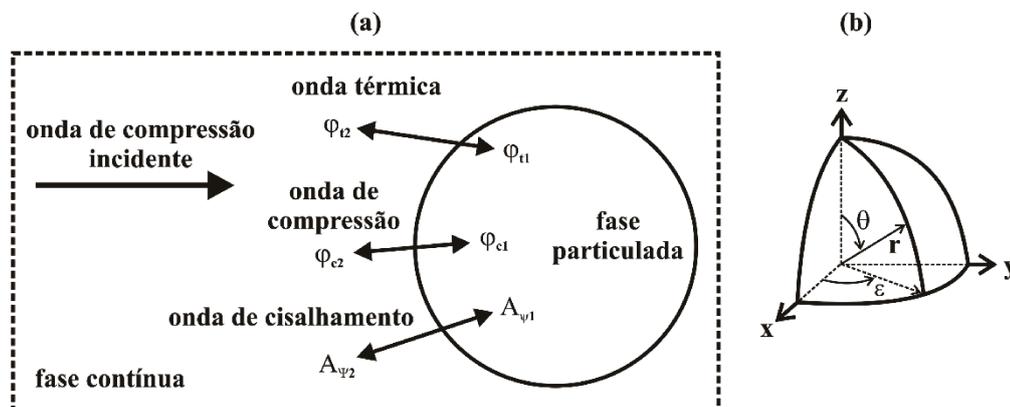
Conforme discutido nas seções anteriores, em um sistema heterogêneo, ocorrem vários mecanismos de interações entre uma onda ultrassônica e a partícula. Os mecanismos foram categorizados de acordo com a maneira como a energia sonora é transformada. As mudanças na energia sonora que ocorrem quando uma onda ultrassônica se propaga são causadas pela: 1) absorção, que converte a energia sonora em energia térmica; e pelo 2)

espalhamento, que se refere a apenas um redirecionamento na energia sonora e não numa conversão de energia em outra forma (DUKHIN; GOETZ, 2017a). Porém para um melhor entendimento da teoria do espalhamento acústico ECAH, o termo espalhamento aplicado nesta seção inclui também os efeitos de dissipação térmica e viscosa tal que as perdas e mudanças na energia sonora da onda podem ser consideradas somente devido ao espalhamento acústico. Devido ao extenso tratamento matemático da teoria, foi apresentada apenas uma revisão. Mais detalhes sobre a teoria e os formalismos matemáticos podem ser encontrados nos trabalhos de Epstein e Carhart (1953), Allegra e Hawley (1972) e Challis, Tebbutt e Holmes (1998).

3.4.3. Descrição Matemática da Teoria ECAH

De acordo com a teoria ECAH, quando uma onda compressional que se propaga em um meio heterogêneo é incidente em uma partícula fluida isolada, parte da onda é refletida e parte é transmitida para dentro da partícula ocorrendo o surgimento de ondas térmicas e de cisalhamento que se propagam em ambos os fluidos e na partícula conforme é mostrado na Figura 3. 17a.

Figura 3. 17 – (a) Ilustração esquemática da translação de uma onda de compressão incidente em um espalhador e as ondas de compressão, de cisalhamento e térmicas transmitidas e refletidas e (b) representação do sistema de coordenadas esféricas polares.



Fonte: Adaptada de Povey (1997).

As equações de onda obtidas a partir das equações de campo acústico (baseadas nas leis da conservação da massa, momento e energia) e relações termodinâmicas foram desacopladas em três equações diferenciais ordinárias gerando dois potenciais escalares: φ_c e φ_t representando o potencial compressional e térmico, respectivamente; e um vetor potencial de cisalhamento A_ψ aplicado também tanto para a fase contínua como dispersa.

$$(\nabla^2 + k_c^2)\varphi_c = 0 \quad (3.6)$$

$$(\nabla^2 + k_t^2)\varphi_t = 0 \quad (3.7)$$

$$(\nabla^2 + k_s^2)A_\psi = 0 \quad (3.8)$$

O número de onda k é calculado de acordo com as Equações (3.9) a (3.10):

$$k_c = \frac{\omega}{c} + i\alpha \quad (3.9)$$

$$k_t = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega\rho C_p}{2\tau}} \quad (3.10)$$

$$k_s = \sqrt{\frac{\omega^2\rho}{\mu_L}} \quad (3.11)$$

Essas expressões são válidas para uma partícula sólida, porém para um fluido viscoso, deve-se substituir o termo μ_L por $-i\omega\eta_s$, onde os subscritos c , t , s referem-se ao modo de onda compressional, térmico e de cisalhamento, respectivamente; ω a frequência angular; c e α são a velocidade e o coeficiente de atenuação do modo de onda compressional; ρ , C_p , η , μ são a massa específica, a capacidade calorífica, a viscosidade de cisalhamento e o módulo de cisalhamento, respectivamente e i é o número complexo.

3.4.4. As Funções Harmônicas Esféricas

O sistema de coordenadas polares esférica considerado é mostrado na Figura 3. 17b, com sua origem no centro da partícula, que descreve qualquer ponto dentro ou fora da partícula em termos da distância da origem r , ângulo de azimute ε e ângulo de elevação θ , a partir da direção de propagação acústica. Devido à natureza esférica dos espalhadores considerada na teoria ECAH, a solução geral do sistema de equações apresentado é dada em coordenadas esféricas polares em termos da expansão de uma série de várias funções acopladas.

A solução do sistema de equações diferenciais parciais das Equações (3.6) a (3.11) é formada por um conjunto de 7 equações representando os potenciais que descrevem a soma de ondas de diferentes dependências angulares e radiais, assumindo simetria axial ($\varphi(r,\theta,\varepsilon)=\varphi(r,\theta,0)$), conforme mostrada na Equação (3.12), onde Z_n é a amplitude de onda parcial de ordem n ; $z_n(kr)$ pode ser tanto a função de Bessel esférica representando a propagação das ondas para dentro da partícula $j_n(kr)$ ou a função de Hankel esférica representando a

propagação das ondas para fora da partícula $h_n(kr)$; $P_n(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre (P_n) ou polinômios de Legendre associados (P_n^1) do primeiro tipo. Os termos $P_n(\cos\theta)$ e $P_n^1(\cos\theta)$ representam as distribuições angulares dos campos associados.

$$\varphi = \sum_{n=0}^{\infty} i^n (2n + 1) Z_n z_n(kr) P_n(\cos \theta) \quad (3.12)$$

Os 7 potenciais são designados por φ_0 , φ_{c1} , φ_{t1} , $\varphi_{\psi 1}$, φ_{c2} , φ_{t2} , $\varphi_{\psi 2}$ onde o subscrito 0 refere-se a onda de compressão incidente; c , t , ψ referem-se aos potenciais da onda de compressão, térmica e cisalhante, respectivamente, e 1 e 2 referem-se as fases contínua e particulada, respectivamente.

Ao todo, existem seis conjuntos de constantes semelhante (coeficientes de espalhamento) que descrevem a solução geral para os três potenciais no meio fluido (A_n – compressional, B_n – térmico, C_n – cisalhamento, representado sem apóstrofo) e mais três potenciais no interior da partícula (A_n' - compressional, B_n' – térmico, C_n' – cisalhamento, representado com apóstrofo).

Há também um conjunto de seis condições de contorno na superfície da esfera necessárias para calcular estas constantes (DUKHIN; GOETZ, 2017a), que são as equações de continuidade de: (a) velocidade radial, (b) condição de não deslizamento, (c) temperatura, (d) fluxo de calor, (e) tensão radial e (f) tensão tangencial. O sistema completo de equações algébricas usado para determinar as constantes é bastante complexo e deve ser resolvido numericamente. A solução deste conjunto de equações para cada valor de n produz um valor para os coeficientes do espalhamento para uma simples partícula.

3.4.5. A Forma Matricial das Condições de Contorno

Uma forma matricial do modelo ECAH para o espalhamento simples considerando uma mistura que pode conter uma fase contínua sólida ou líquida e partículas sólidas ou líquidas, foi apresentada por Challis, Tebbutt e Holmes (1998), conforme a Equação (3.13), onde $[M]$ é uma matriz 6 por 6 que descreve as condições de contorno na superfície da partícula, a_c refere-se ao produto do número de onda complexo pelo raio da partícula para o modo de onda compressional e b_c uma constante que também é função do número de onda e de parâmetros físicos das fases.

$$[M] \begin{bmatrix} A_n \\ B_n \\ C_n \\ A'_n \\ B'_n \\ C'_n \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} a_{c1} j'_n(a_{c1}) \\ b_{c1} j_n(a_{c1}) \\ j_n(a_{c1}) \\ \eta_1 [(a_{s1}^2 - 2a_{c1}^2) j_n(a_{c1}) - 2a_{c1}^2 j''_n(a_{c1})] \\ \tau_1 a_{c1} b_{c1} j'_n(a_{c1}) \\ \eta_1 [a_{c1} j'_n(a_{c1}) - j_n(a_{c1})] \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

O lado direito da equação matricial incorpora os campos incidentes, o vetor coluna do lado esquerdo contém os coeficientes do espalhamento que descrevem as amplitudes parciais dos três tipos de onda (compressional, térmico e de cisalhamento) se propagando para dentro e para fora da partícula (CHALLIS; TEBBUTT; HOLMES, 1998).

3.4.6. Modelo do Espalhamento Simples

Epstein e Carhart (1953) mostraram que a atenuação total é determinada somente pelas constantes A_n do modo de onda compressional, porém, ainda é necessário resolver a matriz para obter a solução completa, pois os coeficientes estão interligados e é impossível calcular cada um dos valores individuais de A_n (DUKHIN; GOETZ, 2017a). Porém vários estudos têm mostrado que para a região do comprimento de onda longo, somente os termos de ordem mais baixa produzem uma contribuição significativa de modo que o cálculo pode ser limitado a $n=0,1,2$. No entanto, em altos valores de $k_c r$, altas ordens ($n>2$) devem ser incluídas no cálculo do campo do espalhamento.

Como a teoria ECAH foi desenvolvida inicialmente para descrever o espalhamento simples, Allegra e Hawley (1972) obtiveram uma equação a partir da solução da matriz que relacionada a atenuação acústica e os coeficientes de espalhamento, dada pela Equação (3.14), onde α é a atenuação devido ao espalhamento, ϕ_v é a fração volumétrica das partículas, k_c é o número de onda complexo de onda compressional e r o raio das partículas. Na obtenção da Equação (3.14), os autores desprezaram termos significativos de modo que a expressão somente é válida para sistemas diluídos onde nenhuma interação partícula-partícula está inclusa. $Re(A_n)$ refere-se a parte real do coeficiente A de ordem n .

$$\alpha = -\frac{3\phi_v}{2k_c^3 r^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) Re(A_n) \quad (3.14)$$

3.4.7. Modelo do Espalhamento Múltiplo

Embora o modelo do espalhamento simples ECAH apresente um tratamento matemático bastante complexo, o cálculo das propriedades acústica para um conjunto de partículas é representado por uma soma dos campos espalhados por uma partícula individual no infinito ponderada pela fração de partículas no sistema heterogêneo de acordo com a Equação (3.14). Esse princípio de superposição de partículas individuais só é válido para sistemas diluídos quando não existem interações entre partículas devido ao espalhamento múltiplo, conforme mostrado na Figura 3. 16.

As limitações da teoria do espalhamento simples conduziram a formulação da teoria do espalhamento múltiplo, que ocorre quando o número de partículas aumenta consideravelmente. Os modelos do espalhamento múltiplo relacionam o número de onda complexo efetivo $K(=\omega/c+ai)$ com o coeficiente de atenuação acústica e velocidade, estes últimos medidos experimentalmente (MCCLEMENTS; POVEY, 1989).

O número de onda efetivo é uma abordagem simplificada utilizada na teoria do espalhamento múltiplo para calcular o número de onda compressional em sistemas heterogêneos como se eles fossem homogêneos, ou seja, o número de onda efetivo é calculado através de uma média dos campos de um conjunto de espalhadores de partículas esféricas distribuídas aleatoriamente no meio contínuo.

A amplitude de espalhamento no campo distante de espalhadores é calculada de acordo com a Equação (3.15), onde φ_0 representa a onda incidente e $f(\theta)$ a amplitude de espalhamento no campo distante dado pela Equação (3.16):

$$\varphi(\theta, r) = \varphi_0 f(\theta) \frac{e^{ik_c r}}{r} \quad (3.15)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{ik_c} \sum_{n=0}^{\infty} (2n + 1) A_n P_n(\cos \theta) \quad (3.16)$$

Desde o primeiro modelo do espalhamento múltiplo derivado por Foldy (1945), que considerou somente o espalhamento para frente ($\theta=0$), vários outros modelos têm sido propostos com o objetivo de superar algumas limitações deste modelo. Waterman e Truell (1961) incluíram o espalhamento para atrás ($\theta=\pi$) a partir de partículas individuais em uma formulação de placas concatenadas para um conjunto de espalhadores obtendo a Equação

(3.17). O número de partículas N pode ser relacionado com a fração do volume de partículas de acordo com a Equação (3.18).

$$\left(\frac{K}{k_c}\right)^2 = 1 + \frac{4\pi N}{k_c^2} f(0) + \frac{4\pi^2 N^2}{k_c^4} [f^2(0) - f^2(\pi)] \quad (3.17)$$

$$\phi_v = \frac{4}{3}\pi r^3 N \quad (3.18)$$

Substituindo as Equações (3.16) e (3.18), na Equação (3.17), obtém-se a Equação (3.19):

$$\begin{aligned} \left(\frac{K}{k_c}\right)^2 = & 1 - \frac{3\phi_v i}{k_c^2 r^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) A_n \\ & + \frac{9\phi_v^2 i}{4k_c^6 r^6} \left[\left(\sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) A_n \right)^2 - \left(\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1) A_n \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (3.19)$$

Pode ser observado que esta equação considera ambos os espalhamentos para frente ($\theta=0$) e para trás ($\theta=\pi$) a partir de cada partícula. McClements (1991) apresentou uma versão simplificada do modelo de Waterman e Truell (1961) para $n=1$, obtendo a Equação (3.20), onde $k_1(=\omega/c_1+i\alpha_1)$ é o número de onda complexo da fase contínua.

$$\left(\frac{K}{k_1}\right)^2 = \left(1 - \frac{3i\phi_v A_0}{k_1^3 r^3}\right) \left(1 - \frac{9i\phi_v A_1}{k_1^3 r^3}\right) \quad (3.20)$$

Os coeficientes do espalhamento A_0 e A_1 das partículas individuais, relacionam as amplitudes de espalhamento das ondas monopolo e dipolo em relação à onda incidente. O termo ϕ_v^2 implícito na Equação (3.20), é geralmente insignificante, exceto em frações de volume muito alto (MCCLEMENTS, 1991).

Allegra e Hawley (1972) propuseram expressões para os coeficientes A_0 e A_1 para o regime de comprimento de onda longo. Porém, expressões alternativas aproximadas foram apresentadas por McClements (1991). As expressões têm uma forma mais simples, uma vez que são necessários apenas os parâmetros físicos e acústicos, ao invés das funções de Hankel e Bessel, conforme as Equações (3.21) e (3.22):

$$A_0 = \left(\frac{ik_1 r}{3} \right) \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} (k_2 r)^2 - (k_1 r)^2 \right) - \frac{k_1^3 r^3 (\gamma_1 - 1) i}{b_1^2} \left(1 - \frac{\beta_2 \rho_1 C_{p1}}{\beta_1 \rho_2 C_{p2}} \right)^2 H \quad (3.21)$$

$$A_1 = \frac{ik_1^3 r^3 (\rho_2 - \rho_1) (1 + T_v + i s_v)}{9(\rho_2 + \rho_1 T_v + i \rho_1 s_v)} \quad (3.22)$$

onde:

$$H = \left(\frac{1}{(1 - i b_1)} - \frac{\tau_1}{\tau_2} \frac{\tan(b_2)}{\tan(b_2) - b_2} \right)^{-1}, \quad b_i = \frac{(1 + i)r}{\delta_{T,i}},$$

$$T_v = \frac{1}{2} + \frac{9\delta_v}{4r}, \quad \delta_v = \sqrt{\frac{2\eta_1}{\omega\rho_1}}, \quad \delta_{T,i} = \sqrt{\frac{2\tau_i}{\omega\rho_i C_{pi}}}, \quad (3.23)$$

$$s_v = \frac{9\delta_v}{4r} \left(1 + \frac{\delta_v}{r} \right), \quad \gamma = 1 + \frac{c_1^2 \beta_1^2 T}{C_{p1}}, \quad \omega = 2\pi f$$

onde ρ é massa específica, τ é condutividade térmica, β é coeficiente de expansão térmica, ω é a frequência angular, f é a frequência, k é número de onda complexo, C_p é capacidade calorífica, η é viscosidade de cisalhamento, $\gamma (=C_p/C_v)$ é a razão dos calores específicos, T_s é a temperatura da suspensão, os subscritos 1 e 2 referem-se as fases contínuas e particulada, respectivamente. Para calcular a velocidade c e o coeficiente de atenuação acústica α do sistema heterogêneo, utiliza-se as relações: $c = \omega/\text{Re}(K)$ e $\alpha = \text{Im}(K)$, onde “Re” e “Im” se referem às partes reais e imaginárias do número de onda complexo efetivo K do sistema heterogêneo.

A equação para A_1 assume que a viscosidade das partículas é muito maior que da fase contínua, ou seja, a equação é aplicada para partículas sólidas. No entanto, também pode ser aplicada a sistemas onde o grau de dissipação visco-inercial não é apreciável (massa específica entre as partículas e o meio contínuo é semelhante (ou seja, $0,7 < \rho_2/\rho_1 < 1,2$) (MCCLEMENTS, 1991).

Embora o modelo de Waterman e Truell (1961) seja bastante utilizado em vários estudos, Lloyd e Berry (1967) apontaram que devido a um erro no processo de integração, os resultados numéricos de sua teoria não correspondem a física do espalhamento múltiplo. Portanto, outros modelos do espalhamento múltiplo foram propostos com o objetivo de corrigir o modelo de Waterman e Truell (1961), como por exemplo o de Lloyd e Berry (1967), onde os efeitos do espalhamento múltiplo das ondas de compressão estão incluídos. A partir do modelo de Lloyd e Berry (1967), Challis, Tebbutt e Holmes (1998) obtiveram uma solução para $n \leq 2$ de acordo com a Equação (3.24):

$$\begin{aligned} \left(\frac{K}{k_1}\right)^2 = & 1 + \frac{3\phi_v}{ik_1^3 r^3} (A_0 + 3A_1 + 5A_2) - \frac{27\phi_v^2}{k_1^6 r^6} A_1 (A_0 + 5A_2) + \\ & - \frac{54\phi_v^2}{k_1^6 r^6} \left(A_1^2 + \frac{5}{3} A_0 A_2 + 3A_1 A_2 + \frac{115}{21} A_2^2 \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Baseado no modelo obtido por Challis, Tebbutt e Holmes (1998), se a expressão é truncada no primeiro termo, a solução incorpora apenas o espalhamento simples equivalente ao modelo de Foldy (1945). Se incorporar o primeiro e o segundo termo, a solução corresponde a aproximação de Waterman e Truell (1961), e se todos os termos foram utilizados, a solução é baseada no modelo de Lloyd e Berry (1967). Para sistemas diluídos em que há baixo contraste de massas específicas entre fases, as três formulações fornecem resultados muito semelhantes, tanto para atenuação quanto para velocidade de fase (CHALLIS; TEBBUTT; HOLMES, 1998).

3.4.7.1. Relevância Física dos Coeficientes do Espalhamento A_0 e A_1

Na prática, os fenômenos envolvidos nas interações onda-partícula ocorrem simultaneamente, porém, no regime de comprimento de onda longo, os efeitos podem ser separados de maneira que para determinadas situações, um efeito pode dominar em relação à outros (EPSTEIN; CARHART, 1953). Na teoria ECAH, esses efeitos podem ser quantificados a partir dos coeficientes do espalhamento A_0 e A_1 .

Pela observação do coeficiente de espalhamento A_0 , pode-se identificar duas partes de acordo com as Equações (3.25) e (3.26). O termo A_{01} não é afetado pelos efeitos térmicos e depende da diferença de compressibilidade entre as fases. O termo A_{02} está relacionado com o espalhamento térmico que resulta das diferenças acíclicas de temperatura entre as partículas e a fase contínua. Quanto maior esse termo, maior o efeito do espalhamento térmico.

$$A_{01} = \left(\frac{ik_1 r}{3}\right) \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} (k_2 r)^2 - (k_1 r)^2\right) \quad (3.25)$$

$$A_{02} = -\frac{k_1^3 r^3 (\gamma_1 - 1) i}{b_1^2} \left(1 - \frac{\beta_2 \rho_1 C_{p1}}{\beta_1 \rho_2 C_{p2}}\right)^2 \quad (3.26)$$

O termo A_1 está relacionado com o espalhamento visco-inercial que ocorre devido às diferenças de massas específicas entre as fases. Quando uma onda de compressão se propaga através do sistema, a diferença de inércia entre as partículas e fluido faz com que a fase

particulada oscile de um lado para o outro em relação à fase contínua. Essa oscilação é amortecida pela viscosidade do fluido circundante.

Challis, Tebbutt e Holmes (1998) têm mostrado que para o regime de comprimento de onda longo, como encontrado em sistemas coloidais de interesse prático (tais como em algumas emulsões e suspensões), os coeficientes A_n desaparecem para $n > 2$, de modo que ordens mais altas não são necessárias. Para partículas que tem massa específica muito próxima da fase contínua (tais como emulsões), a solução é dominada por A_0 e termos para $n > 0$ são negligenciáveis. Quando o contraste de massa específica é alto (tais como em suspensões), a solução tende a ser dominada por A_1 , tal que A_0 , e $A_{n > 1}$ podem ser negligenciados.

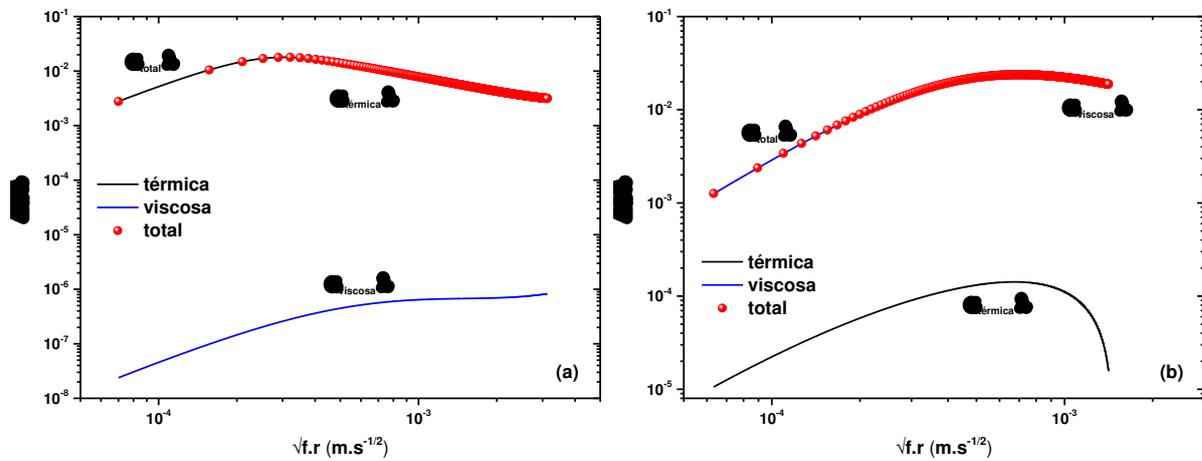
Em geral, efeitos térmicos são dominantes em sistemas emulsionados e os efeitos viscosos para suspensões (CHALLIS *et al.*, 2005). As contribuições dos mecanismos de dissipação térmica e visco-inercial para o excesso de atenuação total podem ser separadas (ALLEGRA; HAWLEY, 1972), assumindo sistemas diluídos, conforme as expressões abaixo, onde α_{ter} e α_{vis} são os coeficientes de atenuação devido aos mecanismos de dissipação térmica e viscosa, respectivamente.

$$\alpha_{ter} = -\frac{3 \phi_v Re(A_0)}{2 k_1^2 r^3} \quad (3.27)$$

$$\alpha_{vis} = -\frac{9 \phi_v Re(A_1)}{2 k_1^2 r^3} \quad (3.28)$$

Na Figura 3. 18 são mostrados o excesso de atenuação por comprimento de onda ($\Delta\alpha \cdot \lambda$) em função do termo $f^{1/2} \cdot r$ usando as Equações (3.27) e (3.28) para dois sistemas coloidais: emulsão de bromohexadecano em água e uma suspensão de sílica em água, respectivamente. Devido ao baixo contraste de massas específicas entre as fases para o sistema emulsionado ($\rho_1/\rho_2=0,997$), a contribuição devida à dissipação térmica determina a atenuação total da emulsão. Por outro lado, para uma suspensão de partículas de sílica em água, devido ao grande contraste de massas específicas ($\rho_1/\rho_2=0,46$), a contribuição devida à dissipação viscosa determina a atenuação total do sistema.

Figura 3. 18 – Contribuição devido à dissipação térmica, viscosa e total para (a) emulsão de bromohexadecano ($\phi_v=0,125$ e $r=1,2\mu\text{m}$) e (b) suspensão de sílica em água ($\phi_v=0,04$ e $r=0,16\mu\text{m}$).



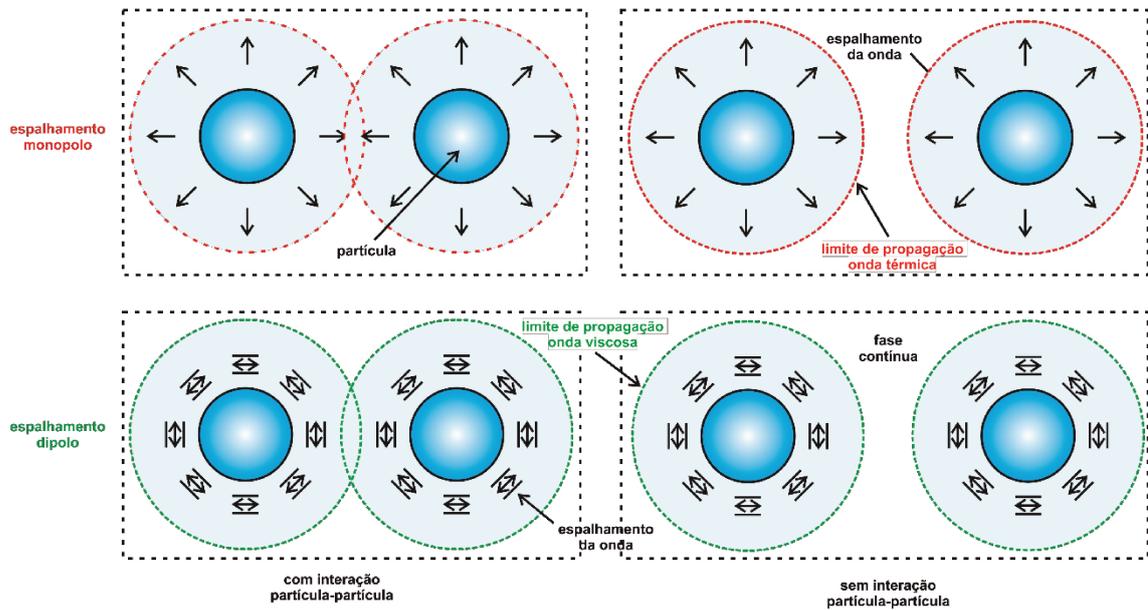
Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4.7.2. Falha na Teoria ECAH em Altas Concentrações

A análise acústica de suspensões e emulsões pela teoria ECAH fica limitada a concentrações baixas e moderadas ($\phi_v < 20\%$), pois as partículas são consideradas como objetos isolados e individuais sendo que na prática em altas concentrações, isso não ocorre.

O comportamento não-linear da atenuação acústica com o aumento da concentração de partículas é devido a dois tipos de efeitos do espalhamento múltiplo que se tornam mais significativos em altas concentrações que são: a) o redirecionamento das ondas acústicas espalhadas pelas várias partículas (ver Figura 3. 13) e b) as interações partícula-partícula que levam a um comportamento intrínseco modificado de partículas individuais, ou seja, quando uma onda ultrassônica incidente interage com uma partícula, sua resposta será diferente se a partícula está envolvida por um meio homogêneo infinitamente grande ou por um meio intercalado por outras partículas conforme mostrado na Figura 3. 19. Portanto, no caso de emulsões de alta concentração, devido à separação entre partículas ser relativamente pequena, as interações partícula-partícula se tornam uma importante fonte de não-linearidade.

Figura 3. 19 – Efeito da sobreposição das camadas térmicas e viscosas.



Fonte: Adaptada de Challis *et al.* (2005).

Para quantificar os efeitos das interações partícula-partícula, foi introduzido o conceito de espessura da camada térmica (δ_T) e espessura da camada viscosa (δ_v) conforme as Equações (3.29) e (3.30).

$$\delta_T = \sqrt{\frac{2\tau}{\omega\rho C_p}} \tag{3.29}$$

$$\delta_v = \sqrt{\frac{2\eta}{\omega\rho}} \tag{3.30}$$

A espessura da camada térmica/viscosa é definida como a distância a partir da superfície da partícula sobre o qual a onda térmica/cisalhamento, gerada pela pulsação/oscilação da partícula decai por um fator 1/e (sendo “e” a constante de Neper) à medida que se propaga para o meio contínuo. Assim, ondas secundárias que surgem devido ao espalhamento térmico e viscoso se propagam a partir da superfície da partícula até a espessura δ , conforme mostrados na Figura 3. 19. Geralmente, o efeito da interação térmica partícula-partícula é significativo quando as perdas térmicas dominam a atenuação total e o efeito da interação viscosa partícula-partícula é significativo quando as perdas viscosas dominam a atenuação total (MCCLEMENTS; POVEY, 1989).

Estudos mostram que os principais efeitos que resultam nos desvios entre as medidas experimentais e o modelo ECAH são o fato de que: a) em altas concentração de partículas a distância entre partículas é muito pequena; b) emulsões com tamanho de partículas pequenas, a distância entre partículas é considerada menor ainda; e c) em baixas frequências, as espessuras das camadas térmica e viscosa são grandes comparados a distância partícula-partícula (MCCLEMENTS, 1992; HEMAR *et al.*, 1997; HIPPI; STORTI; MORBIDELLI, 1999).

Estudos teóricos e experimentais sobre os efeitos da sobreposição das camadas térmicas e viscosas foram realizados através do modelo Core-Shell desenvolvido por Hemar *et al.* (1997), conforme foi discutido na seção 3.5.2. Outros modelos do espalhamento múltiplo têm sido propostos (LLOYD; BERRY, 1967; CHALLIS; TEBBUTT; HOLMES, 1998), porém não foram considerados neste trabalho.

Morse e Ingard (1968) ressaltam que existe uma maneira simples de eliminar os efeitos do espalhamento múltiplo. Esse fenômeno acústico pode não ser importante se o experimento medir apenas as mudanças na intensidade do feixe incidente ao passar pela suspensão coloidal. O modelo de Morse e Ingard (1968) mostrou boa concordância com a distribuição de tamanho obtida de forma *off-line* usando o espalhamento de luz em baixas concentrações (< 2 % em volume) (SHUKLA; PRAKASH; ROHANI, 2010a). Além disso, Dukhin e Goetz (2017a) demonstraram experimentalmente medindo a atenuação de partículas de quartzo de 120 μm . Os resultados obtidos para a atenuação acústica mostraram ser uma função linear com o aumento da fração volumétrica de até 40% em volume, argumentando que este comportamento corresponde uma boa indicação da ausência de espalhamento múltiplo.

A teoria do espalhamento não define o meio que envolve as partículas de maneira auto-consistente, de modo que ela é limitada a sistemas bastante diluídos (MCCLEMENTS; POVEY, 1988). Ou seja, a teoria considera que o meio que circunda as partículas consiste apenas na fase contínua e, portanto, suas propriedades termofísicas são as mesmas da fase contínua. Em muitas situações práticas, isso pode ser verdade para sistemas diluídos, no entanto, à medida que a concentração da fase dispersa aumenta, as partículas ficam mais próximas umas das outras e o meio em torno delas conterá mais e mais partículas vizinhas. Assim, suas propriedades termofísicas serão diferentes daquelas da fase contínua pura. A teoria de espalhamento não leva em consideração este fenômeno e, portanto, tende a superestimar o grau de espalhamento em emulsões e suspensões concentradas. A falta de uma abordagem auto-consistente é demonstrada claramente na fração de volume de 1,0 (ou 100 % em volume), uma

vez que as equações não preveem a velocidade de propagação e atenuação acústica da fase dispersa pura (MCCLEMENTS, 1988).

3.4.8. Espalhamento Elástico

Antes de introduzir a teoria do espalhamento elástico, deve-se entender o conceito de um corpo elástico. Considere um corpo qualquer, de modo que forças externas atuam em todos os pontos desse corpo e introduzam tensões que não ultrapassem um certo valor gerando deformações neste corpo. Considere agora que essas forças deixem de atuar e que as deformações produzidas desapareçam. Esta propriedade de recuperar a forma inicial após o carregamento é denominada de elasticidade, e os corpos constituídos de tais materiais são chamados de elásticos.

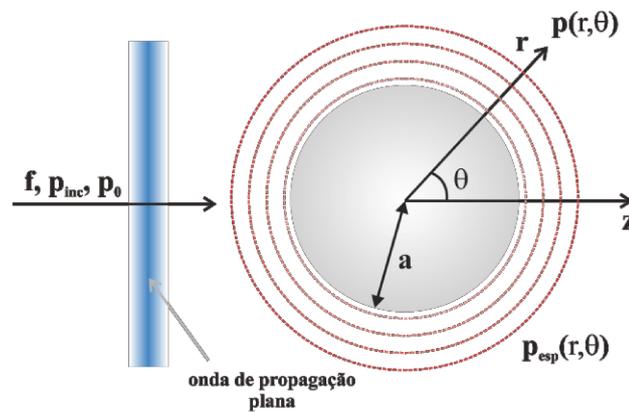
Conforme discutido anteriormente, a teoria do espalhamento ECAH considera o caso de propagação de ondas ultrassônicas através de uma única partícula, de modo que a teoria é válida para baixas concentrações, para o qual os campos de interações hidrodinâmica, térmica e de espalhamento múltiplo (Figura 3. 13) entre partículas vizinhas podem ser negligenciados (RICHTER; BABICK; RIPPERGER, 2005). Para o regime de comprimento de onda intermediário ($ka > 1$) o mecanismo de espalhamento (difração, refração e reflexão) governa a propagação ultrassônica e outro tipo de modelo deve ser utilizado.

Para extrapolar o comportamento de uma única partícula para o caso real de um conjunto de partículas, alguns autores têm utilizado o conceito de superposição linear simples. A abordagem proposta por Faran (1951) é adequada para o caso do espalhamento em esferas sólidas, elásticas e imóveis e a abordagem aplicado por Anderson (1950) em partículas fluidas esféricas dispersas. Os modelos negligenciam os efeitos de dissipação térmica e viscosa. A teoria de Faran (1951) é semelhante ao modelo da teoria de Anderson (1950) e ECAH, pois também é baseada na resposta do espalhamento em torno de uma única partícula. Por outro lado, os mecanismos de dissipação térmica e viscosa devem ser quantificados se o sistema heterogêneo apresentar $ka \approx 1$ ou $ka < 1$.

Vale ressaltar que a teoria de Faran (1951) é adequada para descrever o espalhamento em esferas sólidas e elásticas de modo a extrapolar o comportamento de uma única partícula para o caso real de um conjunto de partículas. É baseada no princípio da superposição linear simples, desprezando os efeitos de dissipação térmica, viscosa, interação partícula-partícula e espalhamento múltiplo. A teoria tem sido combinada com outras e utilizada para estimar a distribuição de tamanho de emulsões de óleo em água somente para sistemas diluídos (RICHTER; VOIGT; RIPPERGER, 2007).

As equações utilizadas neste trabalho que descrevem a teoria de Faran (1951) foram obtidas a partir de Hay e Mercer (1985). Na Figura 3. 20 é mostrada uma representação, em sistema de coordenadas polares, da propagação de uma onda plana incidente com amplitude p_{inc} e frequência f propagando-se sobre uma partícula de raio a ($d=2a$) na direção z . Uma onda espalhada com amplitude $p_{esp}(r,\theta)$ surge rapidamente a partir da partícula devido à incidência da onda plana com amplitude p_0 . Um conjunto de equações foram derivadas a partir de três condições de contorno na superfície da partícula (ver Richter, Voigt e Ripperger (2007) para análise das condições de contorno) conduzindo a novos valores para os coeficientes de espalhamento, diferindo em sua natureza daquelas obtidas pela teoria ECAH.

Figura 3. 20 – Representação esquemática do espalhamento sonoro por uma partícula.



Fonte: Adaptada de Richter, Voigt e Ripperger (2007).

Os coeficientes espalhamento são expressos de acordo com a Equação (3.31):

$$A_n = \frac{-i \cdot \tan \eta_n}{1 + i \cdot \tan \eta_n} \tag{3.31}$$

O termo η_n representa o deslocamento de fase da n ésima onda espalhada e é definido pelas condições de contorno, conforme a Equação (3.32), onde as expressões dos números das ondas k_{La} , k_{Ta} e ka são calculadas como $k_{La}=\pi d f/c_L$, $k_{Ta}=\pi d f/c_T$ e $ka=\pi d f/c_F$, com c_L , c_T e c_F referindo-se as velocidades da onda compressional (longitudinal) e de cisalhamento (transversal) na partícula, e da onda compressional na fase contínua, respectivamente; ρ_P e ρ_F são as massas específicas da partícula e da fase contínua, respectivamente; j_n , n_n , j_n' e n_n' representam as funções esféricas de Bessel e Neumann e suas derivadas de primeira ordem, respectivamente.

O coeficiente de atenuação acústica devido ao espalhamento elástico foi calculado de acordo com a Equação (3.33). As velocidades de propagação das ondas ultrassônicas nos componentes das fases dependem de suas propriedades físicas e elásticas. A Equação (3.34) e Equação (3.35) são obtidas da equação da onda e utilizadas para calcular a velocidade da onda longitudinal e transversal, respectivamente, onde λ_L é o parâmetro de Lamé, μ é o módulo de rigidez ou cisalhamento, ρ é a massa específica, E é o módulo de elasticidade, k_{comp} é o módulo de compressibilidade e σ_P é o coeficiente de Poisson. As ondas de cisalhamento não se propagaram em fluidos, pois os fluidos não suportam as forças de cisalhamento. Logo, o módulo de cisalhamento em fluidos é zero.

Uma adaptação da teoria de Faran para incorporar os efeitos viscosos foi proposta por Hay e Mercer (1985).

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

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

$$\tan \alpha_n (ka) = \frac{-ka \cdot j_n'(ka)}{j_n} (ka)$$

$$\tan \beta_n (ka) = \frac{-ka \cdot n_n'(ka)}{n_n} (ka)$$

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

$$\alpha = -\frac{3\phi_v}{2(ka)^2 a} \sum_{n=0}^{\infty} (2n + 1) \cdot \text{Re}(A_n) \quad (3.33)$$

$$c_L = \sqrt{\frac{\lambda_L + 2\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{k_{comp} + \frac{4}{3}\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{E(1 - \sigma_p)}{\rho(1 + \sigma_p)(1 - 2\sigma_p)}} \quad (3.34)$$

$$c_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \sigma_p)}} \quad (3.35)$$

3.5. Outros Modelos Acústicos

3.5.1. Modelo de Isakovitch (1948)

O modelo descreve a absorção acústica considerando o efeito da dissipação térmica. Na Figura 3. 21 é mostrada uma representação de uma partícula envolvida pela fase contínua pura. Com uma formulação simples aplicando as equações da conservação da massa, momento e energia, obteve-se duas equações diferenciais que descrevem os campos de pressão e temperatura de cada meio e que estão relacionadas pelo coeficiente de expansão térmica. A partir da consideração de que o comprimento de onda acústico é muito maior do que o tamanho das partículas (regime de comprimento de onda longo), então a pressão pode ser considerada uniforme em torno da partícula e os fluxos de calor são simplesmente calculados pela solução da equação que descreve a condução térmica para cada meio. Considerando o sistema de coordenada esférica, a expressão para o número de onda complexo $k(=\omega/c+ai)$, o coeficiente A e vetor de onda térmico complexo n_j no meio j são calculados, respectivamente, pelas Equações (3.36) a (3.38):

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c_s} \left[1 + i \frac{3\phi_v \rho_s c_s^2}{r^2 \omega} T_s \left(\frac{\beta_2}{\rho_2 c_{p2}} - \frac{\beta_1}{\rho_1 c_{p1}} \right)^2 A \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.36)$$

$$A = \frac{\tau_1 \tau_2 [n_1 r + 1] \{n_2 r - \tanh[n_2 r]\}}{\tau_2 \{n_2 r - \tanh[n_2 r]\} + \tau_1 \tanh[n_2 r] [n_1 r + 1]} \quad (3.37)$$

$$n_j = (1 - i) \sqrt{\frac{\omega \rho_j c_{pi}}{2\tau_j}} \quad (3.38)$$

A massa específica da suspensão foi calculada como sendo a média ponderada das massas específicas dos componentes individuais de acordo com a Equação (3.39).

$$\rho_s = \rho_1(1 - \phi_v) + \rho_2 \phi_v \quad (3.39)$$

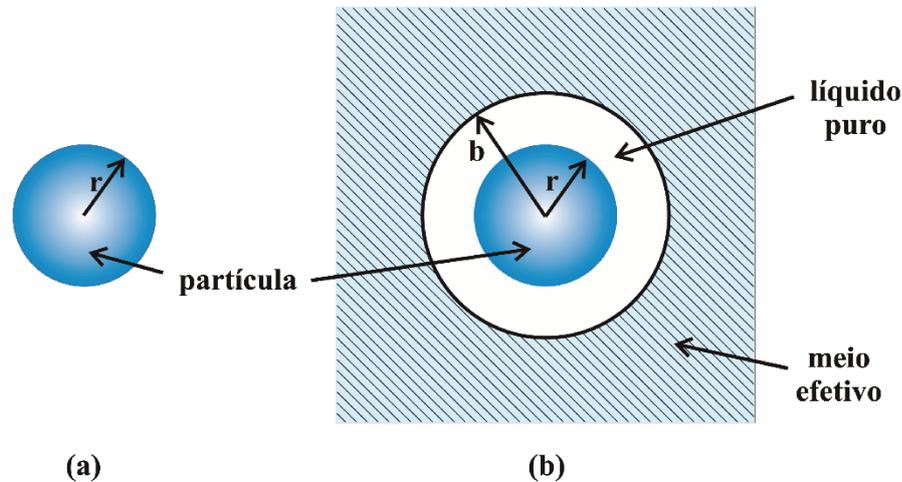
As partes imaginária e real do número de onda complexo são utilizadas para calcular o coeficiente de atenuação acústica e a velocidade de fase de acordo com as Equações (3.40) e (3.41), respectivamente.

$$\alpha(\omega) = \text{Im}(k(\omega)) \quad (3.40)$$

$$c(\omega) = \omega / \text{Re}(k(\omega)) \quad (3.41)$$

Uma descrição teórica mais completa e a derivação do modelo de Isakovitch (1948) podem ser encontradas nos trabalhos de Komura *et al.* (1990), Fukumoto e Izuyama (1992), Herrmann, Boltenhagen e Lemar (1996) e Hemar *et al.* (1997).

Figura 3. 21 – Representação do (a) modelo de Isakovitch (1948) e do (b) modelo Core-Shell.



Fonte: Adaptada de Hemar *et al.* (1997).

3.5.2. Modelo Core-Shell

A teoria Core-Shell tem sido utilizada por vários autores como uma abordagem alternativa ao espalhamento múltiplo para emulsões concentradas (até $\phi_v = 53\%$) e gotas monodispersas. A pressupõe que uma determinada partícula (core) seja cercada por uma casca da fase contínua (shell) pura em sua vizinhança, que por sua vez está imersa em um meio efetivo ilimitado de maneira a quantificar o efeito de partículas vizinhas. Na Figura 3. 21 é mostrada uma representação esquemática de um modelo core-shell.

Na zona shell a presença de outras partículas é bastante improvável. Fora da casca, outras partículas podem ser encontradas no meio efetivo. Portanto, a ideia do modelo core shell é dividir a área do redor da partícula em duas regiões. O “meio puro” representado pela casca com a propriedades da fase contínua pura original e o “meio circundante”, que é a região externa constituída por um meio efetivo que representa as outras partículas. Neste caso para o meio efetivo é considerada uma aproximação de partículas vizinhas por um pseudofluido (HIPP; STORTI; MORBIDELLI, 2002).

Várias versões do modelo Core-shell são encontradas na literatura. Uma primeira versão do modelo Core-Shell foi desenvolvida por Anson e Chivers (1993) incluindo os efeitos

térmicos e viscosos a partir da teoria do espalhamento ECAH. Os autores mostraram que abordagem pode ser aplicável em sistemas de suspensões e emulsões. Outra versão foi o modelo apresentado por Hemar *et al.* (1997), porém, é limitada a sistemas onde o mecanismo dominante é a dissipação térmica, de modo que só pode ser usada em sistemas com baixo contraste de massa específica. Hipp, Storti e Morbidelli (2002) estenderam a abordagem aplicada por Anson e Chivers para sistemas de partículas concentradas.

Neste trabalho foi utilizada a abordagem aplicada por Hemar *et al.* (1997). O número de onda complexo k para modelo Core-Shell de Hemar *et al.* (1997) é muito semelhante ao obtido pelo modelo de Isakovich (1948) com a diferença que o termo A é calculado pela Equação (3.42), onde b é o raio da casca.

$$A = \tau_1 \tau_2 \frac{[n_2 r - \tanh(n_2 r)]}{E_{cs} \cdot C_{cs} + F_{cs} \cdot D_{cs}} \left[2\tau_3 \frac{g_1 - g_3}{g_2 - g_3} n_1 b (n_3 b + 1) + C_{cs} (1 + n_1 r) \right. \\ \left. + D_{cs} (1 - n_1 r) \right] \quad (3.42)$$

$$g_j = \frac{\beta_j}{(\rho_j C_{pj})} \quad (3.43)$$

$$b = \frac{r}{\sqrt[3]{\phi_v}} \quad (3.44)$$

$$C_{cs} = e^{n_1(b-r)} [\tau_1(n_1 b - 1) + \tau_3(n_3 b + 1)] \\ D_{cs} = e^{-n_1(b-r)} [\tau_1(n_1 b + 1) - \tau_3(n_3 b + 1)] \\ E_{cs} = \tau_2 n_2 r + [\tau_1(n_1 r + 1) - \tau_2] \tanh(n_2 r) \\ F_{cs} = \tau_2 n_2 r - [\tau_1(n_1 r - 1) + \tau_2] \tanh(n_2 r) \quad (3.45)$$

Os subscritos 1, 2 e 3 referem-se às fases contínua, dispersa e ao meio efetivo respectivamente. As constantes termodinâmicas para o meio efetivo são calculadas de acordo com as equações abaixo.

$$\rho_3 = \rho_1(1 - \phi_v) + \rho_2 \phi_v \\ \rho_3 C_{p3} = (1 - \phi_v) \rho_1 C_1 + \rho_2 C_2 \phi_v \\ \beta_3 = \beta_1(1 - \phi_v) + \beta_2 \phi_v \\ \tau_3 = \tau_2 \frac{1 + 2\phi_v \chi - 2(1 - \phi_v) \zeta \chi^2}{1 - \phi_v \chi - 2(1 - \phi_v) \zeta \chi^2} \quad (3.46) \\ \chi = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_2 + 2\tau_1} \\ \zeta = 0,21068 \phi_v - 0,04693 \phi_v^2$$

Uma descrição teórica completa da derivação do modelo Core-Shell de Hemar *et al.* (1997) pode ser encontrada no seu trabalho.

3.5.3. Modelo de McClements e Coupland (1996)

McClements e Coupland (1996) apresentaram um modelo que descreve as quatro contribuições: absorção intrínseca, espalhamento acústico, absorção térmica e absorção visco-inercial, conforme as Equações (3.47)-(3.50):

$$\alpha_{int} = (1 - \phi_v)\alpha_1 + \phi_v\alpha_2 \quad (3.47)$$

$$\alpha_{ter} = \frac{i3\phi k_1 H(\gamma - 1)}{2b^2} \left(1 - \frac{\beta_2 \rho_1 C p_1}{\beta_1 \rho_2 C p_2}\right)^2 \quad (3.48)$$

$$\alpha_{vis} = \frac{1}{2} \frac{\phi k_1 s_v (\rho_2 - \rho_1)^2}{(\rho_2 + T_v \rho_1)^2 + s_v^2 \rho_1^2} \quad (3.49)$$

$$\alpha_{esp} = \frac{1}{2} \phi k_1^4 r^3 \left(\frac{1}{3} \left[\frac{\kappa_1 - \kappa_2}{\kappa_1} \right]^2 + \left[\frac{\rho_2 - \rho_1}{2\rho_2 + \rho_1} \right]^2 \right) \quad (3.50)$$

As perdas devido à absorção intrínseca são calculadas como uma soma ponderada em volume pelas atenuações dos componentes puros das fases, conforme a Equação (3.47). As perdas devido à absorção térmica foram calculadas conforme a Equação (3.48). Ela apresenta termos que levam em consideração as propriedades térmicas das fases, como por exemplo, o coeficiente de expansão térmica e a capacidade calorífica. As perdas devido à absorção visco-inercial foram calculadas conforme a Equação (3.49). A diferença de massas específicas e viscosidades entre as fases são as principais contribuições para a aplicação da expressão. A contribuição devido ao espalhamento acústico foi calculada conforme a Equação (3.50). Esse redirecionamento da energia da onda pode ocorrer devido à diferença de compressibilidades (primeiro termo da Equação (3.50)) e massas específicas (segundo termo da Equação (3.50)) entre as fases.

As Equações (3.48) a (3.50) foram obtidas a partir da teoria ECAH, e embora elas ilustrem a importância das diferentes contribuições dos mecanismos de interação onda-partícula, elas são aplicáveis somente para sistemas heterogêneos diluídos, pois em suas derivações, foram desprezados termos significativos, como por exemplo, ϕ_v^2 que aparecem nas equações usadas para calcular o número de onda complexo.

3.5.4. Modelo ECAH-Core Shell

A abordagem utilizada por McClements, Hemar e Herrmann (1999) foi comparar a expressão analítica da constante de propagação complexa derivada usando o modelo core-shell com a derivada usando a teoria de espalhamento sob as mesmas aproximações, ou seja, sem absorção intrínseca, sem espalhamento múltiplo e sem perdas visco-inerciais. Ao comparar essas expressões, eles obtiveram expressões idênticas, exceto por um único termo (chamado por eles de termo térmico), que inclui os efeitos de sobreposição das ondas térmicas do modelo Core-Shell. Portanto, o novo modelo que é uma extensão da teoria do espalhamento múltiplo que engloba os efeitos da sobreposição de ondas térmicas é obtida substituindo-se o termo H_{novo} conforme a Equação (3.51) na expressão para o coeficiente de A_0 (Equação (3.52)), onde A é calculado pela Equação (3.42), κ_1 e $\kappa_0 (= \kappa_1(1-\phi_v) + \kappa_2\phi_v)$ são as compressibilidades adiabáticas da fase contínua e média da emulsão, respectivamente.

$$H_{novo} = \frac{A\kappa_1}{\kappa_0\tau_1} \quad (3.51)$$

$$A_0 = \left(\frac{ik_1r}{3}\right) \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}(k_2r)^2 - (k_1r)^2\right) - \frac{k_1^3r^3(\gamma_1 - 1)i}{b_1^2} \left(1 - \frac{\beta_2\rho_1C_{p1}}{\beta_1\rho_2C_{p2}}\right)^2 H_{novo} \quad (3.52)$$

A compressibilidade adiabática individual das fases foi calculada conforme a expressão derivada por Wood (1941):

$$\kappa = \frac{1}{\rho c^2} \quad (3.53)$$

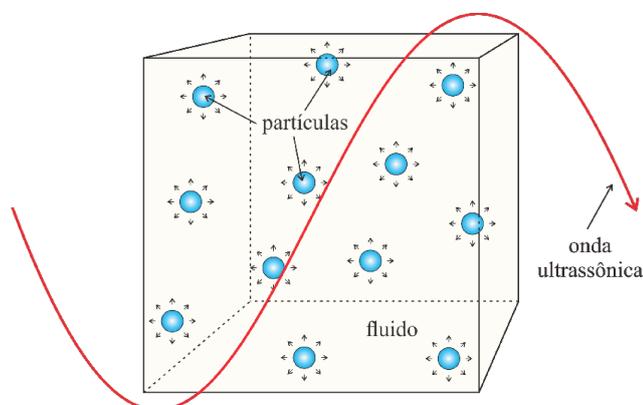
3.5.5. Modelo de Fase Acoplada

Existem várias teorias de fase acoplada. O primeiro trabalho utilizando essa abordagem foi sugerido por Gumerov, Ivandaev e Nigmatulin (1988), seguido por Schwarz e Margulies (1991), assumindo transferência de calor entre as fases e uma fase particulada incompressível. Harker e Temple (1988) propuseram um modelo hidrodinâmico aplicado para suspensões (fase particulada compressível), porém negligenciaram a transferência de calor e massa entre as fases. O modelo procura quantificar somente o mecanismo de dissipação viscosa, ou seja, válido somente sistemas com alto contraste de densidades entre as duas fases. Embora o modelo não tenha sido aplicado com sucesso para emulsões, a teoria se mostrou satisfatória para lamas (HARKER; TEMPLE, 1988).

Gibson e Toksöz (1989) desenvolveram uma teoria para descrever apenas o mecanismo de dissipação viscosa voltado para sistemas monodispersos, de baixa concentração e frequência. Eles testaram a teoria para suspensões de partículas de poliestireno em água e em óleo e suspensão de caulinita. Os resultados mostraram que os efeitos viscosos são o mecanismo dominante para uma faixa de concentrações de sólidos em torno de 30% e frequência de 0,1 MHz, onde os resultados experimentais concordaram muito bem com a teoria desenvolvida. Fora desse intervalo de concentração e frequência, foi observado uma significância reduzida do mecanismo de atenuação viscosa, especificamente para frequência de 1 MHz, devido a pobre concordância da predição teórica com as medidas experimentais. Isto é uma forte indicação outros efeitos se tornam mais significativos para tais condições. Dukhin e Goetz (1996) sugeriram uma generalização do modelo de fase acoplada desenvolvido por Gibson e Toksöz (1989) para coloides polidispersos considerando ainda a dissipação de energia devido a perdas estruturais.

Na Figura 3. 22 é apresentado uma representação esquemática para o modelo de fase acoplada.

Figura 3. 22 – Representação esquemática para o modelo de fase acoplada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme explica Gibson e Toksöz (1989), em um dado volume de controle, existem duas fases: um fluido contínuo contendo partículas sólidas suspensas com uma distribuição estatisticamente homogênea, de modo que as propriedades efetivas do meio sejam isotrópicas. O fluido viscoso apresenta um comportamento newtoniano e as partículas sólidas são consideradas esféricas. Através deste meio, ocorre a propagação de uma onda plana acústica com comprimento de onda muito maior do que o tamanho da partícula, de modo que o escoamento do fluido em torno das partículas obedece a lei de Stokes. A fração volumétrica de sólidos é igual em qualquer dado volume assim como a fração de área é igual em qualquer seção

transversa de área, de modo que o material suspenso experimenta o mesmo efeito da onda plana em qualquer direção de propagação.

A teoria de fase acoplada é gerada pelo uso de variáveis de campo médias no volume para quantificar o fato de que as duas fases ocupam o mesmo volume de controle (Figura 3. 22). Isso confere a teoria uma formulação "auto-consistente", ou seja, é válida para todas as frações de volume da fase dispersa. Utilizando as equações da conservação da massa, momento e energia, juntamente com as equações termodinâmicas de estado para as fases particulado e meio contínuo e as equações de campo acústico, Evans e Attenborough (1997) obtiveram a Equação (3.54) na forma matricial, eliminando-se as variáveis de campo, onde x e A são dadas pelas Equações (3.55) e (3.56). A equação exata que descreve o número de onda complexo é dada pela Equação (3.57), onde S_m e S_h são os fatores que representam a transferência de momento e calor irreversível entre as fases, respectivamente.

A expressão para a transferência de momento, S_m , no modelo de fase acoplada, representa o efeito da força visco-inercial, adequada para partículas rígidas e móveis em um fluido. A equação é restrita para esse tipo de situação uma vez que S_m não depende da massa específica da partícula, nem de uma velocidade relativa grande (EVANS; ATTENBOROUGH, 2002). Como a diferença entre as massas específicas das fases dispersa e contínua para os fluidos utilizados nesse trabalho é pequena, a propagação do som nas emulsões estudadas é dominada pela transferência de calor irreversível (mecanismo de dissipação térmica dominante). Logo, o termo envolvendo a transferência de momento foi negligenciado, isto é, $S_m = 0$.

$$Ax = 0 \quad (3.54)$$

$$x = (\rho_1, \rho_2, u_1, u_2, T_1, T_2, p, \phi)^T \quad (3.55)$$

$$A = \begin{pmatrix} 0 & \phi & 0 & -\frac{k}{\omega}\phi\rho_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \rho_2 \\ -(1-\phi) & 0 & \frac{k}{\omega}(1-\phi)\rho_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \rho_1 \\ 0 & 0 & \rho_1 S & -(\rho_2 + \rho_1 S) & 0 & 0 & 0 & \frac{k}{\omega} & 0 \\ 0 & 0 & -\rho_1((1-\phi) + \phi S) & \phi\rho_1 S & 0 & 0 & 0 & (1-\phi)\frac{k}{\omega} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{k\rho_2 C_{v2}(\gamma_2 - 1)}{\omega\beta_2} & \rho_1 S_h & -(\rho_2 C_{v2} + \rho_1 S_h) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k(1-\phi)\rho_1 C_{v1}(\gamma_1 - 1)}{\omega\beta_1} & 0 & -\rho_1((1-\phi)C_{v1} + \phi S_h) & \phi\rho_1 S_h & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \rho_2\beta_2 & -\gamma_2\rho_2\kappa_2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \rho_1\beta_1 & 0 & -\gamma_1\rho_1\kappa_1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

$$\left(\frac{k^2}{\omega^2}\right) = \frac{(\gamma\kappa)_{va}((1-\phi)\rho_2 + \rho_{va}S)((1-\phi)\rho_2 C_{v1}C_{v2} + (C_v\rho)_{va}S_h)}{((1-\phi)\rho_2\rho_b + S)(C_v\rho)_{va}S_h + (1-\phi)\rho_2 C_{v1}C_{v2}((1-\phi)\rho_2\rho_\infty + \gamma_{va}S) + \beta_{va}S_h((\rho C_v(1-\gamma)/\beta)_{va}S + (C_v(1-\gamma)/\beta)_{va}(1-\phi)\rho_2)} \quad (3.57)$$

$$\rho_b = \left(\frac{1}{\rho}\right)_{va}, \rho_\infty = \left(\frac{\gamma}{\rho}\right)_{va}, x_{va} = (1-\phi)x_1 + \phi x_2, q_j = \frac{1+i}{\delta T_j}, \delta T_j = \sqrt{\frac{2\tau_j}{\omega\rho_j C_{pj}}}, \delta = \sqrt{\frac{2\eta_1}{\omega\rho_1}} \quad (3.58)$$

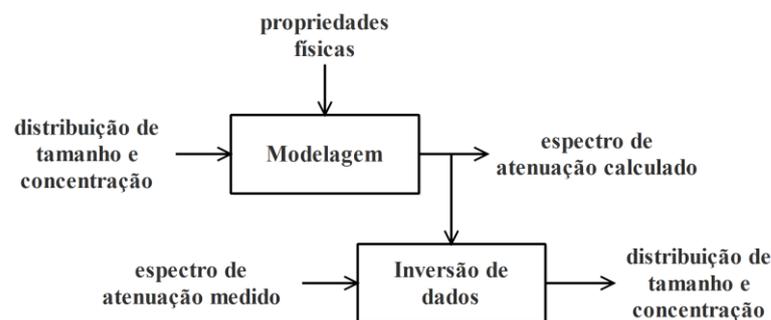
$$S_m = \frac{9i}{4} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{9}{4} (1+i) \frac{\delta}{r} + \frac{1+2\phi}{2(1-\phi)}, S_h = \frac{-3\tau_1}{i\omega r^2 \rho_1} \left(\frac{1}{1-iq_1 r} - \frac{\tau_1 \tan(q_2 r) + (3/q_2 r) - (3 \tan(q_2 r)/(q_2 r)^2)}{\tau_2 \tan(q_2 r) - q_2 r} \right)^{-1} \quad (3.59)$$

3.6. Espectroscopia de Atenuação Ultrassônica

3.6.1. Passos de Análise da Espectroscopia Ultrassônica

A análise da espectroscopia ultrassônica para a estimativa da distribuição do tamanho de gotas envolve duas etapas: modelagem matemática e inversão dos dados conforme mostrado na Figura 3. 23. Na etapa de modelagem matemática, através dos modelos apresentados nas seções 3.4 e 3.4.8, é possível prever o espectro de atenuação ultrassônica associado a qualquer distribuição de tamanho e concentração de partículas de uma emulsão, desde que um conjunto de propriedades físicas seja conhecido para as fases individuais. As propriedades termofísicas das fases individuais necessárias para avaliar os modelos acústicos são: a velocidade longitudinal e transversal da onda ultrassônica, a massa específica, o coeficiente de expansão térmica, a capacidade calorífica, a condutividade térmica, o coeficiente de atenuação e a viscosidade dinâmica.

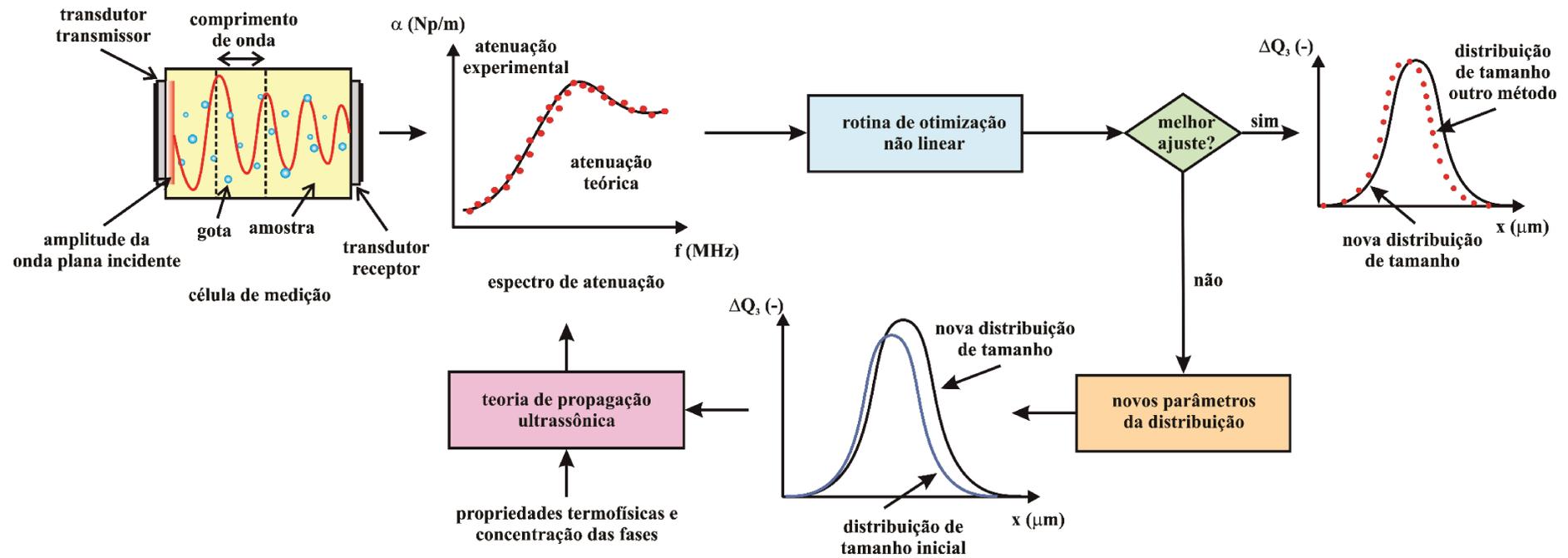
Figura 3. 23 – Principais etapas de análise da espectroscopia acústica.



Fonte: Adaptada de Mougín *et al.* (2001).

A segunda etapa corresponde à inversão matemática ou deconvolução dos espectros de atenuação. Através de um algoritmo de otimização, a diferença entre os valores previstos pelos modelos $\alpha_{\text{teo}}(f)$ e os valores experimentais $\alpha_{\text{exp}}(f)$ é minimizada. Os parâmetros de uma função de distribuição de tamanho de partículas estão associados a um mínimo de uma função objetivo. Quando o algoritmo encontrar os parâmetros que melhor descreve os dados experimentais, estes são inseridos na função de distribuição de probabilidade para estimar a nova distribuição de tamanho de partículas. Na Figura 3. 24 é mostrada uma representação esquemática dos principais passos de análise envolvidos na técnica de espectroscopia ultrassônica

Figura 3. 24 – Resumo dos passos de análise envolvidos na espectroscopia ultrassônica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.7. Resumo dos Modelos Acústicos

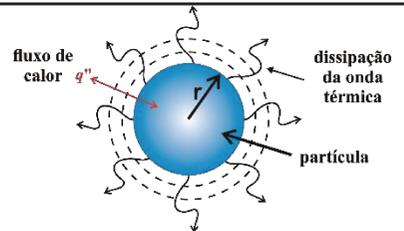
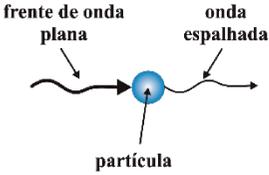
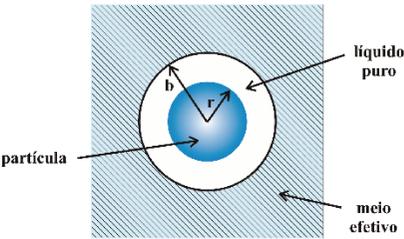
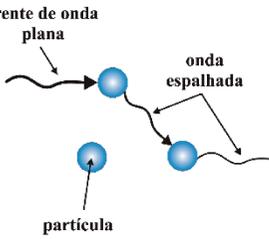
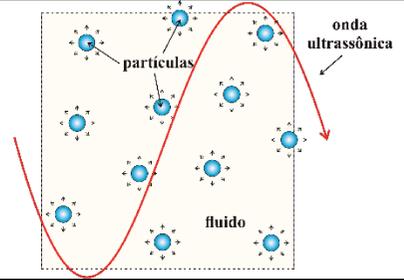
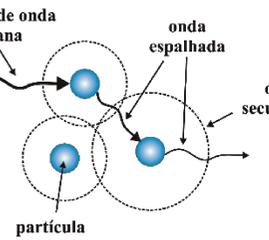
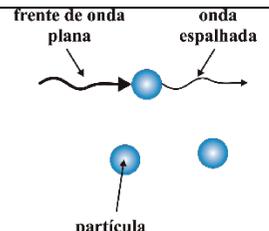
Na Tabela 3. 1 é apresentado um resumo das informações relevantes sobre os modelos acústicos utilizados neste trabalho, bem como as condições experimentais e os principais resultados obtidos pelos autores que estudaram os modelos. As diferentes teorias são aplicadas para o regime de comprimento de longo e regime de comprimento de onda intermediário. A faixa de frequência utilizada neste trabalho é semelhante a utilizada pelos autores que aplicaram os modelos para o regime de comprimento de onda longo.

Na Tabela 3. 2 são mostradas representações esquemáticas dos fenômenos e mecanismos de dissipação de acústica envolvidos nas teorias de propagação de ondas ultrassônicas em sistemas heterogêneos estudadas neste trabalho.

Tabela 3. 1 – Resumo dos modelos acústicos usados para descrever a propagação em sistemas heterogêneos.

Autor	Modelo acústico	Espalhamento múltiplo	Efeito das interações	Mecanismos	Tipo de emulsão ou suspensão, materiais e faixa de tamanho das gotas	Faixa de frequência (MHz)	Aplicação do modelo	Distribuição de tamanho de partículas
Herrmann, Boltenhagen e Lemaréchal (1996)	Isakovich	não	nenhum	absorção térmica	emulsão de óleo hexadecano em água: 0,043-0,9 μm , e óleo de silicone em água: 0,205-0,860 μm	0,5-10	$ka \ll 1$, $\phi_v = 5-15\%$	monodispersa
Hemar <i>et al.</i> , (1997)	Core-Shel	não	térmicas	extensão do modelo de Isakovich para sistemas concentrados	emulsão de óleo hexadecano em água: 0,046-0,9 μm , óleo de silicone em água: 0,43-0,76 μm	0,5-10	$ka \ll 1$, $\phi_v = 5-50\%$	monodispersa
Evans e Attenborough (1997)	Fase-Acoplada	não	nenhum	absorção térmica e viscosa	emulsão de óleo de girassol em água: 0,14-0,74 μm	1,25-10	$ka \ll 1$, $\phi_v = 7,5-15\%$	monodispersa
McClements e Coupland (1996)	McClements e Coupland	não	nenhum	absorção intrínseca, térmica, viscosa e espalhamento	-	-	$ka \ll 1$, emulsões diluídas ($\phi_v \leq 10\%$)	monodispersa
McClements (1992)	Espalhamento múltiplo Waterman e Truell (1961)	sim	nenhum	absorção intrínseca, térmica, viscosa e espalhamento	emulsão de óleo hexadecano em água: 0,1-1,8 μm	0,2-7	$ka \ll 1$, emulsões moderadas ($\phi_v < 15\%$)	monodispersa
McClements, Hemar e Herrmann (1999)	Espalhamento múltiplo estendido	sim	térmicas	absorção intrínseca, térmica, viscosa e espalhamento	emulsão de óleo hexadecano em água: 0,046-0,9 μm ;	0,2-7	$ka \ll 1$, $\phi_v = 5-53\%$	monodispersa
Richter, Babick e Ripperger (2005)	Espalhamento elástico	não	nenhum	absorção intrínseca e espalhamento elástico	suspensões de partículas de vidro, alumínio, estanho, poliestireno em água, etanol e salmoura: 2-300 μm	3-99MHz	$0,06 < ka < 30$, suspensões diluídas	polidispersa
Presente trabalho	Todos os modelos reportados anteriormente	-	nenhum	absorção intrínseca, térmica, viscosa e espalhamento	emulsão de água em óleo de girassol: 0,1-500 μm	4-14	$ka \ll 1$, $ka \gg 1$ e $\phi_v = 10-50\%$	polidispersa

Tabela 3. 2 – Representações esquemáticas dos fenômenos acústicos envolvidos nas diferentes teorias utilizadas no presente trabalho.

Modelo acústico	Fenômeno acústico	Representação do fenômeno acústico	Modelo acústico	Fenômeno acústico	Representação do fenômeno acústico
Isakovich	Dissipação de energia térmica em torno de uma partícula isolada		Espalhamento simples de McClements e Coupland	Espalhamento de uma partícula isolada	
Core-Shel	Dissipação de energia térmica em torno de uma partícula isolada envolvida por uma casca e um meio efetivo		Espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961)	Espalhamento múltiplo	
Fase-Acoplada	Dissipação de energia térmica e viscosa para a mistura		Espalhamento múltiplo estendido	Espalhamento múltiplo + interação partícula-partícula	
			Espalhamento elástico	Superposição independente	

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Material

O óleo de rícino da marca “Rioquímica” comprado em farmácia local foi utilizado na etapa de validação do sistema de medição e processamento dos sinais ultrassônicos. As emulsões foram preparadas com óleo de girassol refinado da marca “Liza” comprado no mercado local juntamente com o emulsificante polirricinoleato de poliglicerol (GRINDSTED® PGPR) doado pela Danisco Brasil Ltda (Brasil). Água deionizada foi utilizada como fase dispersa.

Para avaliar a sensibilidade do instrumento de medição desenvolvido, conforme discutido na seção 5.3, foram utilizados ainda três óleos minerais: óleo naftênico (Packblend 600N) fornecido pela empresa Energis 8 Agroquímica, óleo hexadecano da Sigma Aldrich Co. (St. Louis, USA) e óleo Ipiranga SAE20W50; e mais um óleo vegetal: óleo de canola (marca “Liza” comprado no mercado local).

4.2. Célula de Medição

As fases de projeto, construção e a utilização de uma célula de medição ultrassônica dependem de vários fatores dentre os principais estão: 1) as propriedades a serem estimadas; 2) do local a ser utilizado (no laboratório ou em linha); 3) da frequência do transdutor e 4) do princípio de medição. A depender desses fatores, diversos dispositivos ou células de medições ultrassônicas, com diferentes geometrias, materiais e tipos de ondas (longitudinal, de cisalhamento, guiadas, por exemplo) podem ser encontrados.

Neste trabalho, foram utilizados dois princípios de medições de propriedades acústicas. O projeto da célula foi baseado no trabalho de Bjørndal, Froysa e Engeseth (2008). Esperava-se que a célula de medição projetada e a utilização do princípio de medição baseado na abordagem de Bjørndal (2007) (descrito na seção 2.3.1) fosse capaz de estimar as propriedades acústicas de líquidos muito atenuantes, como por exemplo, emulsões de água em óleo mineral naftênico. Porém, foi verificado que essas emulsões atenuavam significativamente o sinal ultrassônico, em relação ao óleo puro, de modo que a aplicação do princípio de medição baseado na abordagem de Bjørndal (2007) não pôde ser usada. Então, utilizou-se um segundo princípio de medição baseado na abordagem de Kushibiki *et al.* (1995), conforme descrito na seção 2.3.2. Esta abordagem apresenta algumas vantagens em relação a abordagem de anterior, pois necessita de apenas um sinal eco de ambos os transdutores ou somente de um transdutor.

Como desvantagem, está a necessidade de calibração inicial com um líquido de referência e com suas propriedades acústicas conhecidas.

Optou-se então por escolher o óleo de girassol como fase contínua, pois suas propriedades físicas e acústicas necessárias para a realização do presente estudo estarem tabeladas e totalmente disponíveis na literatura. Além disso, algumas propriedades termofísicas do óleo naftênico, como a condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica e capacidade calorífica são de difícil acesso, inviabilizando o estudo da espectroscopia ultrassônica com essas emulsões.

4.2.1. Considerações de Projeto

Para ser capaz de extrair o máximo de sinais puros a partir da célula de medição de acordo com a abordagem de Bjørndal (2007), as seguintes considerações de projeto são necessárias:

- 1) nenhum dos sinais de interesse do líquido devem ser sobrepostos;
- 2) os sinais propagados pelo líquido devem ser detectados antes das reflexões múltiplas da linha de atraso;
- 3) as ondas de cisalhamento geradas pela borda do transdutor (ondas de borda de cisalhamento), que provocam o fenômeno de conversão de modo, e refletidas na interface de transmissão linha de atraso-líquido para ondas de compressão, não devem interferir nos sinais de interesse do líquido e devem surgir depois de receber o último eco do líquido, que é o A_2 para o método R_{eco12_12} , e o A_3 para o método ABC, conforme os sinais ecos observados na Figura 2. 12 da seção 2.3.1;
- 4) as ondas de compressão geradas pela borda do transdutor (ondas de borda de compressão) e refletidas na extremidade cilíndrica do canto da linha de atraso devem retornar ao transdutor de transmissão depois de receber o último sinal eco utilizado para calcular o coeficiente de reflexão.

Para que os sinais ecos de propagação do som no líquido não se sobreponham, a condição da Equação (4.1) deve ser satisfeita, onde t_{burst} é tempo de duração combinada do pulso e do *ring-down* do transdutor. O tempo *ring-down* é o intervalo de inicialização da onda até o término completo das vibrações (JOSHI *et al.*, 2019).

$$l_2 > \frac{v_2 t_{burst}}{2} \quad (4.1)$$

Para colocar os sinais ecos das reflexões múltiplas da linha de atraso depois dos últimos sinais ecos de interesse do líquido, ou seja, A_2 e A_3 , deve-se satisfazer:

$$l_2 < \frac{v_2}{2} \left(\frac{2l_1}{v_1} - t_{burst} \right) \quad (4.2)$$

$$l_2 < \frac{v_2}{4} \left(\frac{2l_1}{v_1} - t_{burst} \right) \quad (4.3)$$

para os métodos R_eco12_12 e ABC, respectivamente.

Para que o sinal eco do modo de conversão gerado a partir da interface linha de atraso-amostra possa estar situado depois dos sinais ecos A_2 para método R_eco12_12 e depois do sinal eco A_3 para o método ABC, as seguintes relações devem ser satisfeitas, respectivamente:

$$l_2 < \frac{v_2}{2} \left[l_1 \left(\frac{1}{v_{1s}} - \frac{1}{v_1} \right) - t_{burst} \right] \quad (4.4)$$

$$l_2 < \frac{v_2}{4} \left[l_1 \left(\frac{1}{v_{1s}} - \frac{1}{v_1} \right) - t_{burst} \right] \quad (4.5)$$

O raio mínimo da linha de atraso para receber o sinal eco A_2 antes do sinal transmitido a partir do aro do transdutor até o canto da linha de atraso e refletida como uma onda de compressão é dado como:

$$r_1 > R_{TRD} + \sqrt{\left[\frac{v_1}{2} \left(\frac{2l_1}{v_1} + \frac{2l_2}{v_2} + t_{burst} \right) \right]^2 - l_1^2} \quad (4.6)$$

onde r_1 e R_{TRD} são o raio da linha de atraso e o raio do transdutor, respectivamente. Considerando que o sinal eco A_3 apareça antes do sinal transmitido a partir do aro do transdutor e até o canto da linha de atraso e refletido, r_1 é calculado como:

$$r_1 > R_{TRD} + \sqrt{\left[\frac{v_1}{2} \left(\frac{2l_1}{v_1} + \frac{4l_2}{v_2} + t_{burst} \right) \right]^2 - l_1^2} \quad (4.7)$$

4.2.2. Simulação da Propagação Ultrassônica

Com a finalidade de validar as equações de projeto (Equações (4.1) a (4.7)) e de estimativa das amplitudes dos sinais ecos (Equações (2.12) a (2.17)), foi realizada uma simulação do fenômeno de propagação ultrassônica para o sistema de medição. Os sinais ecos foram gerados a partir de uma função do tipo eco ultrassônico de acordo com a Equação (4.8), onde $\theta = [a_1; a_2; a_3; a_4; a_5]$ (LU *et al.*, 2016).

$$s(\theta; t) = a_1 e^{-a_2(t-a_3)^2} \cos(2\pi a_4(t-a_3) + a_5) \quad (4.8)$$

Os parâmetros do modelo estão intimamente relacionados com as propriedades físicas dos materiais através dos quais o sinal ultrassônico se propaga; a_1 é o parâmetro de amplitude do sinal; a_2 é o fator largura de banda; a_3 está relacionado à distância que o som viaja até encontrar uma interface; a_4 é a frequência central e a_5 representa a fase do sinal ultrassônico.

Foi considerado que as frequências dos sinais ecos não se alteram ao longo da propagação ultrassônica pelos diferentes meios e, portanto, a duração do pulso é uniforme para todos os sinais ecos. Não existe dispersão da velocidade longitudinal nos meios e as massas específicas dos meios permanecem constantes para as frequências dos transdutores simuladas.

O alumínio de qualidade 6082-T6 foi utilizado como linha de atraso e o óleo de rícino como amostra, devida a sua alta atenuação acústica em altas frequência com o objetivo de verificar os limites de aplicação do sistema de medição construído. Os parâmetros físicos e ultrassônicos foram obtidos de Tong e Povey (2002), Kushibiki *et al.* (1995), Bjørndal, Froya e Engeseth (2008) e Mordfin (2014). Os parâmetros de simulação são mostrados na Tabela 4.1. A frequência de amostragem foi de 400 MHz.

Na Figura 4.1 a Figura 4.4 são mostradas representações esquemáticas dos sinais ecos que deverão ser obtidos de acordo com as equações de estimativa das amplitudes dos sinais ecos (Equações (2.12) a (2.17)), propostas por Bjørndal, Froya e Engeseth (2008) para dois transdutores, sendo o primeiro (Transdutor Transmissor-Receptor, TTR) operando no modo pulso eco e o segundo (Transdutor Receptor, TR) operando no modo recepção. O sinal do TTR sofreu um *offset* para melhor visualização dos sinais ecos.

Conforme pode-se observar para frequência do transdutor de 2 MHz, os dois métodos puderam ser utilizados a depender da velocidade do som no fluido. Para uma velocidade do fluido menor ou igual a 1248 m/s (Figura 4.1), o sinal eco devido a conversão de modo interfere com o sinal eco A_3 e as reflexões múltiplas na amostra com o sinal A_4 ,

inviabilizando o uso do método ABC; porém o método R_eco12_12 ainda pode ser utilizado. Para fluidos nos quais as velocidades estão na faixa de 1388-1528 m/s (Figura 4. 2 e Figura 4. 3), não ocorrem sobreposições de sinais ecos de interesse, permitindo o uso dos dois métodos. Esta faixa compreende grande parte dos óleos vegetais e minerais, conforme explica Bjørndal, Froyso e Engeseth (2008).

Tabela 4. 1 – Parâmetros físicos e acústicos de simulação da propagação ultrassônica.

	Linha de atraso	Amostra	Transdutor
Velocidade longitudinal (m/s)	6450	1248 a 1510	-
Velocidade transversal (m/s)	3085	-	-
Caminho de propagação (m)	0,08	0,004	-
Raio (m)	0,105	-	0,003 e 0,0065-
Massa específica (kg/m ³)	2700	958,6	-
Atenuação (Np/m)	$0,0408f(\text{MHz})^{1,8652}$	$5,71f(\text{MHz})^{1,706}$ a 30°C	-
Tempo do pulso (μs)	-	-	0,52 e 2

Figura 4. 1 – Simulação dos sinais ecos para $v_2=1248$ m/s, $t_{\text{burst}}=2$ μs, $A_{\text{inc}}=26,24$, $a_2=12,05$ (MHz)², $a_4=2,0$ MHz e $a_5=12,05$ rad.

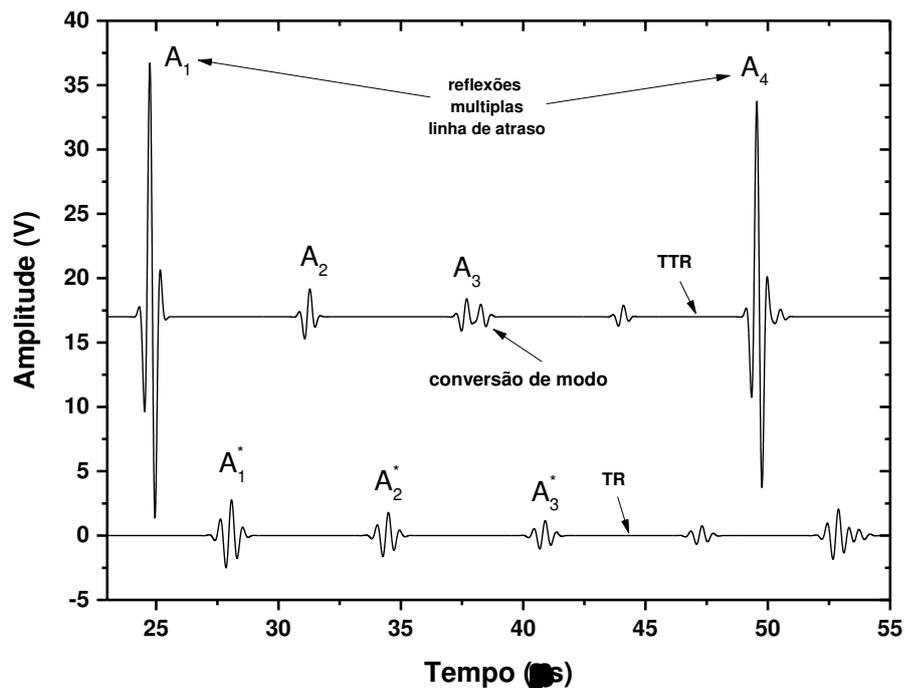


Figura 4. 2 – Simulação dos sinais ecos para $v_2=1388$ m/s, $t_{burst}=2$ μ s, $A_{inc}=26,24$, $a_2=12,05$ (MHz)², $a_4=2,0$ MHz e $a_5=12,05$ rad.

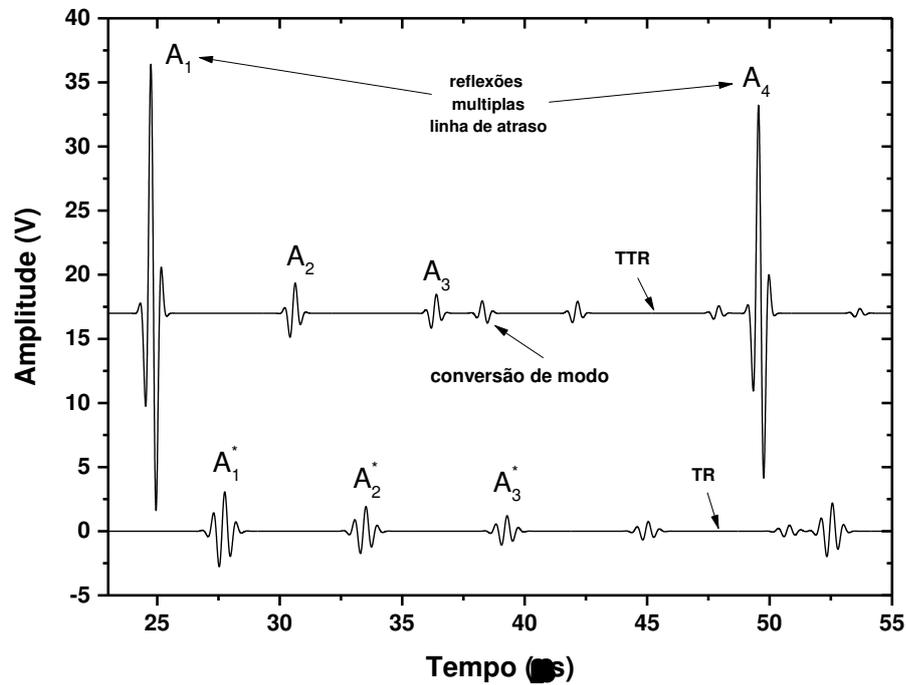
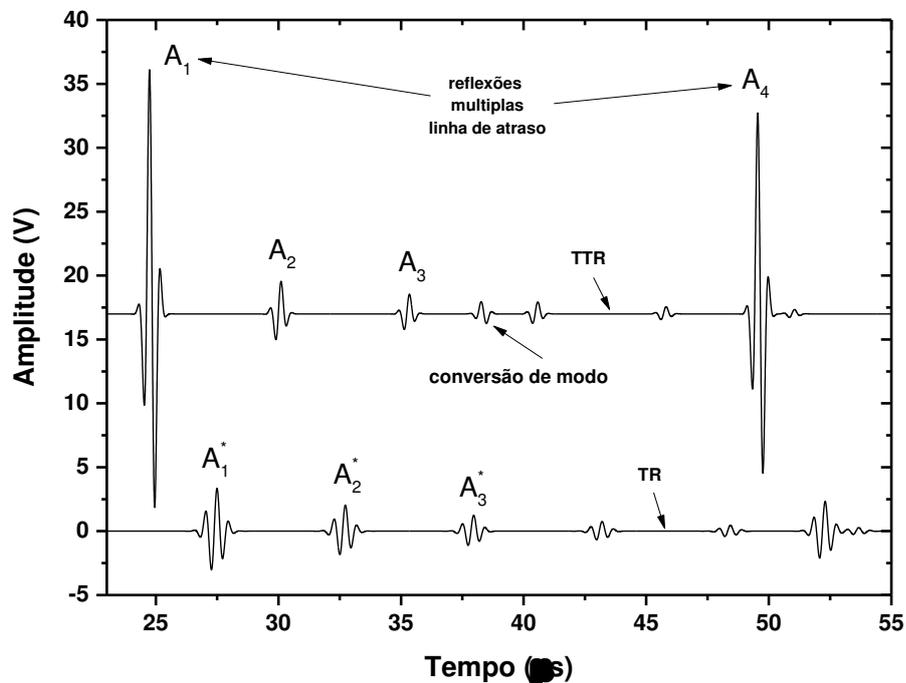


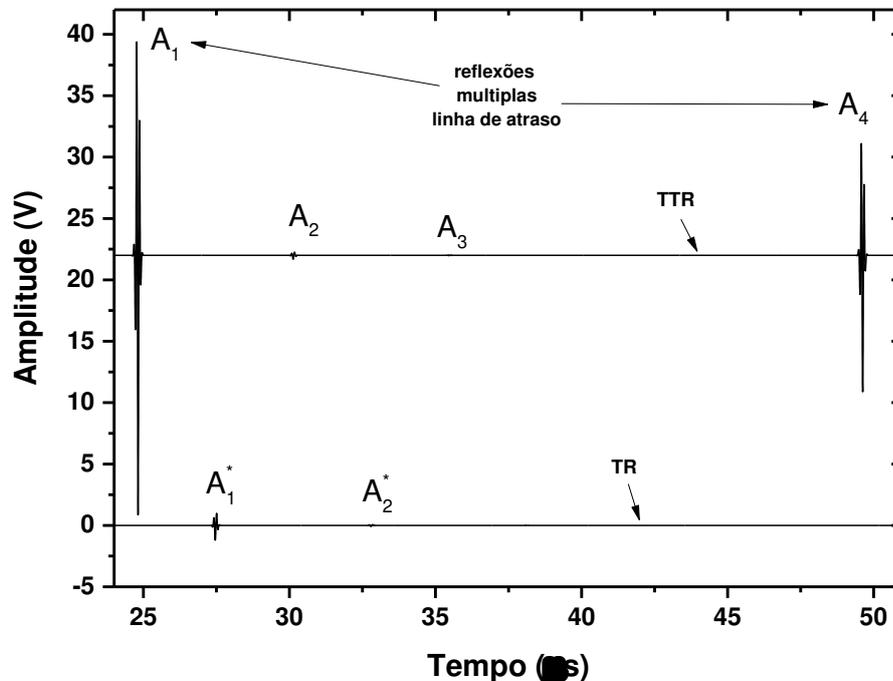
Figura 4. 3 – Simulação dos sinais ecos para $v_2=1528$ m/s, $t_{burst}=2$ μ s, $A_{inc}=26,24$, $a_2=12,05$ (MHz)², $a_4=2,0$ MHz e $a_5=12,05$ rad.



A partir das observações experimentais do trabalho de Bjørndal (2007) foi verificado que para frequências acima de 5 MHz o sinal devido ao fenômeno de conversão de modo torna-se muito atenuado e não interfere com sinais ecos de interesse. Esse comportamento foi simulado e pode ser mostrado na Figura 4. 4. Para altas frequências, a aplicação e uso dos

dois métodos irá depender basicamente da atenuação da amostra e da linha de atraso se mantidos os caminhos de propagação do som.

Figura 4. 4 – Simulação dos sinais ecos para $v_2=1500$ m/s, $t_{burst}=0,52$ μ s, $A_{inc}=55,84$, $a_2=186,242$ (MHz)², $a_4=10,0$ MHz e $a_5=178,231$ rad.



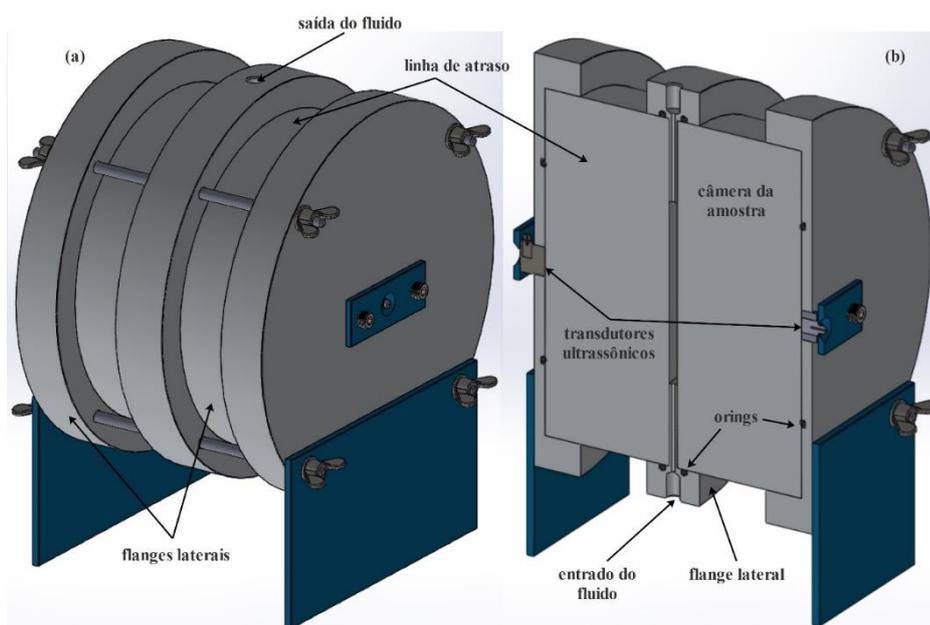
O método R12_12 mostrou-se mais adequado por cobrir uma faixa muito maior de líquidos com diferentes velocidades se comparado com o método ABC. Portanto o método R12_12 foi selecionado para a realização dos ensaios com óleo de rícino.

4.2.3. Descrição da Célula de Medição

A célula de medição é composta de dois flanges iguais nas extremidades, um flange central e dois tarugos cilíndricos (linha de atraso), conforme esquema apresentado na Figura 4. 5. Todas as peças são de alumínio de qualidade 6082-T6. Os flanges das extremidades e central acoplam as linhas de atraso de ambos os lados para formar a câmara de amostra. Em cada peça das extremidades existe um furo de diâmetro do maior transdutor utilizado para acoplar o mesmo à linha de atraso. Para o transdutor de diâmetro menor, foi projetado um anel adaptador que deverá ser inserido quando utilizar o mesmo. No flange central existem duas roscas de 1/8" NPT para acoplamento de um engate de conexão rápida e mangueiras. Um furo passante de 2 mm de diâmetro corresponde ao canal de escoamento de líquido para a câmara de amostra. Foram construídos dois flanges centrais com espessura da amostra de 4mm e 5,2 mm, porém

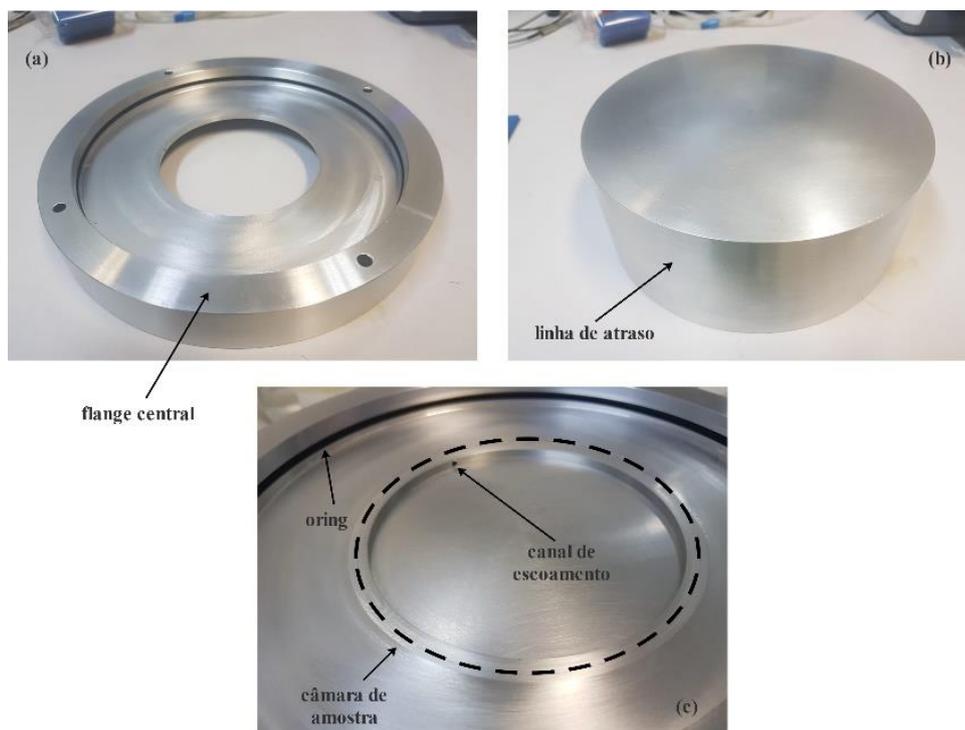
somente o flange de 4 mm foi necessário para as medições ultrassônicas. Uma chapa é colocada sobre o transdutor e o acoplamento realizado com parafusos em ambos os lados para obter uma pressão de aperto suficiente. O alinhamento dos transdutores foi realizado através da verificação do primeiro sinal eco de cada transdutor utilizando Água deionizada, de modo a observar as amplitudes máximas dos referidos sinais ecos com a pressão de aperto sobre os transdutores ultrassônicos. A pressão de aperto do conjunto dos flanges e linha de atraso é realizada através de 4 barras roscadas e com parafusos do tipo borboleta de aço inox. O escoamento do líquido pela célula é realizado através de uma bomba peristáltica de baixo para cima. No apêndice A são mostrados os desenhos de projeto da célula de medição ultrassônica com detalhes das peças de montagem.

Figura 4. 5 – (a) Representação tridimensional e (b) corte da seção transversal da célula de medição proposta.

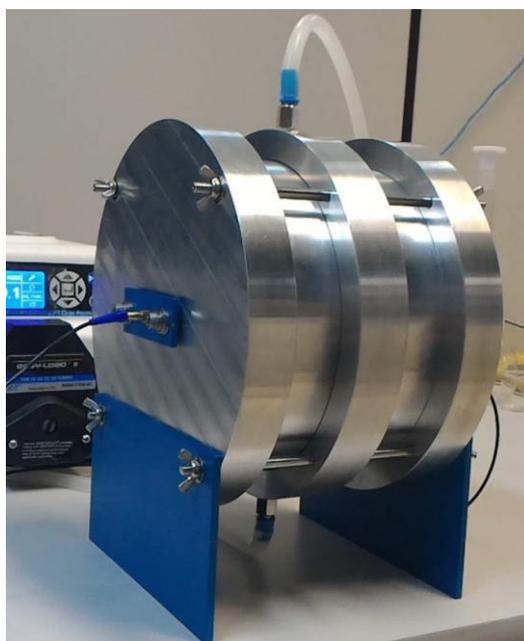


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4. 6 apresentam-se as fotos do flange central, a peça da linha de atraso e ambas as peças acopladas. O furo através da peça central permite o escoamento do fluido pela célula de medição.

Figura 4. 6 – Peças da célula de medição ultrassônica.

Na Figura 4. 7 é mostrada a foto da célula de medição construída. As dimensões das peças foram medidas com um paquímetro analógico e as medidas do comprimento da linha de atraso e da espessura da amostra corresponderam a $l_1 = 80,1$ mm e $l_2 = 4,05$ mm, respectivamente.

Figura 4. 7 – Foto da célula de medição ultrassônica (Laboratório de Engenharia de Sistemas Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp – LESQ/FEQ/UNICAMP).

No sistema de medição ultrassônica desenvolvido pelo grupo do Bjørndal, a amostra é enclausurada dentro da célula de medição. Portanto, para permitir a operação de medição com fluido escoando através da câmara de amostra, foi realizada uma adaptação deste sistema. Além disso, os autores realizaram medições ultrassônicas usando fluidos puros, como óleo *cannon* de vários padrões de viscosidade e óleo de rícino. No presente trabalho, o sistema de medição foi testado para fluidos heterogêneos, como emulsões de água em óleo, usando diferentes concentrações de fase dispersa.

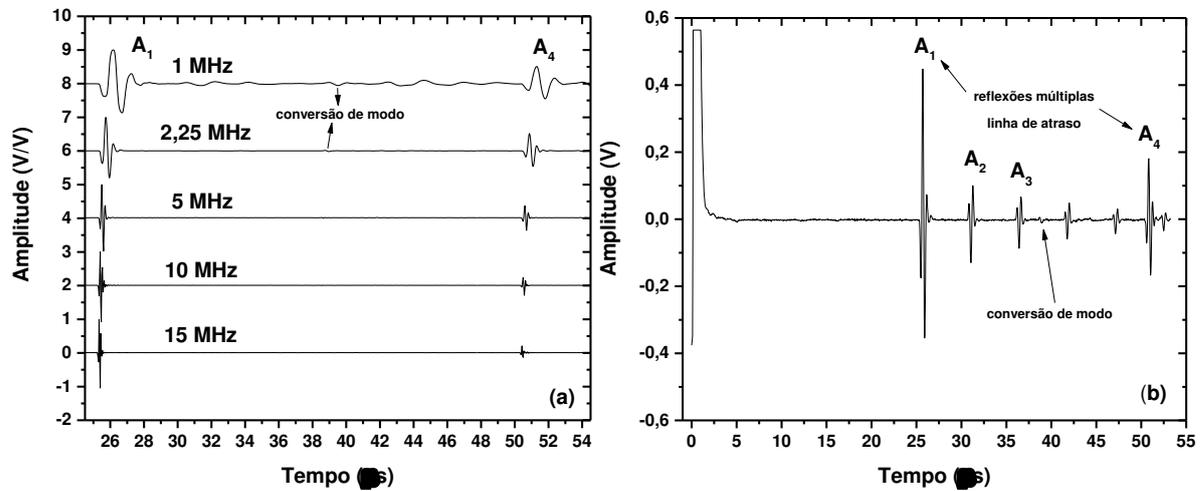
4.2.4. Conversão de Modo

Na Figura 4. 8a são mostrados os sinais completos em função do tempo para 5 transdutores ultrassônicos com diferentes frequências nominais operando no modo pulso eco com a célula sem amostra. Os sinais não foram amplificados e estão normalizados em relação à máxima amplitude do sinal eco A_1 . Para os transdutores de 1 MHz e 2,25 MHz, o sinal devido ao fenômeno de conversão de modo torna-se evidente. Este sinal por ser identificado de acordo com a Equação (4.9), conforme reportada em Bjørndal, Froysa e Engeseth (2008), onde t_{modo} , é o tempo de trânsito do primeiro sinal de eco de conversão de modo, em relação ao início do sinal de transmissão (sinal eco A_1).

$$c_{1s} = \frac{l_1}{\frac{t_{\text{modo}} - l_1}{v_1}} \quad (4.9)$$

Para os demais transdutores, o sinal eco surge da ordem de magnitude do ruído do sinal e não interfere com os outros sinais ecos. Na Figura 4. 8b é mostrado o sinal completo em função do tempo para o transdutor ultrassônico com frequência central de 2,25 MHz operando no modo pulso eco com a célula preenchida com amostra. Interferências do sinal de conversão de modo com os sinais A_2 e A_3 podem ocorrer para esta condição. Mesmo sabendo-se que para altas frequências o sinal do fenômeno de conversão de modo se torna irrelevante, para o projeto da célula de medição, as interferências entre os sinais foram evitadas, de acordo com as considerações de projeto descritas na seção 4.2.1.

Figura 4. 8 – Exemplo do fenômeno de conversão de modo com a (a) célula sem amostra para transdutores de diferentes frequências centrais e (b) com amostra de água deionizada para o transdutor com frequência central de 2,25 MHz.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.5. Caracterização da Linha de Atraso

Foram calculados a velocidade de propagação longitudinal do som e o coeficiente de atenuação acústica em diferentes frequências. Para calcular a atenuação aparente $\alpha_{aparente}$, que corresponde a perda de energia do ultrassom observada, ou seja, que inclui a perda de energia real, mais as perdas atribuídas a instrumentação, a configuração da amostra, a divergência do feixe, as reflexões na interface e os procedimentos de medida, a Equação (4.10) foi utilizada conforme o guia padrão ASTM E664-15 (2015):

$$\alpha_{aparente} [Np/m] = \frac{\ln\left(\frac{A_m}{A_n}\right)}{2(n - m)l_1} \quad (4.10)$$

onde A_m e A_n são as amplitudes das reflexões correspondentes as posições m e n , respectivamente ($n > m$) e l_1 é a espessura da linha de atraso. Para o cálculo do coeficiente de atenuação acústica, os 4 primeiros sinais ecos para a célula sem amostra foram utilizados. Foi realizada uma combinação 2 a 2 dos 4 sinais ecos, resultando num total de 6 combinações, pois desta forma, pode-se representar melhor o decaimento exponencial das amplitudes ao longo do caminho de propagação ultrassônica, ao invés de utilizar apenas os dois primeiros sinais ecos. Dois, três e quatro sinais ecos permitem calcular a atenuação acústica utilizando uma, três e seis expressões, respectivamente.

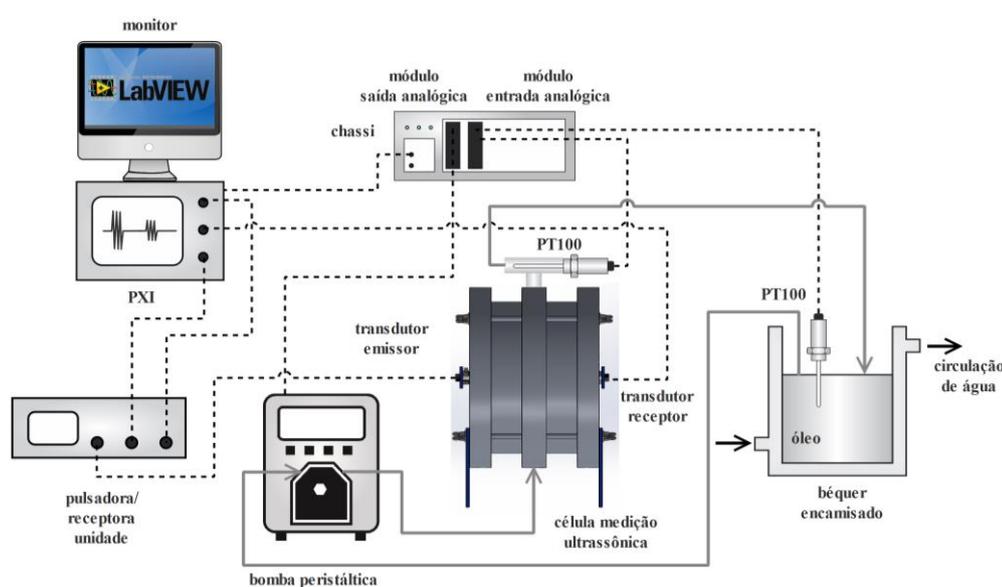
4.3. Sistema de Aquisição de Dados

Na Figura 4. 9 representa-se o esquema do sistema de aquisição de dados e o sistema de medição acústico. Com relação ao sistema de medição de temperatura e monitoramento de vazão, foi utilizada uma placa de aquisição composta por um chassi CompactDAQ (*National Instruments*, modelo NI cDAQ-9178) com um módulo de entrada analógica de ± 20 mA (*National Instruments*, modelo 9203) e módulo de saída analógica de 0 mA a 20 mA (*National Instruments*, modelo NI 9265). O módulo de entrada foi utilizado para adquirir dados de temperatura, utilizando sensores de temperatura (PT100, três fios) com transmissores de temperatura (Novus, modelo TxMiniBlock). Foram instalados dois sensores de temperatura PT100, um na saída da célula de medição e o outro no béquer encamisado (volume de 700 mL). O módulo de saída foi utilizado para configurar a vazão de escoamento de fluido pela célula de medição ultrassônica através de uma bomba peristáltica de alta performance (Masterflex, modelo L/S EW-07551-20, modelo da cabeça de bomba L/S Easy-Load 3). O sentido do escoamento do líquido utilizado nos testes foi de baixo para cima. Para alimentar o sistema foi utilizada uma fonte de alimentação de 24V/3A (HI tecnologia, modelo UPS1090-3).

Com relação ao sistema de medição acústico, foi utilizado um gerador/receptor de pulsos elétricos (Olympus NDT, Panametrics, modelo 5077PR) e pares de transdutores com frequências centrais de 2,25, 5 e 15 MHz (Panametrics, modelos V106, V110, V113, diâmetros nominais de 13 mm, 6 mm, 6 mm, respectivamente). O circuito pulsador deste instrumento gera pulsos elétricos de onda quadrada de determinada largura de pulso, de modo que quando aplicados a um transdutor ultrassônico, são convertidos em pulsos ultrassônicos. Os pulsos ultrassônicos são recebidos pelo transdutor de transmissão após reflexão parcial ou total (modo pulso eco) ou por um transdutor receptor separado (modo recepção). Os pulsos ultrassônicos recebidos são convertidos em sinais de tensão e amplificados pela seção do transdutor receptor. O sinal amplificado RF do instrumento foi utilizado como um canal de saída para visualizar o mesmo em um sistema de aquisição de dados. O fabricante recomenda a utilização de uma placa de aquisição com frequência de amostragem de no mínimo 5 vezes a frequência nominal do transdutor ultrassônico. O pulsador tem a capacidade de excitar o transdutor com pulsos estreitos de até 400 V, enviar um trem de pulsos e amplificar os sinais recebidos em até 60 dB para um canal selecionado. Para todas as medições realizadas, a frequência de repetição dos pulsos (do inglês *PRF*, *Pulse Repetition Frequency*) foi configurada em 100Hz, com tensão de excitação do pulso de 400V. Não foram aplicados ganhos (0 dB) ou filtros nos sinais recebidos.

A aquisição dos sinais referente a medição acústica foi realizada em uma plataforma de medição PXI da *National Instruments*. Ela é composta de um chassi modelo NI PXIe-1071 de quatro *slots*, sendo três *slots* híbridos para periféricos; um controlador embutido, modelo PXIe-8840, de alta performance baseado no processador *Intel Quad-Core*; um módulo osciloscópio/digitalizador de alta velocidade com oito canais amostrados simultaneamente modelo NI PXIe-5105. A taxa de amostragem máxima permitida pelo osciloscópio e utilizada nos testes foi de 60 MHz.

Figura 4.9 – Representação esquemática do sistema de aquisição de dados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

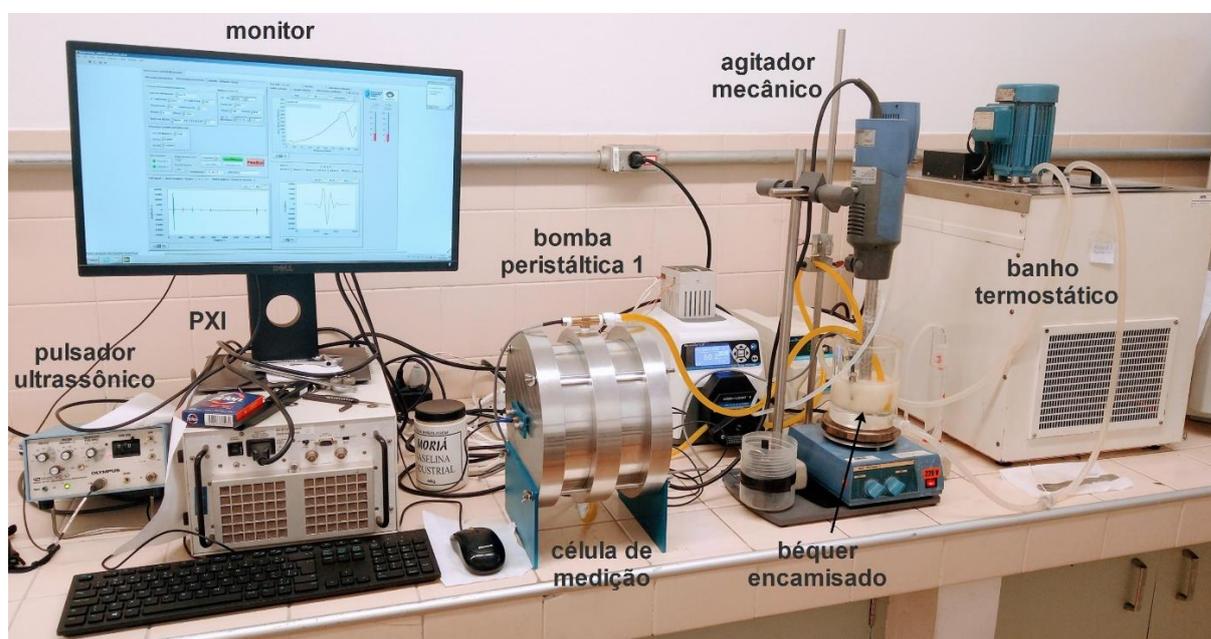
Com relação ao controle de temperatura da amostra, este foi realizado manualmente utilizando um béquer encamisado e um banho termostático. Não foi possível colocar a célula de medição no banho termostático para uniformizar a temperatura de todo o sistema (célula de medição e líquido), pois os transdutores disponíveis não são de imersão e, portanto, não podem estar em contato com água. Foi observado inicialmente que existe um gradiente de temperatura da amostra entre as medições realizadas no béquer e na saída da célula de medição, sendo esta última, a medida de referência para a medição da temperatura da amostra. Portanto, a amostra foi armazenada no béquer encamisado e, através do banho termostático com uma vazão de escoamento constante através da jaqueta do béquer, pode-se configurar manualmente a temperatura da saída da célula de medição. O banho termostático tem capacidade de operar na faixa de temperatura de -10°C a 100°C .

Foram utilizados dois agitadores, sendo o primeiro usado para uniformizar a temperatura do óleo com baixa rotação para evitar a formação de bolhas, e o segundo agitador foi um Ultra turrax utilizado na preparação das emulsões de água em óleo. Os procedimentos experimentais para as duas situações são discutidos na seção 4.5.

Além disso, foram desenvolvidos dois sistemas supervisorio em Labview 2017 para aquisição e processamento simultâneos dos dados ultrassônicos. Uma discussão detalhada sobre os sistemas supervisorios foi apresentada na seção 4.10.

Na Figura 4. 10 é mostrado o aparato experimental utilizado para os ensaios.

Figura 4. 10 – Aparato experimental.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.1. Frequência de Amostragem

A frequência de amostragem f_{amost} desempenha um papel muito importante na estimativa das propriedades físicas e acústicas de líquidos. Para o cálculo preciso destas, deve-se obedecer ao teorema de Nyquist, além de frequências de amostragens e de *bits* de resolução razoáveis, pois desta forma, é possível melhorar a resolução vertical e horizontal, descrevendo adequadamente a forma da onda dos sinais de interesse.

O aumento na resolução horizontal favorece a estimativa do tempo de voo entre sinais de interesse. Quando a frequência de amostragem é baixa, pode ocorrer que o ponto de máximo de um determinado sinal eco não represente o tempo de trânsito real entre dois sinais ecos. Por exemplo, com o tempo de trânsito, é obtida a velocidade longitudinal do material e,

por conseguinte, a massa específica da amostra. Logo, a medição precisa dessa propriedade física está diretamente relacionada à frequência de amostragem. O aumento na resolução vertical favorece a estimativa das propriedades acústicas relacionadas a medição das amplitudes dos sinais, como é o caso o coeficiente de reflexão e o coeficiente de atenuação acústica.

Para verificar a influência da frequência de amostragem para a contribuição das incertezas das medições de velocidade de propagação do som, foi realizada uma simulação conforme segue. Considere o som viajando pela água num meio de 5,2mm na temperatura de 25°C. A velocidade do som nesta temperatura corresponde à $1496,728 \pm 0,03$ m/s, conforme a correlação proposta por Marczak (1997) (ver anexo A). O tempo de trânsito entre dois sinais ecos pode ser calculado de acordo com a Equação (4.11) utilizando o método da correlação cruzada, onde Δt representam o tempo de trânsito entre dois sinais ecos, t_{amost} é o tempo de amostragem ($t_{amost} = 1/f_{amost}$) e n o número de pontos corresponde a amplitude máxima conforme mostrado na Figura 2. 17.

$$\Delta t = t_{A_2^\circ} - t_{A_1^\circ} = n \times t_{amost} \quad (4.11)$$

Com a frequência de amostragem, pode-se estimar o número de pontos necessários para calcular a velocidade do som na água, de acordo com Equação (4.12):

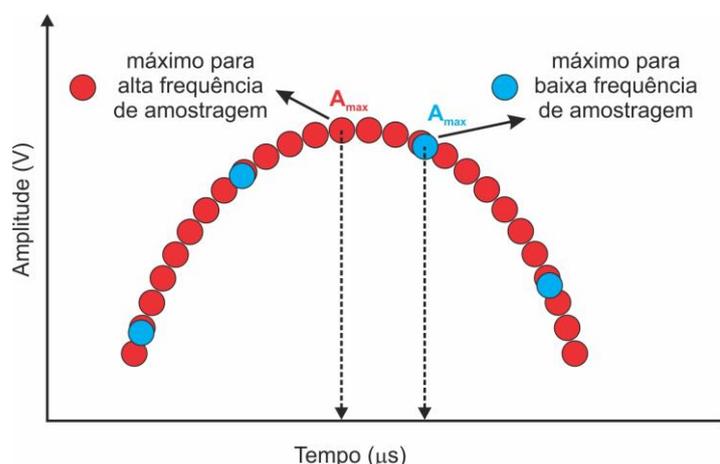
$$n = \frac{\Delta x}{c_{H_2O} \times t_{amost}} \quad (4.12)$$

Como este valor é sempre um número inteiro e positivo, deve-se arredondar para o maior ou o menor número inteiro para calcular o novo valor da velocidade do som na água. Este procedimento de cálculo foi realizado para diferentes taxas de amostragem conforme apresentado na Tabela 4. 2. Observa-se que quanto maior a taxa de amostragem, menores são as incertezas na estimativa da velocidade do som na água, de acordo com o cálculo do erro relativo percentual médio. Esta situação pode ser melhor compreendida observando a Figura 4. 11. Diferentes frequências de amostragem irão conduzir a diferentes tempos de trânsitos. Quanto maior a frequência de amostragem, melhor a identificação da amplitude máxima A_{max} , e portanto, menor a incerteza de medição da velocidade de propagação do som na amostra.

Tabela 4. 2 – Estimativa do erro relativo percentual médio ERM % em função da taxa de amostragem. A velocidade do som na água foi calculada para n+1 e n-1, assim como o erro relativo percentual ER%. O ERM % diminuiu com o aumento da resolução temporal.

f_a (MHz)	t_{amost} (s) · 10 ⁻⁹	n	$n+1$	$n-1$	$c_{H_2O}(m/s)$		ER %	ERM %	
					$n+1$	$n-1$			
30	33,3	104,23	105	104	1485,71	1500,00	0,74	0,22	0,48
60	16,7	208,45	209	208	1492,82	1500,00	0,26	0,22	0,24
100	10,0	347,42	348	347	1494,25	1498,56	0,17	0,12	0,14
200	5,0	694,85	695	694	1496,40	1498,56	0,02	0,12	0,07
400	2,5	1389,70	1390	1389	1496,40	1497,48	0,02	0,05	0,04

Figura 4. 11 – Ilustração esquemática da função de correlação cruzada para uma situação de baixa e alta frequência de amostragem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como a placa de aquisição de dados utilizada pode adquirir sinais ultrassônicos com uma frequência de amostragem máxima de 60 MHz, é esperada uma incerteza relativa no mínimo 0,24% (devido à dificuldade em encontrar o pico da envoltória, conforme a Figura 4. 11), conforme mostrado na Tabela 4. 2. Além disso, o fabricante do pulsador/receptor recomenda a utilização de uma placa de aquisição de dados com uma frequência de amostragem de no mínimo 5 vezes a frequência nominal do transdutor ultrassônico. Portanto, essa limitação pode dificultar a visualização das alterações nas velocidades do som das amostras para medições com frequência central de 15 MHz. Este comportamento foi verificado na seção 5.2.

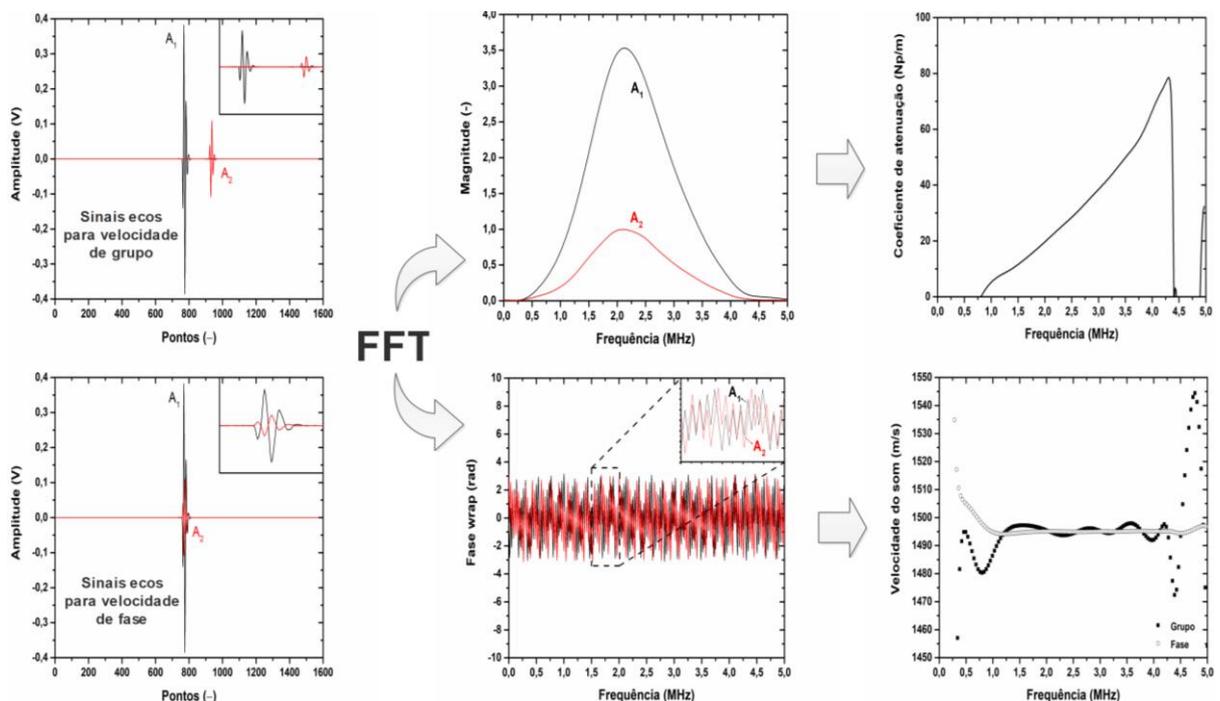
4.4. Processamento dos Sinais

4.4.1. Velocidade de Propagação do Som

Foram calculadas as velocidades de propagação longitudinal usando o método da correção cruzada, as velocidades de fase e de grupo conforme explicado na seção 2.3.3. O tempo de trânsito entre dois sinais ecos foi calculado de acordo com Equação (4.11). Conhecendo-se a espessura da câmara de amostra, as velocidades de propagação longitudinal usando o método da correção cruzada para a linha de atraso e amostra foram calculadas de acordo com as Equações (2.43) e (2.44).

Para calcular as velocidades de grupo e de fase, os sinais ecos de interesse do domínio do tempo foram transformados para o domínio da frequência, conforme mostrado na Figura 4. 12.

Figura 4. 12 – Resumo do processamento do sinal para a estimativa de propriedades ultrassônicas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observe que o sinal eco A₂ para o cálculo da velocidade de fase está sobreposto ao sinal eco A₁. Para isto, foi utilizado o método da correlação cruzada para identificar o ponto de máxima correlação entre os sinais. Em seguida, o vector correspondente ao sinal eco A₂, foi subtraído do ponto de máxima correlação e completados com zeros, de modo que os vetores

dos sinais ecos A_1 e A_2 estejam do mesmo tamanho. As abordagens utilizadas para o cálculo das amplitudes dos sinais ecos serão discutidas na próxima seção.

4.4.2. Medição das Amplitudes

Para a medição das amplitudes dos sinais ecos, foram utilizadas uma abordagem no domínio do tempo e duas abordagens no domínio da frequência. Estas abordagens foram utilizadas somente para avaliar o coeficiente de atenuação acústica da linha de atraso.

Seja $A(t)$ representando a amplitude do sinal no domínio do tempo e $A(f)$ representando a amplitude do sinal no domínio da frequência. A abordagem no domínio do tempo foi calculada de acordo com a Equação (4.13), onde k representa o eco, A_{max} e A_{min} , o valor das amplitudes máxima e mínima do sinal eco de interesse.

$$A_k(t) = A_{max}(t_{max}) - A_{min}(t_{min}) \quad (4.13)$$

Na primeira abordagem no domínio da frequência, foi utilizado o método de integração no domínio da frequência de acordo com a Equação (4.14), segundo Higuti e Adamowski (2002), conhecido como forma l^1 -normal. O sinal $A_k(t)$ no domínio do tempo foi transformado para o domínio da frequência através da aplicação da Transformada Rápida de Fourier, gerando o sinal $A_k(f)$.

$$A_k = \int_{f_1}^{f_2} |A_k(f)| df \quad (4.14)$$

Na segunda abordagem no domínio da frequência, conforme relatado em Bjørndal; Froyso e Engeseth (2008), a integração do domínio da frequência também pode ser processada de acordo com a Equação (4.15), também conhecida como forma l^2 -normal.

$$A_k = \sqrt{\int_{f_1}^{f_2} |A_k(f)|^2 df} \quad (4.15)$$

Com relação aos limites de integração, Bjørndal e Froyso (2008) utilizaram todo o espectro de frequência para o cálculo das amplitudes dos sinais. Porém alguns autores utilizam somente a faixa de frequência correspondente à largura de banda do transdutor, onde a relação sinal ruído (do inglês *signal noise ratio*, SNR) é maior (HOCHÉ; HUSSEIN; BECKER, 2013).

Neste trabalho foi utilizado o método de integração do sinal dentro da faixa da largura de banda do transdutor (-6dB).

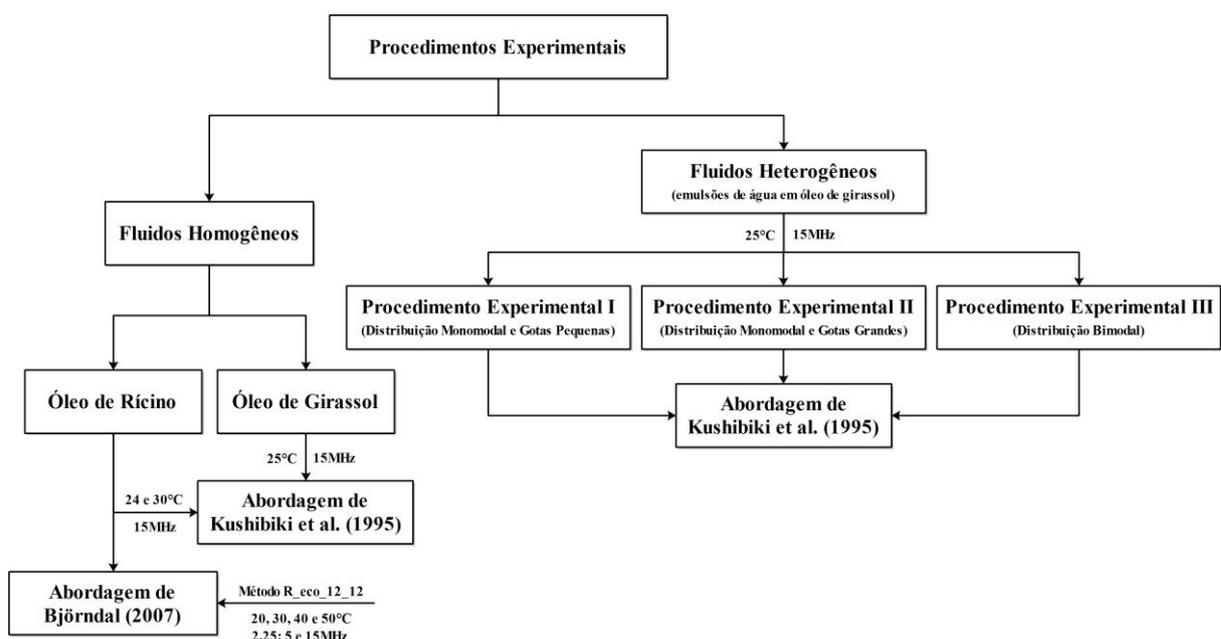
Com o objetivo de melhorar a performance da Transformada Rápida de Fourier (FFT), foi criado inicialmente um vetor de valores zeros de 1024 pontos. Em seguida, o vetor de recorte dos sinais ecos foi inserido dentro de vetor de 1024 pontos, substituindo os valores zeros pelos respectivos valores do vetor de recorte do sinal eco.

4.5. Procedimentos Experimentais

Os procedimentos de medição acústica, bem como os experimentos de preparação e caracterização das emulsões foram realizados no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp.

Os procedimentos experimentais de medição acústica de líquidos foram divididos em: 1) medição com fluidos homogêneos que incluem os óleos de rícino e o óleo de girassol; e 2) medição com fluidos heterogêneos que incluem as emulsões de água em óleo de girassol, conforme mostrado na Figura 4. 13. Embora outros fluidos homogêneos foram analisados, conforme comentado na seção seguinte, as medições acústicas com estes dois fluidos são importantes para validar a célula de medição desenvolvida e os princípios de medições utilizados para caracterizar os líquidos em concordância com os valores obtidos por outras referências.

Figura 4. 13 – Representação em diagrama de blocos dos procedimentos experimentais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As medições com óleo de rícino foram realizadas utilizando o método de medição baseado na abordagem de amplitude relativa R_{eco12_12} de Bjørndal (2007) e o método de Kushibiki *et al.* (1995), conforme discutido nas seções 2.3.1.1.3 e 2.3.2, respectivamente. O óleo de girassol foi analisado somente com o método de Kushibiki *et al.* (1995). Com relação aos procedimentos experimentais de medição acústica com emulsões de água em óleo, estes foram divididos em três procedimentos com a finalidade de preparar emulsões com diferentes distribuições de tamanhos de gotas, conforme será discutido na seção 4.5.4. As medições acústicas com as emulsões foram realizadas com o método de Kushibiki *et al.* (1995).

Alguns procedimentos iniciais de medição foram realizados para ambas as abordagens. Primeiramente foram realizados os alinhamentos dos transdutores sobre as linhas de atrasos, sendo o transdutor transmissor-receptor (modo pulso eco) alinhado primeiro. Foi inserida sobre a área ativa do transdutor uma pequena camada de vaselina industrial para melhorar o acoplamento entre o transdutor e a linha de atraso. A chapa metálica foi colocada sobre o transdutor e o aperto foi realizado de modo a obter a máxima amplitude dos sinais não-saturados. Para o transdutor receptor, a célula foi preenchida com água deionizada e o mesmo procedimento foi realizado.

Cuidados foram tomados para evitar qualquer deposição de resíduo sobre as interfaces linha de atraso/amostra e o aumento de bolhas de ar no líquido contido no béquer. Como as medições foram realizadas com a amostra escoando pela célula, foi utilizada uma vazão de modo a evitar a formação de bolhas de ar. A vazão de escoamento de líquido pela célula foi mantida constante em 100mL/min.

As medições ultrassônicas iniciaram após a eliminação parcial das bolhas de ar. Para as amostras de óleo de rícino e de girassol, é possível observar visualmente a presença de uma pequena quantidade de bolhas na amostra contida no béquer encamisado, porém, para emulsões que apresentam um aspecto opaco, não é possível visualizá-las.

4.5.1. Cálculo do Caminho de Propagação pela Amostra

Antes de iniciar a operação de medição das propriedades do líquido de interesse, é necessário calcular o caminho de propagação do som pela amostra. Isto é realizado com um líquido de propriedades conhecidas, como por exemplo, água deionizada. O caminho l_2 é calculado a partir do tempo de trânsito entre os sinais ecos A_1 e A_2 , e da velocidade do som na água em função da temperatura T utilizando uma correlação proposta por Marczak (1997), válida para a faixa de temperatura de 0°C a 95°C, com incerteza de medição de 0,03 m/s, de acordo com a Equação (4.3):

$$l_2(T) = \frac{\Delta t_{A_1 - A_2}}{2} \times c_{H_2O}(T) \quad (4.16)$$

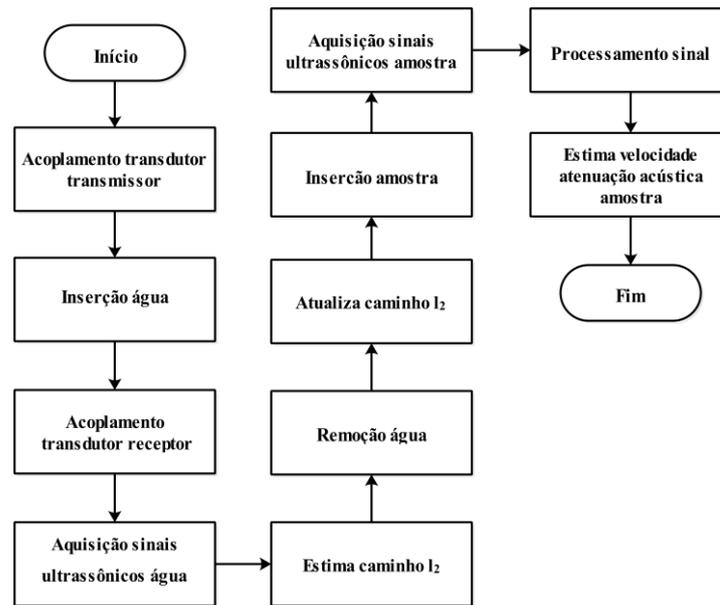
Embora estes caminhos sejam pré-estabelecidos, podendo ser medidos com um paquímetro, é necessário calcular o caminho de propagação do som pela amostra em virtude da posição do anel oring e da pressão de aperto, que altera-se toda vez que as células são montadas e desmontadas. Além disso, o comprimento da câmara de amostra pode variar devido a dilatação térmica das peças que compõem a célula se estas forem submetidas a variações de temperatura.

No modo operacional de calibração, são estimadas todas as propriedades da água e sobretudo o caminho de propagação do som na água. O valor obtido é inserido como parâmetro de entrada na rotina, que passa a operar no modo medição amostra, estimando a velocidade do som e as demais propriedades na amostra.

4.5.2. Princípio de Medição R_eco12_12

Com a finalidade de avaliar o desempenho nas medições de velocidade de propagação do som e da atenuação das emulsões, foram realizados alguns testes com óleo de rícino. De acordo com Tiago (2018), esse óleo por ser muito atenuante e um fluido bastante estudado pela comunidade científica, pode ser utilizado como uma referência para a calibração de instrumentos de medição ultrassônica. Além de avaliar a instrumentação, também foi possível verificar se a célula de medição e os princípios propostos podem ser empregados para caracterização de propriedades acústicas de emulsões e se os valores medidos estão de acordo com os valores encontrados na literatura. Esta discussão foi realizada na seção 5.4.1.2.

Nessa etapa de validação é fundamental monitorar a temperatura do fluido na saída da célula de medição, pois os valores das propriedades ultrassônicas encontrados na literatura para o óleo de rícino variam bastante com a temperatura. Estes ensaios experimentais foram realizados nas temperaturas do líquido de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, $30 \pm 1^\circ\text{C}$, $40 \pm 1^\circ\text{C}$ e $50 \pm 1^\circ\text{C}$ com transdutores com frequências centrais de 2,25, 5 e 15 MHz. Para configurar a temperatura do líquido, a temperatura do banho foi ajustada de forma a atingir a temperatura desejada do líquido na saída da célula de medição, conforme a representação do sistema de aquisição de dados mostrada na Figura 4. 9. Na Figura 4. 14 são mostrados os passos de execução do procedimento de medição baseado na abordagem de Bjørndal (2007).

Figura 4. 14 – Procedimento de medição baseado na abordagem de Bjørndal (2007).

Fonte: Elaborada pelo autor.

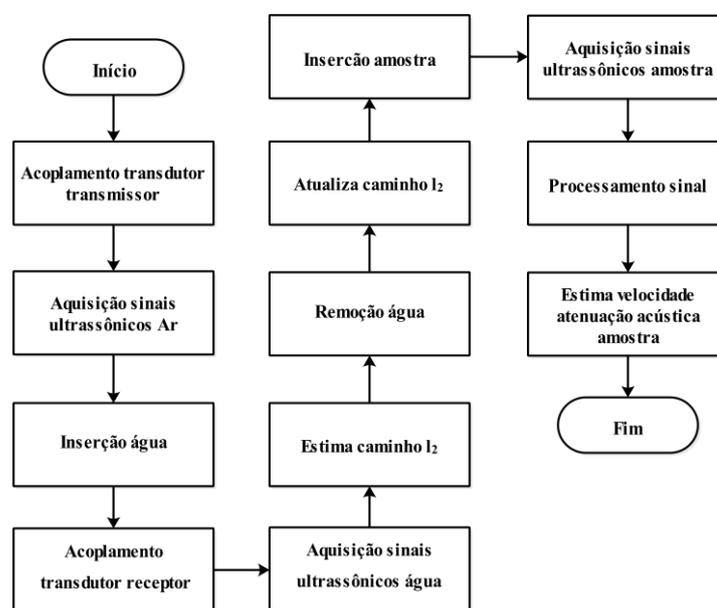
4.5.3. Procedimento de Medição Utilizando a Abordagem de Kushibiki *et al.* (1995)

O equacionamento do princípio de medição baseado no trabalho de Kushibiki *et al.* (1995) foi descrito na seção 2.3.2. Na Figura 4. 15 é mostrado um resumo do procedimento de medição para a estimativa das propriedades acústicas. Inicialmente é realizada uma medição ultrassônica com a célula vazia. Depois, o fluido de referência é inserido na célula e uma nova aquisição do sinal ultrassônico é realizada. Aqui são medidos tempos de trânsitos entre sinais ecos de modo a estimar o real caminho de propagação do som pela água deionizada. O líquido de referência foi removido com auxílio de ar comprimido. Para evitar que a água contaminasse a amostra, uma quantidade de óleo foi escoada para dentro da célula sem recirculação até não observar a presença de gotas de água deionizada na amostra. Em seguida, amostra escoada pela célula em sistema fechado e novas aquisições são realizadas. As medições foram realizadas apenas com um par de transdutores com frequência central de 15 MHz. Na Figura 4. 15 são mostrados os passos de execução do procedimento de medição baseado na abordagem de Kushibiki *et al.* (1995).

Uma das desvantagens do método de Kushibiki *et al.* (1995), por ser um método de medição ultrassônica relativo à medição de um outro fluido de referência, é o fato de não poder realizar medições simultaneamente com vários transdutores (ao contrário da abordagem aplicada por Bjørndal (2007)), pois uma vez que os transdutores são acoplados a linha de atraso, o alinhamento e a pressão de aperto do transdutor sobre a linha de atraso alteram-se a cada

substituição do transdutor, modificando portanto os sinais do fluido de referência. Além disso, uma vez que a célula foi preenchida com a amostra, o fato de realizar uma nova calibração com fluido de referência para outro transdutor, torna a medição muito demorada, pois a célula precisa estar completamente limpa para iniciar uma nova medição com outro transdutor para não contaminar o fluido de referência. Esta limitação pode ser superada com a utilização de um transdutor com banda larga para varrer uma faixa de frequência maior sem a necessidade de utilizar vários transdutores.

Figura 4. 15 – Passos de execução do procedimento de medição baseado na abordagem de Kushibiki *et al.* (1995).



Fonte: Elaborada pelo autor.

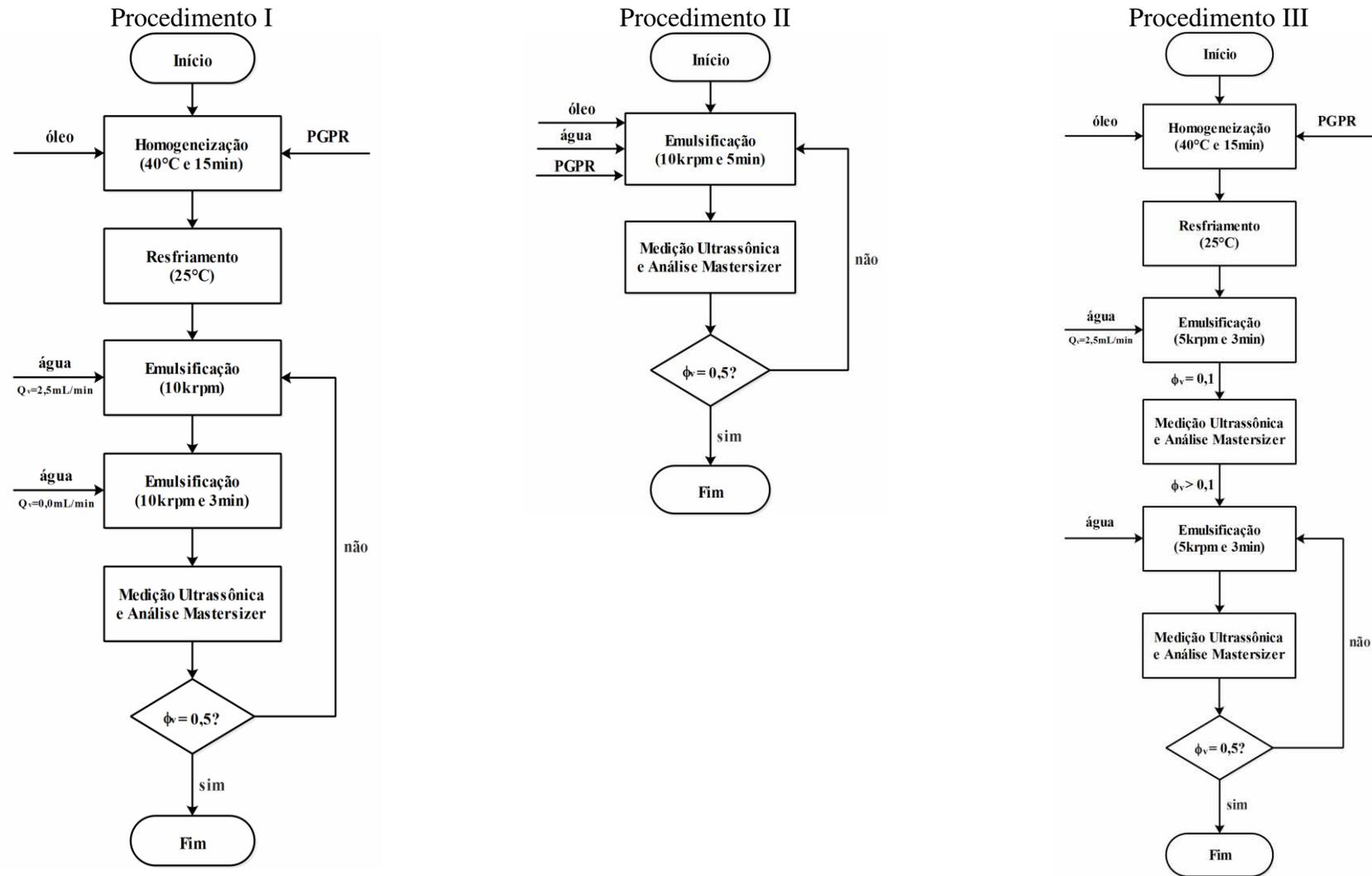
4.5.4. Preparação das Emulsões

O foco deste trabalho foi mudar as condições de emulsificação para obter sistemas emulsionados com diferentes distribuições de tamanho de gotas para avaliar os modelos acústicos no regime de comprimento de onda longo e intermediário. Para isso, três procedimentos de preparação de emulsões foram elaborados.

No procedimento I, foi adotado um procedimento experimental para preparar gotas pequenas e monomodais conforme mostrado na Figura 4. 16. Foi realizada uma adaptação do procedimento proposto por Okuro *et al.* (2019). Inicialmente o óleo de girassol e o surfactante PGPR foram adicionados ao béquer encamisado conectado a um banho termostático com temperatura controlada. O surfactante PGPR foi solubilizado em óleo de girassol sob agitação magnética a 40 ± 1 °C durante 15 minutos. Em seguida, a mistura foi resfriada até a temperatura

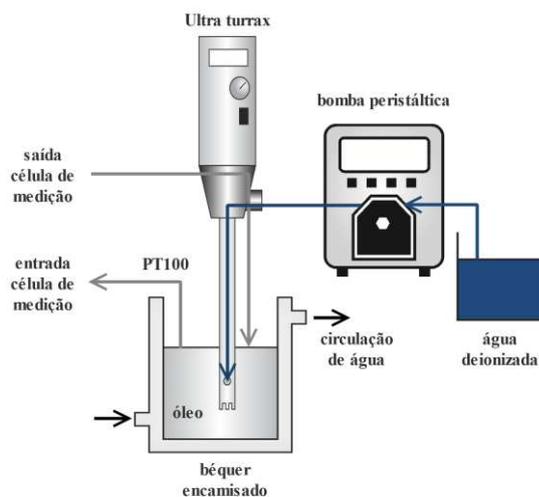
de 25°C. A fase aquosa foi adicionada à mistura por uma bomba peristáltica Masterflex L/S (Cole-Parmer Instrument Company, EUA) com vazão de aproximadamente 2,5 mL/min, enquanto ocorria a homogeneização utilizando um rotor-estator modelo Ultra Turrax T18 (IKA, Alemanha) a 10.000 rpm, conforme a Figura 4. 17. Após a injeção de água correspondente a concentração da fase dispersa desejada, a mistura foi homogeneizada por mais 3 minutos para favorecer a incorporação da água no óleo e permitir a formação de gotas pequenas. Após esse período, as medições ultrassônicas foram realizadas e uma pequena alíquota foi separada para análise da distribuição do tamanho de gotas no instrumento Multi-Angle Static Light-Scattering Mastersizer (Malvern Instruments, Reino Unido). Em seguida, foi iniciada a injeção de água no volume correspondente a outra concentração da fase dispersa conforme mostrado na Tabela 4. 3. Repetiu-se o processo até a última concentração da fase dispersa. Foi preparado um volume total de 600mL de emulsão em cinco diferentes frações de volume de água: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5. A partir da vazão volumétrica e do tempo, pode-se calcular o volume de água corresponde à concentração desejada. O termo $\Delta V_{\text{água}}$ refere-se à quantidade de água que deve ser adicionada para atingir a concentração correspondente.

Figura 4. 16 – Procedimentos de preparação de emulsões de água em óleo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4. 17 - Representação esquemática do aparato experimental para o procedimento experimental I.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4. 3 – Volume de água e óleo para preparação de emulsões conforme o procedimento experimental I.

Tempo (min)	V _{óleo} (mL)	V _{água} (mL)	ϕ_v (-)	$\Delta V_{\text{água}}$ (mL)
0	300	0	0	0
14	300	35	0,1	35
30	300	75	0,2	+40
52	300	130	0,3	+55
80	300	200	0,4	+70
120	300	300	0,5	+100

No procedimento II, teve-se por objetivo preparar gotas com diâmetros maiores e monomodais. As emulsões foram preparadas em batelada conforme os passos mostrados na Figura 4. 16. O óleo de girassol, o surfactante PGPR e a água deionizada foram adicionados ao béquer encamisado. As emulsões foram homogeneizadas no Ultra Turrax a 10.000 rpm durante 5 min. As medições ultrassônicas foram realizadas logo após a preparação das emulsões. Uma pequena alíquota foi separada para análise da distribuição do tamanho de gotas no instrumento Light-Scattering Mastersizer em paralelo com as medições ultrassônicas. Foi preparado um volume total de 600mL de emulsão em cinco diferentes concentrações em volume de água: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5.

No procedimento III, teve-se por objetivo preparar gotas com distribuições bimodais. Para isto, os procedimentos descritos anteriormente foram mesclados, conforme os passos mostrados na Figura 4. 16. O procedimento III inicia conforme o procedimento I, no qual a emulsão com concentração de 10% foi preparada pela adição da fase dispersa através de

uma bomba peristáltica escoando gota-a-gota. Para as demais concentrações, o volume de água correspondente à concentração desejada foi adicionado ao béquer encamisado de uma só vez. A mistura foi homogeneizada com o Ultra turrax a 5.000 rpm durante 3 min. Uma pequena alíquota foi separada para análise da distribuição do tamanho de gotas no instrumento Light-Scattering Mastersizer. O processo repetiu-se até a última fração de volume de 0,5. As medições ultrassônicas foram realizadas logo após a preparação das emulsões e em paralelo com as medições da distribuição do tamanho de gotas no instrumento Light-Scattering Mastersizer. Foi preparado um volume total de 600 mL de emulsão em cinco diferentes concentrações em volume de água: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5.

Em todos os procedimentos foi utilizada uma concentração mássica do emulsificante de 2%.

4.6. Análises e Propriedades Termofísicas

4.6.1. Distribuição de Tamanho de Gotas

A distribuição do tamanho de gotas foi determinada pela técnica de difração a laser utilizando o instrumento Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Reino Unido) que utiliza o princípio de difração a laser. As medições da distribuição do tamanho de gotas foram realizadas em paralelo com as medições ultrassônicas. Amostras de aproximadamente um mililitro da emulsão foram extraídas do béquer encamisado e diluídas em concentrações abaixo de 0,1% em volume no óleo de girassol. A técnica da difração a laser foi considerada com técnica de referência para comparar com os resultados obtidos pela técnica da espectroscopia ultrassônica desenvolvida neste trabalho.

4.6.2. Microscopia Óptica

A morfologia das gotículas foi examinada por microscopia óptica usando um microscópio Axio Scope A1 (Carl Zeiss, Göttingen, Alemanha) com uma lente objetiva de imersão em óleo com aumento de 100x, a temperatura ambiente. As imagens foram capturadas usando o software AxioVision 4.8 (Carl Zeiss, Alemanha).

4.6.3. Propriedades Termofísicas Utilizadas nos Modelos Acústicos

Para avaliar os modelos acústicos estudados neste trabalho, são necessários parâmetros acústicos e termofísicos dos componentes das fases como por exemplo: velocidade

da onda longitudinal e de cisalhamento, coeficiente de atenuação acústica, massa específica, viscosidade absoluta, calor específico, condutividade térmica e expansividade térmica. Todas as correlações utilizadas para a estimativa das propriedades termofísicas podem ser encontradas no anexo A. Na Tabela 4. 4 é apresentado um resumo das propriedades utilizadas nos cálculos de atenuação acústica dos modelos acústicos. A velocidade da onda longitudinal e o coeficiente de atenuação em função da frequência no óleo de girassol foram calculados a partir das medições realizadas neste trabalho. Como as partículas fluidas não suportam a propagação de tensões de cisalhamento, a velocidade do som, devido as ondas de cisalhamento, foi definida com um valor próximo de zero (0,05 m/s).

Tabela 4. 4 – Propriedades termofísicas do óleo de girassol e água a 25°C.

Propriedade/Fluido	Água destilada	Óleo de girassol
Velocidade longitudinal (m s ⁻¹)	1496,728 ^(a)	1460,0 ^(f)
Massa específica (kg m ⁻³)	994,998 ^(b)	918,921 ^(g)
Viscosidade dinâmica (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	8,6703 10 ^{-4(b)}	0,048146 ^(h)
Capacidade calorífica (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	4184,52 ^(b)	2086,6 ^(g)
Condutividade térmica (J m ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	0,606402 ^(c)	0,178816 ^(g)
Expansividade térmica (K ⁻¹)	2,5732 10 ^{-4(d)}	7,11 10 ⁻⁴⁽ⁱ⁾
Coeficiente de atenuação (Np m ⁻¹)	25 · 10 ⁻¹⁵ f ^(e)	(f)

Referências: ^aMarczak (1997), ^bPerry e Green e Maloney (1999), ^cRamires *et al.* (1995), ^dZhutovsky e Kovler (2015), ^eKinsler *et al.* (2000) a 20°C e *f* em Hz, ^fPresente trabalho, ^gRojas, Coimbra e Telis-Romero (2013), ^hAbramovič e Klofutar (1998), ⁱMcClements e Povey (1989) a 20°C.

4.6.4. Obtenção da Distribuição de Tamanho de Partícula a partir da Análise da Difração a laser

Conforme discutido na seção 3.6.1, para calcular o espectro de atenuação teórico é necessário um conjunto de propriedades termofísicas das fases individuais juntamente com uma distribuição de tamanho e concentração de partículas. Para isto, as distribuições de tamanho de gotas obtidas pela espectroscopia de difração a laser foram ajustadas a uma função do tipo log-normal para a obtenção dos parâmetros d_{50} e σ , de acordo com a Equação (3.1).

Para uma distribuição do tipo monomodal, a Equação (4.17) na forma normalizada foi utilizada, onde i é o contador e k o comprimento do vetor de diâmetros. Para descrever a distribuição de partículas são necessários dois parâmetros, o diâmetro mediano d_{50} e o desvio padrão σ .

$$\bar{q}_3(x_i; d_{50}, \sigma) = \frac{q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^k q_3(x_i)} \quad (4.17)$$

Para uma distribuição do tipo bimodal, a Equação (4.18) na forma normalizada foi utilizada, onde a função de distribuição foi obtida pela soma de duas funções do tipo log-normal, representadas pelos subscritos 1 e 2. O parâmetro “w” determina a magnitude entre as duas funções. Neste caso, para descrever a distribuição de partículas são necessários 5 parâmetros, o peso “w”, os diâmetros medianos d_{50_1} e d_{50_2} , e os desvios padrões σ_1 e σ_2 .

$$\bar{q}_3(x_i; w, d_{50_1}, \sigma_1, d_{50_2}, \sigma_2) = w \frac{q_{3_1}(x_i)}{\sum_{i=1}^k q_{3_1}(x_i)} + (1 - w) \frac{q_{3_2}(x_i)}{\sum_{i=1}^k q_{3_2}(x_i)} \quad (4.18)$$

4.7. Cálculo do Espectro de Atenuação devido a Polidispersidade

As equações apresentadas no capítulo 3 para a estimativa do coeficiente de atenuação acústica pelas diferentes teorias são aplicadas para sistemas monodispersos, ou seja, consideram que todas as partículas possuem o mesmo tamanho. Porém, grande parte das emulsões de interesse prático possuem uma distribuição de tamanho de gotículas. Portanto, para caracterizar adequadamente estes sistemas, é necessário considerar o efeito da polidispersidade nas teorias de propagação ultrassônica.

A Equação (4.19) foi utilizada para computar o coeficiente de atenuação acústica teórico $\alpha_{poli}(f)$ devido à polidispersidade, onde $\alpha(f, x)$ é o coeficiente de atenuação da monodispersão de raio $r (=x/2)$, x é o diâmetro da partícula, f é a frequência, $q_3(x)$ é uma função de probabilidade de haver partículas com raio r e o subscrito 3 refere-se à base volumétrica (RICHTER; BABICK; RIPPERGER, 2005).

$$\alpha(f)_{poli} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} \alpha(f, x) q(x) dx \quad (4.19)$$

A forma integral da Equação (4.19) pode ser aproximada por uma soma, de modo que as classes discretas de tamanho i com Δx_i e uma função de distribuição de probabilidade $q_3(x_i)$ são tais que $\Delta Q_3(x_i) = q_3(x_i) \cdot \Delta x_i$ e $\sum \Delta Q_3 = 1$, onde j é o contador de frequência.

$$\alpha(f_j)_{poli} \approx \sum_i \alpha(f_j, x_i) \Delta Q_3 \quad (4.20)$$

A função de densidade do tipo lognormal é uma função de forma definida amplamente usada para descrever a distribuição do tamanho de partículas (SHUKLA; PRAKASH; ROHANI, 2010b). A função assume um sistema de partículas monomodal, dada pela Equação (4.21), onde d_{50} é diâmetro mediano e σ é o desvio padrão logaritmo, que representa uma medida da largura da distribuição.

$$q_3(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}x} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(x/d_{50})}{\sigma}\right)^2\right] \quad (4.21)$$

Geralmente, a função de distribuição de probabilidade utilizada é expressa na forma lognormal, uma vez que necessita poucos parâmetros no procedimento de ajuste ao usar medições ultrassônica para análises de tamanho de partículas (CHALLIS *et al.*, 2005). Porém, há casos em que é necessário uma combinação de duas distribuições lognormal para um procedimento de inversão matemática satisfatório (DUKHIN; GOETZ, 2017a).

Outras formas de computar o espectro de atenuação devido a polidispersidade têm sido encontradas na literatura. McClements (1991a) propôs uma expressão para quantificar a distribuição de tamanho de gotas envolvendo a teoria do espalhamento múltiplo a partir do modelo de Waterman e Truell (1961) de acordo com a Equação (4.22). Os coeficientes do espalhamento A_n são calculados para cada um dos tamanhos j , avaliando ϕ_j , r_j e A_{nj} para $1 \leq j \leq J$.

$$\left(\frac{K}{k_1}\right)^2 = \left(1 - \sum_{j=1}^J \frac{3i\phi_{vj}A_{0j}}{k_1^3 r_j^3}\right) \left(1 - \sum_{j=1}^J \frac{9i\phi_{vj}A_{1j}}{k_1^3 r_j^3}\right) \quad (4.22)$$

A teoria do espalhamento elástico também é baseada no espalhamento simples, de modo que a fração de volume e a atenuação estão linearmente relacionadas (RICHTER; BABICK; RIPPERGER, 2005). Conseqüentemente, o coeficiente de atenuação é calculado como uma superposição da contribuição da atenuação por todas as classes de tamanho, por uma função de distribuição de tamanho discreta de acordo com a Equação (4.23), sendo $Re(A_n)$ a parte real do coeficiente de espalhamento de ordem n .

$$\alpha = -\frac{3\phi_v}{2} \sum_{j=1}^J \frac{1}{(ka)_{ij}^2 a_j} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot Re(A_n) \quad (4.23)$$

O espectro de atenuação total teórico α_t foi obtido como sendo uma superposição linear das contribuições de cada mecanismo de dissipação de acordo com a Equação (4.24), onde o subscrito i refere-se à contribuição térmica, viscosa ou devido ao espalhamento acústico. As atenuações acústicas obtidas pelos modelos de Isakovitch (MI), Core-Shell (MCS), Fase Acoplada (MFA), McClements e Coupland (1996) (MMcECAHi) e Faran (MF) descritos na seção 3.4.8, foram somadas à atenuação intrínseca conforme a equação abaixo:

$$\alpha_t = (1 - \phi_v)\alpha_1 + \phi_v\alpha_2 + \sum \alpha_i \quad (4.24)$$

O modelo de Waterman e Truell (1961), cuja versão simplificada foi apresentada por McClements (1991) foi calculado por duas abordagens. A primeira abordagem (MMcECAHF1) foi calculada pela Equação (3.20) e a segunda abordagem (MMcECAHF2) calculada pela Equação (4.22). Este modelo juntamente com o modelo ECAH-Core-Shell (MCSE) englobam as contribuições da absorção intrínseca, térmicas, viscosas e por espalhamento.

4.8. Desempenho dos Modelos Acústicos

Com o objetivo de avaliar os desvios entre os resultados simulados e experimentais do espectro de atenuação acústica, foram calculados o Erro Absoluto Médio (MAE), o Erro Quadrático Médio (MSE) e a Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE). Esta seção corresponde à etapa de modelagem apresentada na Figura 3. 23 da seção 3.6.1, no qual se conhece a distribuição de tamanho de gotas e a partir do modelo acústico calcula-se o espectro de atenuação, comparando com o experimentalmente obtido.

Sejam $\alpha_{teórico}(f_i)$ e $\alpha_{experimental}(f_i)$ respectivamente, o coeficiente de atenuação simulado e observado em um dado ponto i num domínio da frequência f_i com N pontos do espectro de frequência. A média dos erros absolutos (Erro Absoluto Médio ou MAE na sigla em inglês) pode ser calculado de acordo com a Equação (4.25). O MAE é considerado um parâmetro estatístico preciso e robusto como medida da habilidade de modelos numéricos em reproduzir a realidade (FOX, 1981).

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\alpha_{teórico}(f_i) - \alpha_{experimental}(f_i)| \quad (4.25)$$

Uma medida frequentemente usada na verificação da acurácia de modelos numéricos é o Erro Quadrático Médio (MSE na sigla em inglês). O MSE é similar ao MAE, porém mais sensível aos grandes erros, por elevar as diferenças individuais ao quadrado. O MSE é sempre positivo e um MSE = 0 indica simulação perfeita. O MSE é definido por:

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\alpha_{teórico}(f_i) - \alpha_{experimental}(f_i) \right)^2 \quad (4.26)$$

A raiz quadrada de MSE, ou Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE em inglês), é comumente usada para expressar a acurácia dos resultados numéricos com a vantagem de que a RMSE apresenta valores do erro nas mesmas dimensões da variável analisada. O RMSE é definido de acordo com a Equação (4.27).

$$RMSE = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\alpha_{teórico}(f_i) - \alpha_{experimental}(f_i) \right)^2 \right)^{1/2} \quad (4.27)$$

4.9. Deconvolução do Espectro de Atenuação Acústica em Distribuição de Tamanho de Partículas

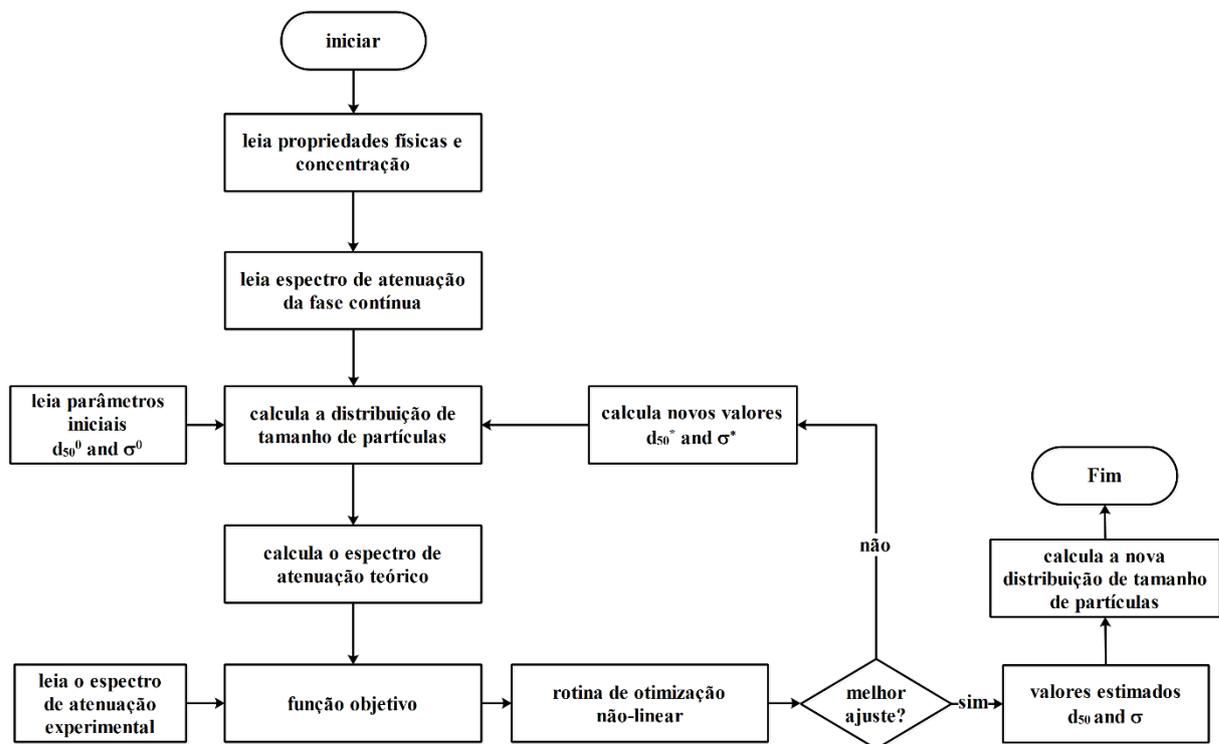
Com a verificação dos modelos que apresentam os melhores desempenhos por meio do procedimento descrito na seção 4.8, é possível selecionar os melhores modelos para determinar a distribuição do tamanho de gotas a partir do espectro de atenuação experimental.

Na Figura 4. 18 é mostrado o fluxograma do processo de inversão de dados. O espectro de atenuação da fase contínua, as propriedades físicas das fases individuais e a fração de volume da fase dispersa são inseridos como parâmetros de entrada no algoritmo para prever o espectro de atenuação teórico. Os parâmetros estimados são o diâmetro mediano d_{50} e o desvio padrão σ da distribuição de tamanho de partículas de acordo com a Equação (4.21). Os valores iniciais d_{50}^0 e σ^0 foram iguais para todas as estimativas. Os vetores correspondentes aos espectros de atenuação teórico e experimental foram enviados a função objetivo de acordo com a Equação (4.28). Esta função (soma dos quadrados das diferenças) foi calculada conforme McClements (1996). Usando um algoritmo de otimização não linear é possível encontrar o conjunto ótimo de parâmetros d_{50} e σ para minimizar a função objetivo. Uma vez que os parâmetros tenham sido determinados, a distribuição do tamanho de partícula ΔQ_3 pode ser calculada usando a Equação (4.21), tal que $\Delta Q_3(x_i) = q_3(x_i) \cdot \Delta x_i$. A rotina de otimização não-linear

não restritiva do Labview 2017 foi utilizada no procedimento de deconvolução. Ela resolve problemas gerais de otimização não-linear com restrição de igualdade não-linear ou restrição de desigualdade não-linear usando um método de programação quadrática sequencial. A documentação da rotina de otimização pode ser encontrada em *National Instruments Corp.:* Labview 2017 help (2017).

$$s(\Delta Q) = \sum_j e_j^2 = \left(\alpha_{experimental}(f_j) - \sum_i \alpha(f_j, x_i) \Delta Q_3 \right)^2 \tag{4.28}$$

Figura 4. 18 – Fluxograma do algoritmo de inversão matemática.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os erros percentuais relativos ao diâmetro mediano e o desvio padrão da distribuição de tamanho de partículas foram calculados usando a Equação (4.29), para avaliar os desvios obtidos entre a espectroscopia ultrassônica e a técnica da difração a laser, onde y é o parâmetro estimado. Este parâmetro mede a tendência do modelo para superestimar ou subestimar os parâmetros relativos aos medidos pela difração a laser. Essa tendência também é chamada de erro sistemático.

$$\% \text{ erro } y = \frac{y_{\text{espectroscopia ultrassônica}} - y_{\text{difração laser}}}{y_{\text{difração laser}}} \times 100 \quad (4.29)$$

A variância dos resíduos é um parâmetro que avalia a qualidade de um ajuste. No caso da inversão matemática, representa uma medida da discrepância entre o espectro de atenuação acústica experimental e o espectro teórico associado a "a melhor distribuição de tamanho de partícula" e é calculado de acordo com a Equação (4.30) (MOUGIN *et al.*, 2001), onde N é o número de pontos no espectro de atenuação experimental.

$$Re s = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\alpha_{\text{teórico}}(f_i) - \alpha_{\text{experimental}}(f_i)}{\alpha_{\text{experimental}}(f_i)} \right)^2} \times 100 \quad (4.30)$$

4.10. Sistema Supervisório

Foram desenvolvidos dois sistemas supervisórios em Labview 2017 para a aquisição e processamento dos sinais. Uma das grandes vantagens da utilização do Labview é o fato do programa possuir um conjunto de módulos ou *toolkits* com sub-rotinas que auxiliam o processamento dos sinais e, conseqüentemente, a estimativa das propriedades da amostra.

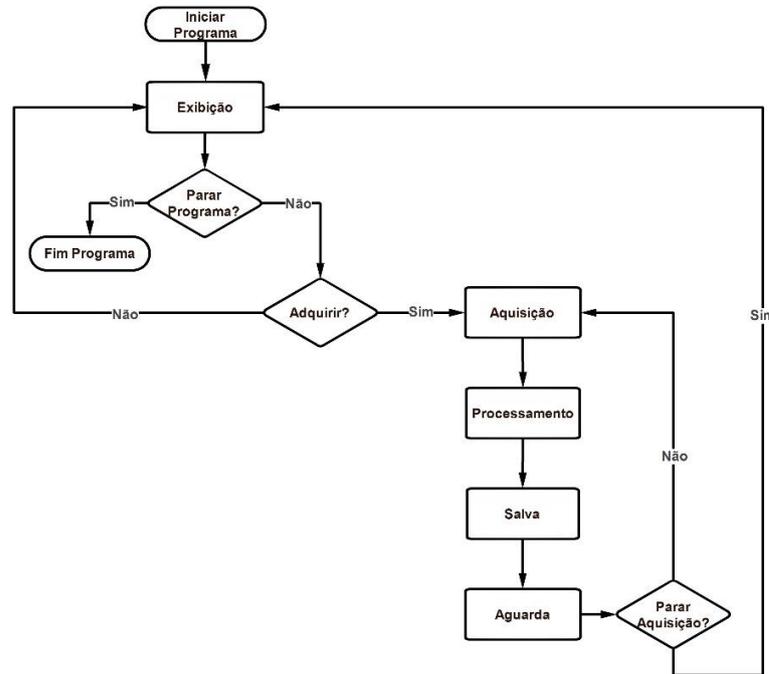
As rotinas são baseadas em uma máquina de estado e apresentam particularidades a depender de cada método de medição utilizado. O primeiro sistema supervisório foi desenvolvido para ser utilizado com os métodos ABC e R_eco12_12, conforme o princípio descrito na seção 2.3.1. O segundo sistema supervisório foi desenvolvido utilizando o método de medição de um líquido de referência conforme o princípio de medição escrito na seção 2.3.2.

4.10.1. Sistema Supervisório para os Métodos ABC e R_eco12_12

Na Figura 4. 19 é mostrada uma representação do fluxograma da máquina de estados. A rotina possui 5 estados: exibição, aquisição, processamento, salva dados e aguarda tempo. Ao iniciar a rotina, o estado exibição é acionado. Neste estado, é adquirido continuamente apenas um sinal ultrassônico e são exibidas as temperaturas da amostra e do ambiente. Neste estado é realizada uma configuração inicial dos parâmetros de aquisição ultrassônica, como por exemplo, a definição da taxa de amostragem, o número de pontos, o número de pulsos e a frequência de repetição do pulso. Também é definido o método de medição: modo pulso eco (ABC) ou modo transmissão-recepção (R_eco12_12); o modo de operação: calibração ou medição amostra; a correção ou não da difração; o ajuste ou não dos

sinais ecos; o número de pontos de recorte dos sinais ecos; a definição dos parâmetros da linha de atraso e do transdutor e o intervalo de aquisição e processamento entre cada medição.

Figura 4. 19 – Fluxograma da máquina de estado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

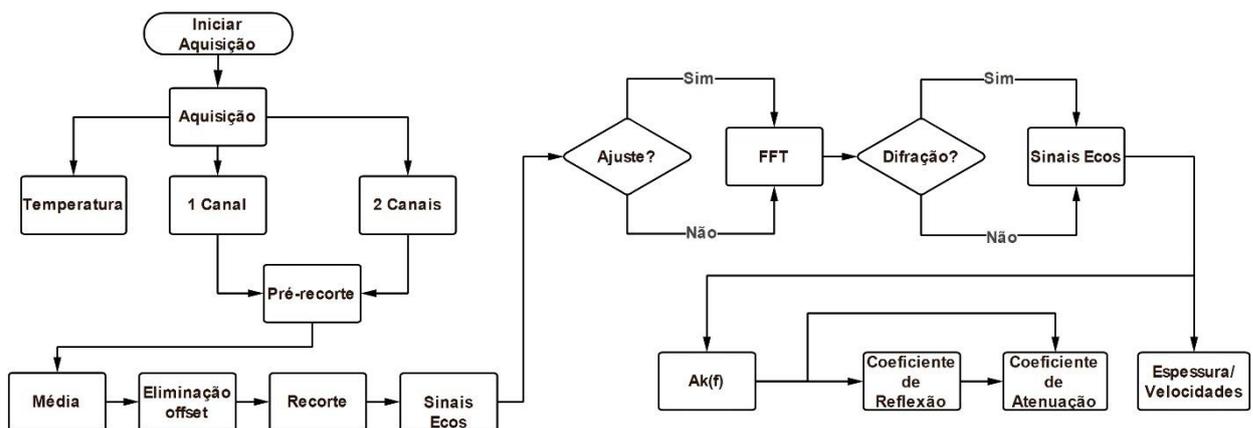
O método de medição pulso eco consiste na operação de um transdutor que emite e recebe sinais ultrassônicos e o método de medição transmissão-recepção consiste na utilização de dois transdutores, um transmissor e outro somente como receptor de sinais ultrassônicos. O modo de operação consiste na etapa de calibração da célula ou medição de amostra. A diferença entre os modos está no fato de que, na medição calibração é calculada a espessura da amostra e na medição amostra é calculada a velocidade do som na mesma.

Após configurados os parâmetros de aquisição e processamento, o estado aquisição é acionado. Neste estado, as temperaturas e os sinais ultrassônicos são adquiridos. A seguir, os sinais são enviados para o estado de processamento, ambiente onde o algoritmo de processamento dos sinais ultrassônicos estima as propriedades acústicas da amostra. Finalizada esta etapa, o estado salva dados é acionado, onde estes são armazenados ao longo do tempo em um arquivo de extensão TDMS. Após o estado salva dados, o estado aguarda é acionado, momento no qual é realizada uma pausa na aquisição e processamento dos sinais, em um dado intervalo de tempo definido no estado de exibição. Terminado o tempo de espera, a rotina volta

ao estado de aquisição e o ciclo continua até que o usuário pare a aquisição, levando-o ao estado de exibição para iniciar uma nova aquisição ou finalizar o programa.

A Figura 4. 20 mostra um resumo do algoritmo de processamento do sinal ultrassônico. Ao iniciar a aquisição, a temperatura e os sinais ultrassônicos são obtidos simultaneamente, podendo adquirir sinais de um transdutor (1 canal) ou sinais de dois transdutores (2 canais). O processamento dos sinais inicia com um processo de média. A partir de uma quantidade definida de sinais completos, é realizada uma média destes sinais para a obtenção de um único pulso. Este procedimento auxilia a eliminação de ruídos de alta frequência, aumenta a relação sinal ruído e diminui as interferências devido às instabilidades na eletrônica do sistema de aquisição de dados.

Figura 4. 20 – Fluxograma do algoritmo de processamento do sinal.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A relação sinal-ruído SNR (do inglês *Signal-to-Noise Ratio*) para diferentes quantidades de pulsos e três frequências dos transdutores foi calculada de acordo com as expressões abaixo, onde $E_{sinal+ruído}$ é a energia do sinal mais do ruído, $E_{ruído}$ é a energia do ruído, A_v é o vetor de amplitudes do primeiro sinal eco, v é o contador de pontos amostrais e N é o número total de pontos das amplitudes:

$$E_{sinal+ruído} = \sum_{v=1}^N [A_v(t)]^2$$

$$E_{ruído} = \sum_{v=1}^N [A_v(t)]^2$$

$$SNR = 10 \times \log_{10} \left(\frac{E_{sinal}}{E_{ruído}} - 1 \right) \tag{4.31}$$

Conforme pode ser observado na Tabela 4. 5, os valores das SNR's diferem com a frequência central do transdutor, sendo $SNR_{2,25\text{ MHz}} > SNR_{15\text{ MHz}} > SNR_{5\text{ MHz}}$. Isto está associado com as amplitudes dos sinais ecos obtidos, conforme mostrado na Figura 4. 21, onde são mostrados os sinais com 100 pulsos e sua média para diferentes frequências centrais dos transdutores para o primeiro sinal eco A_1 . Observa-se que as amplitudes para os transdutores de 2,25 MHz são maiores do que as amplitude de 15 MHz, e que por sua vez, são maiores do que 5 MHz.

Para as frequências de 2,25 e 15 MHz, houve uma tendência de diminuição e estabilização da SNR por volta de 100 pulsos. Porém, para 5 MHz, o aumento do número de pulsos provocou um aumento da relação sinal ruído. Os valores médios e os desvios padrões para as frequências de 2,25, 5 e 15 MHz foram de $25,342 \pm 0,020$, $10,168 \pm 0,042$ e $19,292 \pm 0,040$, respectivamente.

O processo segue com a eliminação do nível DC do sinal. No sinal completo adquirido (Figura 4. 22a), é realizado um recorte selecionando os sinais ecos A_1 até A_4 (Figura 4. 22b). Neste sinal recortado, é aplicado um somatório, ponto por ponto, e o valor médio obtido foi subtraído do sinal recortado original. De acordo com Bjørndal (2007), este procedimento auxilia a eliminação dos componentes de baixa frequência que aparecem no espectro de frequência de uma maneira não coerente e que pode introduzir erros nas medições.

No sinal corrigido é aplicado um novo recorte para selecionar os sinais ecos A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_1^* , A_2^* , A_3^* (Figura 4. 22b). O processo *zero padding* para melhorar a resolução no domínio da frequência foi aplicado. A seguir é aplicada a Transformada Rápida de Fourier aos sinais ecos gerando as amplitudes dos sinais ecos do domínio da frequência. Também existe a possibilidade da aplicação ou não da correção da difração. Com os sinais ecos separados é possível calcular a velocidade do som na linha de atraso e na amostra, ou a espessura da amostra, dependendo do modo de operação. Com as amplitudes são obtidos os coeficientes de reflexão, de atenuação acústica e a velocidade do da amostra.

Na Figura B. 1 do apêndice B é mostrado o diagrama frontal do sistema supervisor construído em LabView 2017 para aquisição e processamento simultâneo dos sinais ultrassônicos. São destacadas algumas áreas onde: são selecionados os parâmetros de aquisição ultrassônica e de processamento de sinais e exibidos os sinais brutos e separados, e as propriedades físicas e acústicas médias e ao longo da frequência.

Tabela 4. 5 – Estimativa da relação sinal ruído (SNR) para três frequências dos transdutores e número de pulsos.

Frequência do transdutor (MHz)	Pulsos					
	5	10	20	30	40	50
2,25	25,399	25,351	25,348	25,347	25,322	25,333
5	10,082	10,105	10,129	10,157	10,166	10,178
15	19,372	19,368	19,312	19,251	19,267	19,286
-	70	100	120	150	170	200
2,25	25,330	25,331	25,337	25,339	25,336	25,337
5	10,181	10,193	10,194	10,209	10,208	10,210
15	19,296	19,273	19,260	19,270	19,269	19,281

Figura 4. 21 – Processo de média de um sinal eco para diferentes frequências centrais dos transdutores.

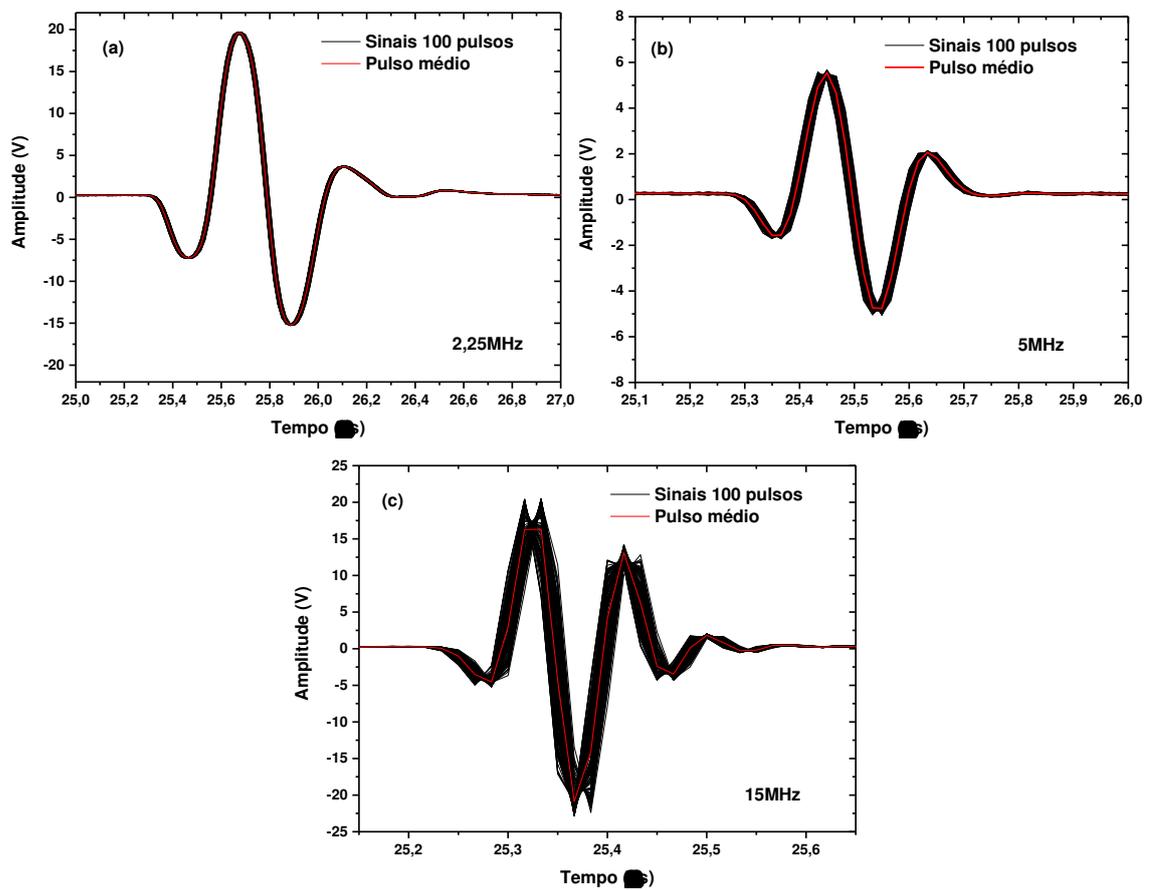
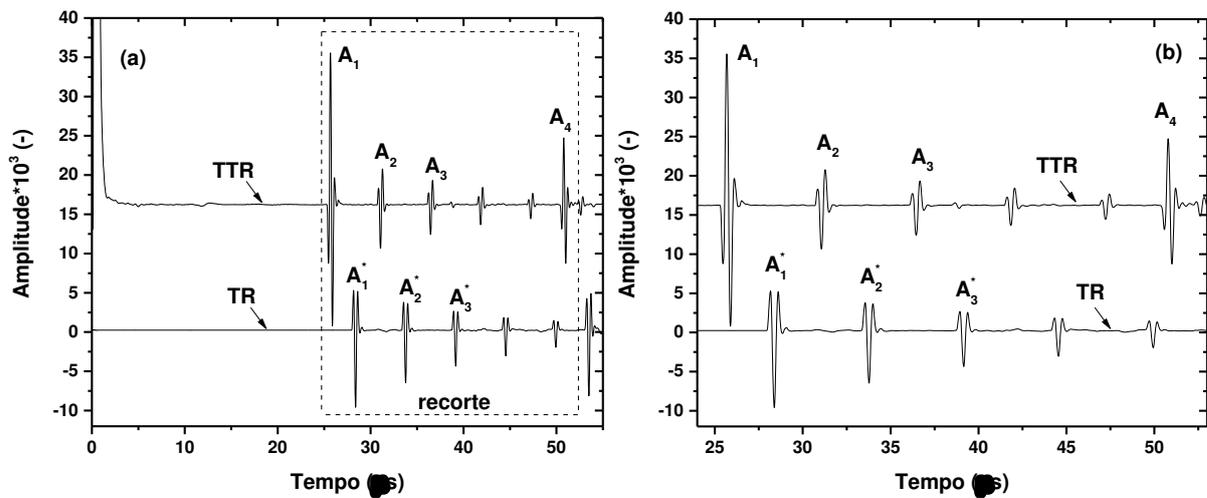


Figura 4. 22 – Recorte para eliminação e correção DC.

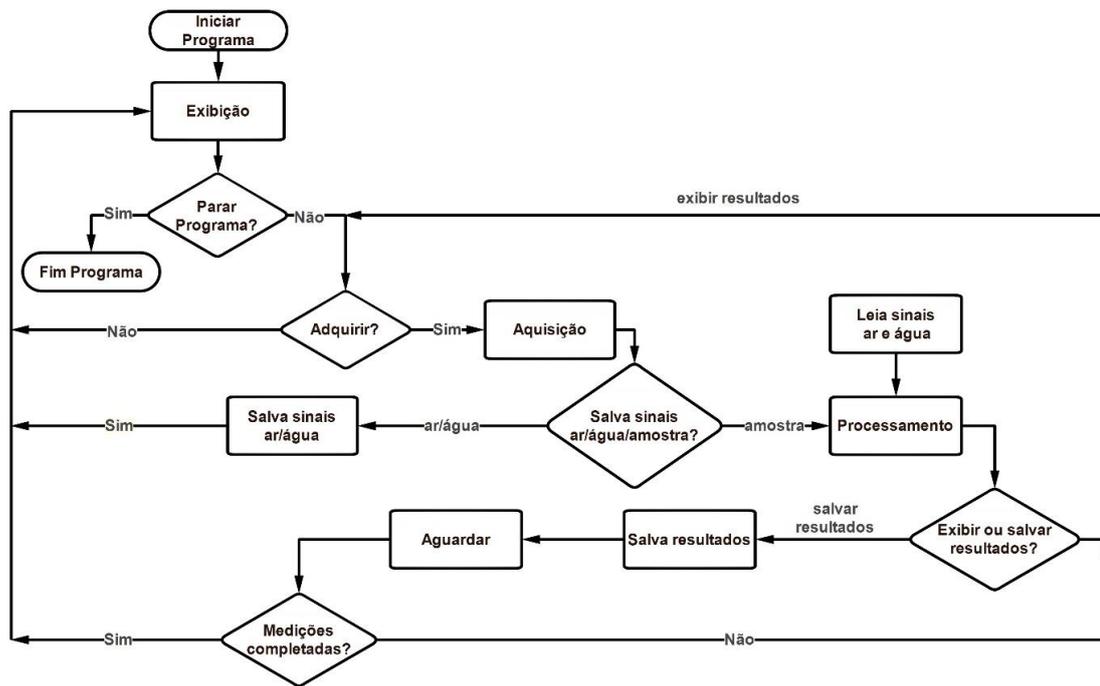


4.10.2. Sistema Supervisório para o Método de Medição de um Líquido de Referência

Na Figura 4. 23 é mostrado o fluxograma da máquina de estados do sistema supervisório em questão. Esta rotina possui 6 estados: exibição, aquisição, salva dados ar/água, processamento, salva dados e aguarda tempo. É bastante semelhante a rotina anterior, porém foi adicionado o estado de salva dados ar/água para armazenar os sinais de ar (reflexão quando a câmara está vazia) e água, respectivamente. Adquiridos esses sinais, a etapa de medição da amostra pode ser inicializada. Os dados de ar e água são importados e juntamente com os sinais adquiridos da amostra são enviados para a etapa de processamento. Os pulsos médios do ar e da água são armazenados e o pulso médio da amostra é obtido continuamente. A rotina calcula as propriedades acústicas e exibe os resultados. Esta etapa fica em um loop até que o usuário deseje salvar os resultados. Nesta etapa são realizadas as configurações conforme definidas no sistema supervisório anterior. O usuário pode definir a quantidade de medições a serem realizadas e o intervalo entre cada medição. Terminadas as medições, o estado volta ao estado de exibição para iniciar uma nova aquisição ou finalizar o programa. Com relação ao algoritmo de processamento dos sinais, foram eliminadas etapas de ajuste dos sinais ecos e correção da difração.

Na Figura B. 2 do apêndice B é mostrado diagrama frontal do segundo sistema supervisório baseado no processamento de Kushibiki *et al.* (1995). Tal como no primeiro sistema supervisório, são destacadas algumas áreas onde são selecionados os parâmetros de aquisição ultrassônica e de processamento de sinais e exibidos os sinais brutos e separados, e as propriedades físicas e acústicas ao longo da frequência.

Figura 4. 23 – Fluxograma da máquina de estado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A rotina de análise da distribuição do tamanho de gotas está integrada com a rotina de processamento de sinais no mesmo sistema supervisor, porém em ambientes diferentes. Na Figura B. 3 do apêndice B é mostrado o diagrama frontal para análise de distribuição do tamanho de gotas. São destacadas algumas áreas principais onde são definidas as propriedades termofísicas, o modelo acústico utilizado, um ambiente de comparação dos resultados da atenuação acústica experimental e teórica bem como um ambiente de comparação dos resultados da espectroscopia ultrassônica desenvolvida neste trabalho com a obtido pela análise da difração à laser.

4.11. Cálculos de Incertezas

4.11.1. Medições Acústicas

Existem várias fontes de incertezas relacionadas as medições de atenuação e velocidade de propagação do som durante a caracterização de líquidos (BAËSSO *et al.*, 2019). Neste trabalho, foi considerada apenas a incerteza padrão do tipo A. A incerteza de medição para o coeficiente de atenuação e a velocidade do som foram avaliadas seguindo o “Guia para a expressão de incerteza de medição”, de acordo com JCGM (2008). Foi calculado o desvio padrão da média para dez repetições, onde cada repetição consistiu na média de 100 formas de

onda adquiridas, a fim de reduzir o ruído aleatório. Geralmente, a relação sinal-ruído devido ao ruído aleatório na medição é baixa em comparação com o ruído de quantização. Isso significa que os erros devido ao ruído aleatório são dominantes sobre o ruído de quantização.

4.11.2. Medições Usando o Mastersizer 2000

O cálculo das incertezas relacionadas às medições de distribuições de tamanho de gotas pelo método de difração a laser usando um Mastersizer não é trivial, sendo que no próprio manual do fabricante não há informações relacionadas sobre o assunto. No entanto, sabe-se que esta técnica tem se mostrado bastante consolidada para medir a distribuição do tamanho de partículas em muitas aplicações industriais e é aplicável para medir partículas de tamanho entre 0,1 e 3500 μm (SILVA *et al.*, 2013).

Neste trabalho, foi avaliada somente as incertezas do tipo A, seguindo o “Guia para a expressão de incerteza de medição”, de acordo com JCGM (2008) que se refere à repetição das medições obtidas pelo Mastersizer. Essas medidas de incertezas foram avaliadas através de dois parâmetros exportados pelo equipamento, que são os diâmetros medianos em volume (d_{50}) e o parâmetro *span*, que se refere a largura da distribuição. Os valores da média e do desvio padrão de três medições foram mostrados na seção 5.5.2.

Embora a técnica de difração a laser apresente algumas limitações, como será discutido na seção 5.5.2, os resultados das medições usando o Mastersizer são apenas uma forma de avaliar a concordância entre a técnica de difração a laser e espectroscopia ultrassônica desenvolvida neste trabalho.

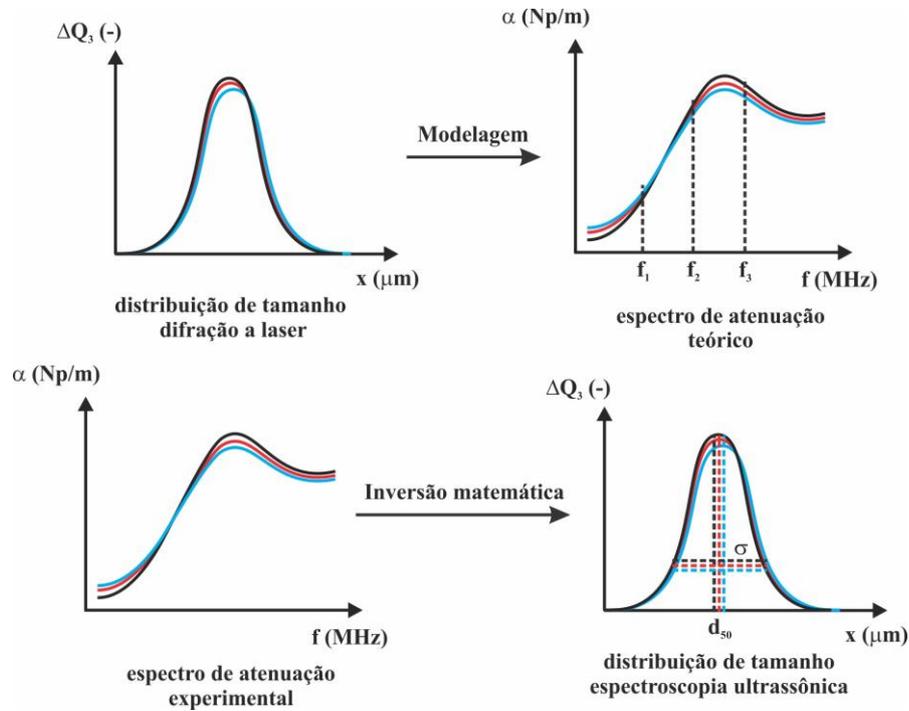
4.11.3. Medições Usando a Espectroscopia Ultrassônica

As incertezas padrão do tipo A também foram calculadas seguindo o “Guia para expressão de incerteza de medição”, de acordo com JCGM (2008). Elas foram avaliadas durante a etapa de modelagem e inversão matemática conforme mostrada na Figura 4. 24.

Na etapa de modelagem, as diferentes distribuições de tamanho de gotas obtidas pela técnica da difração a laser foram utilizadas para calcular os diferentes espectros de atenuação teórico. Foram obtidas as incertezas para a estimativa do coeficiente de atenuação de acordo com a média e o desvio padrão em frequências específicas. Na etapa de inversão matemática, três espectros de atenuação experimental obtidos a partir da média e desvio padrão das 10 repetições foram utilizados para obter os parâmetros que descrevem as distribuições de

tamanho de gotas. As incertezas foram avaliadas a partir da média e desvio padrão dos parâmetros estimados.

Figura 4. 24 – Esquema de avaliação das incertezas pela técnica de espectroscopia ultrassônica através da etapa de modelagem e inversão matemática.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da Linha de Atraso

5.1.1. Largura de Banda, Forma da Onda e Linha de Atraso

Embora as condições de testes realizadas neste trabalho, como por exemplo a instrumentação ultrassônica e as dimensões das peças sejam diferentes das condições realizadas pelo fabricante dos transdutores (que utilizou uma peça de sílica), os valores de largura de banda para cada frequência foram comparados para verificar se houve diferenças significativas entre os dois materiais.

Nas Figura 5. 1 são mostradas as amplitudes dos sinais ecos em função do tempo, as magnitudes e as magnitudes normalizadas em dB função da frequência para os transdutores com frequência central de 2,25, 5 e 15 MHz, respectivamente. Comparando os valores da largura de banda obtidos pela propagação do som na linha de atraso de alumínio e as obtidas pela propagação do som na amostra de sílica, conforme as especificações dos transdutores (ver anexo B), pode-se observar que a largura de banda depende do tipo de material utilizado como linha de atraso. Este resultado é importante para configurar a faixa de frequência utilizada para o cálculo das amplitudes dos sinais do domínio da frequência. Observa-se ainda que à medida que aumenta a frequência central dos transdutores, maior é o deslocamento da frequência de máxima magnitude dos sinais ecos A_1 em relação a frequência central dos transdutores, pois geralmente, quanto maior a frequência de propagação do som, maior a atenuação no material. Também pode-se observar que quanto maior a frequência central do transdutor, menor o comprimento do pulso. Este resultado também era esperado, pois o comprimento de onda é inversamente proporcional à frequência de propagação da onda, considerando pouca ou nenhuma variação na velocidade do som.

Observa-se que para frequência de 2,25 MHz, a frequência de máxima magnitude para o sinal eco A_1 está muito próxima da frequência central do transdutor, obtendo-se praticamente o mesmo valor da largura de banda para o material de sílica, conforme mostrado na Tabela 5. 1. Porém, para os transdutores de 5 MHz e 15 MHz, as frequências de máxima magnitude estão mais deslocadas em relação a frequência central dos transdutores, sendo o maior deslocamento para o transdutor de 15 MHz. Além disso, a propagação do som no material de alumínio provocou uma diminuição na largura de banda do transdutor (-6dB) em relação ao material de sílica.

Figura 5. 1 – Amplitudes dos sinais ecos em função do tempo, magnitudes e magnitudes normalizadas em função da frequência para transdutores com frequência central de 2,25 MHz (a,b), 5 MHz (c,d) e 15 MHz (e,f), respectivamente, para a linha de atraso de alumínio.

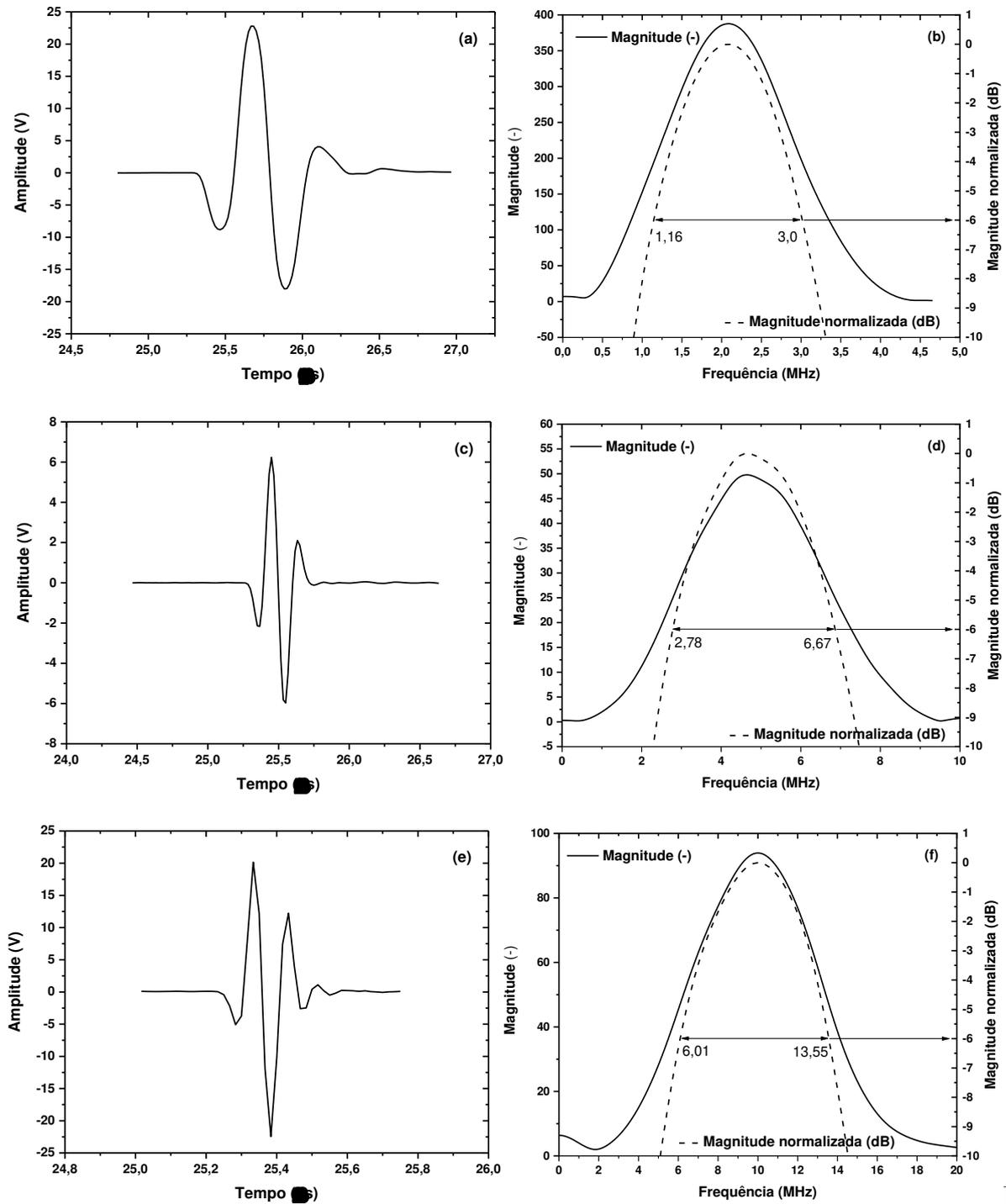


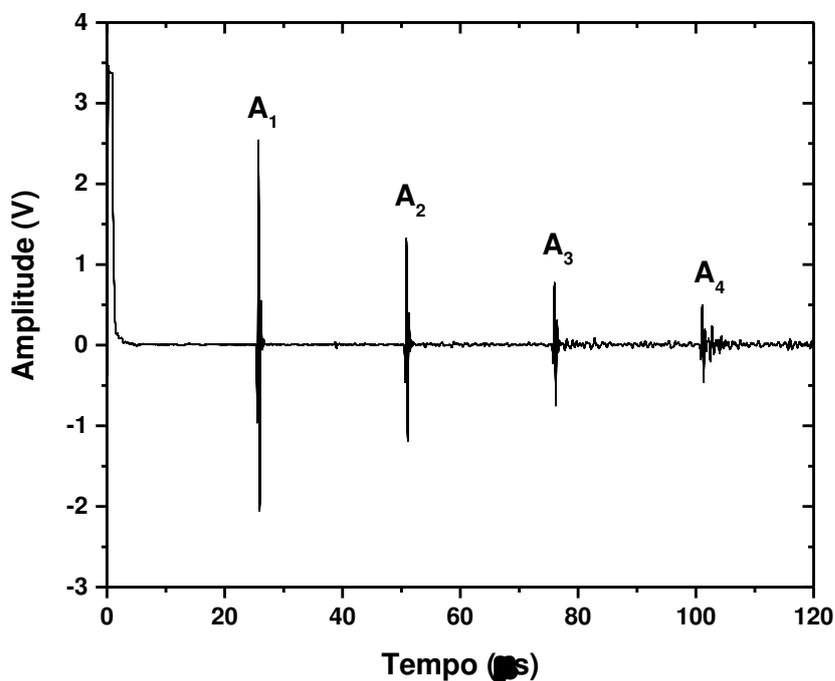
Tabela 5. 1 – Especificações e condições de testes em função da frequência central do transdutor para o material de sílica (fornecedor Panametrics) e de alumínio (qualidade 6082-T6).

f_c (MHz)	Modelo	d_{trd} (m)	Espessura Sílica (m)	Largura de banda – Sílica (MHz)	Largura de banda – Alumínio (MHz)
2,25	V106	0,013	0,0508	2,05	1,84
5	V110	0,006	0,0254	5,59	3,89
15	V113	0,006	0,0254	12,61	7,54

5.1.2. Velocidade de Propagação do Som e Atenuação Acústica

Na Figura 5. 2 são mostradas as amplitudes dos sinais ecos em função do tempo para o transdutor operando no modo pulso eco em contato com alumínio e sem amostra. As reflexões múltiplas na linha de atraso são representadas por A_i , onde o subscrito i representa os sinais ecos obtidos pela propagação do som no alumínio.

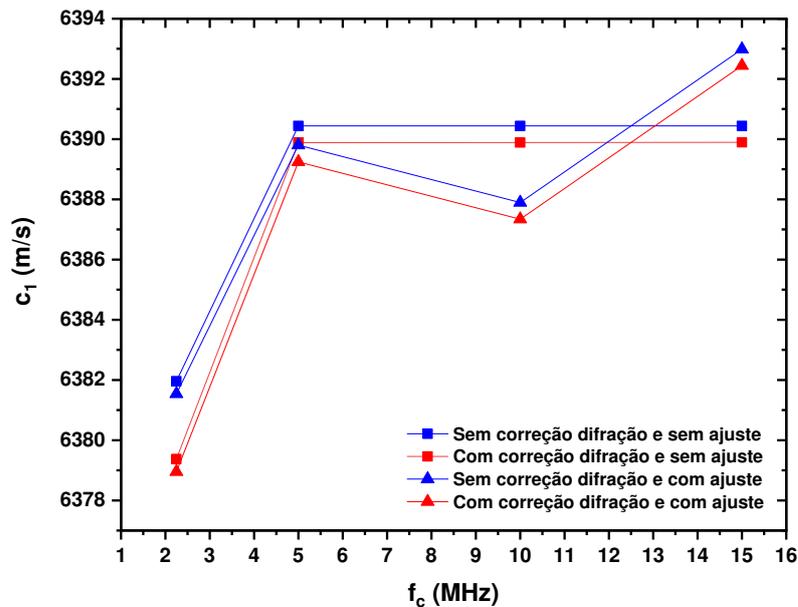
Figura 5. 2 – Sinal ultrassônico para o transdutor de frequência central de 2,25 MHz.



Na Figura 5. 3 são mostrados os resultados obtidos neste trabalho para a velocidade longitudinal do som no alumínio em função da frequência central dos transdutores aplicando fatores de correção da difração, conforme seção 2.3.4, e ajuste dos sinais ecos de acordo com a função do tipo eco ultrassônico (Equação (4.8)), explicado na seção 4.2.2. A velocidade longitudinal do som no alumínio 6082-T6 de acordo com Bjørndal e Froysoa (2008) corresponde

à 6450 m/s e de acordo com Mordfin (2014) corresponde à 6320 m/s. Os valores de velocidade do som, portanto, encontram-se de acordo com os obtidos pela literatura.

Figura 5. 3 – Resultados de velocidade de propagação do som no alumínio em função da frequência central do transdutor aplicando fatores de correção da difração e ajuste dos sinais ecos ($f_a = 400$ MHz).

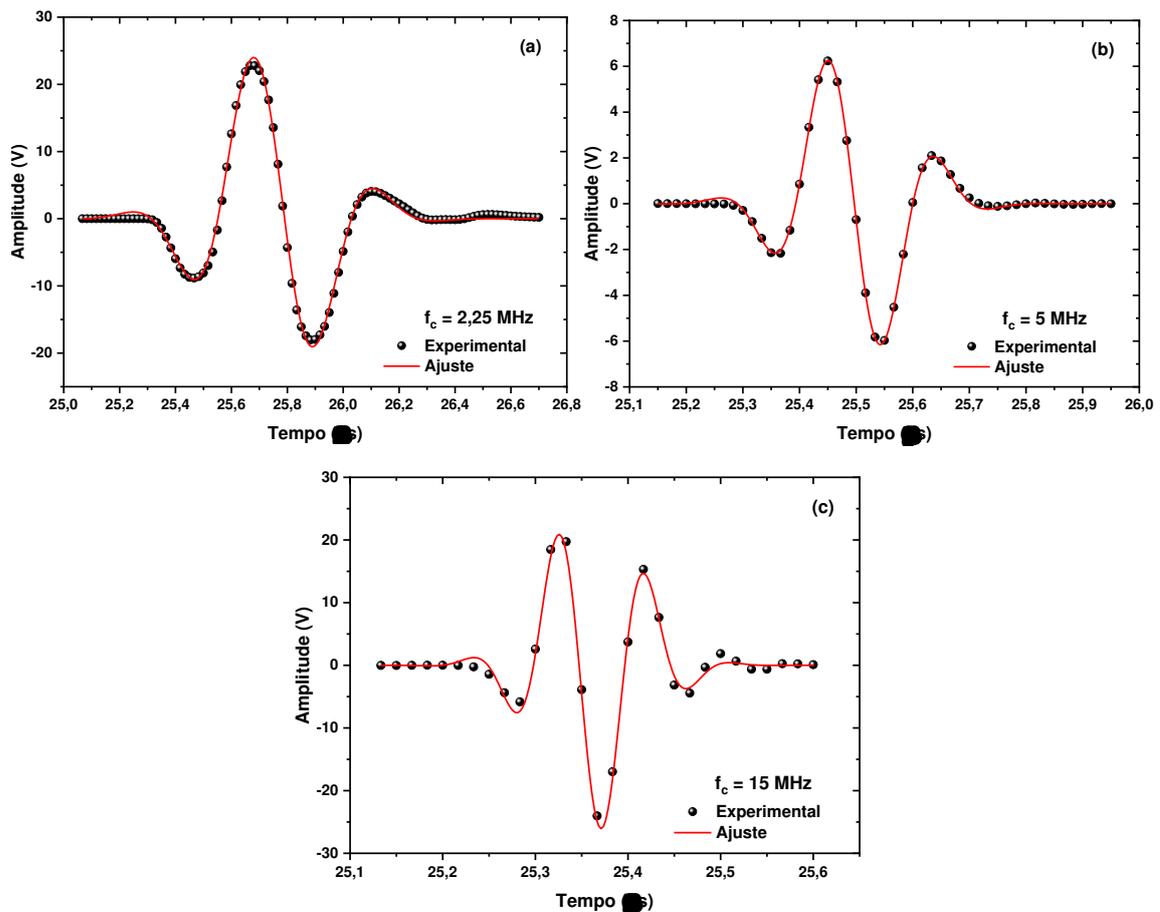


A aplicação do fator de correção da difração provocou uma diminuição da velocidade de propagação do som no material. Essa variação entre a velocidade de propagação do som, sem e com aplicação da correção da difração diminuiu à medida em que aumenta a frequência central do transdutor. Importante destacar que para frequências centrais acima de 5 MHz, não houve variação da velocidade do som com a frequência sem a aplicação do fator de correção. Isto pode estar associado a baixa resolução horizontal (ou temporal), conforme discutido na seção 4.3.1. Portanto, um procedimento de ajuste dos sinais ecos (A_1 e A_2) para calcular a velocidade de propagação do som no material foi aplicado.

O procedimento de ajuste dos sinais ecos provocou uma diminuição na velocidade para as frequências dos transdutores de 2,25, 5 e 10 MHz. Porém, ocorreu um aumento na velocidade de propagação para a frequência central de 15 MHz. Foi observado também que a diferença entre a velocidade de propagação do som, sem e com ajuste dos sinais ecos aumenta com a frequência central do transdutor. O aumento da frequência central dos transdutores diminuiu o comprimento de onda ultrassônica, necessitando de uma frequência de amostragem maior para descrever adequadamente a forma de onda, ou seja, a frequência de amostragem

utilizada neste trabalho é não obedece a relação sugerida pelo fabricante do pulsador para o transdutor de 15 MHz ($f_a < 5 f_c$ (15MHz)). Lembrando que a frequência de amostragem utilizada neste trabalho de $f_a = 60$ MHz ainda está obedecendo o teorema de Nyquist. Na Figura 5. 4 são mostrados os sinais ecos (A_1) para três diferentes frequências centrais dos transdutores com sinais ecos ajustados.

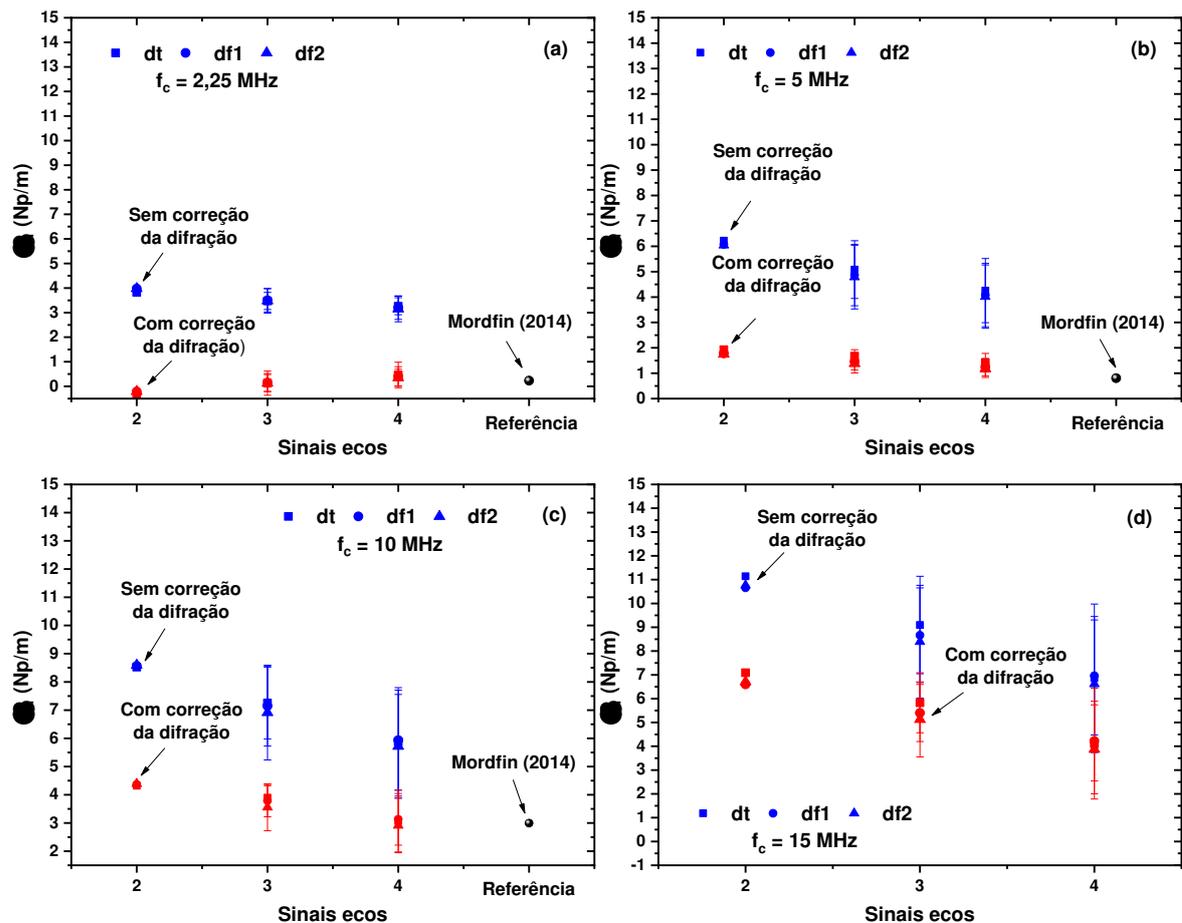
Figura 5. 4 – Amplitude do primeiro sinal eco em função do tempo de trânsito para diferentes frequências centrais dos transdutores considerando o sinal ajustado ($f_a = 400$ MHz).



Na Figura 5. 5 são mostrados os resultados obtidos neste trabalho para o coeficiente de atenuação acústica do alumínio em função da frequência central dos transdutores para diferentes abordagens de cálculos das amplitudes dos sinais ecos, descritas na seção 4.4.2 e diferentes expressões conforme discutido na seção 4.2.5. O coeficiente de atenuação acústica obtido neste trabalho permaneceu acima dos valores obtidos pela literatura, porém, acompanhou a tendência de crescimento com o aumento da frequência. A aplicação do fator de correção da difração nos sinais ecos provocou uma diminuição no coeficiente de atenuação acústica. A aplicação do fator para a estimativa do coeficiente de atenuação mostrou-se adequada, pois aproximou os valores experimentais com obtidos pela literatura.

Observa-se que não existem diferenças significativas nos valores médios da atenuação acústica da linha de atraso quando calculados pelas diferentes abordagens. Porém, ocorreram diferenças significativas na atenuação acústica do material quando calculada pelas diferentes expressões. As medidas de atenuação diminuem com o número de sinais ecos utilizados. Além disso, as medidas de incertezas aumentam com o número de sinais ecos utilizados devido à diminuição da relação sinal ruído à medida que os sinais ecos propagam-se pelo material. As medidas de incertezas aumentam com a frequência central do transdutor, sendo as menores incertezas obtidas quando aplicada a correção da difração. Quando considerada a correção da difração, as medidas de incertezas para as frequências de 2,25 e 5 MHz foram praticamente iguais e aumentam para as demais frequências.

Figura 5. 5 - Resultados do coeficiente de atenuação acústica do alumínio em função da frequência central dos transdutores e sinais ecos. Também são exibidos os valores de referência obtidos por Mordfin (2014).



Para frequência do transdutor de 2,25 MHz, a aplicação do fator de correção não se mostrou adequada quanto utilizado apenas dois sinais ecos, pois os valores de atenuação acústica para todas as abordagens de cálculos das amplitudes permaneceram negativos. Quando

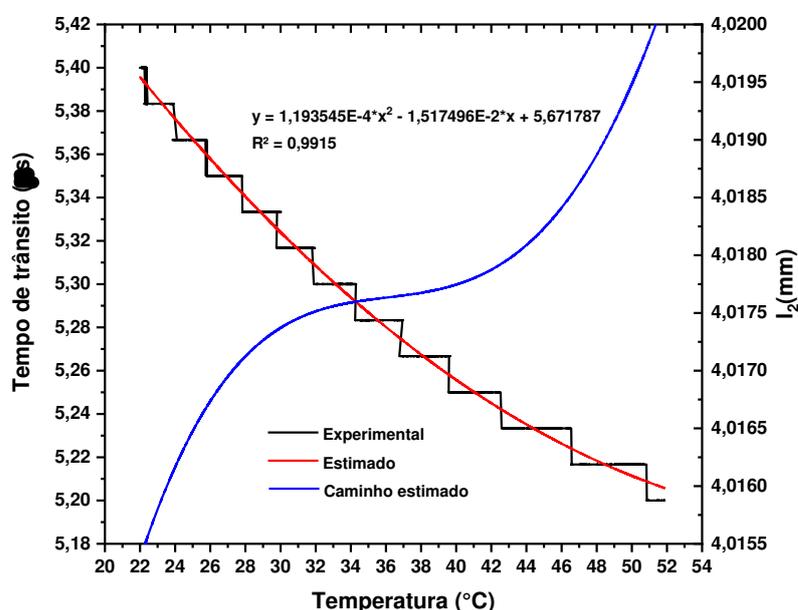
utilizados três e quatro sinais ecos, os valores de incertezas permaneceram maiores do que os valores médios.

5.2. Determinação do Caminho de Propagação do Som pela Amostra

Antes de começar as medições com os óleos e emulsões, foi necessário calcular o caminho de propagação do som pela amostra, conforme o procedimento descrito na seção 4.5.1. Este parâmetro serve de entrada para o cálculo do coeficiente de atenuação acústica e da velocidade do som na amostra.

Na Figura 5.6 são mostrados os tempos de trânsito real e estimado e o caminho de propagação do som pela amostra em função da temperatura calculado de acordo com a Equação (4.16). Observa-se que o tempo de trânsito experimental apresenta um comportamento discreto. Isso se deve a baixa taxa de amostragem utilizada nas medições conforme discutido na seção 4.3.1. Devido a este comportamento, foi realizado um ajuste polinomial propondo uma equação do 2º grau obtendo um coeficiente de correlação de 0,9915.

Figura 5.6 – Tempo de trânsito experimental e estimado e o caminho de propagação do som pela amostra em função da temperatura.



A resolução temporal do sinal depende da frequência de amostragem, isto é, quanto maior a frequência de amostragem, maior o número de pontos disponíveis para descrever a forma da onda do sinal. Como o equipamento disponível apresenta uma baixa taxa de amostragem, não é possível captar pequenas variações no tempo de trânsito com pequenas variações da temperatura na amostra de água deionizada. O ponto de máximo para calcular o

tempo de trânsito usando o método da correlação cruzada é altamente dependente da taxa de amostragem e pode estar localizado entre pontos amostrados (valores de tempo) que limitam a precisão das medidas para a estimativa das velocidades do som no líquido, conforme explicado na seção 4.3.1. Observa-se também que à medida que aumenta a temperatura da amostra, maiores são os intervalos de temperatura necessários para causar variações no tempo de trânsito entre os sinais ecos. Este comportamento é esperado devido ao fato de que a velocidade do som na água apresenta um comportamento parabólico com o aumento da temperatura.

Devido as altas atenuações acústicas dos fluidos utilizados nos testes, a variação do caminho de propagação do som pela amostra em função da temperatura para as estimativas das propriedades acústicas não provocou variações significativas nas mesmas. Portanto, um valor médio de l_2 foi utilizado para a predição da atenuação acústica e velocidade de propagação do som na amostra. Também devido ao fato de não colocar a célula de medição em um banho térmico ou aquecer a linha de atraso, é razoável considerar um l_2 médio para todas as temperaturas. Embora possa ocorrer um gradiente de temperatura entre o líquido no interior da célula e as linhas de retardo, ou seja, a temperatura das linhas pode variar ao longo do tempo, ocasionando dilatação do material com o aumento da temperatura, esta consideração de um l_2 médio para todas as temperaturas permite considerar que as peças que compõem a célula de medição não estão sujeitas às variações de temperatura.

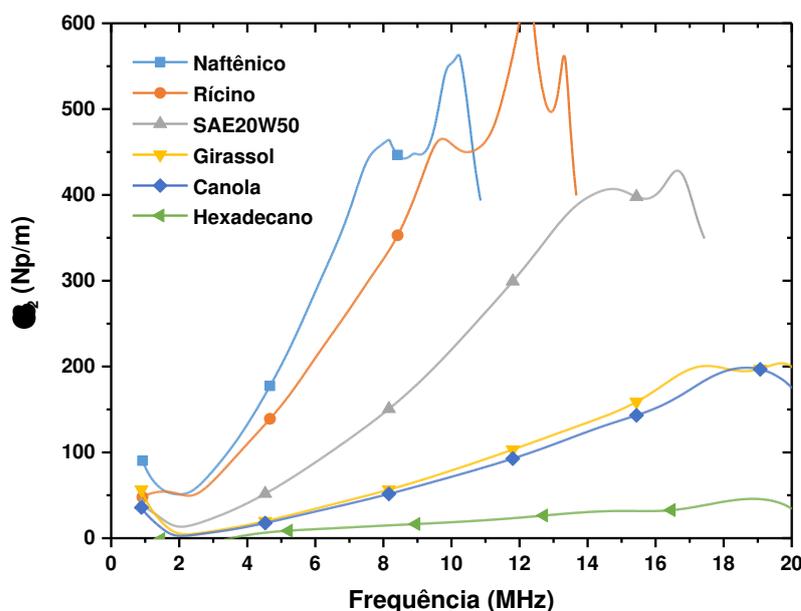
5.3. Sensibilidade da Célula de Medição

Inicialmente foram realizados alguns testes para avaliar a sensibilidade da célula de medição com fluidos de diferentes características de viscosidades a temperatura ambiente, sendo três óleos minerais: óleo naftênico, óleo hexadecano e óleo Ipiranga SAE20W50; e três óleos vegetais: óleo de rícino, girassol e de canola. Os coeficientes de atenuação acústica em função da frequência para cada óleo foram calculados de acordo com o método R_eco12_12 (ver seção 2.3.1.1.3) e são apresentados na Figura 5. 7.

Conforme pode ser observado, a célula de medição ultrassônica apresentou de forma qualitativa, sensibilidade para determinar as atenuações de amostras de diferentes viscosidades e atenuações, sendo o óleo de rícino e naftênico, os fluidos mais viscosos e o óleo hexadecano, o menos viscoso. Porém, foi verificado que para fluidos altamente viscosos e atenuantes (óleos de rícino e óleo naftênico), a região do espectro de frequência útil (região de largura de banda do transdutor) ficou bastante reduzida em relação aos fluidos menos viscosos e atenuantes. Devido à alta atenuação do óleo de rícino e do óleo naftênico, a leitura dos sinais ecos necessários para os cálculos da atenuação da amostra ficou bastante limitada. Esse

comportamento pode dificultar o estudo da espectroscopia ultrassônica em razão da necessidade de comparação dos espectros de atenuação teórico e experimental para a estimativa da distribuição de tamanho de partículas.

Figura 5. 7 – Coeficientes de atenuação em função da frequência para diferentes amostras e frequência central do transdutor de 15 MHz.

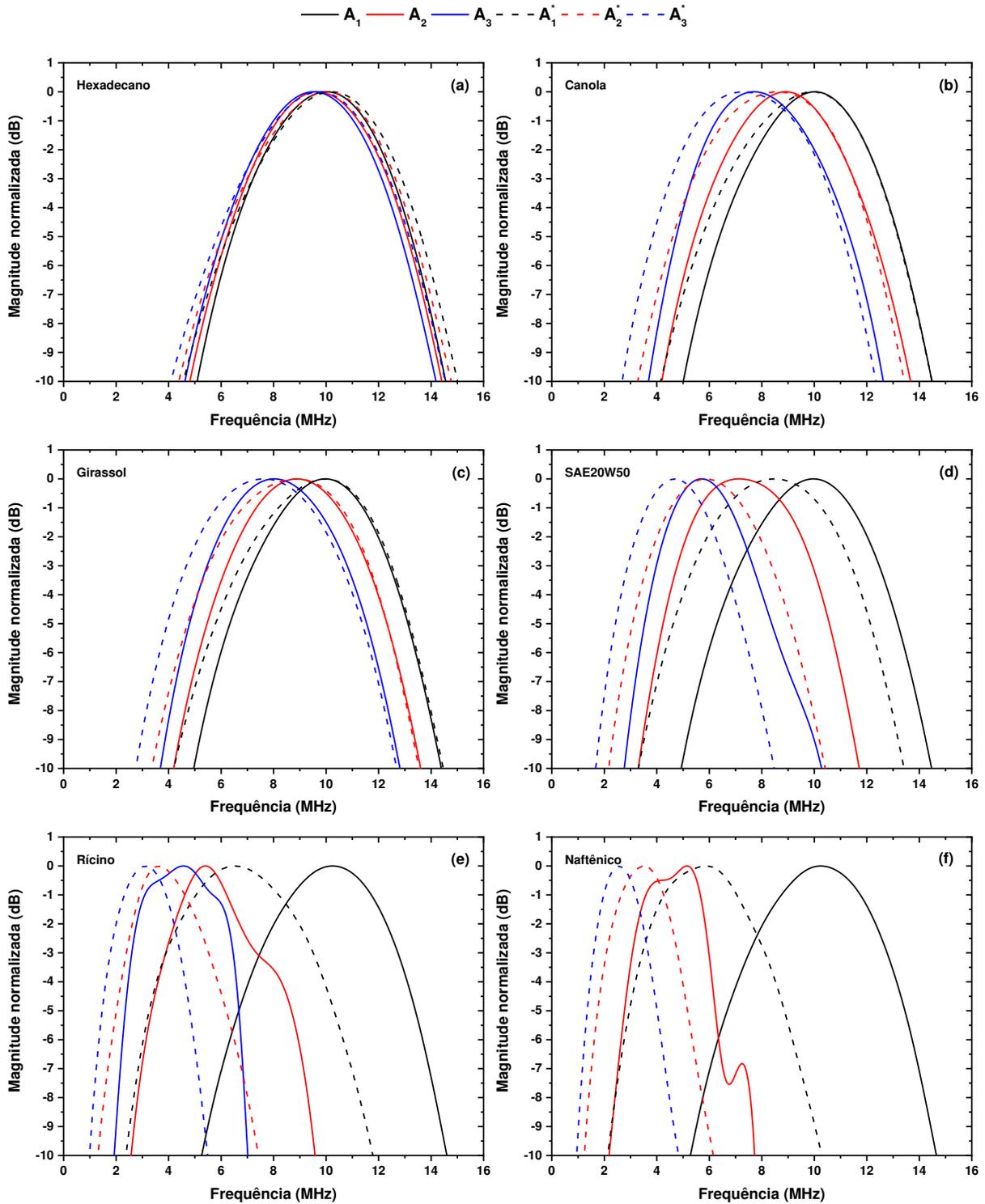


Na Figura 5. 8 são mostradas as magnitudes normalizadas dos sinais de interesse em função da frequência calculadas de acordo com a Equação (2.5). Observa-se para amostras com baixa atenuação acústica, como o óleo hexadecano por exemplo, os comportamentos das magnitudes de todas as amplitudes estão muito próximos de modo que pequenos deslocamentos das frequências de máximas magnitudes foram obtidos. Além disso, os valores das larguras de banda praticamente não sofrem alteração. Isso acontece devido à baixa atenuação acústica do óleo hexadecano, de modo que as energias associadas aos sinais ecos praticamente não se alteram à medida em que ocorrem a propagação das ondas ultrassônicas nos materiais.

Por outro lado, para amostras que apresentam alta atenuação acústica como é o caso dos óleos de rícino e naftênio, ocorrem grandes deslocamentos (no sentido de diminuição das frequências das ondas) das magnitudes dos sinais de interesse. Além disso, as larguras de banda dos sinais diminuem à medida que ocorrem a propagação das ondas através dos materiais e mudanças na forma nos sinais foram obtidas. Também é possível observar que ocorrem atenuações completas dos sinais ecos de interesse, por exemplo o sinal A_3 para a amostra de óleo naftênico. Isso acontece devido à alta atenuação acústica desses óleos, de modo que as

energias associadas aos sinais se alteram ou são perdidas à medida em que ocorre a propagação das ondas ultrassônicas nos materiais.

Figura 5. 8 – Comportamento da magnitude normalizada em dB dos sinais de interesse em função frequência para diferentes óleos.



5.4. Medições Ultrassônicas para Sistemas Homogêneos

5.4.1. Óleo de Rícino

5.4.1.1. Análise do Processamento de Sinal

A análise do processamento do sinal compreende um estudo dos sinais tanto no domínio do tempo como no domínio da frequência relacionados com as estimativas das propriedades ultrassônicas. Embora tenham sido realizados experimentos com transdutores de três frequências centrais, esta análise foi realizada somente para o transdutor de 15 MHz, pois representa a condição de mais alta atenuação da amostra (óleo de rícino) e, portanto, permite conhecer as limitações do sistema de aquisição ultrassônica. Para avaliar as propriedades ultrassônicas da amostra, foi utilizado o método da abordagem relativa no modo R_eco12_12 e a abordagem de Kushibiki *et al.* (1995), conforme descrito nas seções 2.3.1 e 2.3.2.

5.4.1.1.1. Abordagem de Bjørndal (2007)

Na Figura 5. 9 a Figura 5. 11, são mostradas as amplitudes dos sinais em função do tempo para os transdutores com frequência central de 2,25, 5 e 15 MHz, respectivamente, nas diferentes temperaturas da amostra. Os sinais do transdutor transmissor-receptor (TTR) foram deslocados verticalmente em relação aos sinais do transdutor receptor (TR) por uma questão de melhor visualização e comparação. Os sinais ecos de interesse do canal 1 (A_1 , A_2 e A_3) e do canal (A_1^* , A_2^* e A_3^*) são destacados. Pelo sinal de cada temperatura, pode-se observar deslocamentos temporais e variações nas amplitudes dos sinais ecos para cada transdutor, evidenciando que as propriedades ultrassônicas podem estar alterando-se em função da temperatura.

Figura 5. 9 – Amplitude dos sinais em função do tempo com transdutor de 2,25 MHz para o óleo de rícino.

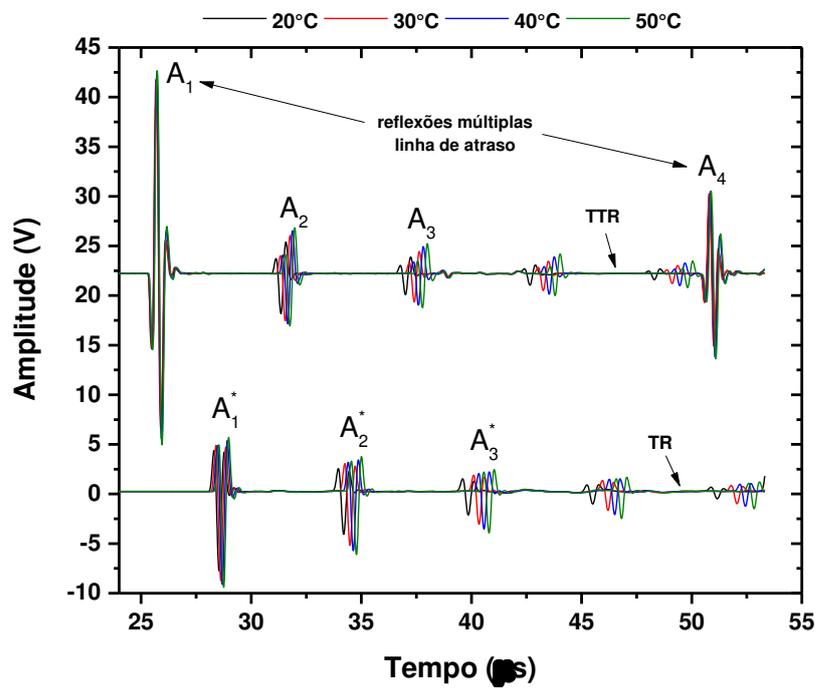


Figura 5. 10 – Amplitude dos sinais em função do tempo com transdutor de 5 MHz para o óleo de rícino.

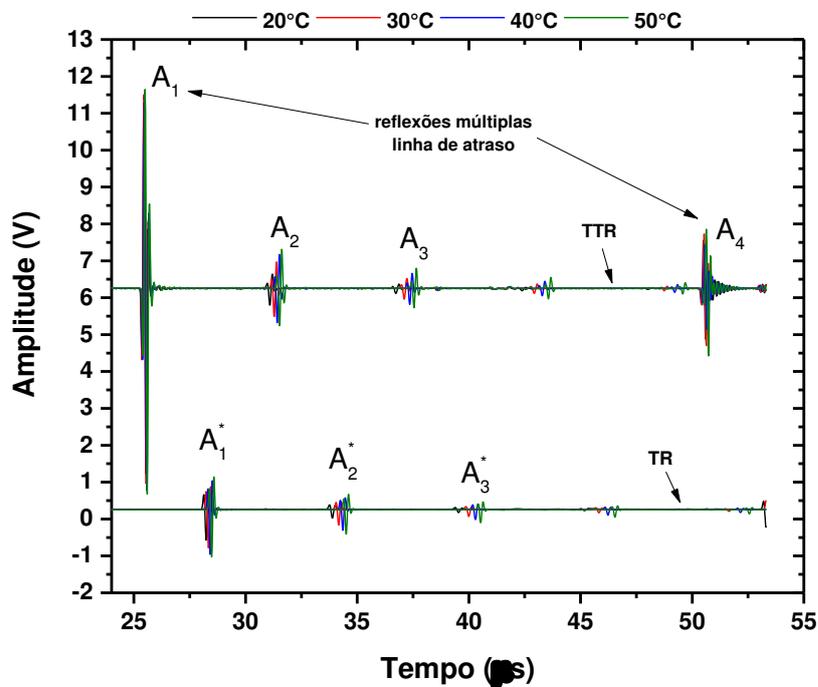
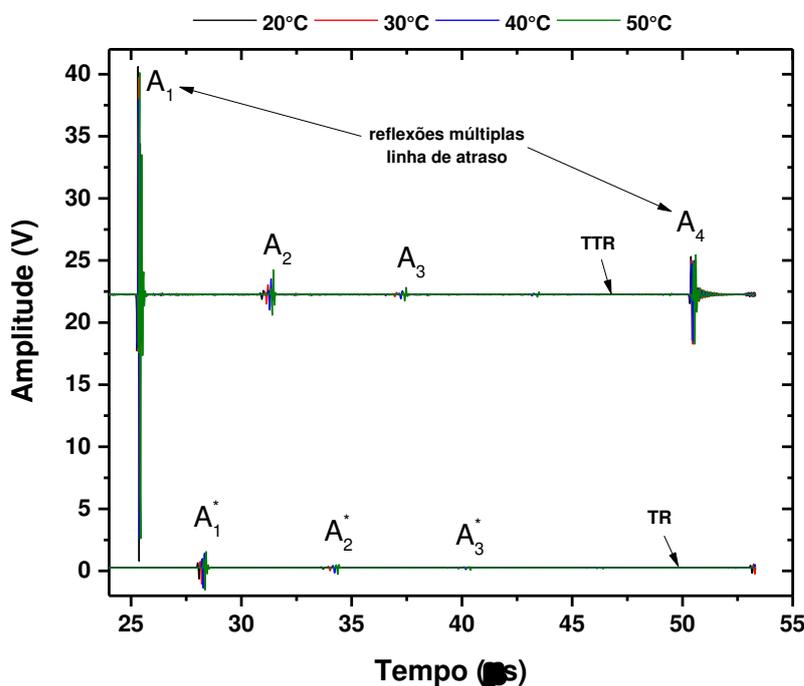


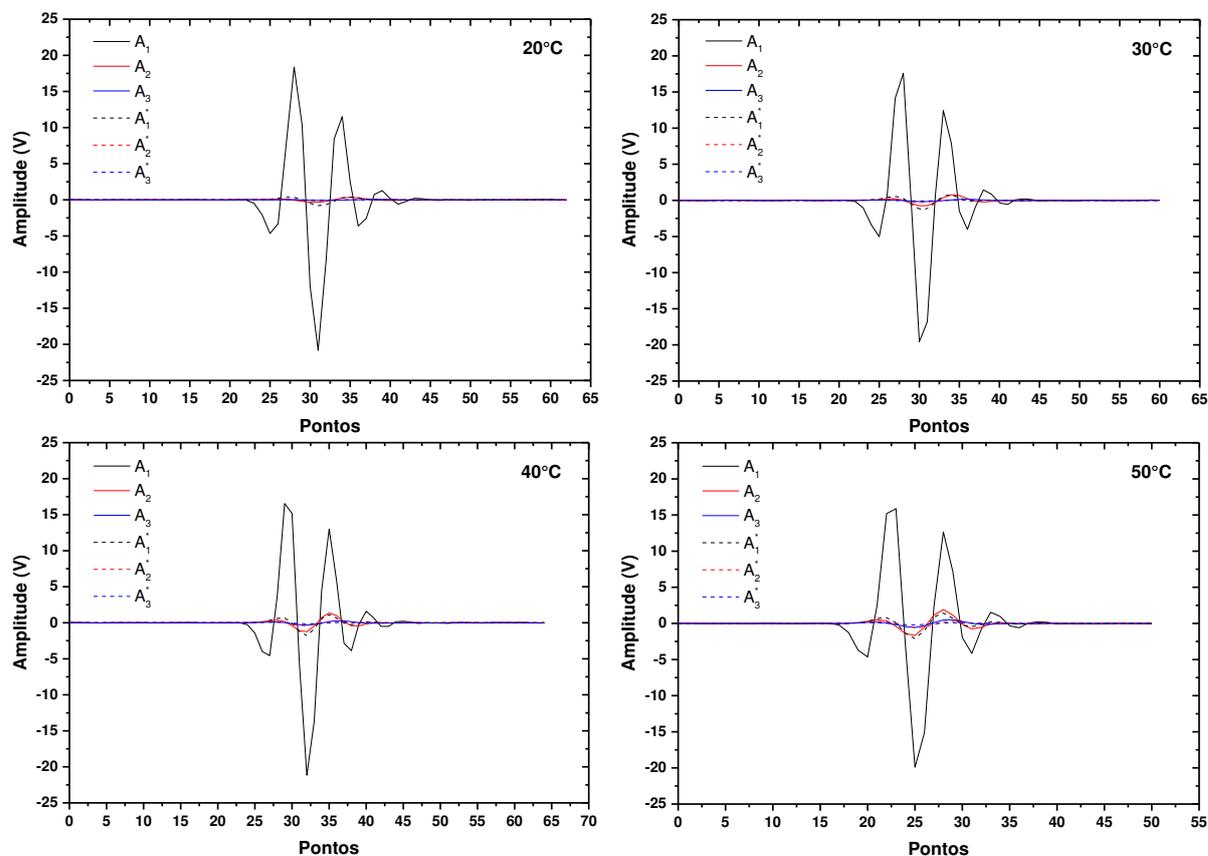
Figura 5. 11 – Amplitude dos sinais em função do tempo com transdutor de 15 MHz para o óleo de rícino.



Na Figura 5. 12 são mostradas as amplitudes dos sinais ecos em função do número de pontos para diferentes temperaturas da amostra. Os sinais ecos foram deslocados para melhor visualização. Observa-se que para a temperatura de 20°C, as magnitudes dos sinais ecos A_2 , A_3 , A_1^* , A_2^* e A_3^* são da ordem de magnitude do ruído do sinal. A partir da temperatura de 30°C, os sinais tornam-se mensuráveis.

Na Figura 5. 13 são mostradas as magnitudes normalizadas e magnitudes normalizadas em dB dos sinais de interesse em função da frequência para diferentes temperaturas da amostra. Para uma determinada temperatura, o sistema apresenta uma característica de filtro passa baixa à medida que se propaga pela linha de atraso e pela amostra causando um deslocamento e uma diminuição espectral dos sinais ecos em relação a frequência de máxima magnitude do primeiro sinal eco A_1 . Ocorre também uma diminuição da largura de banda dos sinais ecos. Contudo o aumento da temperatura da amostra provoca um aumento das magnitudes e um deslocamento das frequências de máximas magnitudes dos sinais ecos que se reflete na diminuição da atenuação da amostra com o aumento da temperatura. Neste caso, é observado um aumento na largura de banda dos sinais ecos. Considerando uma faixa de frequências cuja amplitude é maior ou igual a 50 % do valor máximo da amplitude do sinal (-6 dB), para o primeiro sinal eco foi estimada uma largura de banda de 7,3 MHz (6,3-13,6 MHz).

Figura 5. 12 – Sinais ecos deslocados em função do número de pontos para as diferentes temperaturas para o óleo de rícino.

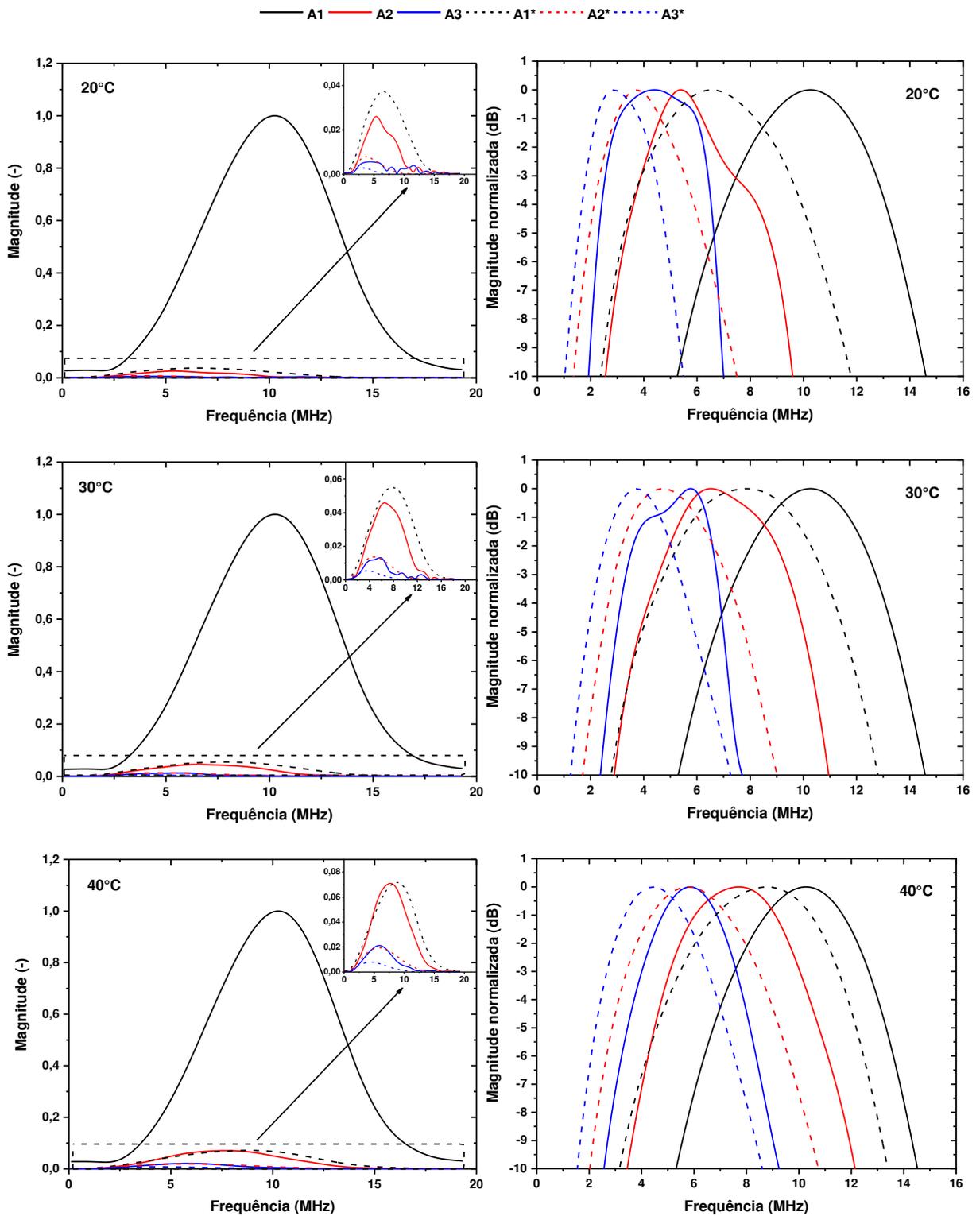


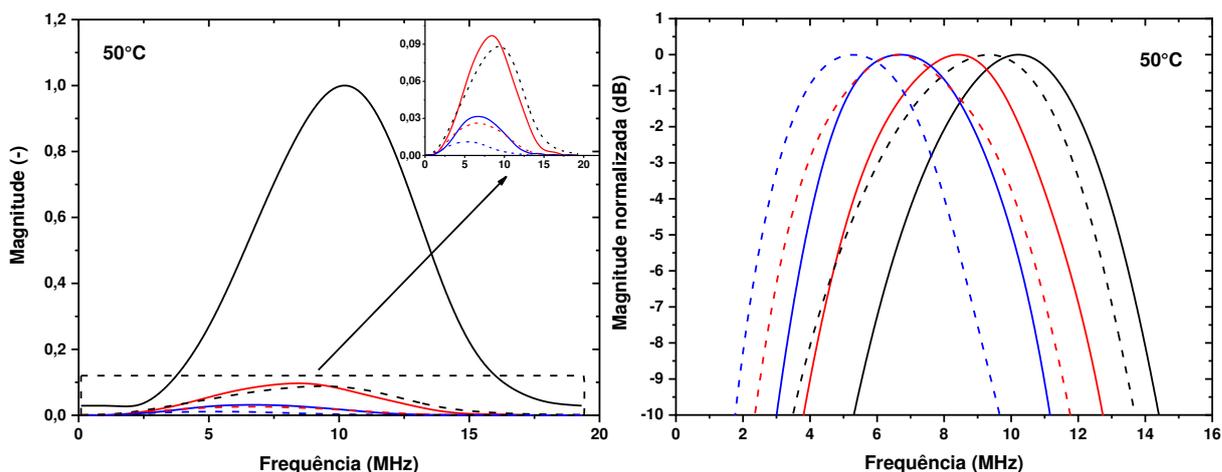
Na Figura 5. 14 são mostrados os resultados do coeficiente de reflexão e magnitude normalizada em dB em função da frequência e temperatura. O conhecimento do coeficiente de reflexão acústico entre dois meios é de fundamental importância, pois permite verificar as parcelas do som que foram refletidas e transmitidas para a amostra. Além disso, corresponde a um parâmetro acústico que se deve levar em consideração na escolha de uma linha de atraso.

De acordo com Kushibiki *et al.* (1995), um material adequado para uso como linha de atraso deve ter: a) suas propriedades físicas e acústicas conhecidas; b) atenuação relativamente baixa em altas frequências e c) impedância acústica apropriada para uma transmissão relativamente efetiva na interface entre a linha de atraso e a amostra, ou seja, deve possuir um bom acoplamento acústico entre os materiais.

Conforme mostrado na Figura 5. 14, observa-se que o coeficiente de reflexão oscila em torno de -0,84 (o sinal negativo representa o sentido de propagação da onda ultrassônica de um meio com maior para um meio com menor impedância acústica). Isto significa que grande parte do sinal ultrassônico está refletindo e pouco sinal está sendo transmitido. Isso reflete também nas baixas amplitudes dos sinais ecos observados em temperaturas mais baixas.

Figura 5.13 – Magnitude normalizada e magnitude normalizada em dB do sinal em função frequência e da temperatura para o óleo de rícino.





Embora o alumínio possua uma impedância acústica doze vezes maior do que o óleo de rícino ($Z \approx 1,44 \cdot 10^6 \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$), o valor está na ordem de magnitude de muitos materiais utilizados como linha atraso, por exemplo, o vidro e o quartzo, conforme mostrados na Tabela 5. 2. Também é mostrado o coeficiente de reflexão acústico R_{12} esperado quando a amostra é o óleo de rícino. Pode ser visto que o quartzo representa um bom material a ser utilizado como linha de atraso, pois possui uma baixa atenuação (ver Figura 5. 15) e uma impedância acústica mais baixa que garante uma transmissão maior em relação ao alumínio. Porém, o alumínio também apresenta características físicas, acústicas e mecânicas atrativas como por exemplo, baixa atenuação, uma impedância acústica média (em relação aos metais e outras ligas), alta durabilidade e de fácil usinagem que o coloca como um dos materiais adequados para uso como linha de atraso (BJØRNDAL, 2007).

Tabela 5. 2 – Tabela de propriedades físicas e acústicas de diferentes materiais comumente utilizados como linha de atraso. Esses materiais apresentam uma sensibilidade média, porém alta resistência a agentes químicos e a temperatura.

Material	ρ (kg/m ³)	c (m/s)	Z (kgm ⁻² s ⁻¹)·10 ⁶	R_{12}
Alumínio	2700	6400	17,28	-0,846
Sílica	2200	5950	13,09	-0,802
Vidro	2400	5400	12,96	-0,800
Quartzo	2200	5500	12,10	-0,787

Pode-se observar ainda que o aumento da temperatura, aumenta a faixa do coeficiente de reflexão constante ao longo da frequência. Conforme discutido anteriormente, o aumento da temperatura provoca a diminuição da atenuação acústica, favorecendo o surgimento dos sinais ecos de interesse para o cálculo do coeficiente de reflexão. Este parâmetro acústico

mostrou ser constante em função da temperatura e da frequência, conforme mostrado na Figura 5. 16.

Figura 5. 14 – Coeficiente de reflexão e magnitude normalizada em dB em função da frequência e temperatura para o óleo de rícino.

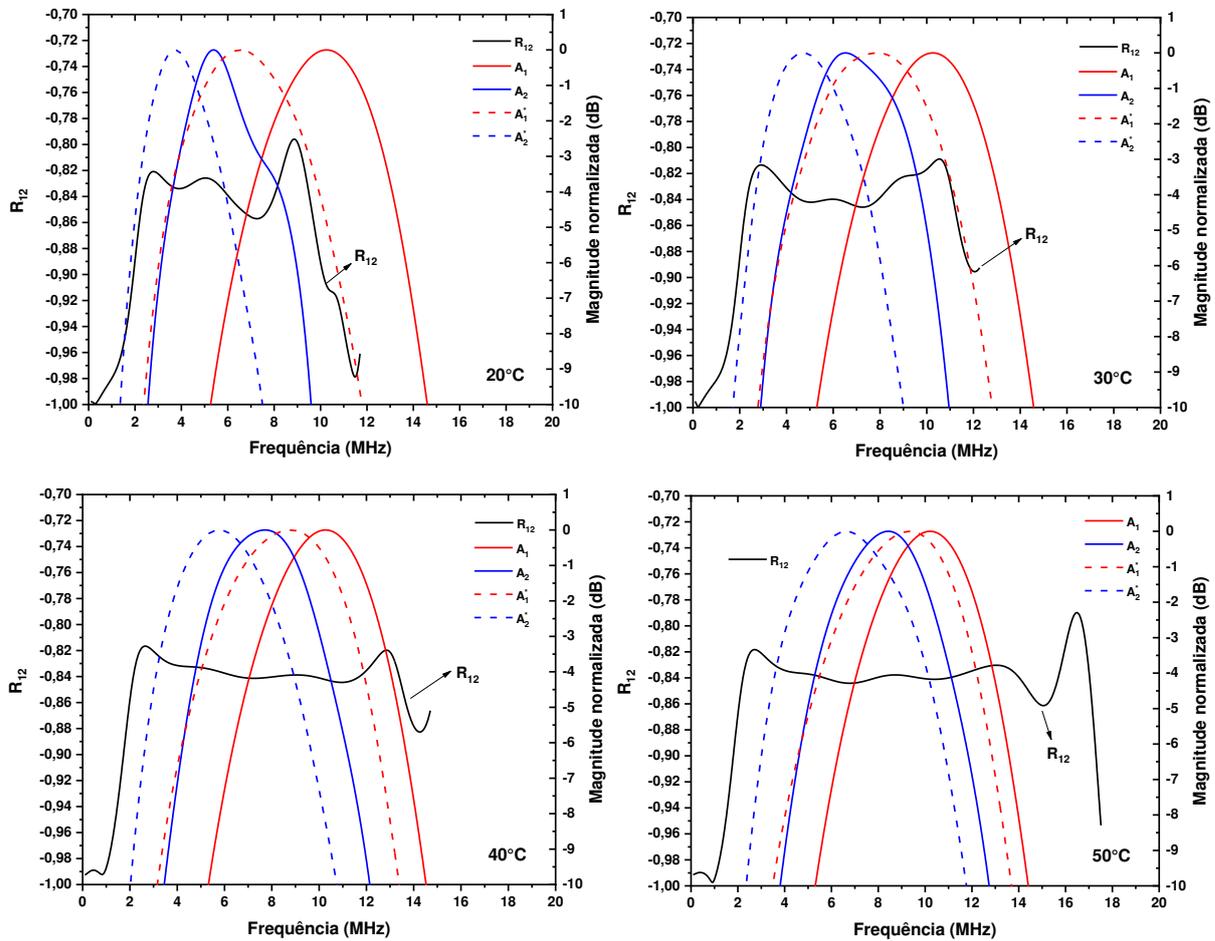


Figura 5. 15 – Atenuação acústica em função da frequência para diferentes materiais.

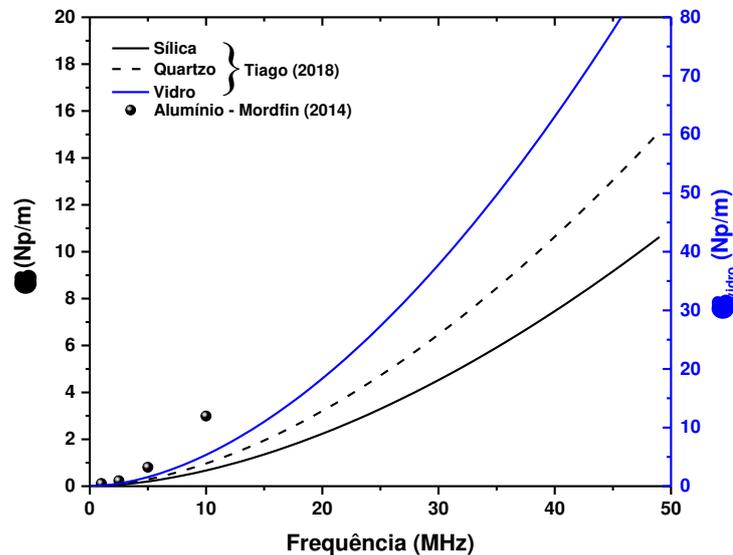
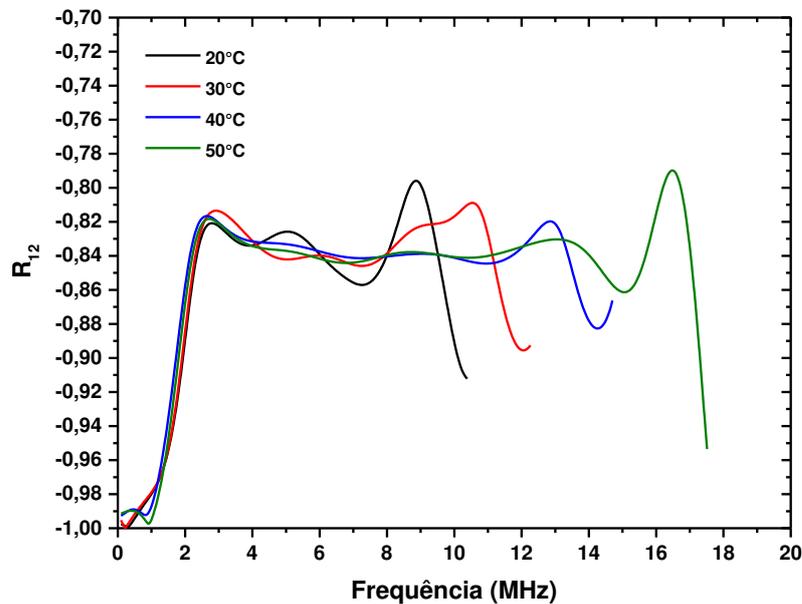


Figura 5. 16 – Coeficiente de reflexão em função da frequência e temperatura para o óleo de rícino.



Na Figura 5. 17 são mostrados os resultados do coeficiente de atenuação acústica em função da frequência para as diferentes temperaturas da amostra. A atenuação foi calculada de acordo com as Equações (2.27) a (2.30). Observa-se que o espectro de atenuação depende da equação usada. A atenuação estimada pelo segundo e terceiro sinais de ambos os canais apresentam uma faixa de frequência menor do que utilizando pelo primeiro e segundo sinais de ambos os canais. Este comportamento está associado ao deslocamento espectral dos sinais A_2 , A_3 , A_2^* e A_3^* . Quanto menor a temperatura da amostra, maior o deslocamento no sentido de diminuição da frequência de máxima magnitude, diminuindo a faixa de frequência útil para o cálculo da atenuação. Este comportamento também pode ser evidenciado na Figura 5. 18

Conforme discutido na seção 2.3.1.1.3, para a abordagem no modo R_{eco12_12} , o coeficiente de reflexão é calculado pela relação entre os sinais ecos A_2 , A_3 , A_2^* e A_3^* conforme a Equação (2.24). Portanto, os coeficientes de atenuação acústica estimados pelas duas equações são iguais (Equação (2.27) e (2.29)). Conforme discutido anteriormente, o aumento da temperatura provocou uma diminuição do coeficiente de atenuação acústica.

Figura 5. 17 – Coeficiente de atenuação em função da frequência e temperatura para o óleo de rícino – TTR: Transdutor Transmissor Receptor e TR: Transdutor Receptor.

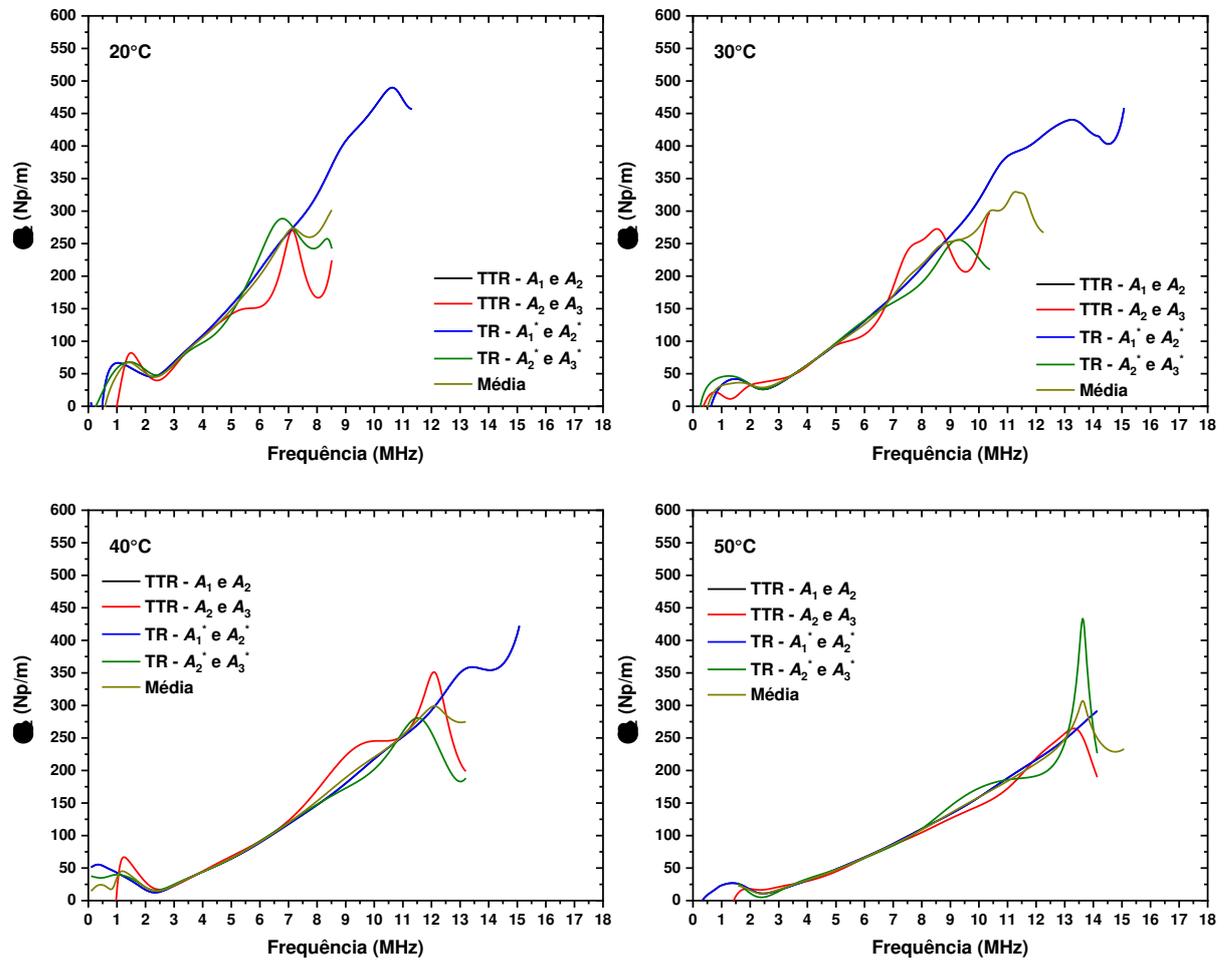
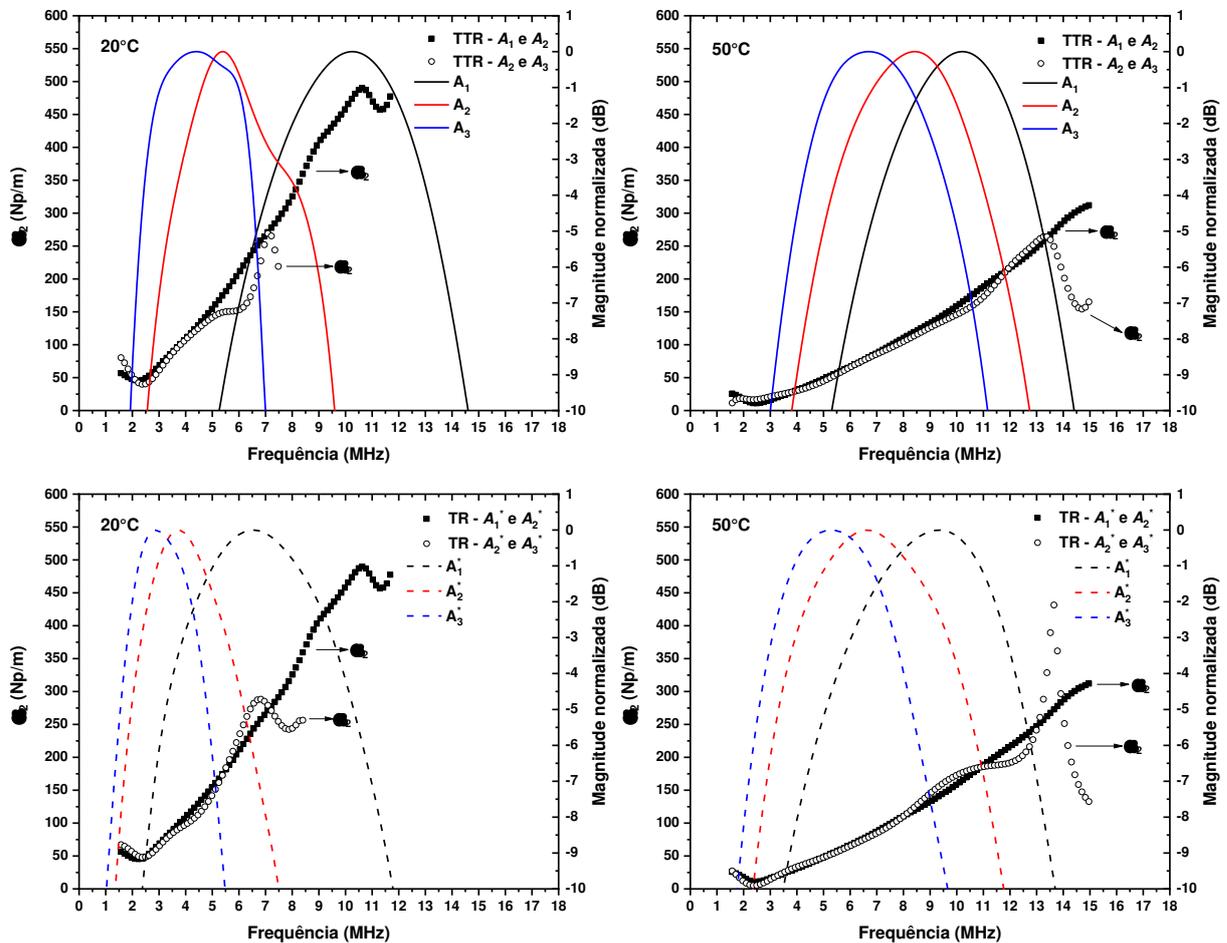


Figura 5. 18 – Coeficiente de atenuação e magnitude normalizada em dB em função da frequência e temperatura para o óleo de rícino – TTR: Transdutor Transmissor Receptor e TR: Transdutor Receptor.



5.4.1.1.2. Abordagem de Kushibiki *et al.* (1995)

Na Figura 5. 19 são apresentados os sinais em função do tempo para o transdutor com frequência central 15 MHz para as medições com ar, água deionizada e amostras de óleo de rícino em duas temperaturas. Na Figura 5. 20 são apresentados os sinais os em função do tempo para as medições com amostras em duas temperaturas. Pelo sinal de cada temperatura, pode-se observar deslocamentos temporais e variações nas amplitudes dos sinais ecos para cada transdutor.

Na Figura 5. 21 são mostradas as magnitudes e magnitudes normalizadas em dB dos sinais em função da frequência para duas diferentes temperaturas da amostra. São mostradas as magnitudes para os sinais de interesse sem amostra (A_1^{ar}), com a célula de medição preenchida com água deionizada (A_1', A_2' e A_1^{*}) e com a célula preenchida com óleo de rícino A_1, A_2 e A_1^* .

Figura 5. 19 – Sinais obtidos a partir de ambos os transdutores (TTR refere-se ao transdutor transmissor e receptor e TR refere-se ao transdutor receptor) para as medições com ar, água deionizada e amostras de óleo de rícino.

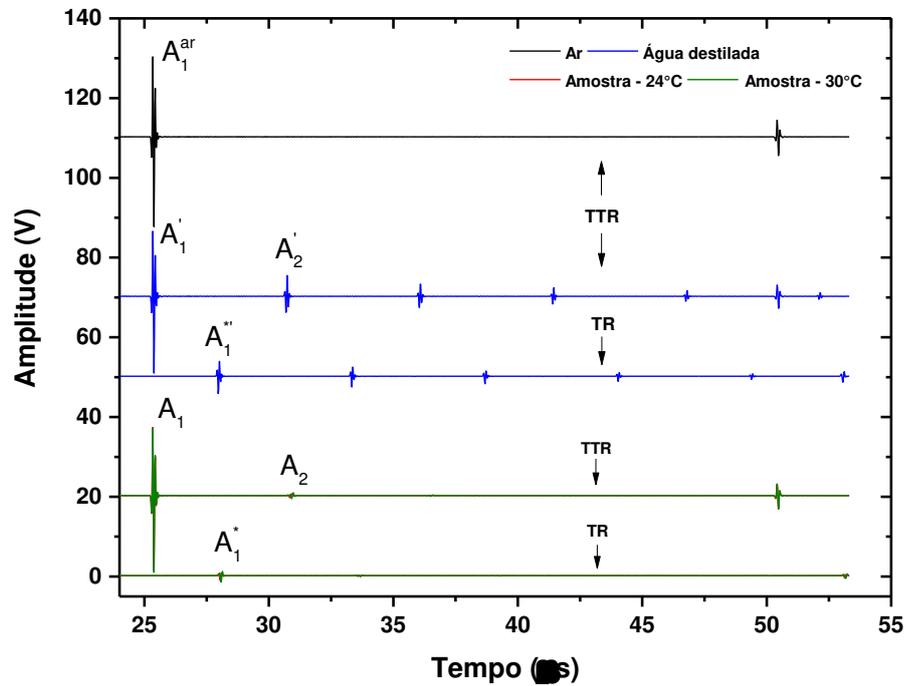
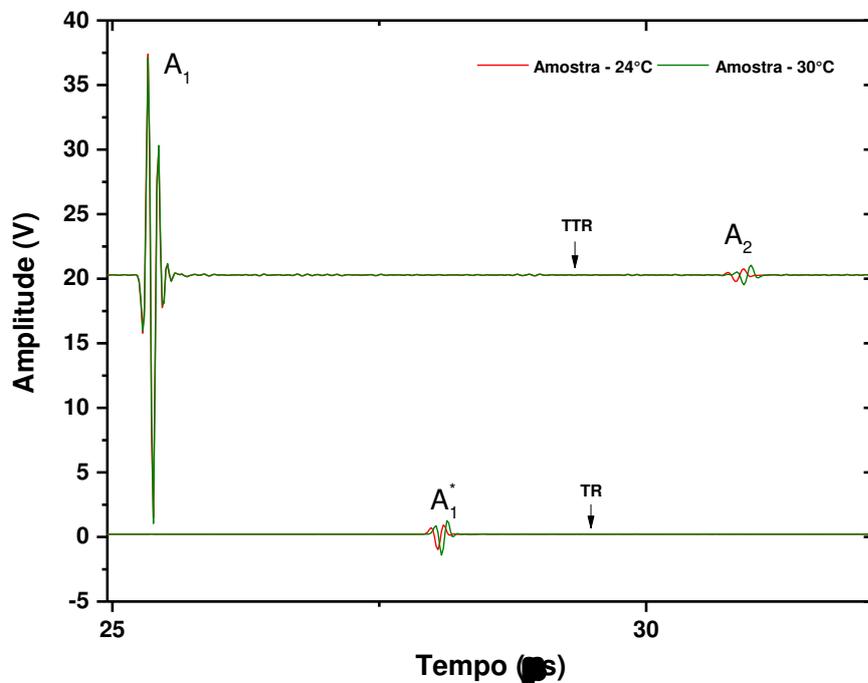


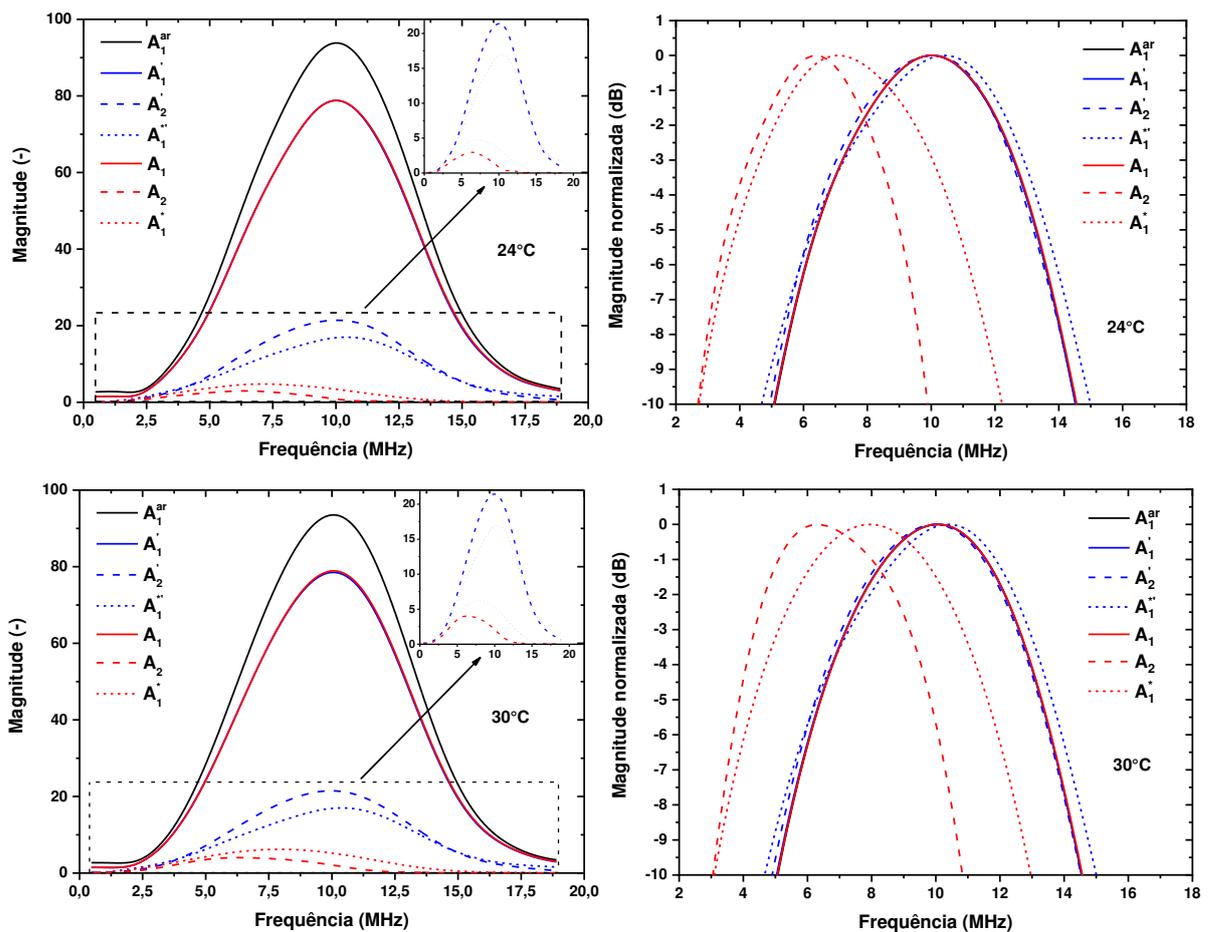
Figura 5. 20 – Sinais brutos obtidos a partir de ambos os transdutores para as medições com amostras óleo de rícino em duas temperaturas.



A presença de um líquido na célula de medição provocou a diminuição da amplitude do sinal eco A_1^{ar} para A_1^* e A_1^i . O sinal eco A_1^{ar} é obtido quase que de uma reflexão total, pois o

ar é um pobre transmissor ultrassônico (devido a diferença de impedância acústica entre a linha de atraso e o ar, tem-se $R_{12} \approx -1$). Com o líquido (seja água deionizada ou o óleo de rícino), a reflexão deixa de ser quase total e parte da energia ultrassônica é transmitida. As magnitudes e os comportamentos das atenuações dos sinais ecos A_1' e A_1 são muito semelhantes em razão de suas impedâncias acústicas também serem semelhantes. Também foram observados comportamentos muito parecidos com a abordagem de Bjørndal (2007). Um líquido mais atenuante desloca a frequência de máxima magnitude no sentido de diminuição em relação a frequência central do transdutor, sendo o maior deslocamento para a amostra com menor temperatura. Também foi observado um aumento da largura de banda do transdutor com o aumento da temperatura da amostra.

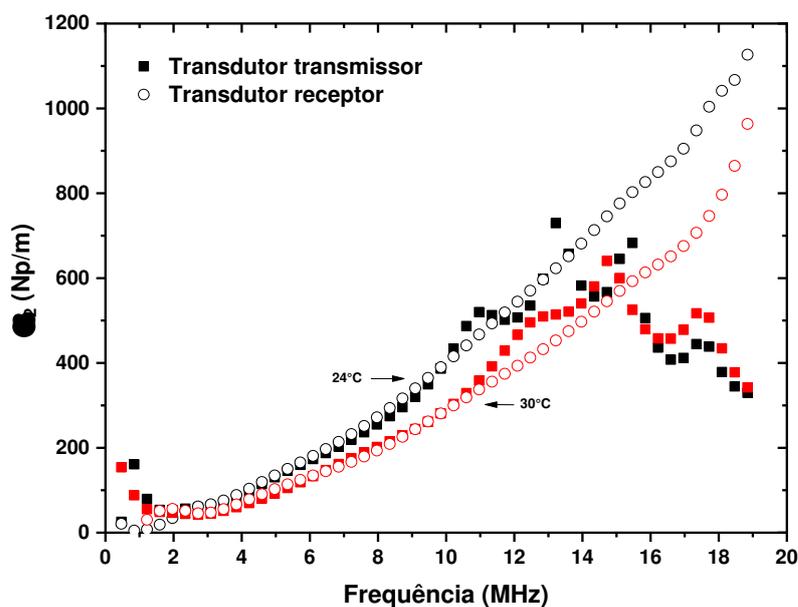
Figura 5. 21 – Magnitude e magnitude normalizada em dB do sinal em função frequência e da temperatura.



Na Figura 5. 22 são mostrados os coeficientes de atenuação acústica calculados usando a Equação (2.41), no qual são utilizados dois sinais ecos do transdutor transmissor e Equação (2.42) no qual é utilizando apenas um sinal eco do transdutor receptor. Conforme

pode-se observar, a estimativa da atenuação pelo transdutor transmissor reproduz um espectro de atenuação menor em relação ao espectro de atenuação calculado pelo transdutor receptor. Isto ocorre devido a maior perda de energia do sinal acústico A_2 do transdutor transmissor em razão da maior distância de propagação da onda (o ultrassom viaja duas vezes pela amostra) em comparação ao sinal acústico A_1^* que se propaga uma única vez.

Figura 5. 22 – Coeficiente de atenuação do óleo de rícino em função da frequência para duas temperaturas utilizando dois sinais ecos do transdutor transmissor (Equação (2.41)) e apenas um sinal eco do transdutor receptor (Equação (2.42)).

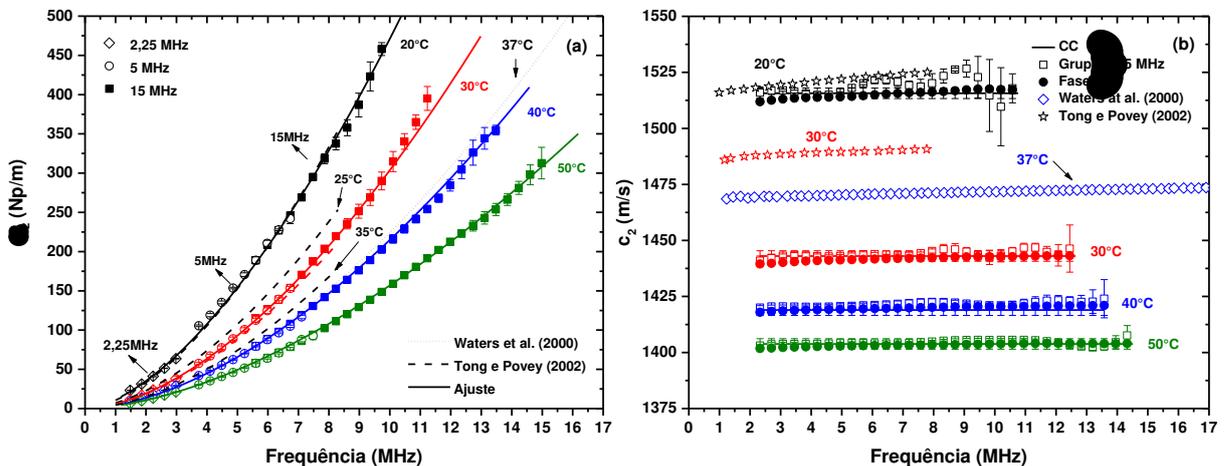


5.4.1.2. Validação do Instrumento de Medição

Conforme discutido na seção 4.5.2, a etapa de validação foi realizada com óleo de rícino, pois suas propriedades físicas e acústicas são bem reportadas na literatura. Na Figura 5. 23 são mostrados os resultados obtidos pelo presente trabalho para o coeficiente de atenuação acústica e velocidades de propagação do som utilizando o método da correlação cruzada (CC), de grupo e de fase em função da frequência e os obtidos por duas referências bibliográficas. Os resultados são apresentados com as medições das incertezas através da média e desvio padrão de 10 repetições. Os espectros de atenuação acústica foram obtidos pela junção dos espectros individuais dos transdutores de 2,25, 5 e 15 MHz. Observa-se que os resultados obtidos se mostram em boa concordância com os reportados pelas referências bibliográficas nas diferentes temperaturas da amostra. Para a temperatura de 50°C não foi encontrada, até o momento, nenhuma referência para comparação. Os maiores desvios padrões estão localizados nas

extremidades de maior frequência devido as medidas estarem próximas do limite superior da largura de banda do transdutor.

Figura 5. 23 – Comparação dos resultados de (a) atenuação e (b) velocidade do som para o óleo de rícino.



Foi realizado um procedimento de ajuste não-linear sobre os dados experimentais de atenuação acústica para cada temperatura utilizando uma função potência do tipo $\alpha = \alpha_0 f^n$ para estimar os parâmetros (α_0 e n , onde f é a frequência dada em MHz) que descrevem as medidas experimentais. Na Tabela 5. 3 são mostrados os resultados dos coeficientes obtidos pelo presente trabalho e os reportados por outros autores em diferentes temperaturas e faixas de frequências. Observa-se que os valores dos coeficientes estimados estão relativamente próximos, coerentes e concordantes em relação a outros autores. As incertezas nos parâmetros estimados diminuem com o aumento da temperatura da amostra. Isso pode estar associado com a alta atenuação acústica da amostra para baixas temperaturas, pois algumas amplitudes dos sinais ecos de interesse para a estimativa da propriedade acústica tornam-se da ordem de magnitude dos ruídos de quantização dos sinais.

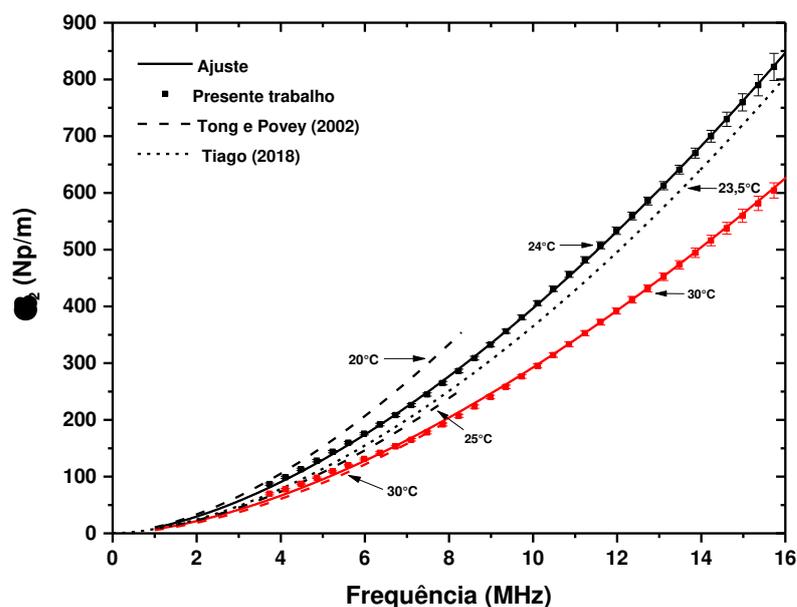
Com relação a velocidade de propagação do som (Figura 5. 23b), a literatura mostra ser função da frequência e da temperatura. A velocidade de propagação do som no óleo de rícino diminui monotonicamente com a temperatura. O fato de ocorrer variação da velocidade de fase com a frequência enquadra o óleo de rícino como fluido dispersivo dependendo da faixa de frequência estudada (KUSHIBIKI *et al.*, 1995). Geralmente, em baixas frequências, como conduzidas no presente trabalho, o óleo apresenta pouca dispersão. A dispersão diminui com o aumento da temperatura conforme observado na Figura 5. 23.

Houve uma diferença significativa entre as medições experimentais e as obtidas pelas referências conforme mostrada na Figura 5. 23b. De acordo com Tiago *et al.* (2019), o óleo de rícino por ser um produto farmacêutico, pode conter substâncias antioxidantes que são adicionadas pelos fornecedores com objetivo de aumentar o tempo de prateleira do produto. Isto pode influenciar as medidas de velocidade de propagação do som.

Tabela 5. 3 – Comparação de resultados dos os coeficientes estimados para o óleo de rícino.

Autor	Temperatura (°C)	α_0 (Np s ⁿ m ⁻¹)	n	Faixa de frequência (MHz)
Tong e Povey (2002)	20	10,54	1,661	1 - 8
	25	7,06	1,692	
	30	5,71	1,706	
	35	4,53	1,737	
Zeqiri (1992) reportado em Szabo (1995)	20	10,5695	1,66	1 - 10
Dunn e Breyer (1962) reportado em Treeby <i>et al</i> (2009)	30	5,71	1,66	1 - 450
Waters <i>et al</i> (2000)	37	4,08	1,74	1 - 20
Presente trabalho	20	11,54±2,143	1,611±0,114	1 - ≈15 MHz
	30	5,95±0,248	1,708±0,016	
	40	4,19±0,158	1,710±0,013	
	50	3,37±0,079	1,668±0,008	

Na Figura 5. 24 são mostrados os resultados obtidos pelo presente trabalho e por duas referências bibliográficas para a atenuação acústica utilizando a abordagem de Kushibiki *et al.* (1995). Os espectros de atenuação foram construídos utilizando-se somente o transdutor com frequência central de 15 MHz. Observa-se que os resultados obtidos se mostram em boa concordância com os reportados pelas referências nas duas temperaturas da amostra. As pequenas diferenças podem estar associadas as condições não controladas de temperatura e a presença de aditivos químicos conforme comentado anteriormente.

Figura 5. 24 – Comparação dos resultados de atenuação acústica para o óleo de rícino.

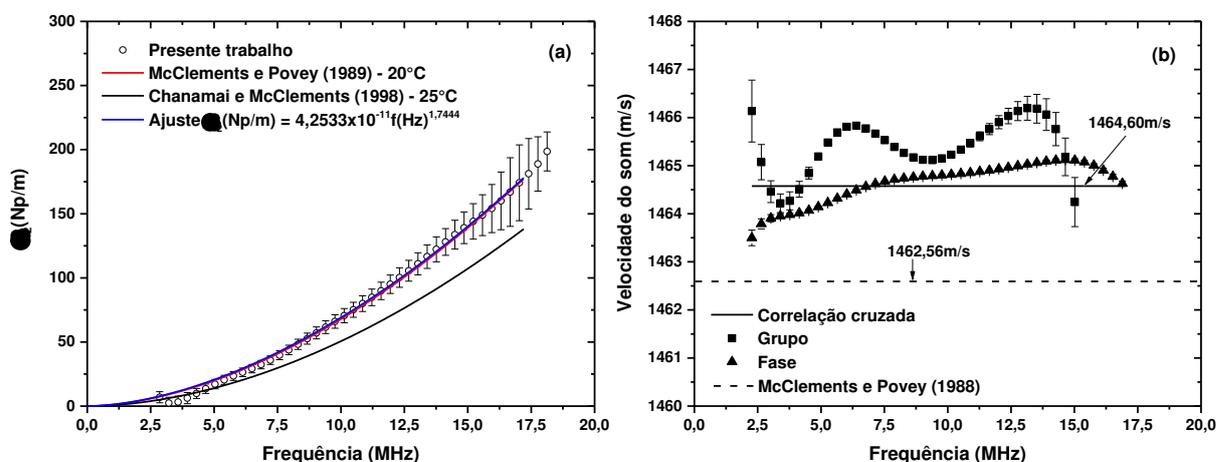
5.4.2. Óleo de Girassol

Na Figura 5. 25 são mostrados os resultados do espectro de atenuação acústica e as velocidades longitudinais, de grupo e de fase para o óleo de girassol, respectivamente. São apresentados as médias e os desvios padrões de 10 medições ultrassônicas. As medições do óleo de girassol puro ocorreram à temperatura de $23,0 \pm 1^\circ\text{C}$. Os resultados do coeficiente atenuação e as velocidades mostram boa concordância com os resultados obtidos por diferentes referências.

Para comparação dos resultados obtidos neste trabalho com àqueles reportados pela literatura, a velocidade do som (m/s) em função da temperatura T (em $^\circ\text{C}$) foi obtida pela correlação de McClements e Povey (1988) válida para a faixa de temperatura de 5°C a 70°C , e o coeficiente de atenuação (Np/m) em função da frequência foi obtido pela correlação de McClements e Povey (1989) a 20°C e com Chanamai e McClements (1998) a 25°C , de acordo com as expressões apresentadas no anexo A.

Para a faixa de frequência correspondente à largura de banda do transdutor de aproximadamente 6,5-13,5 MHz, foi observado o caráter pouco dispersivo do óleo de girassol devido as velocidades de fase e de grupo serem praticamente iguais e constantes. Para avaliar os modelos acústicos foi utilizada a velocidade longitudinal calculada pela correlação cruzada pois as pequenas variações apresentadas pelas velocidades de fase e de grupo provocaram instabilidades no algoritmo de ajuste dos parâmetros da distribuição do tamanho de gotas, levando mais tempo para a convergência numérica.

Figura 5. 25 – Comparação entre os dos resultados obtidos neste trabalho e pela literatura do coeficiente de atenuação acústica e velocidade do som no óleo de girassol.



5.5. Simulações e Medições Ultrassônicas para Sistemas Heterogêneos

5.5.1. Simulação dos Modelos Acústicos

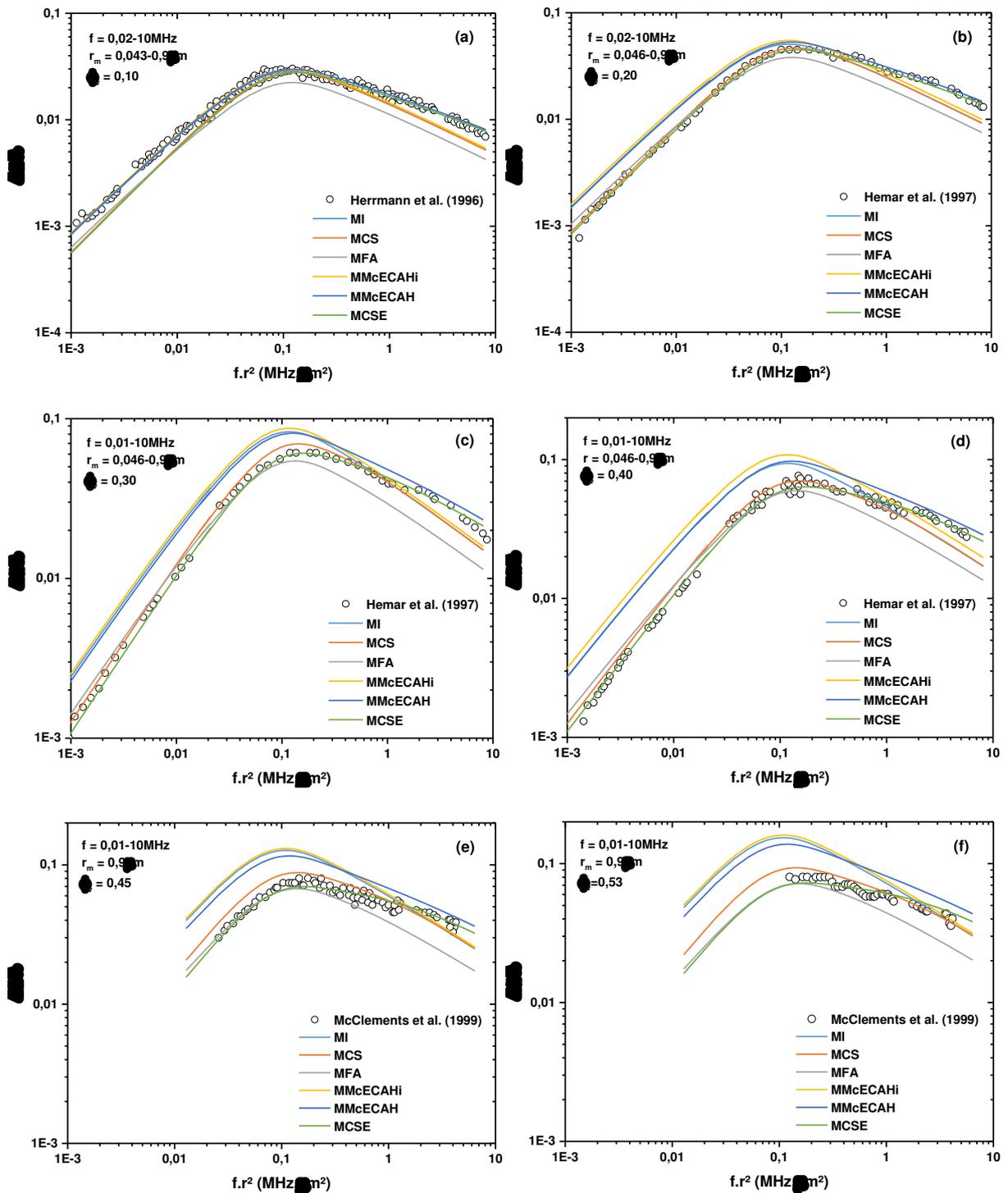
Com a finalidade de validar os cálculos de atenuação a partir dos diferentes modelos acústicos utilizados neste trabalho, foi realizada uma etapa de simulação, no qual os resultados das simulações dos diferentes modelos acústicos foram comparados com os resultados experimentais obtidos pelos próprios autores. Os dados experimentais foram capturados com auxílio do software de captura de pontos *GetData Graph Digitizer 2.26*.

5.5.1.1. Regime de Comprimento de Onda Longo

Os modelos foram avaliados para duas emulsões de óleo em água, sendo a fase dispersa: óleo hexadecano e óleo de silicone. As propriedades termofísicas utilizadas nos cálculos são mostradas na Tabela A. 1, no anexo A. As curvas foram plotadas varrendo-se a frequência e considerando os extremos dos tamanhos das gotas, ou em alguns casos, um único raio.

Os resultados dos modelos de Isakovich (1948), Core-Shell de Herrmann, Boltenhagen e Lemar (1996), Fase Acoplada de Evans e Attenborough (1997), do modelo ECAH para o espalhamento simples de McClements e Coupland (1996), do modelo ECAH do espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961) e do modelo de espalhamento múltiplo estendido ECAH-Core-Shell de McClements, Hemar e Herrmann (1999), juntamente com as medidas experimentais são apresentadas na Figura 5. 26 e Figura 5. 27.

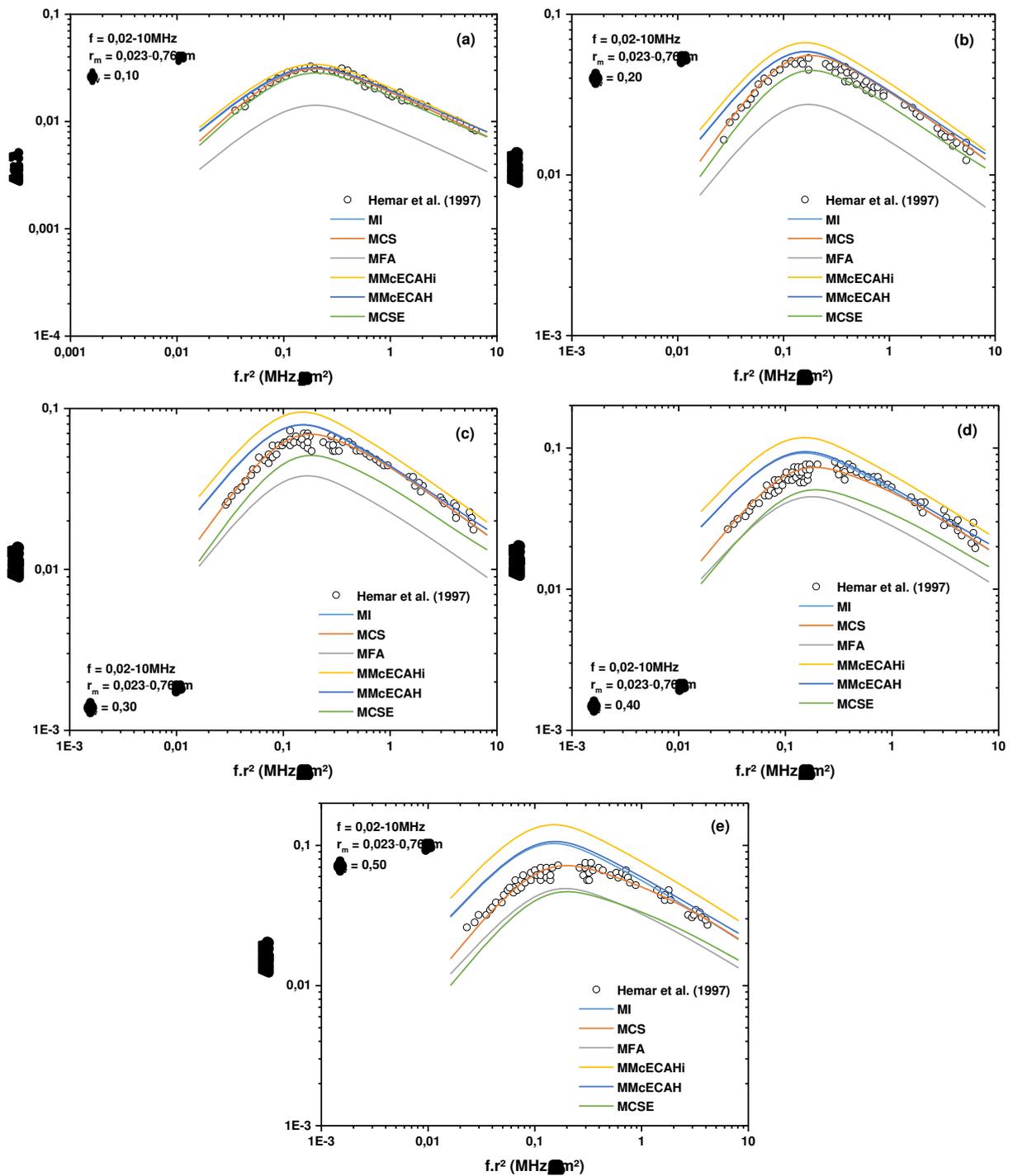
Figura 5. 26 – Comparação entre as diferentes teorias e as medidas experimentais para as emulsões O/A com óleo hexadecano.



Para cada concentração de fase dispersa, são mostradas a faixa de frequência e o tamanho de gotas das emulsões. Os autores desenvolveram um procedimento de preparação de emulsões com uma distribuição muito estreita, de modo que consideraram as emulsões como sendo quase monodispersas. As perdas experimentais devido à absorção intrínseca dos

componentes das fases foram subtraídas das medições experimentais, de modo que a quantidade que é mostrada corresponde ao excesso de absorção devido às perdas por dissipação térmica.

Figura 5. 27 – Comparação entre as diferentes teorias e as medidas experimentais para as emulsões O/A com óleo de silicone.



Os resultados das simulações para as diferentes condições experimentais reproduziram muito bem os resultados obtidos pelos autores. A partir da Figura 5. 26 e Figura 5. 27 foram realizados os seguintes comentários para cada modelo acústico:

- O modelo de Isakovicht (MI) descreveu de forma adequada as medidas experimentais somente para concentração de 10%. Este modelo leva em consideração o mecanismo de dissipação térmica. Mesmo havendo um alto contraste de massas específicas entre as fases para as emulsões de hexadecano em água, contribuindo para o aumento das perdas visco-inerciais, os resultados obtidos indicaram que essa influência não afetou seriamente a determinação do tamanho das gotículas no regime de baixo espectro de atenuação, pois em frequências baixas, as interações entre as partículas vizinhas são mais pronunciadas, conforme discutido em Hemar *et al.* (1997).

- O modelo de Fase Acoplada (MFA) pôde descrever com boa precisão as medidas experimentais em algumas condições tais como: a) somente para baixas frequências; b) para emulsões de hexadecano em água, onde existe um alto contraste de massas específicas e c) para concentrações maiores que 10%. Embora as propriedades físicas dos fluidos (hexadecano e água) conduzam para a prevalência do mecanismo de dissipação viscosa, sendo o modelo desenvolvido também para descrever as forças visco-inerciais, o fator que representa estes efeitos é calculado considerando que a partícula é rígida e não depende da massa específica do fluido. Esta consideração do modelo, associado ao fato de que ele não descreve o espalhamento múltiplo nem quaisquer interações térmicas e hidrodinâmicas entre as partículas, podem estar favorecendo os desvios entre os dados experimentais e simulados em altas frequências.

- O modelo do espalhamento simples ECAH de McClements e Coupland (1996) (MMcECAHi) conseguiu descrever razoavelmente somente as medições experimentais para a concentração de 10%. As contribuições devido a absorção viscosa e de espalhamento foram negligenciadas nas simulações. Não foram encontrados até o momento, trabalhos comparando os resultados dos modelos com as medidas experimentais.

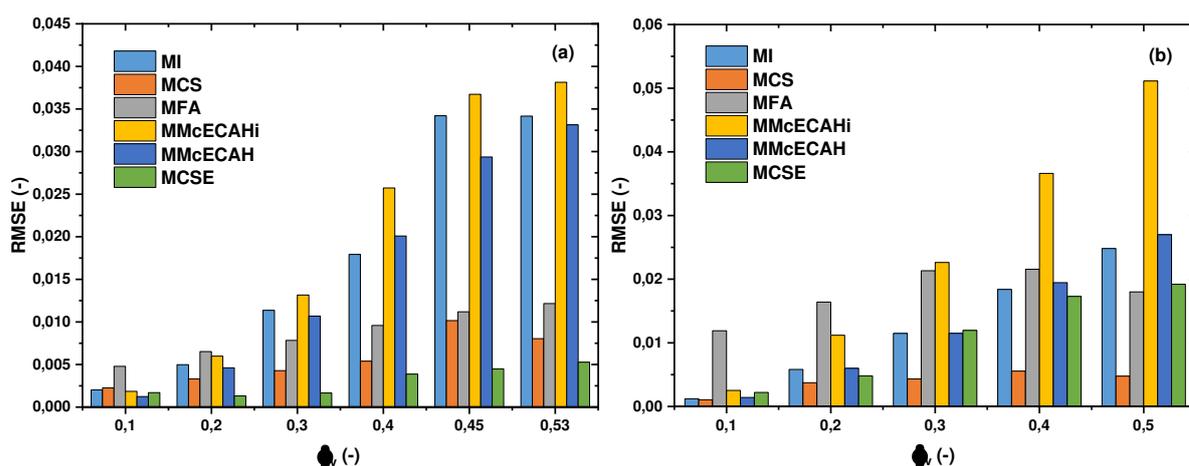
- Para a concentração de 10%, o modelo do espalhamento múltiplo ECAH de Waterman e Truell (1961) (MMcECAH) conseguiu descrever de forma satisfatória o espectro de atenuação para as duas diferentes condições de emulsões. Para situações com alto contraste de massas específicas e concentrações maiores que 10%, o modelo não foi capaz de descrever satisfatoriamente as medidas experimentais. Porém, para situações com baixo contraste de massas específicas, o modelo pôde descrever razoavelmente as medidas experimentais para altas frequências e para altas concentrações.

- O modelo Core-Shell (MCS) descreveu com boa precisão as medidas experimentais em todas as concentrações considerando as emulsões com baixo contraste de massas específicas. Para as emulsões de hexadecano, pode-se notar uma divergência dos resultados simulados em relação aos dados experimentais em altas frequências. Essa diferença está associada ao efeito visco-inercial resultante do alto contraste de massas específicas entre água e hexadecano.

- O modelo ECAH-Core-Shell de McClements, Hemar e Herrmann (1999) (MCSE) pode descrever com boa concordância as medidas experimentais de quase todo o espectro de atenuação para emulsões que apresentam um alto contraste de massas específicas e para altas concentrações de até 53%. A incorporação dos efeitos de sobreposição das ondas térmicas desse modelo mostrou que a teoria desenvolvida foi mais útil para interpretar os espectros de atenuação ultrassônica em emulsões concentradas e com alto contraste de massas específicas entre as fases do que a teoria do espalhamento múltiplo e teoria Core-Shell.

Na Figura 5. 28 são mostrados os resultados de avaliação dos modelos acústicos em função da concentração de fase dispersa para as emulsões de óleo hexadecano em água (Figura 5. 28a) e emulsões de óleo de silicone em água (Figura 5. 28b), através do parâmetro estatístico RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio), conforme a seção 4.8.

Figura 5. 28 - Resultados de avaliação dos modelos acústicos através do parâmetro estatístico RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio) para (a) emulsões de óleo hexadecano em água e b) emulsão de óleo de silicone em água.



Observa-se que os modelos MCS e o MCSE apresentaram os menores desvios em relação aos dados experimentais para todas as concentrações, devido as suas características auto-consistente, incorporação dos efeitos do espalhamento múltiplo e sobreposição das camadas térmicas. Os maiores desvios foram obtidos para o modelo MMcECAHi, por ser uma

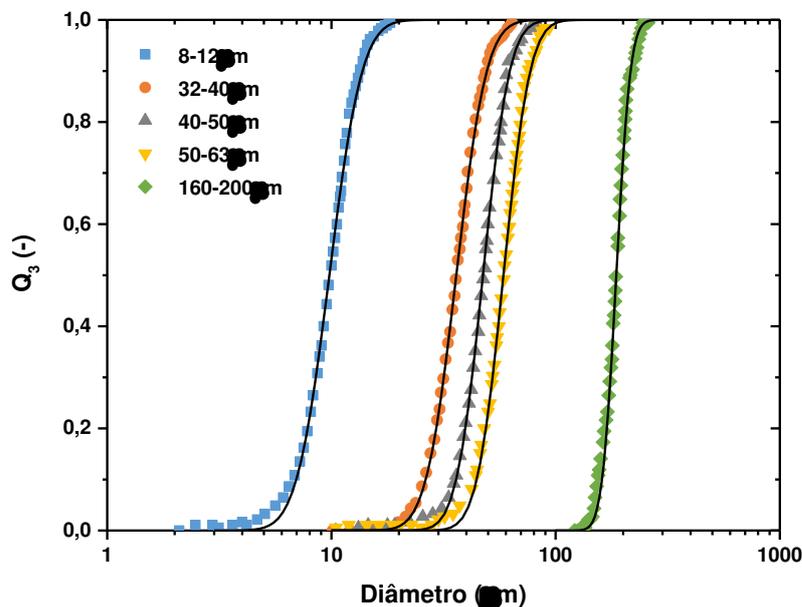
simplificação da teoria do espalhamento simples ECAH para sistemas diluídos ($\phi_v < 0,15$). De modo geral, as discrepâncias aumentam com o aumento da concentração da fase dispersa.

5.5.1.2. Regime de Comprimento de Onda Intermediário

Para validar o modelo do espalhamento elástico de Faran (1951), as medidas experimentais foram retiradas do trabalho de Richter, Babick e Ripperger (2005). Duas frações de partículas de vidro com diâmetros médios de 60 μm e 200 μm foram utilizadas pelos autores para preparar 5 suspensões de vidro, a uma fração de partículas de $\phi_v = 0,01$, utilizando água destilada como fase contínua.

As curvas experimentais da distribuição de tamanho cumulativa das amostras foram reproduzidas através de uma função de distribuição do tipo log-normal de acordo com a Equação (4.21), conforme mostradas na Figura 5. 29.

Figura 5. 29 – Curvas das distribuições cumulativas experimentais e obtidas pela função de densidade de probabilidade do tipo log-normal em função do diâmetro das partículas para diferentes suspensões de vidro.



A função de densidade de probabilidade do tipo log-normal pôde representar muito bem todas as medidas experimentais. As diferentes classes de tamanhos permitiram avaliar o modelo do espalhamento elástico em diferentes números de ondas para o regime de comprimento de onda intermediário. Na Tabela 5. 4 são apresentados os parâmetros da função de distribuição obtidos para representar as distribuições de tamanho obtidas pela difração a laser das amostras.

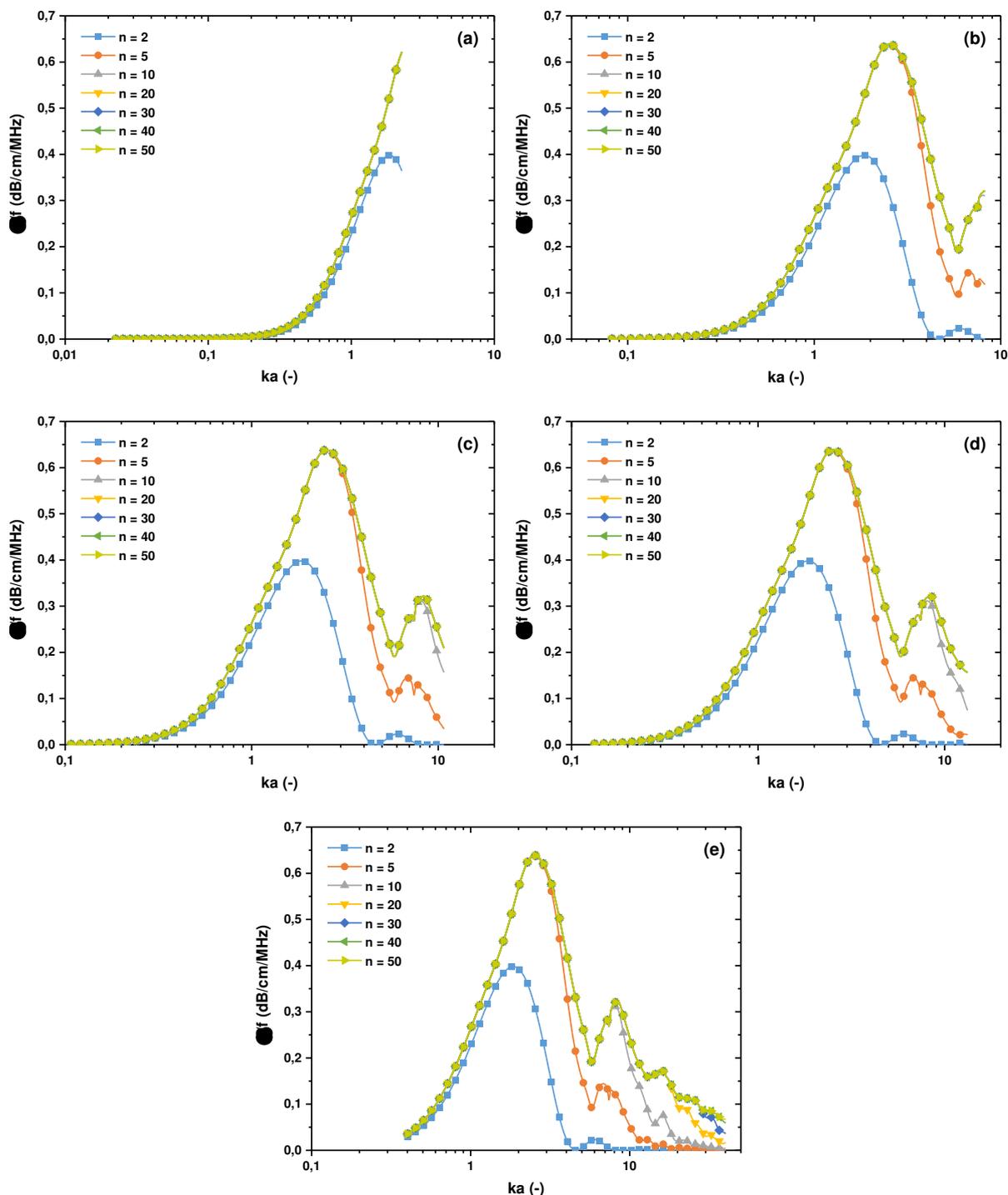
Tabela 5. 4 – Parâmetros da distribuição log-normal para cada classe de partículas obtidos para reproduzir as análises da difração a laser.

classe de partículas (μm)	d_{50}	σ
8-12	10,75	0,264
32-40	39,21	0,245
40-50	51,25	0,219
50-63	63,31	0,215
160-200	191,10	0,116

Para calcular o espectro de atenuação teórico devido ao espalhamento elástico usando a teoria de Faran (1951), é necessário computar um somatório finito de coeficientes do espalhamento n conforme as Equações (3.33) e (4.23). O inteiro n corresponde à n -ésima onda parcial e representa os modos angulares: o modo monopolo ($n = 0$), o modo dipolo ($n = 1$), o modo quádruplo ($n = 2$) e assim por diante. Para avaliar o número de coeficientes necessários, os espectros de atenuação foram simulados considerando sistemas monodispersos da Tabela 5. 4 para diferentes números de termos do espalhamento e uma faixa de frequência 3-100 MHz. As propriedades termofísicas estão no anexo A. O vetor do número da onda ka foi calculado usando os diâmetros médios d_{50} conforme mostrados na Tabela 5. 4 com o vector de frequência f . Os resultados da atenuação foram divididos pelo vector de frequência, convertidos de unidade Np/m para dB/cm e estão em unidades de dB/cm/MHz.

A partir dos resultados da Figura 5. 30, observa-se que a convergência para o cálculo da atenuação acústica depende do tamanho das partículas. Para uma partícula muito pequena (Figura 5. 30a), 5 termos do espalhamento são necessários para atingir uma convergência no coeficiente de atenuação. Para tamanhos de partículas intermediários (Figura 5. 30b,c,d), são necessários 20 termos do espalhamento para atingir uma convergência no coeficiente de atenuação e para uma partícula grande (Figura 5. 30e), 40 termos do espalhamento são necessários para atingir uma convergência em todo o espectro de atenuação. Isso mostra que os coeficientes de espalhamento decaem de forma significativa para pequenas partículas, mas se mantem relativamente estável para partículas grandes. Portanto, um número de $n = 40$ foi utilizado nos cálculos e se mostrou razoável para descrever os espectros de atenuação acústica.

Figura 5. 30 – Variação da atenuação acústica em função do número de onda devido ao espalhamento elástico para diferentes coeficientes do espalhamento n . Os resultados foram simulados para diferentes tamanhos de partículas monomodais: (a) $10,75\mu\text{m}$, (b) $39,21\mu\text{m}$, (c) $51,25\mu\text{m}$, (d) $63,31\mu\text{m}$ e (e) $191,10\mu\text{m}$.



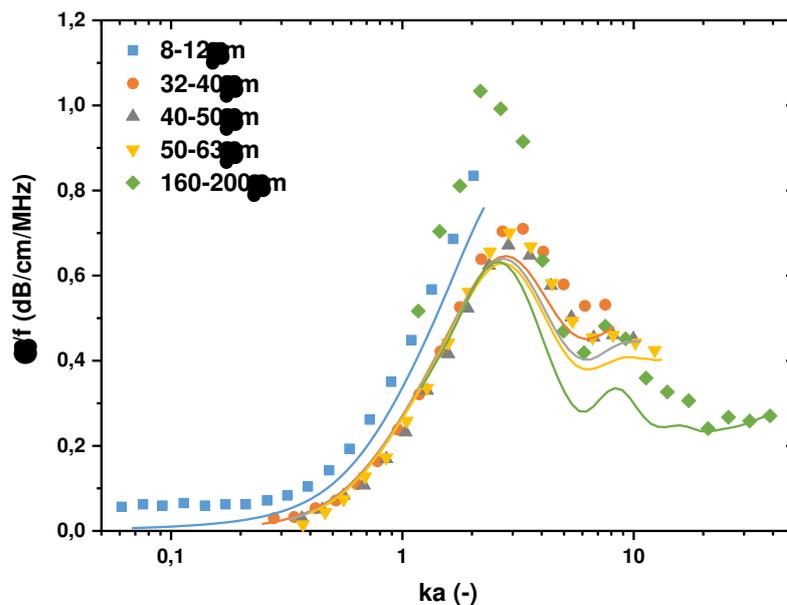
Para calcular o espectro de atenuação teórico, foram utilizadas as distribuições de tamanho de partículas obtidas com os parâmetros da Tabela 5. 4 e as propriedades termofísicas do anexo A. A atenuação devido ao espalhamento elástico α (Equação (4.23)) foi adicionada a

atenuação da fase contínua ponderada pela fração de volume de sólidos de acordo com a Equação (5.1), onde o subscrito 1 refere-se a fase contínua.

$$\alpha_{total} = (1 - \phi_v)\alpha_1 + \alpha \quad (5.1)$$

Na Figura 5. 31 são mostrados os espectros de atenuação acústica em função do número de onda para as diferentes combinações de classes de tamanho. De acordo com Richter, Babick e Ripperger (2005), o comportamento dos valores máximos e mínimos dos espectros de atenuação para os diferentes tamanhos de partículas representados graficamente em função do número de onda deixa claro a presença do mecanismo de dissipação devido ao espalhamento acústico. O modelo não se mostrou adequado para descrever os dados de atenuação acústica experimental para a classe de pequenas partículas de 8-12 μm , pois a contribuição da atenuação acústica devido ao espalhamento elástico predita pelo modelo de Faran (1951) é muito baixa. Para esta situação, outros mecanismos de dissipação acústica, como por exemplo, o visco-inercial devido ao alto contraste de massas específicas entre as fases pode estar prevalecendo. As discrepâncias para as demais classes de tamanhos e maiores números de onda podem estar associadas às diferentes larguras das distribuições de tamanho e a presença de outros mecanismos de dissipação acústica que não foram levados em consideração.

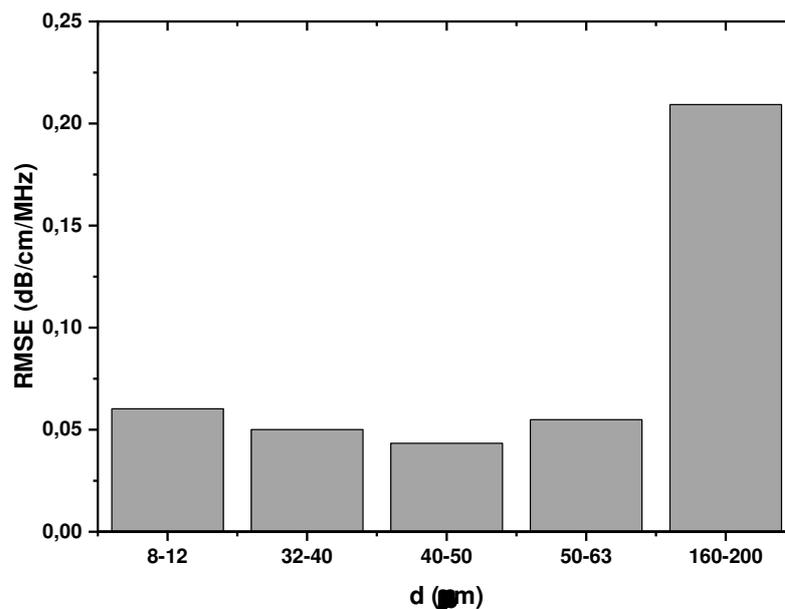
Figura 5. 31 – Espectros de atenuação experimental (pontos) e teórico (linhas) para as diferentes classes de tamanho.



Na Figura 5. 32 são mostrados os resultados de avaliação do modelo de Faran para diferentes distribuições de tamanho de partículas através do parâmetro estatístico RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio), conforme a seção 4.8. Os menores desvios entre os dados experimentais e simulados foram obtidos para as classes de diâmetros de 32-40 μm , 40-50 μm e 50-63 μm , sendo que neste caso, a teoria de Faran conseguiu representar boa parte do espectro experimental. O maior desvio foi obtido para a classe de 160-200 μm , na qual apresentou um RMSE quatro vezes maior em relação às outras classes. O menor desvio da classe de diâmetro de 8-12 μm em relação à classe de diâmetro 160-200 μm , pode estar associado ao fato do modelo de Faran conseguir acompanhar a tendência de crescimento da atenuação experimental com o aumento do ka , porém em magnitudes um pouco menor. Portanto, o modelo de Faran (1951) se mostrou adequado para descrever o espalhamento elástico para partículas maiores que 32 μm e para a faixa de $0,3 < ka < 2,5$ de suspensões de 1% em volume de partículas de vidro em água destilada. Os resultados podem ser melhorados se combinados a outras teorias para computar a atenuação total devido a outros mecanismos de dissipação acústica.

Na seção 5.5.2.3 foi apresentada com detalhes uma análise da aplicação do modelo do espalhamento elástico de Faran (1951) com a teoria de Fase-Acoplada para descrever as medições experimentais dos espectros de atenuação.

Figura 5. 32 - - Resultados de avaliação do modelo de Faran através do parâmetro estatístico RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio) para diferentes distribuições de tamanho de partículas.



5.5.2. Medições Ultrassônicas para Sistemas Heterogêneos

Com todos modelos acústicos utilizados neste trabalho validados, as diferentes teorias foram usadas para aplicar a técnica de espectroscopia ultrassônica para a determinação da distribuição de tamanho de gotas de emulsões de água em óleo de girassol em diferentes condições experimentais, conforme os procedimentos de preparação de emulsões descritos na seção 4.5.4.

5.5.2.1. Procedimento Experimental I - Caracterização de Emulsões com Distribuição Monomodal e Gotas Pequenas

O espectro de atenuação medido foi comparado com o correspondente espectro de atenuação teórico. Para isso, as distribuições do tamanho de gotas obtidas pela espectroscopia de difração a laser foram ajustadas a uma função do tipo log-normal para a obtenção dos parâmetros d_{50} e σ para cada concentração. Portanto, a média e o desvio padrão logarítmico, juntamente com as propriedades termofísicas da Tabela 4. 4 foram utilizados para a avaliação dos modelos acústicos.

Na Figura 5. 33 são apresentados os dados experimentais da distribuição do tamanho de gotas obtidos pela difração a laser com as correspondentes curvas ajustadas, conforme o procedimento descrito na seção 4.6.4. O subscrito 3 refere-se à medição em base volumétrica. Os resultados são os valores médios de três medições de distribuições de tamanho de gotas. A incerteza do equipamento foi avaliada pelo diâmetro médio ponderado em volume d_{50} e $span$, conforme mostrado na Tabela 5. 5.

Observa-se que para as concentrações de 10 e 20% da fase dispersa, a função do tipo log-normal consegue ajustar bem aos dados experimentais devido ao comportamento monomodal dessas emulsões. Para as outras concentrações que apresentam um comportamento multimodal, a função não conseguiu ajustar-se de forma adequada aos dados experimentais para diâmetros maiores que 6 μm , porém a função conseguiu descrever bem o diâmetro médio e a dispersão para cada concentração.

Na Tabela 5. 6 são mostrados o diâmetro mediano d_{50} , o desvio padrão σ e o Erro Quadrático Médio Ponderado EQMP para cada concentração estimados a partir do ajuste dos dados experimentais da distribuição do tamanho de gotas obtidos pela difração a laser. Os maiores valores do EQMP foram para as concentrações de 30, 40 e 50%, porém estes valores estão na ordem de magnitudes dos obtidos para as concentrações 10 e 20%. Portanto, a função

do tipo log-normal pode ser utilizada para computar as distribuições do tamanho de gotas das emulsões com boa concordância as medidas das distribuições da difração a laser.

Figura 5. 33 - Curvas de distribuição do tamanho de gotas das amostras de emulsões em várias concentrações da fase dispersa obtidas pela difração a laser com as correspondentes curvas ajustadas para o procedimento experimental I.

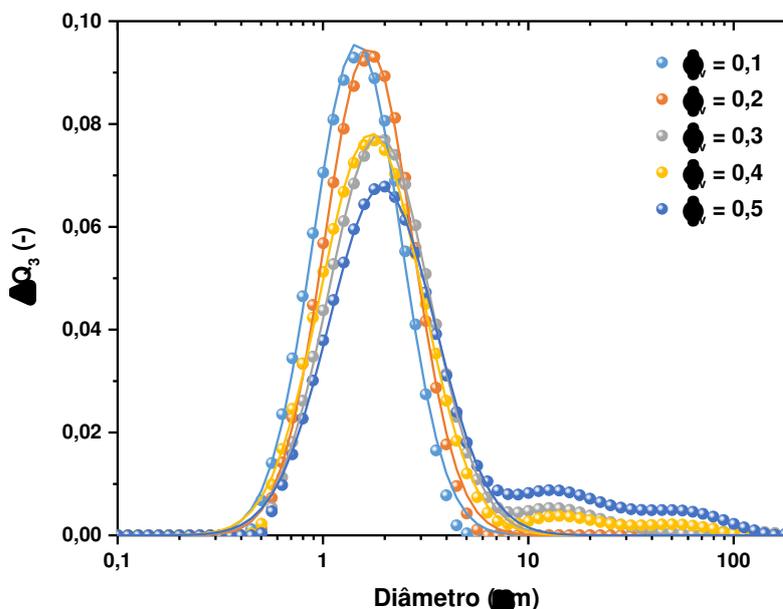


Tabela 5. 5 - Diâmetro médio ponderado em volume d_{50} (μm) e a largura da distribuição $span$, bem como os desvios padrões obtidos pela difração a laser para o procedimento experimental I.

ϕ_v	d_{50} (μm)	$span$
0,1	$1,521 \pm 0,018$	$1,256 \pm 0,002$
0,2	$1,734 \pm 0,010$	$1,273 \pm 0,014$
0,3	$3,428 \pm 0,961$	$1,969 \pm 0,221$
0,4	$3,224 \pm 0,279$	$1,840 \pm 0,065$
0,5	$7,658 \pm 2,577$	$6,039 \pm 0,401$

Tabela 5. 6 – Diâmetro médio, desvio padrão e o EQMP para cada concentração obtido a partir do ajuste dos dados de difração a laser para o procedimento experimental I.

ϕ_v	d_{50} (μm)	σ	EQMP $\times 10^{-6}$
0,1	$1,870 \pm 0,024$	$0,494 \pm 0,001$	$1,641 \pm 0,037$
0,2	$2,128 \pm 0,011$	$0,488 \pm 0,004$	$1,203 \pm 0,021$
0,3	$2,575 \pm 0,092$	$0,562 \pm 0,017$	$2,464 \pm 0,053$
0,4	$2,376 \pm 0,011$	$0,571 \pm 0,005$	$2,138 \pm 0,042$
0,5	$2,761 \pm 0,037$	$0,655 \pm 0,008$	$8,624 \pm 0,101$

Mesmo apresentando os maiores erros em relação aos dados experimentais obtidos pela difração a laser, as funções ajustadas do tipo log-normal para as concentrações de 30, 40 e

50% foram utilizadas na etapa de avaliação dos modelos acústicos, pois os modelos acústicos utilizados nestas condições experimentais são aplicados para emulsões do tipo quase monodispersa. Para obter um menor valor de EQMP é necessário ajustar os dados experimentais através de uma soma de duas ou mais funções do tipo log-normal. Este procedimento foi aplicado na seção 5.5.2.3.

Na Figura 5. 34a e Figura 5. 34b são mostrados o espectro de atenuação acústica e as velocidades de propagação longitudinal usando o método da correlação cruzada, de grupo e de fase para diferentes concentrações da fase dispersa. O coeficiente de atenuação acústica aumenta à medida em que ocorre a incorporação de pequenas gotículas de água na fase contínua. Esta atenuação extra certamente está relacionada à heterogeneidade devido as atenuações intrínsecas do óleo de girassol e da água serem mais baixas do que as medidas experimentais das emulsões.

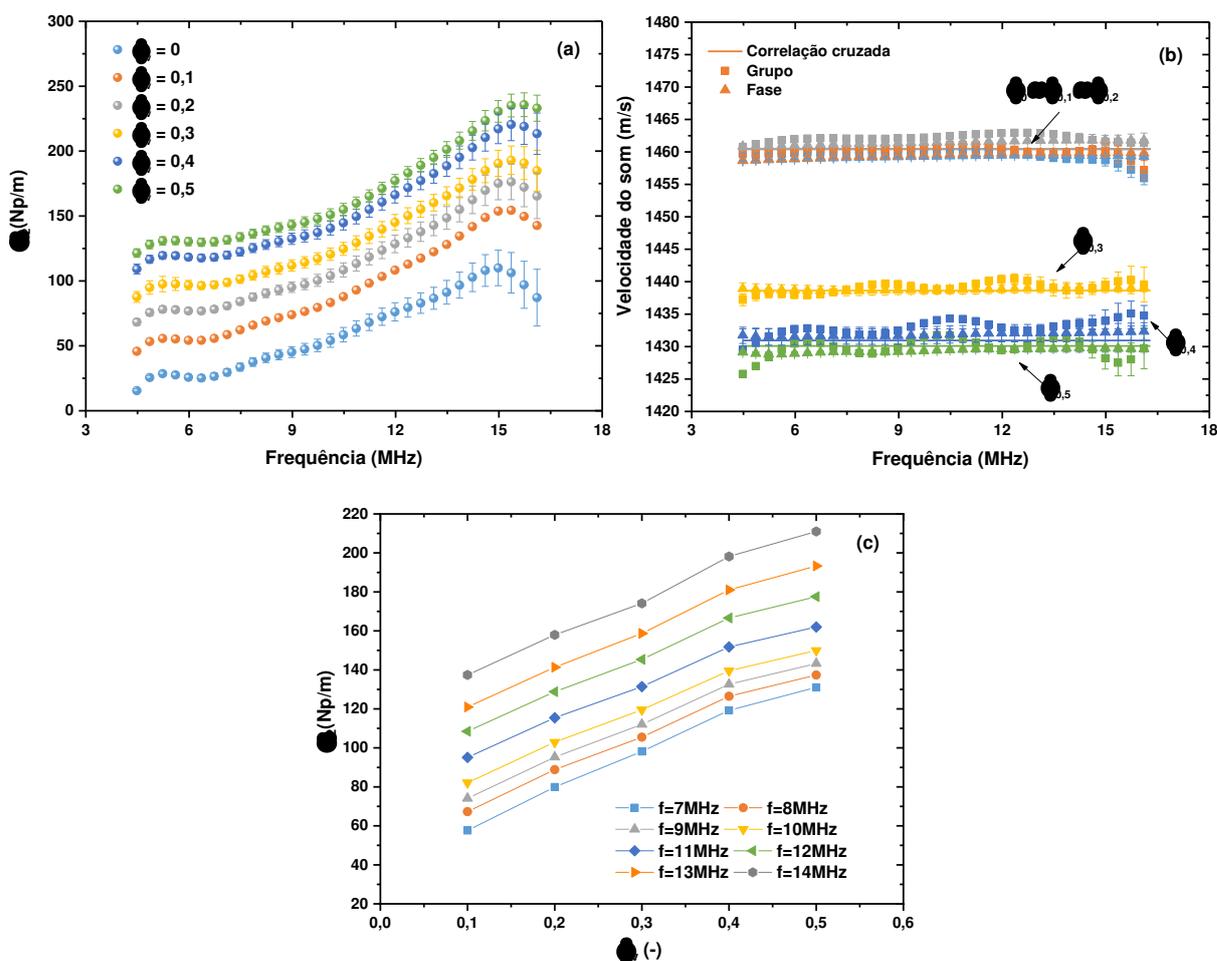
As velocidades calculadas pelo método da correlação cruzada, de grupo e de fase permaneceram praticamente constantes ao longo da frequência para cada concentração. A velocidade do som no sistema diminui à medida em que ocorre o aumento da concentração de água na fase dispersa. Para as concentrações de 10 e 20%, as velocidades são praticamente iguais. É provável que devido à baixa resolução horizontal, isto é, baixa frequência de amostragem, não foi possível captar as pequenas variações na velocidade do som com o aumento da concentração de água para o intervalo de 0% a 20%. Pôde-se observar também para as emulsões que apresentaram uma concentração de gotas maiores (30, 40 e 50%), as variações das velocidades foram mais perceptíveis com o aumento da fração de volume da fase dispersa. Isso mostra uma forte correlação entre as velocidades de longitudinal, de grupo e fase com a concentração de água na emulsão para diâmetros de gotas grandes. Esse comportamento foi verificado nos procedimentos experimentais II e III, conforme será discutido nas seções 5.5.2.2 e 5.5.2.3, respectivamente.

O espectro de atenuação acústica das emulsões apresenta um comportamento diretamente proporcional à concentração da fase dispersa e cresce a partir do espectro de atenuação do óleo de girassol com as mesmas oscilações, porém, em magnitudes diferentes. Assim, ao invés de utilizar os parâmetros ajustados (α_0 e n) à curva de atenuação do óleo de girassol para computar a contribuição da atenuação da fase contínua nos modelos acústicos, o espectro de atenuação do óleo de girassol foi utilizado para melhor descrever os comportamentos dos espectros de atenuação teórica das emulsões.

Na Figura 5. 34c são exibidas as atenuações acústicas de frequências específicas em função da concentração. A atenuação acústica apresentou uma função linear da fração de

volume para até 40%. Este comportamento de não-linearidade poderia ser mais bem observado para uma maior faixa de concentração da fase dispersa. De acordo com Dukhin e Goetz (2017a) essa dependência linear com a fração de volume é uma forte indicação da ausência de interações partícula-partícula considerando o caso de sistemas monodispersos.

Figura 5. 34 – (a) Espectro de atenuação acústica, (b) velocidade do som para diferentes concentrações da fase dispersa e (c) atenuação acústica de frequências específicas em função da concentração para o procedimento experimental I. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.



Para avaliar as incertezas dos modelos acústicos considerando as repetições nas medidas da distribuição do tamanho das gotículas obtidas pela técnica de difração a laser, foram calculadas as atenuações teóricas a partir de cada curva ajustada aos dados de difração a laser. Os cálculos da atenuação teórica em três frequências específicas e duas concentrações de fase dispersa para os diferentes modelos teóricos são mostrados na Tabela 5. 7. Os resultados mostram que o aumento das incertezas para a atenuação total ocorre com o aumento da frequência e concentração da fase dispersa. Os valores mais significativos correspondem à

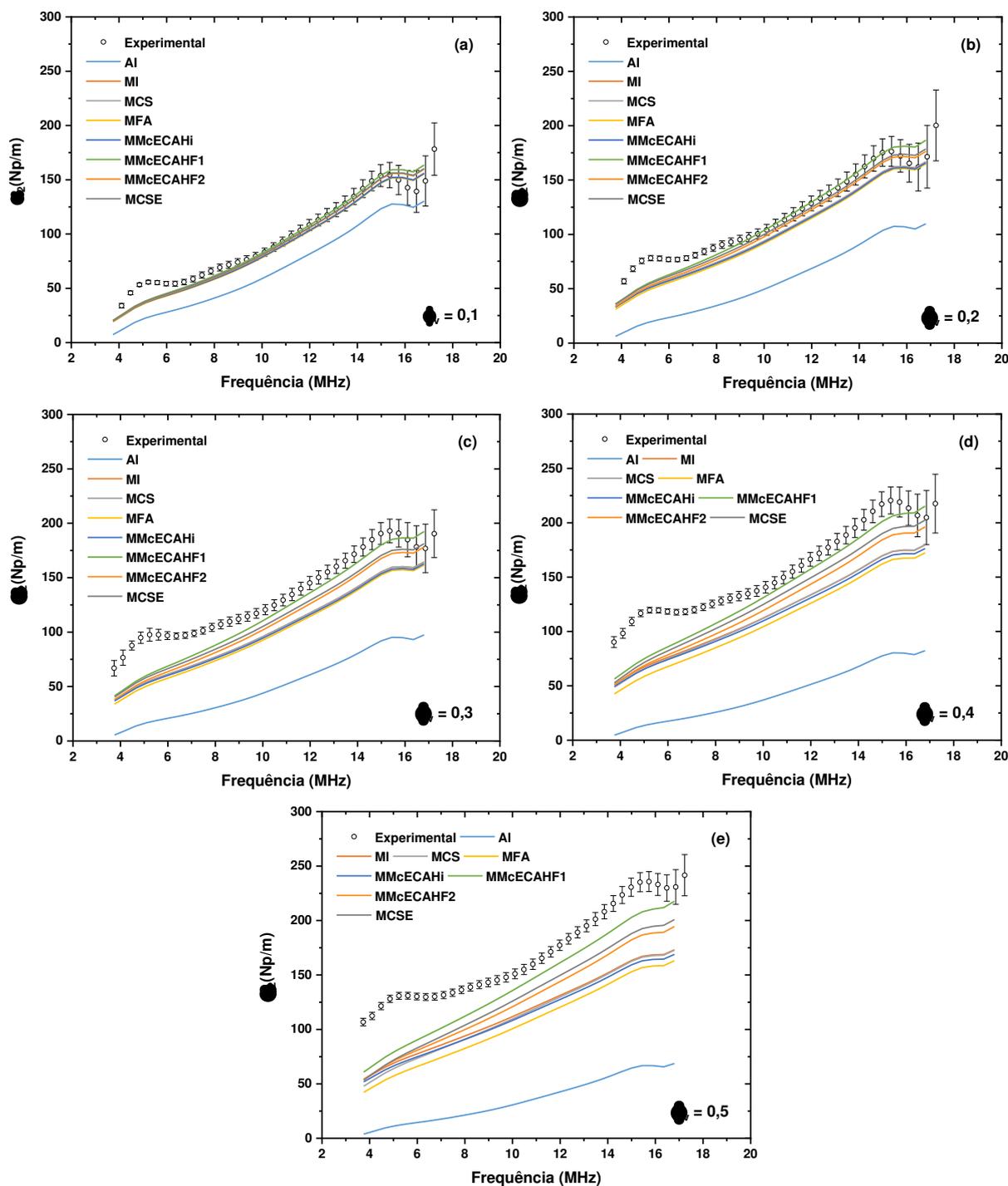
concentração de 50%, que apresenta os valores mais altos do diâmetro mediano d_{50} e do parâmetro de forma σ , conforme mostrado na Tabela 5. 6. Isso ocorre porque o raio da partícula está elevado a uma potência de 2 ou mais, de modo que o aumento das incertezas no raio das partículas causa aumentos múltiplos nas incertezas do coeficiente de atenuação calculado.

Tabela 5. 7 - Atenuação teórica em frequências específicas e duas concentrações de fase dispersa para os diferentes modelos teóricos obtidos a partir dos ajustes das três medições por difração a laser usando uma função de distribuição do tipo log-normal para o procedimento experimental I.

ϕ_v	Modelo	Frequência (MHz)		
		7,00	10,65	12,84
0,1	MI	52,384±0,076	88,700±0,093	116,574±0,102
	MCS	52,392±0,076	88,704±0,093	116,576±0,102
	MFA	50,892±0,066	87,087±0,083	114,898±0,092
	MMcECAHi	52,188±0,075	88,475±0,092	116,338±0,101
	MMcECAHF1	54,235±0,070	92,218±0,083	121,268±0,090
	MMcECAHF2	52,930±0,071	90,116±0,086	118,645±0,093
	MCSE	53,601±0,074	90,885±0,089	119,445±0,097
	0,5	MI	86,707±0,618	117,413±0,761
MCS		82,946±0,356	116,801±0,527	137,151±0,617
MFA		73,186±0,297	106,887±0,417	128,863±0,480
MMcECAHi		83,631±0,592	114,728±0,729	135,868±0,799
MMcECAHF1		101,285±0,588	143,287±0,710	173,164±0,772
MMcECAHF2		90,491±0,584	128,316±0,712	153,622±0,777
MCSE		93,833±0,359	133,239±0,529	162,114±0,620

Aplicando o procedimento descrito na seção 4.7, os espectros de atenuação ultrassônica obtidos para todas as emulsões são apresentados nas Figura 5. 35, juntamente com as previsões dos modelos de Isakovich (MI), Core-Shell (MCS), de Fase Acoplada (MFA), de McClements e Coupland (1996) (MMcECAHi), de Waterman e Truell (1961) para a primeira abordagem (MMcECAHF1) e para a segunda abordagem (MMcECAHF2) e ECAH-Core-Shell (MCSE) e a absorção intrínseca (AI).

Figura 5.35 – Comparação dos resultados entre o espectro de atenuação acústica experimental e teórica para diferentes concentrações em volume para o procedimento experimental I. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.



Para a concentração de 10%, as previsões de todos os modelos acústicos puderam descrever com excelente concordância o espectro de atenuação acústica experimental, pois todas as atenuações teóricas permaneceram dentro da zona dos desvios padrões das medições. Para a concentração de 20%, os resultados obtidos pelos modelos acústicos de McECAHF1,

McECAHF2 e MCSE puderam descrever de forma satisfatória o espectro de atenuação acústica experimental, pois todas as atenuações teóricas também ficaram dentro da zona dos desvios padrões das medições. Para os demais modelos, as atenuações teóricas ficaram um pouco abaixo da atenuação experimental. Para as concentrações de 30, 40 e 50%, o modelo MMcECAHF1 apresentou um melhor desempenho, pois houve uma tendência para que a atenuação teórica calculada por este modelo se aproximasse da atenuação acústica experimental. Os resultados da atenuação teórica para os demais modelos não conseguiram acompanhar a tendência de crescimento da atenuação experimental com o aumento da concentração da fase dispersa. Estes desvios podem estar associados com as distribuições de tamanho de gotas dessas emulsões. Conforme pode-se observar na Figura 5. 33, para concentrações da fase dispersa de 30, 40 e 50%, houve a formação de emulsões do tipo multimodais com tamanhos de gotas grandes.

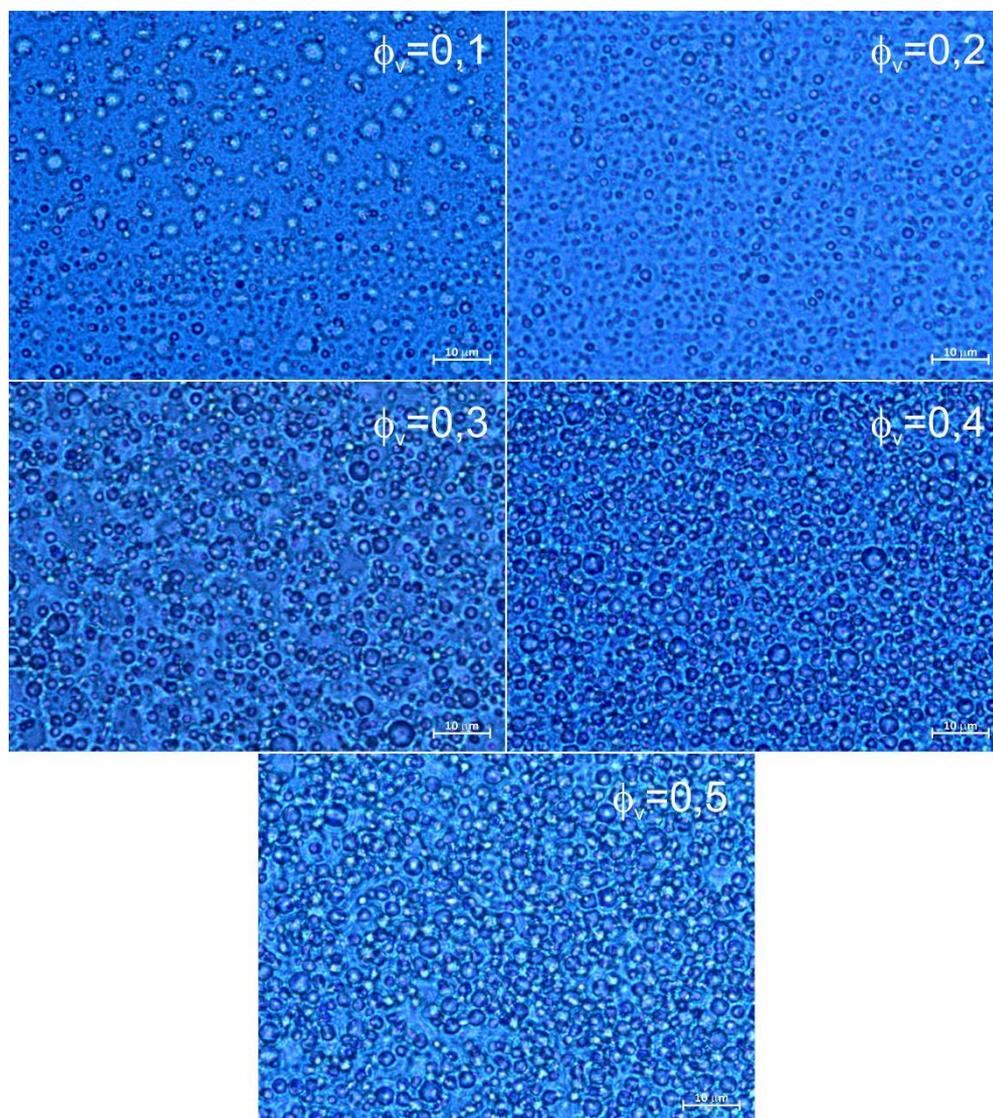
De todos os modelos utilizados, o modelo MCSE é o único que leva em consideração a incorporação dos efeitos da sobreposição de ondas térmicas na teoria do espalhamento múltiplo. De acordo com os resultados obtidos por McClements, Hemar e Herrmann (1999), a teoria do espalhamento múltiplo estendida conseguiu prever com boa concordância as medidas experimentais de emulsões de óleo em água quase monodispersas para concentrações de até 53% da fase dispersa. Portanto, seria esperado que as previsões do modelo MCSE descrevessem razoavelmente os espectros de atenuação acústica experimental se as emulsões apresentassem uma distribuição do tamanho de gotas do tipo quase monodispersa.

Para os demais modelos acústicos, os desvios podem estar associados a algumas fontes de erros conforme relatadas a seguir.

O empacotamento das gotas provoca uma diminuição da distância entre elas e pode estar favorecendo o surgimento de interações partícula-partícula (principalmente térmicas devido ao baixo contraste de massa específica entre as fases), conforme mostrado nas micrografias apresentadas na Figura 5. 36. Para frações de volume de 10 e 20%, a distância entre gotículas é maior do que nas concentrações de 30, 40 e 50%. A faixa de ondas térmicas geradas se torna grande de modo que cada gota se encontra em um ambiente que contém interações térmicas com muitas outras gotas. Ou seja, se uma partícula está cercada por um meio homogêneo infinitamente grande, sua resposta devido à onda de propagação incidente será diferente quando for rodeada por um meio contendo muitas outras partículas. Nesse caso, essas interações partícula-partícula levam a um comportamento intrínseco modificado de partículas individuais. Além disso, pode estar ocorrendo um redirecionamento das ondas acústicas espalhadas pelas várias partículas. Esses dois efeitos de múltiplas partículas que se

tornam mais significativos em maiores concentrações são os principais responsáveis pela não-linearidade que não é descrita pelos modelos acústicos estudados.

Figura 5. 36 – Micrografias das emulsões de água em óleo de girassol para diferentes concentrações de fase dispersa para o procedimento experimental I.



O modelo de Waterman e Truell (1961) obtido a partir da teoria ECAH para descrever o espalhamento múltiplo é limitado a concentrações baixas (10%) e moderadas (20%), pois as expressões A_0 e A_1 propostas por Allegra e Hawley (1972) e utilizadas para calcular os coeficientes do espalhamento monopolo e dipolo foram obtidas considerando que as partículas são objetos isolados e individuais (sem nenhum efeito de interações de partículas múltiplas), o que na prática não ocorre para altas concentrações. Além disso, outros termos do espalhamento múltiplo podem ser necessários para melhor estimar a atenuação acústica experimental. Sem os valores apropriados dos coeficientes do espalhamento, a aplicação da

teoria de Waterman e Truell (1961) do espalhamento múltiplo para descrever as medidas experimentais em altas concentrações torna-se insignificante, conforme discutido em McClements (1992) e McClements e Povey (1989).

McClements e Povey (1989) comentam que não considerar o efeito da alta consistência na teoria do espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961) também pode aumentar os desvios entre os cálculos teóricos e as medidas experimentais para altas concentrações. Nestas condições, as partículas ficam muito próximas umas das outras de modo que o meio que envolve as partículas apresenta suas propriedades termofísicas diferente da fase contínua. Esse fenômeno não é considerado na teoria do espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961).

Além disso, as teorias de Isakovith, Core-Shell, Fase-Acoplada, do espalhamento múltiplo e espalhamento múltiplo estendido utilizadas neste trabalho procuram descrever o espectro de atenuação teórico considerando que todas as partículas possuem o mesmo tamanho (monodispersa). Portanto, as expressões utilizadas para computar o espectro de atenuação teórico a partir de uma distribuição de tamanho de partículas podem não ser adequadas.

A separação dos mecanismos de dissipação acústica da teoria ECAH do espalhamento simples através do modelo MMcECAHi foi derivada para emulsões diluídas, ou seja, os termos ϕ_v^2 que podem contribuir para a quantificação da atenuação total foram negligenciados.

Além disso, conforme relatado por Richter, Voigt e Ripperger (2007) o simples cálculo da atenuação devido a absorção intrínseca por ser inversamente proporcional à fração de volume, pode ser inadequado. Outra fonte de erro pode estar associada à dosagem da fase dispersa e possíveis efeitos de separação durante o processo de emulsificação, como o processo de sedimentação, devido à massa específica da fase dispersa (água) ser maior do que a fase contínua (óleo de girassol).

Richter, Voigt e Ripperger (2007) reportam ainda que uma possível fonte de erro entre os espectros de atenuação medidos e previstos é o fato de que o óleo vegetal utilizado pode conter aditivos. A presença de mais de um componente pode levar a diferentes comportamentos de propagação e espalhamento do som e, portanto, a diferentes espectros de atenuação. Além disso, para os cálculos dos espectros de atenuação teórica, são utilizadas propriedades médias obtidas por outros autores que podem introduzir erros nas medições devido a uma aproximação do comportamento do fluido.

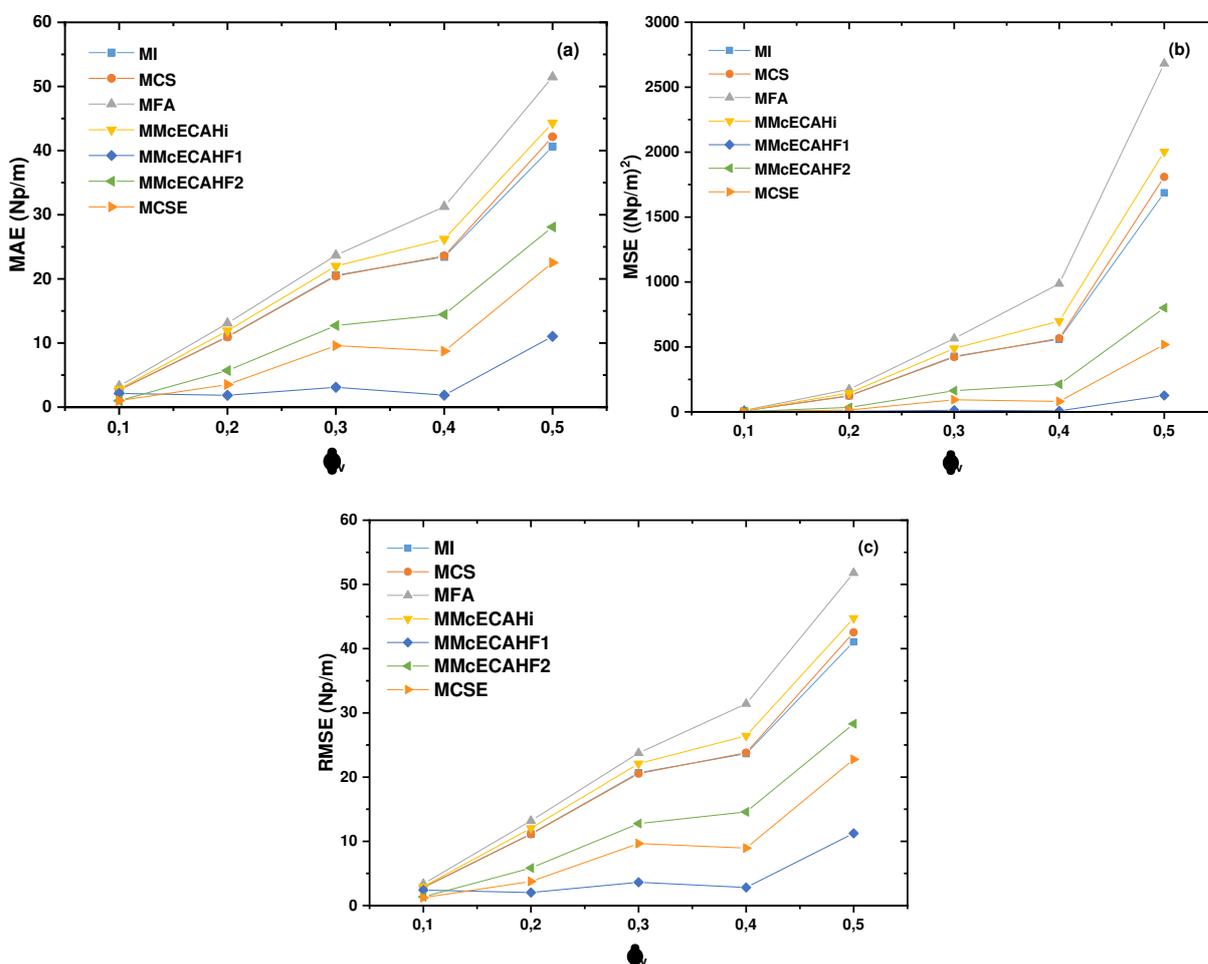
O mecanismo de atenuação intrínseca é mostrado para demonstrar a influência dos outros mecanismos em relação à atenuação acústica total. Pode-se observar que a atenuação

intrínseca diminui com o aumento da concentração da fase dispersa devida a baixa atenuação acústica da água. Para baixas concentrações e emulsões monomodais (de 10% e 20%), os modelos acústicos conseguem descrever muito bem o excesso de atenuação acústica. Como a atenuação total que corresponde a soma das atenuações devido a absorção intrínseca, absorção térmica, absorção viscosa e ao espalhamento ($\alpha_t = \alpha_{\text{abs.int}} + \alpha_{\text{abs.tér}} + \alpha_{\text{abs.vis}} + \alpha_{\text{abs.esp}}$), pode-se dizer que os mecanismos dominantes correspondem aos mecanismos de dissipação térmica juntamente com a absorção intrínseca, sendo este último maior contribuidor para o espectro de atenuação total. Porém, para altas concentrações, diâmetros de gotas maiores e emulsões multimodais (30, 40 e 50%), outros mecanismos, como por exemplo, o de absorção viscosa ou espalhamento elástico podem estar se tornando significativos devido ao aumento da atenuação acústica experimental. No caso das emulsões de água em óleo de girassol, a diferença nas massas específicas entre as fases é pequena e o efeito da dissipação viscosa pode ser menor.

De acordo com McClements e Povey (1989), embora as perdas térmicas sejam normalmente insignificantes para sistemas emulsionados que apresentam tamanhos de gotículas maiores e altas frequências, a presença de gotas grandes para amostras com concentrações maiores pode estar contribuindo para o aumento da atenuação total. Como os modelos acústicos aplicados nesta etapa são limitados para o regime de comprimento de onda longo, a atenuação acústica teórica não consegue acompanhar a tendência de crescimento em relação ao espectro de atenuação experimental para altas concentrações e sistemas polidispersos que apresentam tamanho de particular grandes.

Na Figura 5. 37 são mostrados os resultados dos parâmetros estatísticos utilizados para a avaliação dos modelos acústicos para cada concentração, conforme seção 4.8. Conforme pode ser observado, os modelos MMcECAHF1, MMcECAHF2 e o MCSE apresentaram os menores desvios em relação aos dados experimentais para todas as concentrações e essas discrepâncias aumentam com o aumento da concentração da fase dispersa.

Figura 5. 37 – Resultados de avaliação dos modelos acústicos através dos parâmetros estatísticos do MAE (Erro Absoluto Médio), MSE (Erro Quadrático Médio) e RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio) para o procedimento experimental I.



Na Figura 5. 38a a Figura 5. 42a são apresentados os resultados das distribuições de tamanho de partículas obtidas pela difração a laser e os calculados a partir das medições ultrassônicas para todas as concentrações da fase dispersa. Nas Figura 5. 38b a Figura 5. 42b são mostrados os espectros de atenuação experimental e os teóricos calculados a partir dos parâmetros otimizados que melhor se ajustaram aos dados experimentais para todas as concentrações da fase dispersa.

Os resultados mostram que para todas as emulsões, houve uma concordância entre as distribuições de tamanho de gota previstas pela espectroscopia ultrassônica com o uso dos modelos acústicos e as obtidas pela difração a laser. Embora praticamente todas as distribuições de densidade baseadas na distribuição log-normal pareçam deslocar para tamanhos de gotículas menores, os resultados se mostram plausíveis, pois tanto a tendência quanto a ordem de magnitude das distribuições de tamanho são comparáveis.

Figura 5. 38 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 10% e procedimento experimental I.

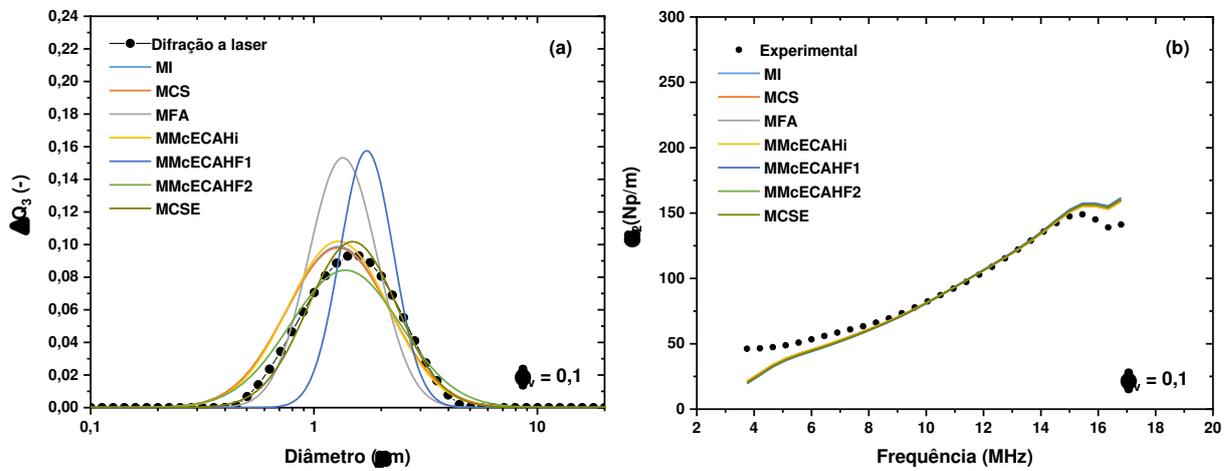


Figura 5. 39 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 20% e procedimento experimental I.

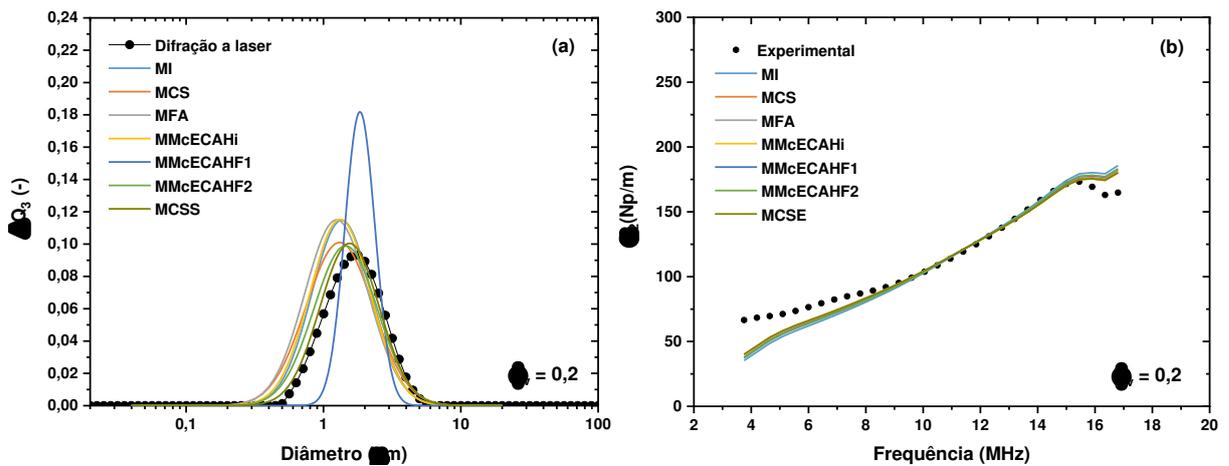


Figura 5. 40 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 30% e procedimento experimental I.

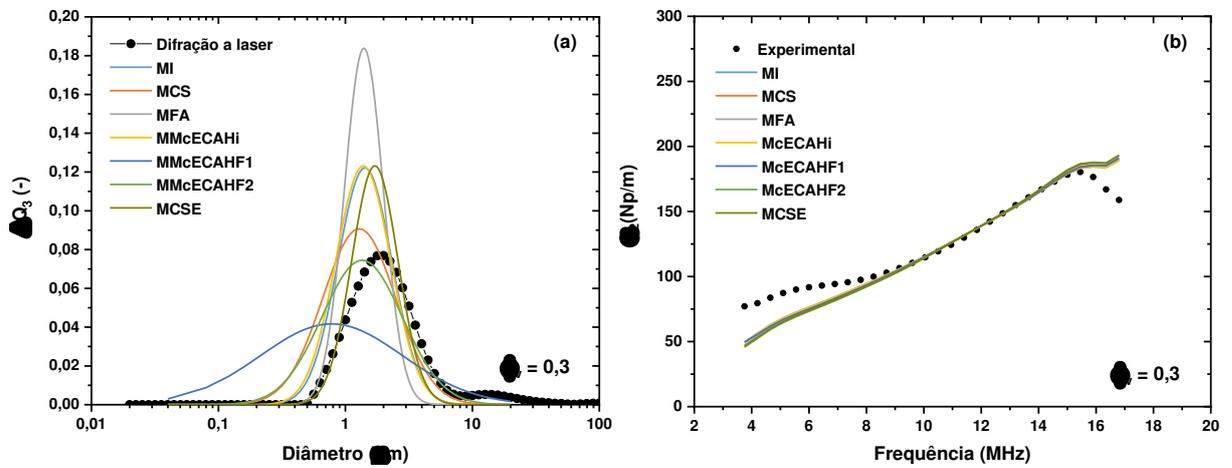


Figura 5. 41 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 40% e procedimento experimental I.

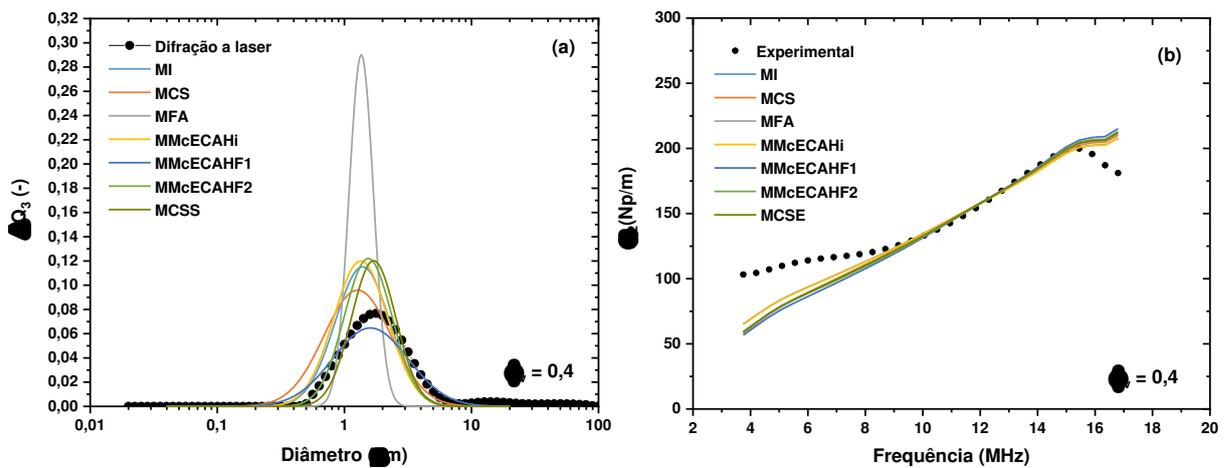
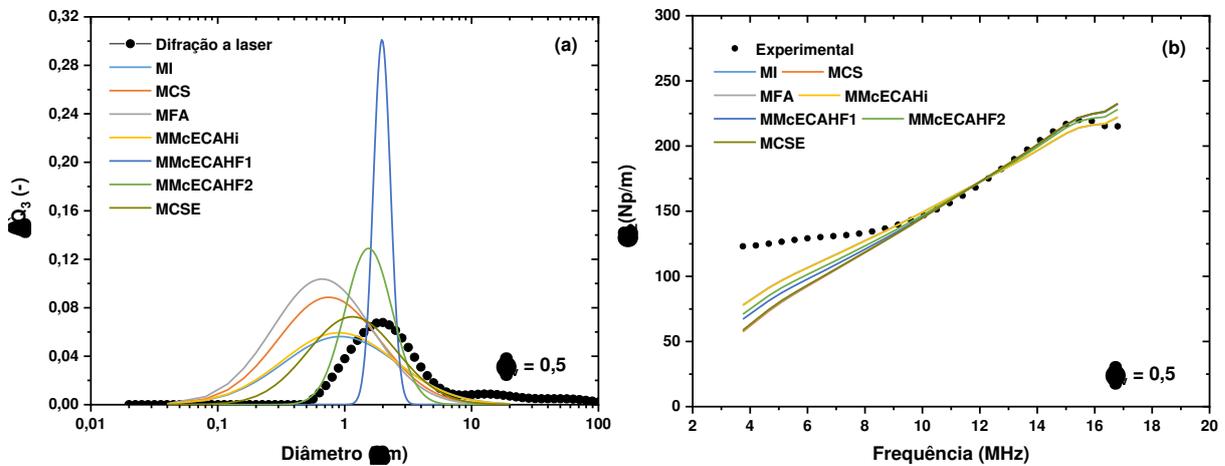


Figura 5. 42 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 50% e procedimento experimental I.



Pode-se observar ainda que os desvios entre os diâmetros médios estimados pelas medidas ultrassônicas e pela técnica da difração a laser tendem a aumentar à medida em que aumenta a concentração da fase dispersa devido aos espectros de atenuação ultrassônica teóricos e experimentais se distanciarem significativamente para altas concentrações, isto é, os modelos acústicos não conseguem acompanhar a tendência de crescimento do espectro de atenuação das amostras.

Embora o modelo MMcECAHF1 tenha previsto o espectro de atenuação experimental com menores erros para as concentrações de 30, 40 e 50%, os diâmetros médios e os desvios padrões estimados apresentam desvios significativos em relação aos obtidos pela a técnica da difração a laser. Portanto, o modelo MMcECAHF1 não apresenta boas características para a otimização de parâmetros baseada numa distribuição de tamanho de partículas.

Na Tabela 5. 8 são mostradas as incertezas para os parâmetros estimados de diâmetro mediano d_{50} e o parâmetro de forma σ que descrevem as distribuições de tamanho de gotas para duas concentrações de fase dispersa e todos os modelos teóricos. Diferentemente das incertezas para os espectros de atenuação total calculados pelas distribuições de tamanho obtidas pelas curvas ajustadas a partir dos dados de difração a laser, neste caso, foram usadas cada uma das dez medições ultrassônicas para realizar o procedimento de inversão matemática e estimar os parâmetros que descrevem as distribuições de tamanho, conforme mostrados na Tabela 5. 8. As incertezas dependem do modelo acústico e da concentração de fase dispersa. Para uma concentração de 10%, as incertezas são quase da mesma ordem de magnitude, exceto

para os modelos McECAHF1 e MCSE, que apresentaram valores mais altos em comparação aos outros modelos. Para a concentração de 50%, as maiores incertezas foram para os modelos MI, MCS e MFA, e devem-se principalmente aos maiores desvios obtidos entre os espectros de atenuação experimental e teórico, como mostrados na Figura 5. 35. Portanto, as maiores incertezas para os parâmetros estimados que descrevem as distribuições de tamanho de gotas estão relacionadas aos maiores desvios entre as medições experimentais e simuladas dos espectros de atenuação acústica.

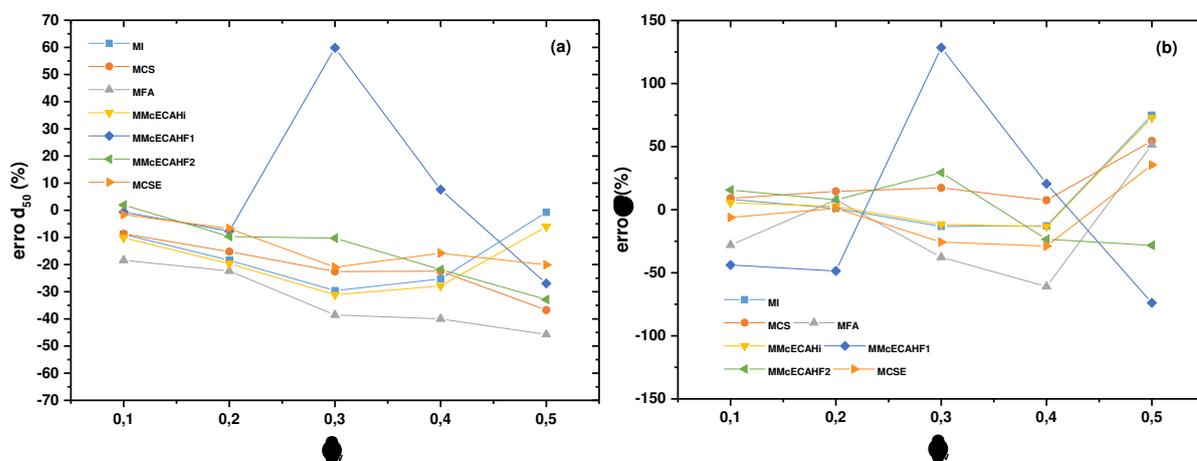
Tabela 5. 8 – Incertezas dos parâmetros estimados pela técnica de espectroscopia ultrassônica para o diâmetro médio d_{50} e parâmetro de forma σ das distribuições de tamanho de gotas para duas concentrações de fase dispersa e todos os modelos teóricos – procedimento experimental I.

ϕ_v	Modelo	d_{50} (μm)	σ
0,1	MI	0,852±0,087	0,531±0,013
	MCS	0,854±0,090	0,535±0,011
	MFA	0,763±0,107	0,353±0,014
	MMcECAHi	0,840±0,086	0,517±0,013
	McECAHF1	0,929±0,243	0,275±0,038
	McECAHF2	0,953±0,084	0,567±0,021
	MCSE	0,920±0,221	0,460±0,061
0,5	MI	1,370±0,128	1,042±0,029
	MCS	0,873±0,600	0,920±0,266
	MFA	0,749±0,152	0,902±0,297
	MMcECAHi	1,297±0,026	1,030±0,030
	McECAHF1	1,008±0,088	0,155±0,045
	McECAHF2	0,927±0,067	0,427±0,019
	MCSE	1,103±0,264	0,807±0,189

Na Figura 5. 43 são mostrados os erros percentuais calculados conforme a Equação (4.29) dos diâmetros médios e dos desvios padrões. O erro percentual do diâmetro mediano para praticamente todos os modelos acústicos e todas as concentrações tende a ficar abaixo dos valores obtidos pela difração a laser. Quanto maior a concentração da fase dispersa, maiores os desvios. Não foi observada nenhuma tendência em relação à concentração da fase dispersa para o erro médio percentual do desvio padrão da distribuição. Os “erros percentuais” calculados são apenas aparentes, ou seja, uma forma avaliar os desvios entre dados reportados neste trabalho com os obtidos pela difração a laser, pois o fato da medição do instrumento *Mastersizer* diluir a amostra para uma concentração inferior a 0,1% em volume, possivelmente pode provocar alterações na distribuição inicial da amostra. Outro fato importante para se obter uma

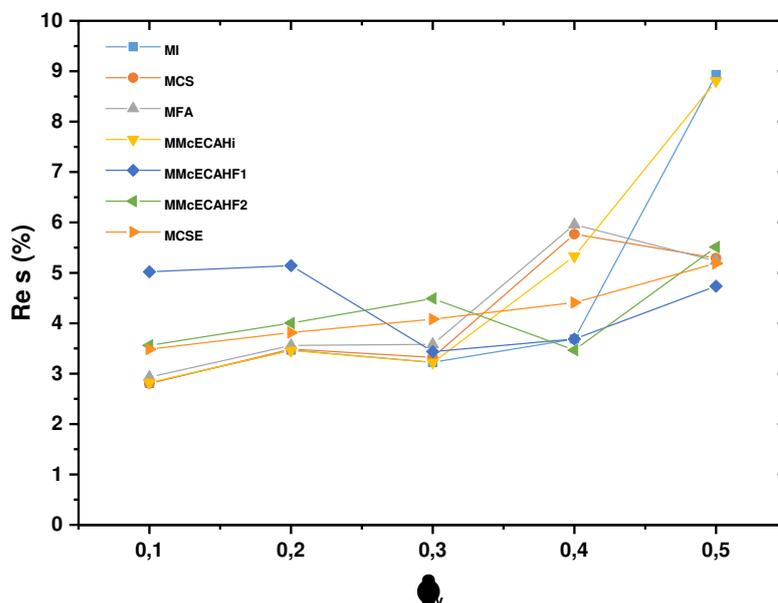
medição mais precisa no *Mastersizer*, são necessários valores dos índices de refração das fases dispersa e contínua. As análises foram realizadas com valores aproximados para as fases, devido à falta de um instrumento de medição do índice de refração. Além disso, o instrumento *light scattering* calcula a distribuição do tamanho de partícula a partir da técnica da difração a laser assumindo que as partículas dispersas sejam esféricas e homogêneas, o que na prática não ocorre segundo McClements (2015). A distribuição de tamanho de gotas mais próximo do real das emulsões poderia ser obtida com auxílio de sondas *in-situ* capaz de capturar imagens das gotículas, como por exemplo, a sonda SOPAT que utiliza técnicas foto-ópticas e processamento de imagens em tempo real. Mesmo usando um microscópio com uma resolução maior e corantes para melhor identificar as fases, o fato de fazer uma lamínula, onde a amostra é pressionada, fazendo um filme fino, pode modificar a amostra. Esse procedimento, juntamente com o processamento das micrografias, pode diminuir a acurácia das medições de distribuição de tamanho de gotas.

Figura 5. 43 – Erro relativo percentual para (a) diâmetro mediano e (b) desvio padrão em função da concentração da fase dispersa para o procedimento experimental I.



Na Figura 5. 44 são mostradas as variâncias dos resíduos calculadas conforme a Equação (4.30) para cada modelo acústico. Pode-se observar uma leve tendência de aumento deste parâmetro com o aumento da concentração da fase dispersa. Conforme explicado anteriormente, a diferença significativa entre os espectros de atenuação teórica e experimental, diminui a qualidade dos parâmetros ajustados resultando em maiores desvios entre as distribuições de tamanhos de gotas estimadas pelas medições ultrassônicas e estimadas pela técnica da difração a laser.

Figura 5. 44 – Variância dos resíduos em função da concentração da fase dispersa para o procedimento experimental I.



5.5.2.2. Procedimento Experimental II – Caracterização de Emulsões com Distribuição Monomodal e Gotas Grandes

Comparações entre os dados experimentais da distribuição do tamanho de gotas obtidos pela difração a laser com as correspondentes curvas ajustadas a função do tipo log-normal são mostradas na Figura 5. 45, conforme o procedimento experimental II descrito na seção 4.6.4. A incerteza do equipamento foi avaliada pelo diâmetro médio ponderado em volume d_{50} e $span$, conforme mostrado na Tabela 5. 9. Observa-se que as distribuições apresentam um comportamento praticamente monomodal em todas as concentrações das emulsões. Isto possibilitou que a função do tipo log-normal pudesse ajustar bem aos dados experimentais.

Comparando o procedimento de preparação de emulsões realizado nesta seção seção 4.6.4 (procedimento experimental II) com o procedimento de preparação da seção anterior (procedimento experimental I), observa-se que para as concentrações de 10 e 20%, praticamente não houve diferenças significativas nas distribuições de tamanho de gotas, onde os diâmetros medianos permaneceram muito próximos. Porém para as outras concentrações, ocorreram mudanças principalmente em relação aos diâmetros medianos, sendo que, para o procedimento experimental II, gotas com diâmetros maiores foram formadas. Os comportamentos monomodais praticamente se preservaram.

Figura 5. 45 – Curvas de distribuição do tamanho de gotas das amostras de emulsões em várias concentrações da fase dispersa obtidas pela difração a laser com as correspondentes curvas ajustadas para o procedimento experimental II.

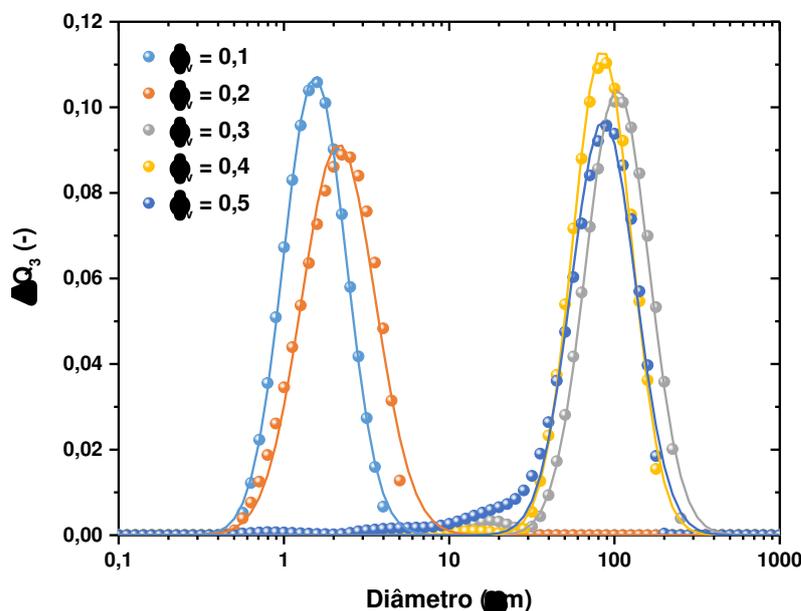


Tabela 5. 9 - Diâmetro médio ponderado em volume d_{50} (μm) e a largura da distribuição $span$, bem como os desvios padrões obtidos pela difração a laser para o procedimento experimental II.

ϕ_v	d_{50} (μm)	$span$
0,1	$1,572 \pm 0,034$	$1,124 \pm 0,030$
0,2	$2,133 \pm 0,091$	$1,260 \pm 0,022$
0,3	$102,408 \pm 1,881$	$1,142 \pm 0,040$
0,4	$83,077 \pm 0,277$	$1,037 \pm 0,033$
0,5	$78,859 \pm 0,955$	$1,277 \pm 0,054$

Na Tabela 5. 10 são apresentados o diâmetro mediano d_{50} , o desvio padrão e o Erro Quadrático Médio Ponderado (EQMP) para cada concentração estimados a partir do ajuste dos dados experimentais da distribuição do tamanho de gotas obtidos pela difração a laser. Os maiores valores do EQMP para as concentrações de 20 a 50%, estão relacionados com o surgimento de uma pequena fração de gotas menores que surgiram fora do pico monomodal como no caso da concentração de 30% e os comportamentos assimétricos e levemente bimodal das distribuições para as concentrações de 20 e 50%. Conforme observado na Figura 5. 45, devido ao bom ajuste da função tipo log-normal aos dados experimentais de difração a laser, as distribuições ajustadas foram utilizadas para computar os espectros de atenuação teórica das emulsões. Os valores dos desvios padrões para as diferentes concentrações são de mesma ordem de magnitude. Para as concentrações de 10 e 20%, os valores dos diâmetros medianos d_{50} são

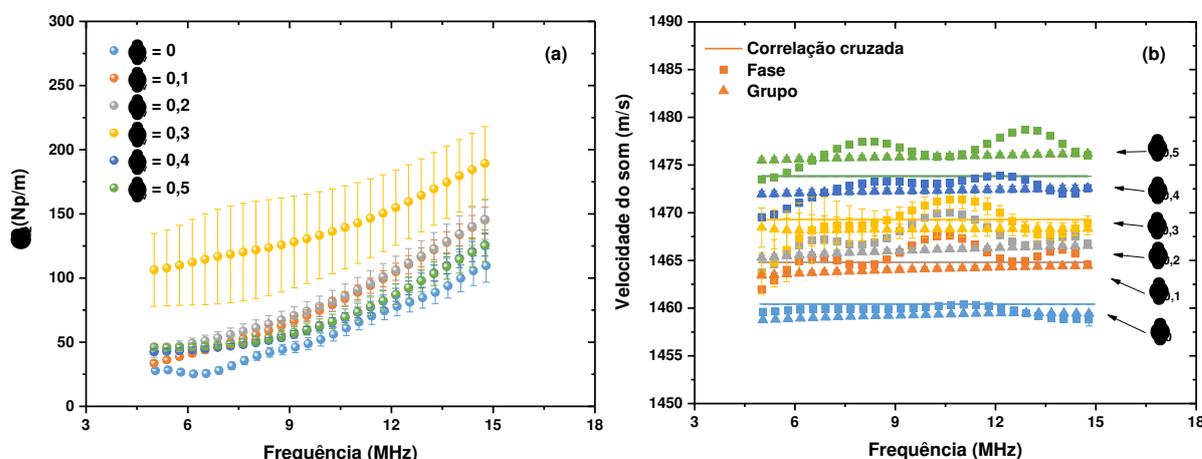
muito semelhantes em torno de 2 μm . Porém, para as concentrações de 30, 40 e 50% ocorreu um salto nos diâmetros medianos d_{50} apresentando gotas com tamanho maiores que 100 μm .

Tabela 5. 10 – Diâmetro médio, desvio padrão e o EQMP para cada concentração obtido a partir do ajuste dos dados de difração a laser para o procedimento experimental II.

ϕ_v (-)	d_{50} (μm)	σ	EQMP $\cdot 10^{-6}$
0,1	1,859 \pm 0,042	0,430 \pm 0,009	0,918 \pm 0,076
0,2	2,765 \pm 0,236	0,500 \pm 0,018	9,827 \pm 8,526
0,3	126,131 \pm 1,461	0,439 \pm 0,011	3,200 \pm 0,315
0,4	99,425 \pm 1,689	0,406 \pm 0,010	3,889 \pm 0,471
0,5	106,151 \pm 1,198	0,465 \pm 0,011	11,414 \pm 1,171

Na Figura 5. 46a e Figura 5. 46b são mostrados o espectro de atenuação acústica e as velocidades longitudinal, de grupo e de fase para diferentes concentrações da fase dispersa. Conforme observado na Figura 5. 46a, para as concentrações de 10 e 20% que apresentaram distribuições com tamanho de gotas pequenas, os espectros de atenuação exibiram uma porção (até na frequência 12 MHz), que permitiu diferenciar as duas concentrações, no qual o aumento da concentração da fase dispersa provocou um aumento no coeficiente de atenuação. Para a outra porção do espectro, os coeficientes de atenuação se sobrepuseram. Para 40 e 50%, os espectros de atenuação praticamente se sobrepuseram em toda a faixa de frequência. De modo geral, observa-se que para uma ampla faixa de frequência, ocorreu um aumento da atenuação acústica até a concentração de 30% e depois uma diminuição.

Figura 5. 46 – (a) Espectro de atenuação acústica e (b) velocidade do som para diferentes concentrações da fase dispersa para o procedimento experimental II. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.



Para a emulsão com concentração de 30% foi observado um grande desvio padrão em relação à média na medição da atenuação acústica. Nesta condição, houve uma mudança no comportamento reológico desta mistura em relação às demais. Enquanto as emulsões com concentração de 10, 20, 40 e 50% apresentaram boa escoabilidade, a emulsão com concentração de 30% apresentou um aspecto muito viscoso e de difícil escoamento pela célula de medição. Isso possivelmente interferiu na capacidade de preencher a câmara de medição corretamente e a leitura contínua dos sinais ultrassônicos, o que pode ter provocado os grandes desvios padrões no espectro de atenuação acústica para a concentração de 30%. O relatório de análise do equipamento *Mastersizer* (ver anexo C) reportou um aumento significativo na concentração da amostra diluída, no qual as amostras de 10 e 20% apresentaram uma concentração média de 0,0042 e 0,0035 % em volume, respectivamente, porém para a concentração de 30%, a concentração média após diluição foi de 0,3553% em volume, seguindo com uma diminuição para 0,3002 e 0,1816% em volume para as concentrações das emulsões de 40 e 50%. Esse fato também pode ser um indicativo do aumento da viscosidade da emulsão, seguido com sua diminuição com o aumento da concentração de água.

Na Figura 5. 46b são mostradas as velocidades obtidas pela correlação cruzada, grupo e de fase em função da frequência para diferentes concentrações de fase dispersa. Observa-se que ocorre um aumento das velocidades com o aumento da concentração da fase dispersa. Este aumento da velocidade pode estar associado com o estado de agregação das gotículas. O empacotamento e a formação de gotas grandes favorecem a propagação do ultrassom na fase dispersa que apresentam maior velocidade acústica do que o óleo de girassol. Além disso, conforme comentado anteriormente, para as concentrações de 40 e 50%, não foram observadas variações nos espectros de atenuação para altas frequências, porém, variações significativas nas velocidades de fase foram observadas. Esse comportamento é um forte indicativo de que o mecanismo de espalhamento governa a propagação ultrassônica nessas situações, conforme explica Povey (1997).

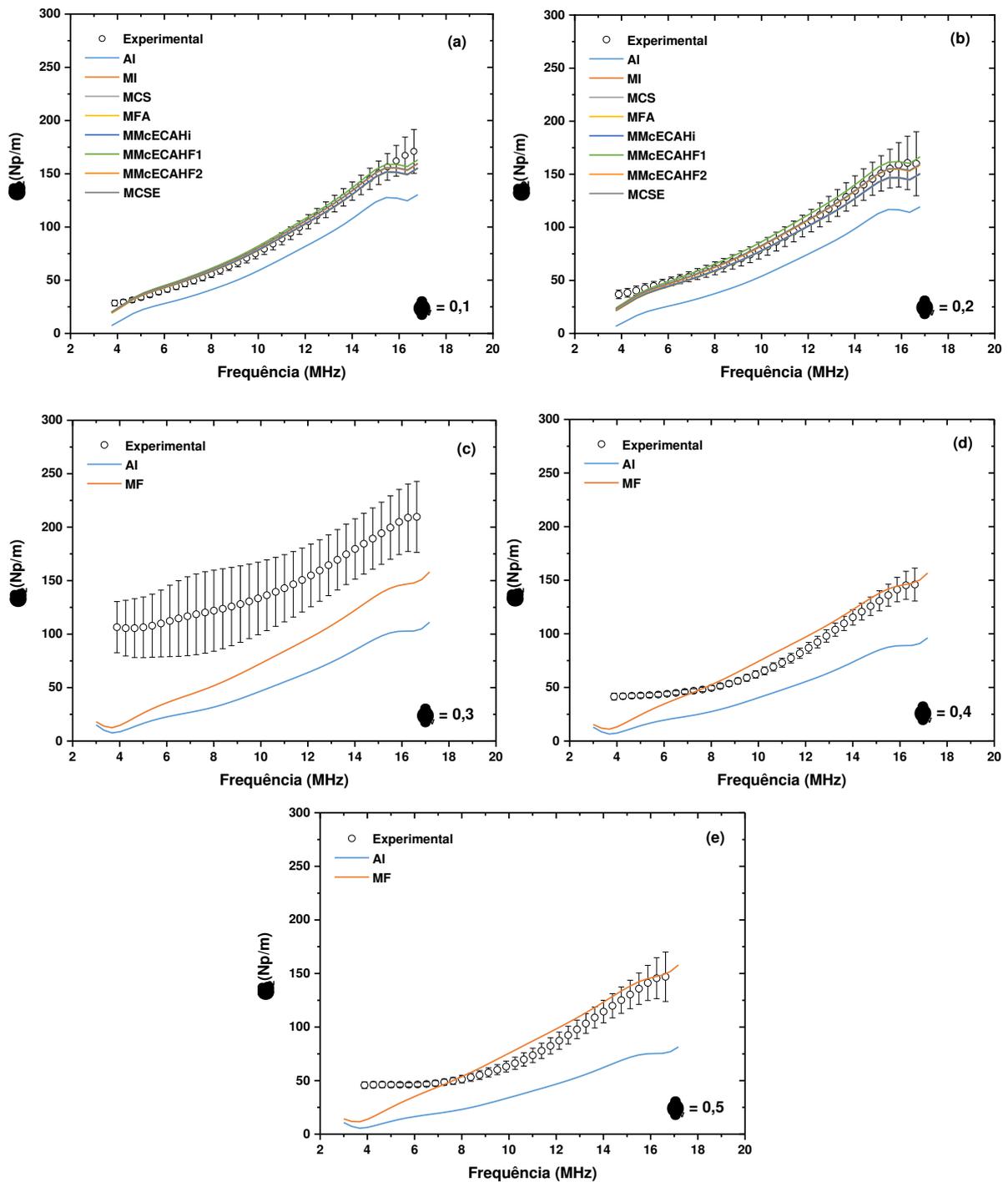
Na Tabela 5. 11 são mostrados os resultados dos cálculos de incertezas dos modelos acústicos considerando as repetições das curvas ajustadas aos dados de difração a laser para três frequências específicas e todas as concentrações de fase dispersa. Os resultados mostram que as incertezas aumentam com a frequência ultrassônica. Os maiores valores de incertezas foram obtidos para concentração de 20%, nos quais obtiveram-se maiores incertezas nos diâmetros medianos d_{50} ajustados, conforme mostrado na Tabela 5. 10. As incertezas para o modelo de Faran (1951) foram menores em relação as incertezas para os demais modelos acústicos e correspondem a mesma ordem de magnitude.

Tabela 5. 11 - Atenuação teórica em frequências específicas e em todas as concentrações de fase dispersa para os diferentes modelos teóricos obtidos a partir dos ajustes das três medições por difração a laser usando uma função de distribuição do tipo log-normal para o procedimento experimental II.

ϕ_v	Modelo	Frequência (MHz)		
		7,00	10,65	12,84
0,1	MI	49,587±0,189	84,461±0,231	115,751±0,255
	MCS	49,589±0,189	84,462±0,231	115,751±0,255
	MFA	48,452±0,166	83,234±0,207	114,470±0,231
	MMcECAHi	49,467±0,188	84,327±0,229	115,614±0,253
	McECAHF1	51,381±0,176	87,845±0,209	120,401±0,227
	McECAHF2	50,213±0,178	85,926±0,215	117,928±0,235
	MCSE	50,741±0,185	86,532±0,223	118,557±0,244
	0,2	MI	52,623±0,461	86,234±0,565
MCS		52,641±0,462	86,242±0,565	115,849±0,624
MFA		50,856±0,406	84,349±0,507	113,891±0,565
MMcECAHi		52,328±0,454	85,898±0,555	115,499±0,613
McECAHF1		56,869±0,400	93,830±0,480	125,976±0,528
McECAHF2		54,396±0,419	89,778±0,508	120,806±0,561
MCSE		55,334±0,441	90,847±0,534	121,909±0,589
0,3		MF	46,140±0,047	85,851±0,055
0,4	MF	42,142±0,014	79,654±0,035	108,520±0,044
0,5	MF	41,363±0,033	77,077±0,074	103,939±0,094

Na Figura 5. 47 são apresentados os espectros de atenuação experimental obtidos para todas as emulsões juntamente com os espectros de atenuação teórico calculado usando os modelos acústicos, aplicando o procedimento descrito na seção 4.7. A absorção intrínseca (AI) também foi exibida. A aplicação dos modelos de Isakovich (MI), Core-Shell (MCS), de Fase Acoplada (MFA), de McClements e Coupland (1996) (MMcECAHi), de Waterman e Truell (1961) para a primeira abordagem (MMcECAHF1) e para a segunda abordagem (MMcECAHF2) e o ECAH-Core-Shell (MCSE) não são adequados para diâmetros de gotas grandes, como por exemplo nas concentrações de 30, 40 e 50%. Em virtude disso, as previsões destes modelos com os dados experimentais foram comparadas somente com as concentrações de 10 e 20%. Para as demais concentrações que apresentaram gotas grandes, o modelo de modelo de Faran (MF) foi avaliado.

Figura 5. 47 – Comparação dos resultados entre o espectro de atenuação acústica experimental e teórica para diferentes concentrações em volume para o procedimento experimental II. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.



Para as concentrações de 10% e 20%, as previsões dos modelos acústicos aplicados para o regime de comprimento de onda longo puderam descrever com boa concordância o espectro de atenuação acústica experimental, pois todas as atenuações teóricas permaneceram dentro dos desvios padrões das medições. Neste caso, pode-se dizer que o a dissipação térmica

é principal mecanismo de dissipação acústica, pois praticamente todos os modelos acústicos descrevem este fenômeno. Para a concentração de 30%, grandes desvios entre os dados experimentais e simulados foram obtidos em razão do grande desvio padrão das medições conforme explicado anteriormente. Para as concentrações de 40 e 50%, o modelo de Faran (1951) que descreve o espalhamento elástico conseguiu descrever com boa concordância as medições experimentais. Mesmo para altas concentrações onde os efeitos de interações partícula-partícula comumente estão presentes, a ordem de magnitudes dos espectros experimentais e simulados é equiparado.

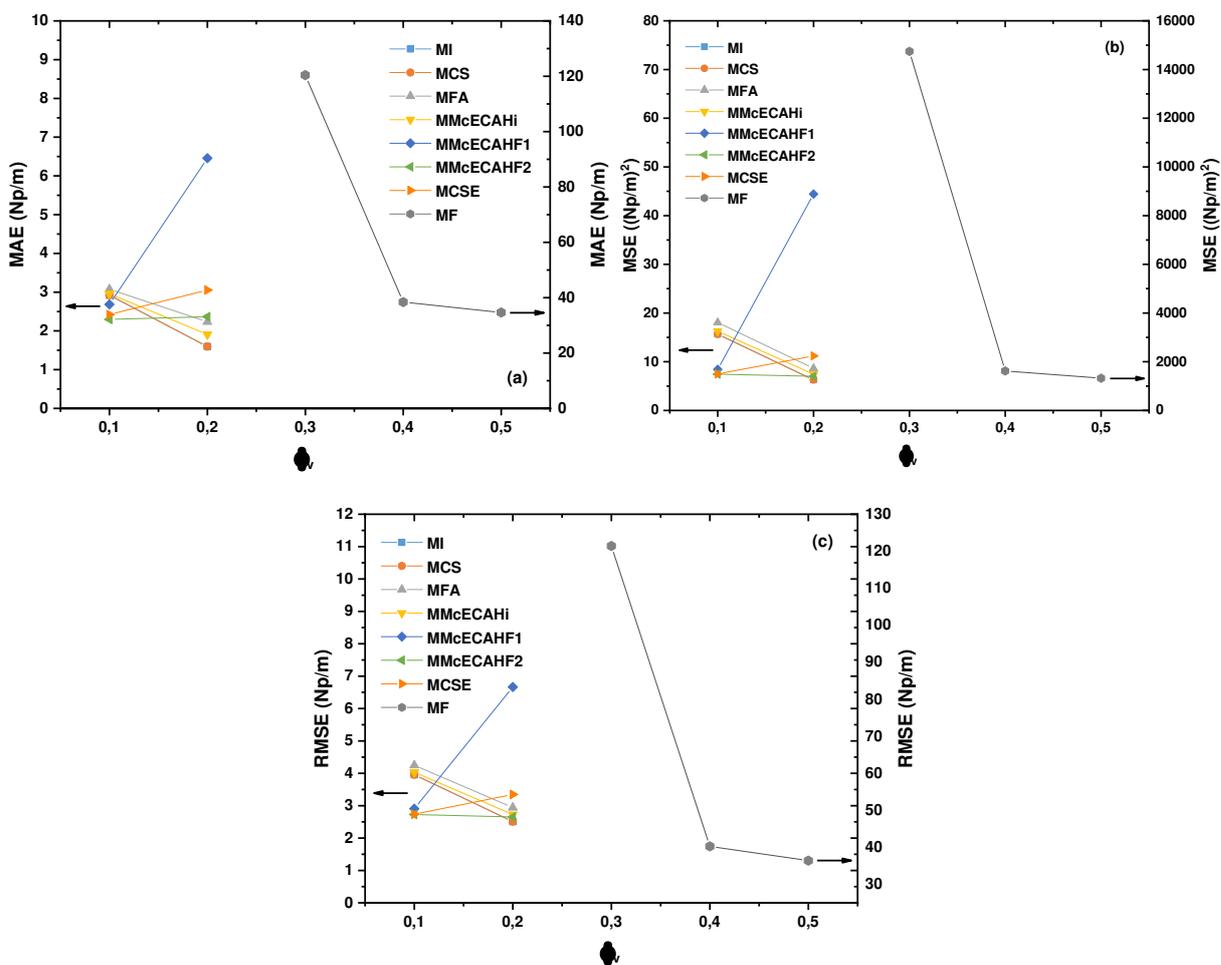
Conforme comentado anteriormente, o comportamento não linear do aumento do coeficiente de atenuação precedido por sua diminuição à medida em que ocorre o aumento da concentração da fase dispersa representa uma forte indicação de interações partícula-partícula e efeitos do espalhamento múltiplo que normalmente ocorrem em altas concentrações de fase dispersa. A identificação desses dois efeitos sobre o comportamento não linear da atenuação acústica pode tornar-se extremamente difícil, devido à falta de uma teoria apropriada que leve em consideração os efeitos combinados para partículas grandes e sistemas altamente concentrados. Embora tenha ocorrido diferenças significativas nos tamanhos das gotas, a teoria de Faran (1951) mostrou que para as concentrações de 40 e 50%, o espalhamento acústico corresponde a maior parte de contribuição para a atenuação total, devido a razoável concordância com as medições experimentais.

Uma fonte de desvios entre os espectros teóricos e experimentais, conforme relatada em McClements (1992) e Dukhin e Goetz (2017a) está relacionada com o arranjo experimental. Em altas concentrações de fase dispersa, quando uma onda ultrassônica se espalha em um conjunto de partículas, surgem componentes do espalhamento coerente e incoerente. A teoria do espalhamento elástico de Faran (1951) infere a velocidade do som e a atenuação acústica devido ao espalhamento coerente, porém, o transdutor pode quantificar parte do espalhamento incoerente que pode interferir nas medições, conforme discutido na seção 3.3.1.2. Nessa situação, o espectro de atenuação medido deverá ser menor do que os espectros de atenuação teórica, como observado nos experimentos realizados neste trabalho. Este comportamento foi estudado por McClements (1992), Shukla, Prakash e Rohani (2010b) e Dukhin e Goetz (2017a).

Na Figura 5. 48 são mostrados os resultados dos parâmetros estatísticos utilizados para a avaliação dos modelos acústicos para cada concentração. Para as concentrações de 10 e 20%, pequenos desvios em relação aos dados experimentais foram observados, com exceção do modelo de MMcECAF1 para a concentração de 20%, onde o modelo apresentou um maior

desvio. Para as demais concentrações apenas o modelo de Faran (1951) foi utilizado. O maior desvio foi observado para a concentração de 30% devido aos altos valores de atenuação acústica obtidos. Para as concentrações de 40 e 50%, os valores do MAE, MSE e RMSE para o modelo de Faran (1951) ficaram um pouco acima em relação aos modelos acústicos aplicados para o regime de comprimento de onda longo.

Figura 5. 48 - Resultados de avaliação dos modelos acústicos através dos parâmetros estatísticos do MAE (Erro Absoluto Médio), MSE (Erro Quadrático Médio) e RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio) para o procedimento experimental II.



Na Figura 5. 49a a Figura 5. 52a são mostrados os resultados das distribuições de tamanho de partículas obtidas pela difração a laser e os calculados a partir das medições ultrassônicas para todas as concentrações da fase dispersa. Nas Figura 5. 49b a Figura 5. 52b são mostrados os espectros de atenuação experimental e os teóricos calculados a partir dos parâmetros otimizados que melhor se ajustaram aos dados experimentais para todas as concentrações da fase dispersa.

Os resultados mostraram que para todas as emulsões, foi obtida uma boa concordância entre as distribuições de tamanho de gota previstas pela espectroscopia ultrassônica e as medidas pela difração a laser. Os resultados também se mostraram plausíveis, pois tanto a tendência quanto a ordem de magnitude das distribuições de tamanho são comparáveis.

Figura 5. 49 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 10% e procedimento experimental II.

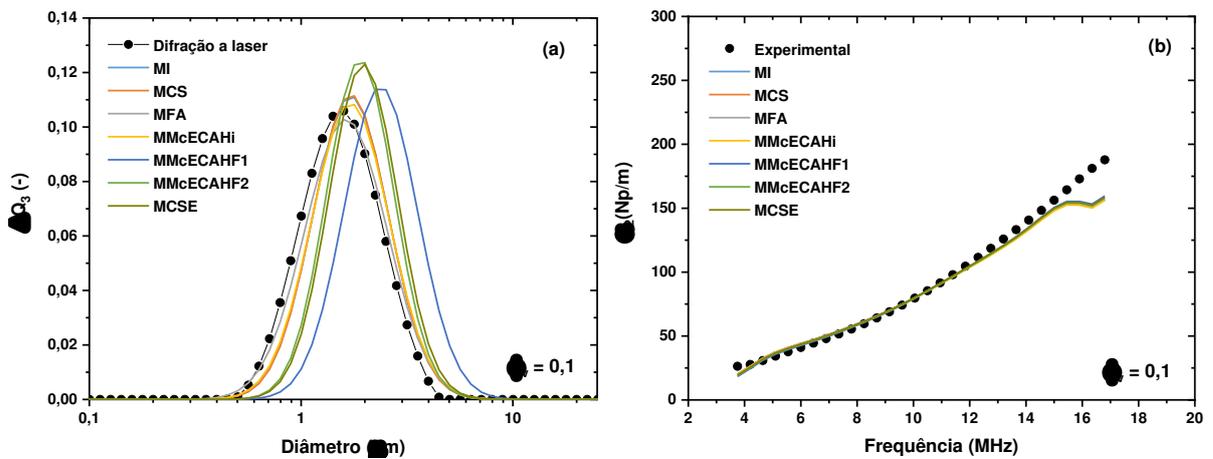


Figura 5. 50 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 20% e procedimento experimental II.

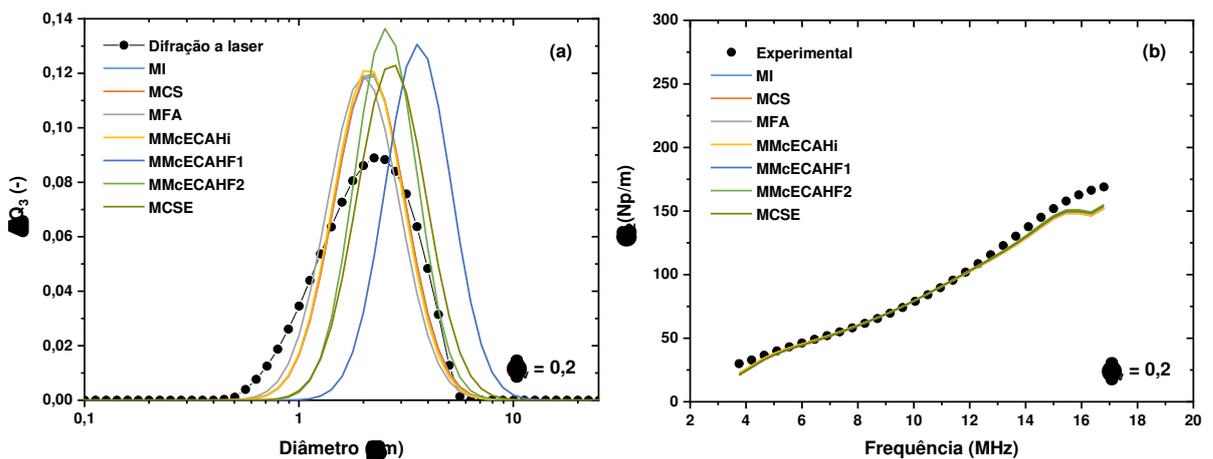


Figura 5. 51 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 40% e procedimento experimental II.

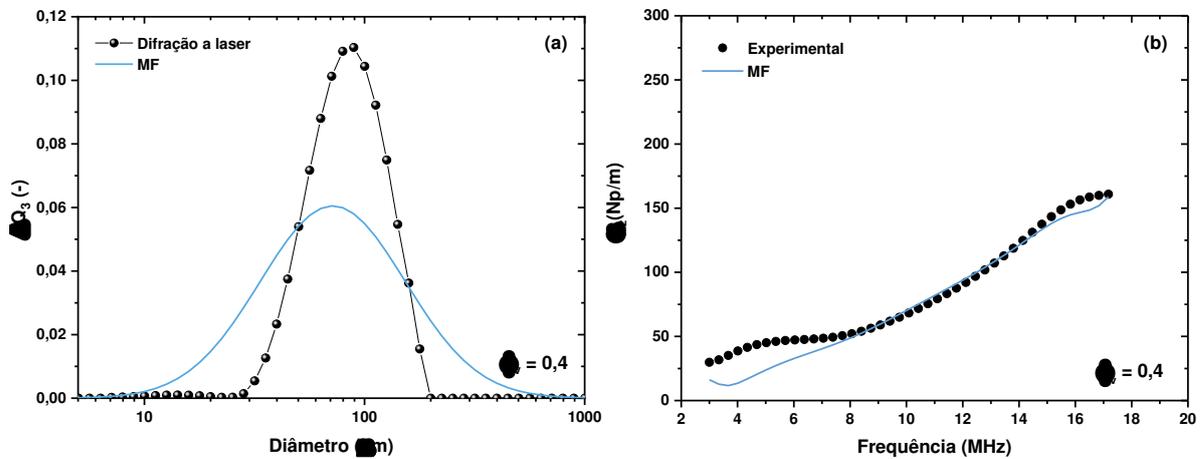
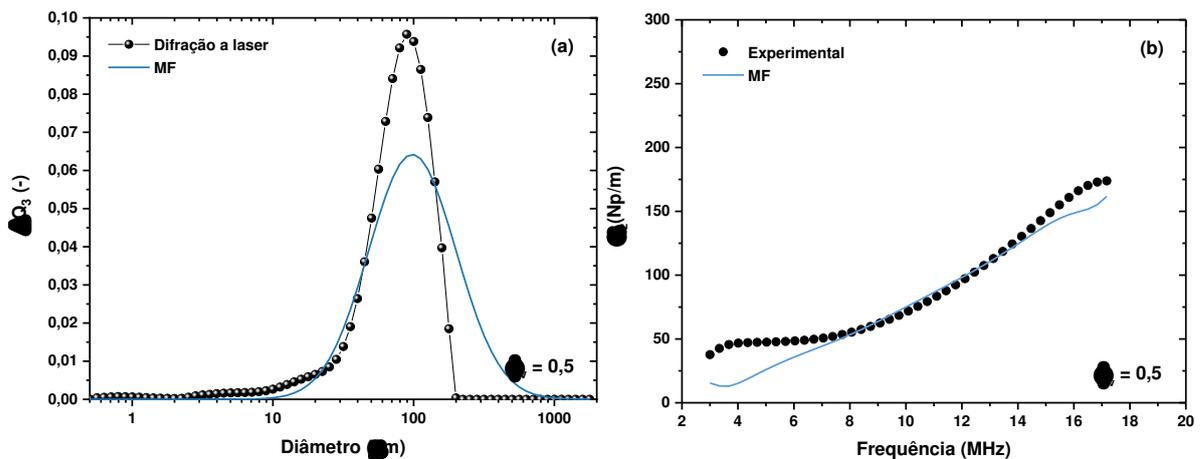


Figura 5. 52 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 50% e procedimento experimental II.



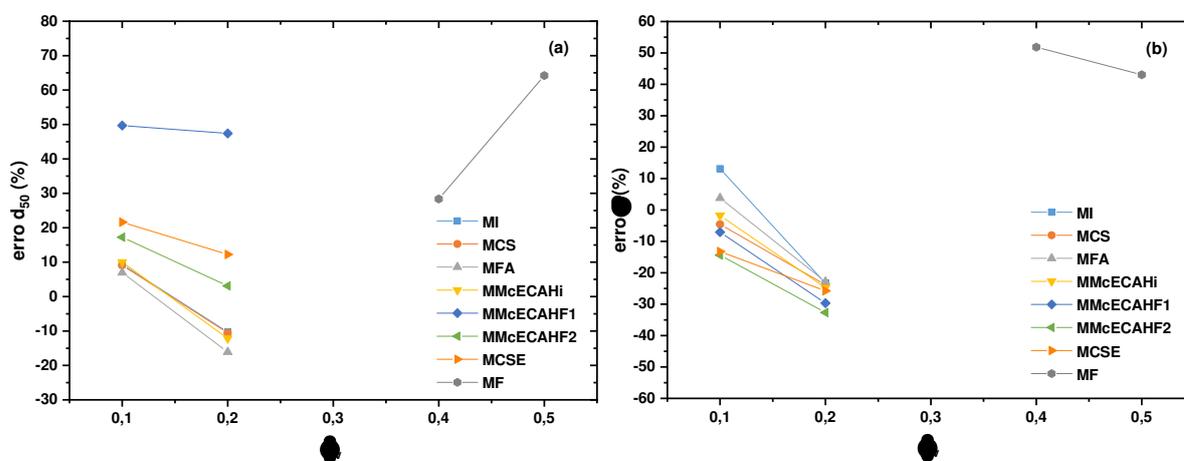
Na Tabela 5. 12 são mostradas as incertezas para os parâmetros estimados de diâmetro mediano d_{50} e o parâmetro de forma σ que descrevem as distribuições de tamanho de gotas para três concentrações de fase dispersa e os modelos teóricos utilizados. As maiores incertezas para os parâmetros estimados ocorreram para as concentrações de 40 e 50%. Isso pode estar associado aos maiores desvios entre as medições experimentais e simuladas dos espectros de atenuação acústica, conforme os erros apresentados na Figura 5. 48. Para a concentração de 10%, os valores de incertezas são quase que da mesma ordem de magnitude, com exceção do modelo de McECAF1 que apresentou maior desvio para o diâmetro mediano d_{50} .

Tabela 5. 12 – Incertezas dos parâmetros estimados pela técnica de espectroscopia ultrassônica para o diâmetro médio d_{50} e parâmetro de forma σ das distribuições de tamanho de gotas para quatro concentrações de fase dispersa e modelos teóricos – procedimento experimental II.

ϕ_v	Modelo	d_{50} (μm)	σ
0,1	MI	2,033±0,446	0,412±0,043
	MCS	2,028±0,453	0,410±0,040
	MFA	1,989±0,473	0,446±0,044
	MMcECAHi	2,045±0,445	0,422±0,045
	MMcECAHF1	2,783±1,234	0,400±0,036
	MMcECAHF2	2,180±0,595	0,368±0,069
	MCSE	2,261±0,604	0,373±0,066
0,4	MF	127,619±1,181	0,759±0,189
0,5	MF	163,262±12,590	0,715±0,407

Na Figura 5. 53 são mostrados os erros percentuais calculados conforme a Equação (4.29) dos diâmetros medianos e dos desvios padrões.

Figura 5. 53 – Erro relativo percentual para o (a) diâmetro mediano e (b) desvio padrão em função da concentração da fase dispersa para o procedimento experimental II.

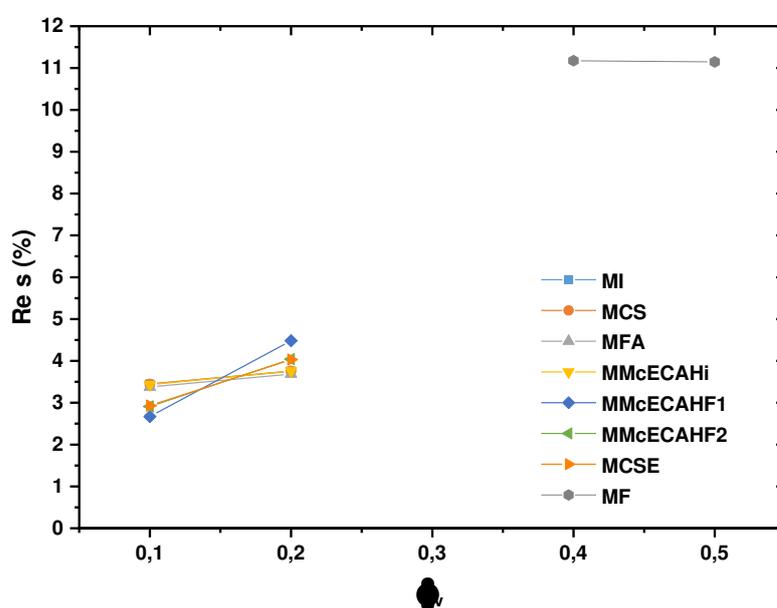


Para a concentração de 10%, os menores desvios para o diâmetro mediano e o parâmetro de forma da distribuição foram obtidos com os modelos de MFA, MCS e MMcECAHi. Para a concentração de 20%, os menores desvios em relação ao diâmetro mediano foram obtidos com os modelos de MI, MCS e MMcECAHF2, e em relação ao parâmetro de forma da distribuição foram os modelos de MI, MCS e MFA. Portanto, os melhores modelos que descreveram de forma mais satisfatória a distribuição do tamanho de gotas foram os modelos de Isakovitch (1948) e Core-Shell. Para as outras concentrações, o modelo de Faran (1951) superestimou os valores tanto dos diâmetros medianos como dos desvios padrões das

distribuições, no qual estes desvios chegaram a corresponder aproximadamente 28% e 50%, respectivamente, para a concentração de fase dispersa de 40%.

Na Figura 5. 54 são mostradas as variâncias dos resíduos para cada modelo acústico em função da concentração. Geralmente, quanto maior este parâmetro, maiores são as diferenças entre os dados experimentais e teóricos, diminuindo a qualidade dos parâmetros ajustados resultando em maiores desvios entre as distribuições de tamanhos de gotas estimadas pelas medições ultrassônicas e estimadas pela técnica da difração a laser.

Figura 5. 54 – Variância dos resíduos em função da concentração da fase dispersa para o procedimento experimental II.



5.5.2.3. Procedimento Experimental III – Caracterização de Emulsões com Distribuição Bimodal

Nesta seção apresenta-se um estudo sobre a espectroscopia ultrassônica para estimar as distribuições de tamanho de gotas para sistemas bimodais, pois devido as condições de preparação das emulsões, de acordo com o procedimento descrito na seção 4.5.4, foram obtidas distribuições com tal comportamento.

Na Figura 5. 55 são mostrados os resultados das comparações entre os dados experimentais da distribuição do tamanho de gotas obtidos pela difração a laser com as correspondentes curvas ajustadas, conforme o procedimento experimental III descrito na seção 4.6.4. A incerteza do equipamento foi avaliada pelo diâmetro médio ponderado em volume d_{50} e o *span*, conforme mostrado na Tabela 5. 13.

Figura 5.55 – Curvas de distribuição do tamanho de gotas das amostras de emulsões em várias concentrações da fase dispersa obtidas pela difração a laser com as correspondentes curvas ajustadas para o procedimento experimental III.

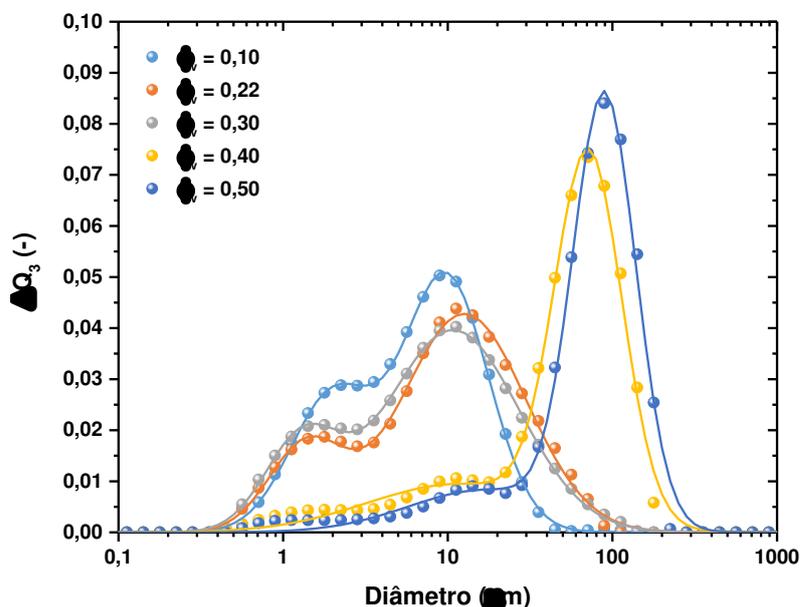


Tabela 5.13 - Diâmetro médio ponderado em volume d_{50} (μm) e a largura da distribuição $span$, bem como os desvios padrões obtidos pela difração a laser para o procedimento experimental III.

ϕ_v	d_{50} (μm)	$span$
0,10	$8,003 \pm 0,165$	$2,536 \pm 0,099$
0,22	$13,518 \pm 0,215$	$3,420 \pm 0,022$
0,30	$12,627 \pm 0,110$	$3,772 \pm 0,029$
0,40	$57,775 \pm 0,305$	$1,874 \pm 0,014$
0,50	$75,513 \pm 1,848$	$1,652 \pm 0,037$

Observa-se que as distribuições apresentaram um comportamento bimodal para as concentrações de 10, 22 e 30% e um comportamento trimodal para as concentrações de 40 e 50%. Embora os dados de difração a laser tenham apresentando um comportamento trimodal, a função utilizada para descrever o comportamento das distribuições foi a soma de duas funções log-normais (bimodal) conforme a Equação (4.18), onde são necessários 5 parâmetros para ajustar os dados experimentais da distribuição de tamanho de gotas obtidas pela difração a laser. Os parâmetros σ e d_{50} são o parâmetro de forma e o diâmetro mediano da distribuição e o parâmetro w está relacionado com a amplitude de cada distribuição log-normal. Os resultados mostram que a soma de duas funções log-normal pôde-se ajustar adequadamente aos dados experimentais obtidos pela difração a laser.

Na Tabela 5.14 são mostrados os parâmetros obtidos do procedimento de ajuste.

Tabela 5. 14 – Amplitude, desvio padrão, diâmetro médio e o EQMP para cada concentração obtido a partir do ajuste dos dados de difração a laser para o procedimento experimental III.

$\phi_v=0,10$				
Função	w	σ	d_{50} (μm)	EQMP $\cdot 10^{-6}$
Log-normal 1	0,354 \pm 0,012	0,598 \pm 0,021	2,899 \pm 0,092	0,231 \pm 0,095
Log-normal 2	-	0,593 \pm 0,020	13,924 \pm 0,495	
$\phi_v=0,22$				
Função	w	σ	d_{50} (μm)	EQMP $\cdot 10^{-6}$
Log-normal 1	0,195 \pm 0,005	0,527 \pm 0,004	1,822 \pm 0,029	0,595 \pm 0,041
Log-normal 2	-	0,864 \pm 0,006	26,601 \pm 0,347	
$\phi_v=0,30$				
Função	w	σ	d_{50} (μm)	EQMP $\cdot 10^{-6}$
Log-normal 1	0,203 \pm 0,006	0,522 \pm 0,004	1,715 \pm 0,024	0,171 \pm 0,015
Log-normal 2	-	0,924 \pm 0,009	25,254 \pm 0,463	
$\phi_v=0,40$				
Função	w	σ	d_{50} (μm)	EQMP $\cdot 10^{-6}$
Log-normal 1	0,266 \pm 0,006	1,288 \pm 0,003	61,542 \pm 1,505	2,341 \pm 0,216
Log-normal 2	-	0,470 \pm 0,003	89,338 \pm 0,924	
$\phi_v=0,50$				
Função	w	σ	d_{50} (μm)	EQMP $\cdot 10^{-6}$
Log-normal 1	0,197 \pm 0,015	1,089 \pm 0,054	56,218 \pm 3,766	2,962 \pm 0,080
Log-normal 2	-	0,440 \pm 0,002	108,712 \pm 1,552	

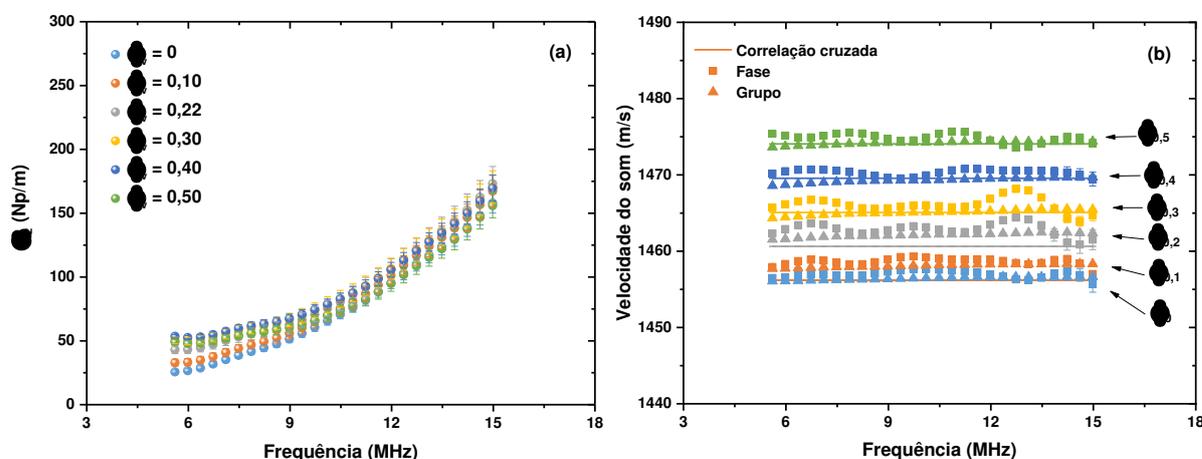
Observa-se que as distribuições de tamanho das gotas para as concentrações de 22 e 30%, apresentam um comportamento muito semelhante, conforme pode-se observar pela similaridade dos valores dos parâmetros estimados. Semelhanças entre as distribuições para as concentrações de 40 e 50% também podem ser observadas. Os maiores valores do Erro Quadrático Médio Ponderado (EQMP) foram obtidos para as concentrações de 40 e 50%, pois uma pequena quantidade de gotas menores para as duas concentrações sugere que os dados de difração a laser fossem ajustados por uma função com a soma de três funções do tipo log-normal. Até o momento, não foram reportados estudos sobre espectroscopia ultrassônica para estimar a distribuição do tamanho de gotas para sistemas particulados que apresentam comportamentos trimodais. Uma análise sobre espectroscopia ultrassônica para sistemas

polidispersos bimodais pode ser encontrada em Dukhin e Goetz (1996) e Dukhin, Goetz e Hamlet (1996).

Os espectros de atenuação acústica experimental para diferentes concentrações de fase dispersa são mostrados na Figura 5. 56a. Observa-se um aumento no coeficiente de atenuação com o aumento da concentração até 40%, seguida uma por uma diminuição para 50%. Para baixas frequências essas variações são mais pronunciadas do que em altas frequências. Os espectros de atenuação tendem a se sobrepor para altas frequências ultrassônicas. Na Figura 5. 56b são mostradas as velocidades do som obtidas pela correlação cruzada, grupo e de fase em função da frequência para diferentes concentrações de fase dispersa. O mesmo comportamento foi observado em relação a seção anterior, isto é, o aumento da concentração da fase dispersa provocou um aumento na velocidade do som. Porém, observa-se que os espectros de velocidades estão mais bem caracterizados para cada concentração em relação aos espectros de atenuação acústica. Isto mostra uma forte correlação das velocidades calculadas pela correlação cruzada, grupo e de fase com a concentração da fase dispersa.

Observa-se também, um comportamento semelhante em relação ao procedimento experimental II. As pequenas variações nos espectros de atenuação acústica e as variações significativas na velocidade de fase ao longo da frequência com o aumento da concentração da fase dispersa é um forte indicativo de que o mecanismo de espalhamento começa a governar a propagação ultrassônica para altas concentrações, de modo que a contribuição do mecanismo de dissipação térmica se torna menor.

Figura 5. 56 – (a) Espectro de atenuação acústica e (b) velocidade do som para diferentes concentrações da fase dispersa para o procedimento experimental III. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.



Na Tabela 5. 15 são mostrados os resultados dos cálculos de incertezas dos modelos acústicos considerando as repetições das curvas ajustadas aos dados de difração a laser para três frequências específicas e todas as concentrações de fase dispersa. Os resultados mostram que as incertezas aumentam com a frequência ultrassônica. Os maiores valores de incertezas foram obtidos para concentração de 50%, nos quais obtiveram-se maiores incertezas nos diâmetros medianos d_{50} ajustados, conforme mostrado na Tabela 5. 14. As incertezas para o modelo de Faran (1951) aumentam com o aumento do diâmetro mediano d_{50} devido a maior sensibilidade do modelo para diâmetros de partículas grandes. As incertezas para os demais modelos acústicos correspondem a mesma ordem de magnitude.

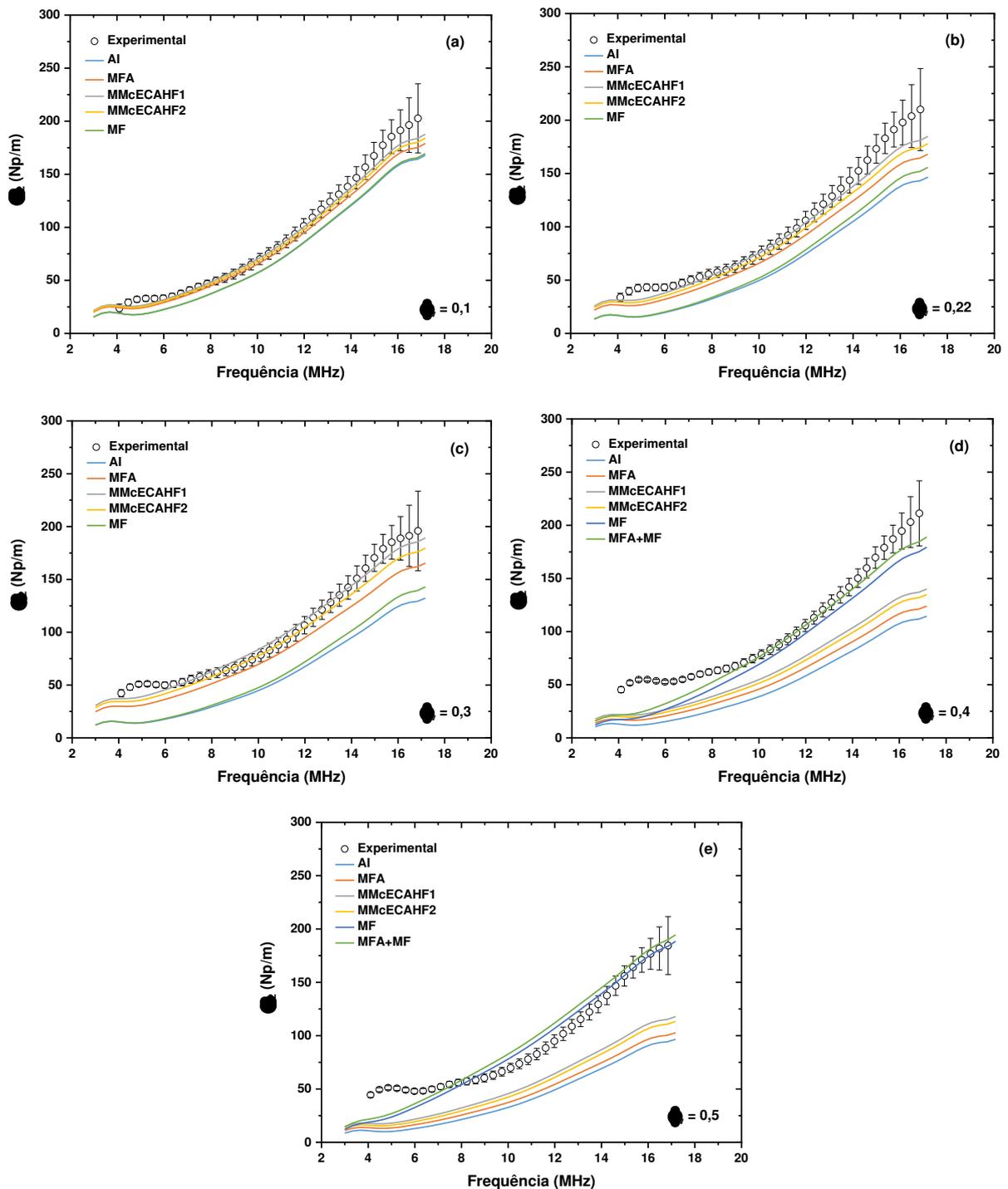
Tabela 5. 15 – Atenuação teórica em frequências específicas e em todas as concentrações de fase dispersa para os diferentes modelos teóricos obtidos a partir dos ajustes das três medições por difração a laser usando a soma de duas funções de distribuição do tipo log-normal para o procedimento experimental III.

ϕ_v	Modelo	Frequência (MHz)		
		6,9	10,5	12,9
0,10	MFA	35,944±0,056	71,150±0,070	109,294±0,078
	McECAHF1	39,259±0,055	76,268±0,065	115,792±0,071
	McECAHF2	37,753±0,058	73,997±0,070	113,003±0,077
	MF	29,620±0,002	63,549±0,008	101,138±0,015
0,22	MFA	37,840±0,028	70,246±0,035	104,453±0,039
	McECAHF1	44,967±0,033	80,673±0,043	117,408±0,049
	McECAHF2	41,972±0,031	76,301±0,039	112,123±0,044
	MF	26,624±0,007	57,918±0,018	92,313±0,026
0,30	MFA	41,497±0,041	72,755±0,052	104,752±0,058
	McECAHF1	52,260±0,054	88,103±0,071	123,563±0,081
	McECAHF2	48,051±0,050	81,935±0,063	116,106±0,071
	MF	24,247±0,011	52,975±0,028	84,476±0,041
0,40	MFA	25,260±0,024	49,592±0,032	75,687±0,036
	McECAHF1	31,960±0,037	59,275±0,047	87,818±0,053
	McECAHF2	29,372±0,038	55,718±0,046	83,652±0,051
	MF	35,649±0,021	75,873±0,017	112,657±0,029
	MFA+MF	40,317±0,045	81,626±0,038	118,316±0,041
0,50	MFA	20,348±0,125	40,605±0,160	62,422±0,180
	McECAHF1	26,450±0,211	49,545±0,276	73,733±0,317
	McECAHF2	23,947±0,180	46,246±0,229	69,972±0,259
	MF	42,528±0,197	84,795±0,277	120,986±0,333
	MFA+MF	45,932±0,082	89,040±0,121	125,716±0,157

Na Figura 5. 57 são mostrados os espectros de atenuação experimental para todas as concentrações de fase dispersa juntamente com as previsões dos modelos de Fase Acoplada

(MFA), de Waterman e Truell (1961) (primeira, MMcECAHF1 e segunda, MMcECAHF2 abordagens, respectivamente), Faran (MF) e a absorção intrínseca (AI). Os demais modelos utilizados nas seções anteriores não foram aplicados nesta análise, pois não se mostraram numericamente válidos para a faixa de tamanhos de gotas encontradas nesta situação.

Figura 5. 57 – Comparação dos resultados entre o espectro de atenuação acústica experimental e teórica para diferentes concentrações em volume para o procedimento experimental III. As incertezas do tipo A são representadas pelas barras de erros.



Para a concentração de 10%, os modelos de Fase Acoplada (MFA) e as duas abordagens de cálculo do modelo de Waterman e Truell (1961) puderam descrever com boa concordância os espectros de atenuação experimental. A curva teórica do modelo de Faran ficou muito próxima da atenuação devido a absorção intrínseca, mostrando que a contribuição do espalhamento elástico é desprezível para a faixa de tamanho de gotas obtidas nesta concentração, conforme mostrado na Figura 5. 55.

Para a concentração de 20%, os melhores resultados foram obtidos para as duas abordagens do modelo de Waterman e Truell (1961), pois os espectros de atenuação teórico permaneceram dentro do desvio padrão das medições. Os resultados da atenuação teórica do modelo de Fase Acoplada (MFA) ficaram um pouco abaixo do espectro de atenuação experimental. A contribuição do espalhamento elástico descrita pelo modelo de Faran tornou-se um pouco mais significativa devido à presença de gotas maiores, conforme mostrado na Figura 5. 55, porém, os espectros de atenuação experimental e a boa concordância do modelo de Waterman e Truell (1961), mostram que o mecanismo de dissipação térmica ainda representa a maior contribuição para a atenuação total devido a presença das partículas. Para a concentração de 30%, comportamento semelhante é observado.

Para a concentração de 40%, observa-se que os modelos de Fase Acoplada (MFA) e as duas abordagens de cálculo do modelo de Waterman e Truell (1961) são pobres em descrever o espectro de atenuação experimental devido a presença de gotas grandes, conforme mostrado na Figura 5. 55. Nesta situação, a contribuição devido ao espalhamento torna-se significativa de modo que somente a atenuação devida ao modelo de Faran quase permite representar todo o espectro de atenuação experimental. Como na prática os mecanismos de dissipação acústica nunca ocorrem separadamente, é possível que perdas térmicas e viscosas possam estar ocorrendo. Partindo desse princípio, a contribuição do espalhamento elástico foi adicionada as contribuições térmicas e viscosas do modelo de Fase-Acoplada, conforme mostrada na Figura 5. 55d. Observa-se que a junção das teorias de Fase-Acoplada e Faran puderam representar com boa concordância os espectros de atenuação experimental para um sistema altamente concentrado.

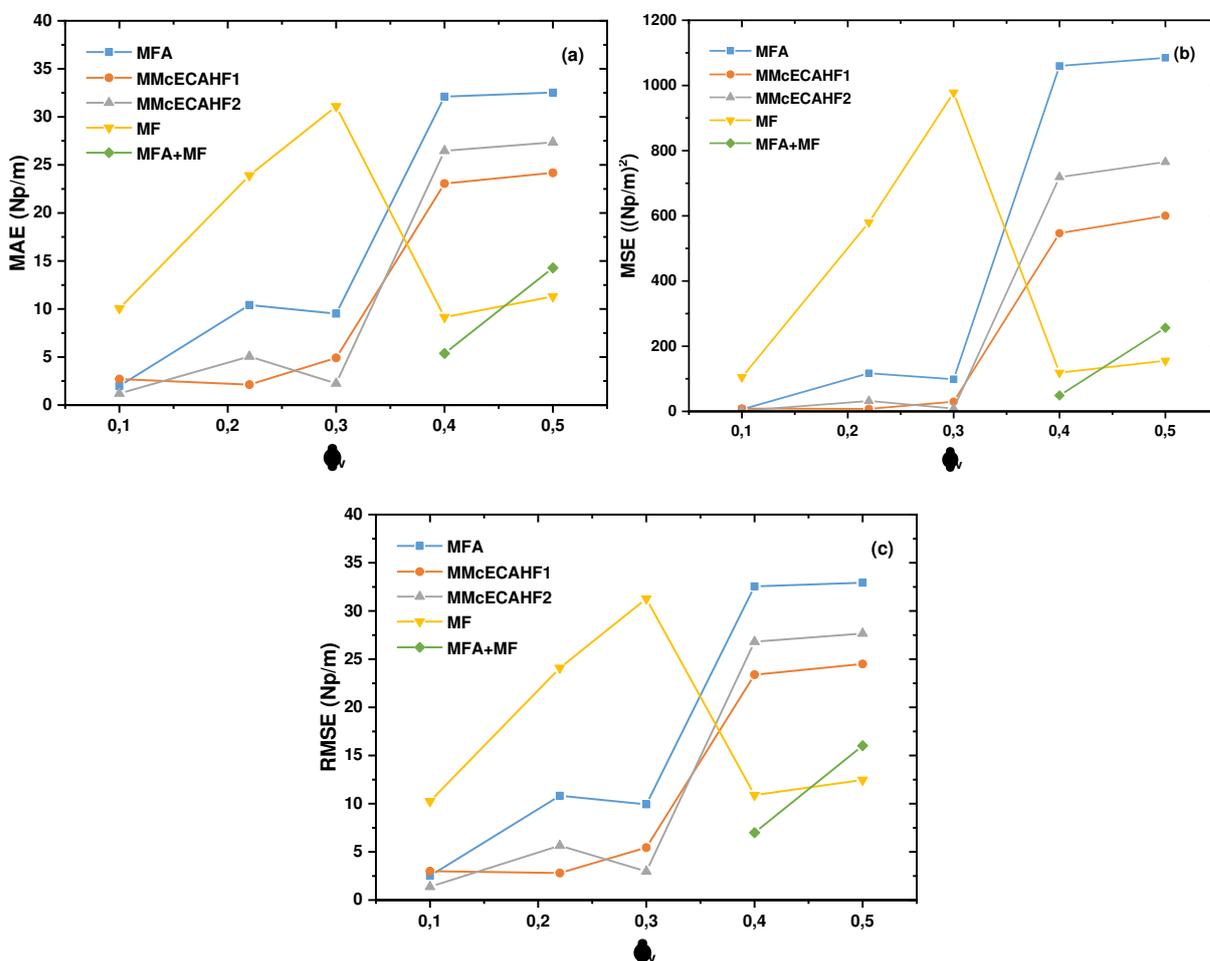
Para a concentração de 50%, comportamento semelhante é observado, porém o modelo de Faran e a junção das teorias superestimaram o espectro de atenuação experimental. Duas possibilidades podem estar ocorrendo: 1) Supondo que a teoria de espalhamento elástico de Faran realmente descreva o espalhamento das ondas, é possível afirmar que esse fenômeno físico não é o único responsável pelo comportamento da atenuação experimental para a concentração de 50%. Este comportamento pode estar associado as interações térmicas e

hidrodinâmicas partícula-partícula que podem reduzir a atenuação total do sistema. No entanto, devido ao baixo contraste de massas específicas dos fluidos utilizados neste trabalho, os efeitos são muito menos pronunciados em relação ao mecanismo de dissipação viscosa, o que resulta em um comportamento não linear significativamente menor, de acordo com Hipp, Storti e Morbidelli (1999); 2) Além disso, a teoria de Faran é desenvolvida considerando o espalhamento de uma partícula isolada e, portanto, não levando em consideração os efeitos do espalhamento múltiplo que contribuem para o comportamento não linear da atenuação com o aumento da concentração da fase dispersa.

Na Figura 5. 58 são mostrados os resultados dos parâmetros estatísticos utilizados para a avaliação da performance dos modelos acústicos para cada concentração. Conforme pode ser observado, os desvios entre os dados experimentais e simulados tendem a aumentar com a adição da fase dispersa para os modelos de Fase-Acoplada (MFA) e as duas abordagens do modelo de Waterman e Truell (1961). Para o modelo de Faran, o aumento dos desvios ocorre até a concentração de 30%, seguida por uma diminuição para as concentrações de 40 e 50%, conforme discutido anteriormente. A junção das teorias de Fase-Acoplada (MFA) e do espalhamento elástico de Faran, diminuiu os desvios entre os dados experimentais e simulados para a concentração de 40%, porém, aumentou em relação a utilização única da teoria de Faran para concentração de 50%.

Na Figura 5. 59a a Figura 5. 63a são mostrados os resultados das distribuições de tamanho de gotas obtidas pela difração a laser e as estimadas a partir da espectroscopia ultrassônica para todas as concentrações da fase dispersa. Nas Figura 5. 59b a Figura 5. 63b são mostrados os espectros de atenuação experimental e teóricos calculados a partir dos parâmetros otimizados que melhor se ajustaram aos dados experimentais para todas as concentrações da fase dispersa. Para concentrações de 10 a 30%, os modelos utilizados nos ajustes foram o modelo de Fase-Acoplada (MFA) e as duas abordagens do modelo de Waterman e Truell (1961), e para as concentrações de 40 e 50%, foram o modelo de Faran e a combinação com a teoria de Fase-Acoplada (MFA), pois os espectros de atenuação teórico puderam representar melhor os espectros de atenuação experimental.

Figura 5. 58 – Resultados de avaliação dos modelos acústicos através dos parâmetros estatísticos do MAE (Erro Absoluto Médio), MSE (Erro Quadrático Médio) e RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio) para o procedimento experimental III.



O modelo de Fase-Acoplada de Evans e Attenborough (1997) pôde estimar as distribuições de tamanho de gotas bimodais em concordância com as distribuições obtidas pela difração a laser, tanto nas magnitudes das distribuições, quanto para os diâmetros medianos. Porém, para a concentração de 30%, o comportamento bimodal não foi obtido, de modo que o diâmetro mediano estimado para a segunda função log-normal apresentou um tamanho menor de 11,712 μm , em relação ao tamanho obtido pelo ajuste dos dados de difração a laser ($d_{50} = 25,254 \mu\text{m}$), provocando uma sobreposição das duas funções log-normal e eliminando a distribuição de tamanho de gotas bimodal. Embora o modelo de Fase-Acoplada proposto por Evans e Attenborough (1997) seja aplicável para sistemas com partículas pequenas, quase-monodispersos e baixas frequências, conforme relatado em Challis *et al.* (2005), o procedimento de cálculo da polidispersidade considerando o comportamento bimodal utilizado neste trabalho conseguiu preservar o comportamento bimodal. Outros procedimentos de

inclusão desse efeito para outras teorias de Fase-Acoplada são reportados em Dukhin e Goetz (2017a).

Os resultados das distribuições bimodais obtidos pelas duas abordagens de cálculo do modelo de espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961) também se mostraram coerentes com as distribuições obtidas pela difração a laser.

A aplicação somente da teoria de Faran não apresentou resultados consistentes, de modo que foram obtidos desvios significativos de todos os parâmetros estimados para as concentrações de 40 e 50%. Estes desvios podem estar associados ao fato de que a teoria não foi desenvolvida para representar tamanhos de partículas relativamente pequenas ($0,1\mu\text{m} < d < 30\mu\text{m}$). Porém, a combinação das teorias de Fase-Acoplada de Evans e Attenborough (1997) e do espalhamento elástico de Faran (1951) foi aplicada com razoável concordância para estimar os da distribuição bimodal, que compreende tamanhos de partículas pequenas e grandes para as concentração de 40 e 50%.

Figura 5. 59 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser, e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 10% e procedimento experimental III.

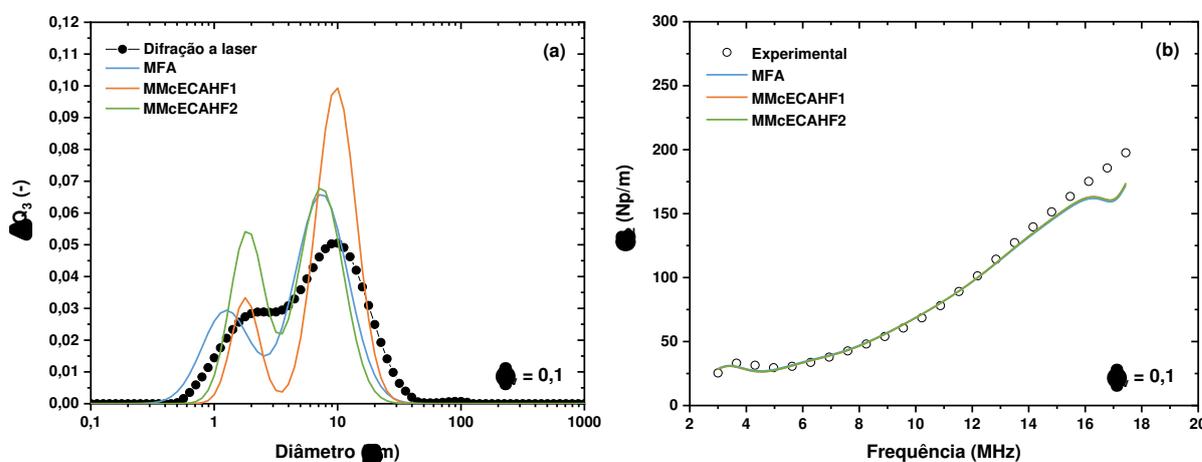


Figura 5. 60 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser com distribuição bimodal e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 22% e procedimento experimental III.

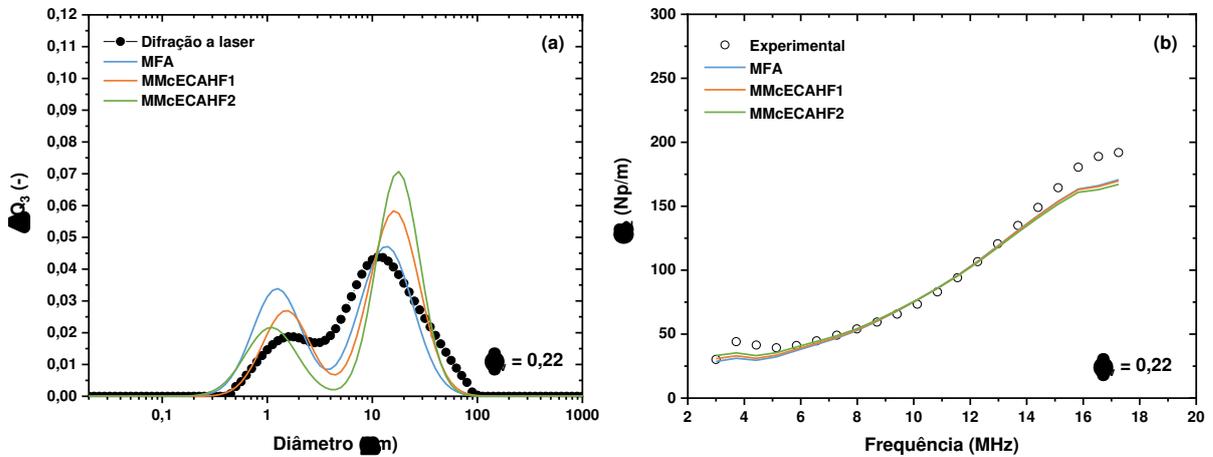


Figura 5. 61 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser com distribuição bimodal e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 30% e procedimento experimental III.

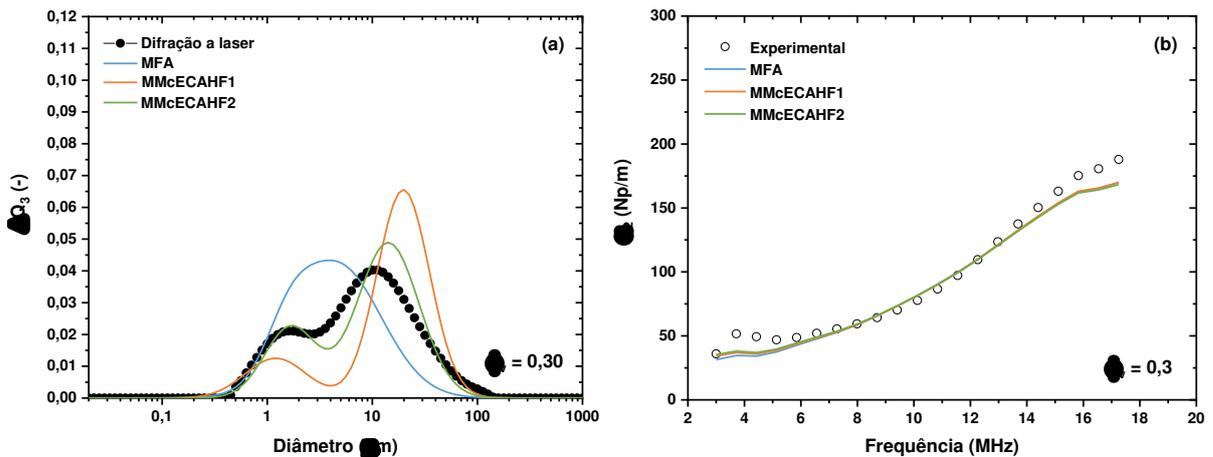


Figura 5. 62 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser com distribuição bimodal e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 40% e procedimento experimental III.

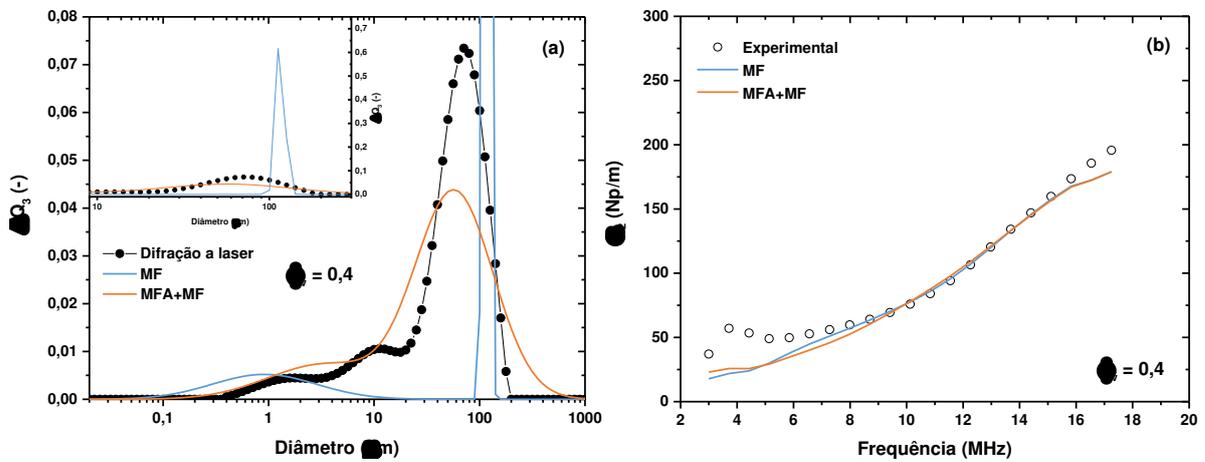
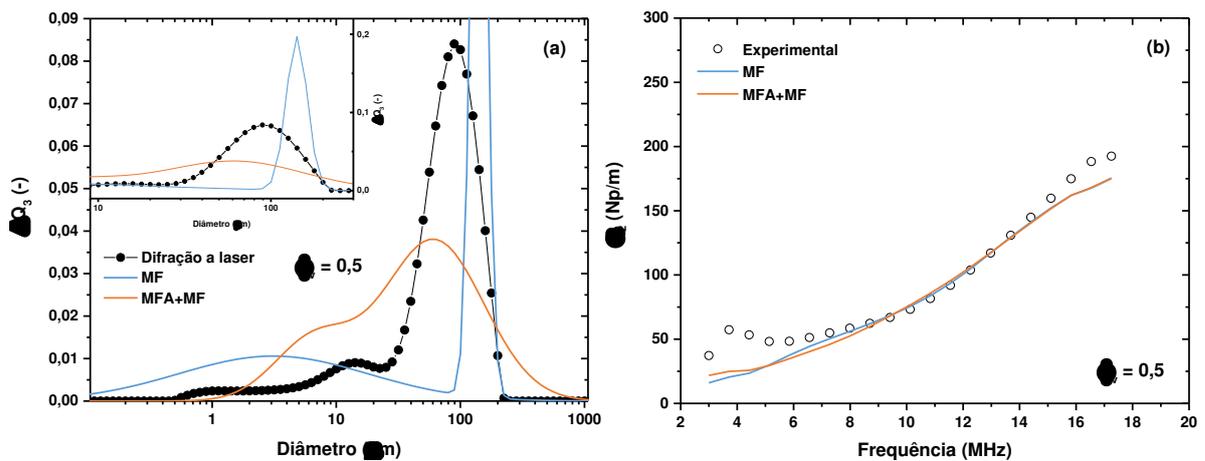


Figura 5. 63 – (a) Comparação da distribuição de tamanho de gotas entre as medidas ultrassônicas e por difração a laser com distribuição bimodal e (b) espectro de atenuação experimental e ajustado para concentração de 50% e procedimento experimental III.



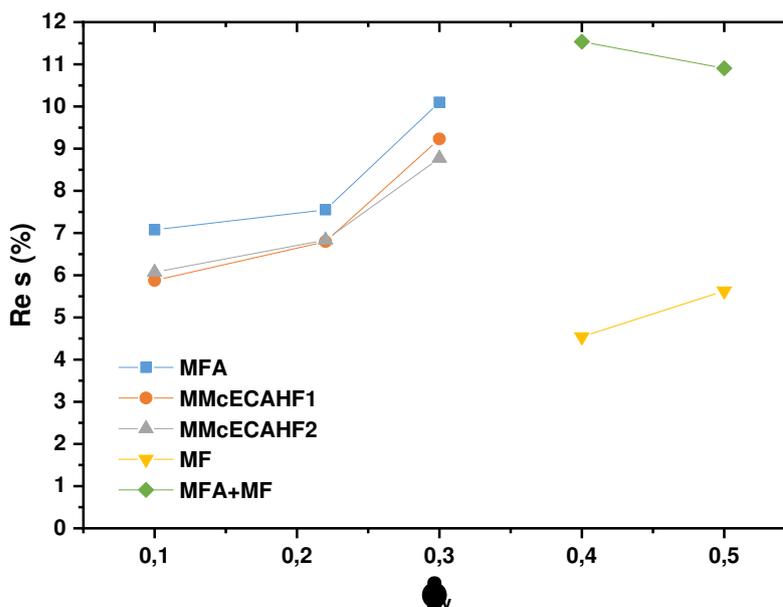
Na Tabela 5. 16 são mostradas as incertezas para os parâmetros estimados de diâmetro mediano d_{50} e o parâmetro de forma σ que descrevem as distribuições de tamanho de gotas para duas concentrações de fase dispersa e os modelos teóricos utilizados. As maiores incertezas para os parâmetros estimados ocorreram para a concentração de 40%. Isso pode estar associado aos maiores desvios entre as medições experimentais e simuladas dos espectros de atenuação acústica., conforme os erros apresentados na Figura 5. 58. As incertezas também aumentam com o aumento dos diâmetros medianos d_{50} , conforme explicado na seção 5.5.2.1.

Tabela 5. 16 – Incertezas dos parâmetros estimados pela técnica de espectroscopia ultrassônica para o diâmetro médio d_{50} e parâmetro de forma σ das distribuições de tamanho de gotas para duas concentrações de fase dispersa e diferentes modelos teóricos – procedimento experimental III.

ϕ_v	Modelo	w	d_{50-1} (μm)	σ_1	d_{50-2} (μm)	σ_2
0,1	MFA	$0,288\pm 0,028$	$1,535\pm 0,375$	$0,452\pm 0,052$	$9,477\pm 1,232$	$0,495\pm 0,067$
	MMcECAF1	$0,190\pm 0,026$	$1,916\pm 0,410$	$0,262\pm 0,070$	$11,187\pm 2,088$	$0,373\pm 0,023$
	MMcECAF2	$0,381\pm 0,015$	$2,054\pm 0,351$	$0,322\pm 0,023$	$8,765\pm 1,082$	$0,418\pm 0,016$
0,4	MF	$0,129\pm 0,088$	$3,307\pm 0,729$	$1,135\pm 0,161$	$116,581\pm 5,500$	$0,054\pm 0,028$
	MFA+MF	$0,203\pm 0,046$	$17,088\pm 2,953$	$1,262\pm 0,148$	$118,299\pm 4,079$	$0,847\pm 0,077$

Na Figura 5. 64 são mostradas as variâncias dos resíduos calculados conforme a Equação (4.30), para cada modelo acústico em função da concentração da fase dispersa.

Figura 5. 64 – Variância dos resíduos em função da concentração da fase dispersa para o procedimento experimental III.



Pode-se observar uma tendência de crescimento com o aumento da concentração da fase dispersa para os modelos de Fase-Acoplada (MFA) e as duas abordagens do modelo de Waterman e Truell (1961), mostrando que a qualidade do ajuste de curva dos modelos acústicos aos dados experimentais ficou prejudicada com o aumento da concentração da fase dispersa. Embora as curvas de atenuação do modelo de Faran tenha se ajustado melhor aos dados experimentais em relação a combinação das duas teorias, apresentando menores valores dos resíduos, conforme observado na Figura 5. 64, a estimativa da distribuição bimodal de acordo com junção das duas teorias se mostrou mais coerente com os dados experimentais obtidos pela

difração a laser conforme mostrada na Figura 5. 62 e Figura 5. 63. É importante salientar que a rotina desenvolvida para estimar os 5 parâmetros se mostrou muito sensível aos valores iniciais (“chute inicial”). Logo, os parâmetros necessários para iniciar a execução da rotina foram utilizados a partir da Tabela 5. 14, isto é, próximos dos valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos dados da difração a laser.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre a técnica de espectroscopia ultrassônica para caracterização quanto à distribuição do tamanho de gotas e concentração de fase dispersa em emulsões de água em óleo de girassol envolvendo várias teorias de propagação de ondas ultrassônicas em sistemas heterogêneos aplicadas ao regime de comprimento de onda longo e intermediário para diferentes concentrações de fase dispersa.

A célula de medição construída e adaptada do trabalho de Bjørndal, Froya e Engeseth (2008) e a utilização do princípio de medição baseado em um líquido de referência conforme proposto por Kushibiki *et al.* (1995) apresentaram boas características para a determinação das propriedades acústicas de líquidos heterogêneos como as emulsões de água em óleo de girassol, e líquidos homogêneos que apresentam alta atenuação acústica, como o óleo de rícino, uma vez que os valores reportados no presente trabalho mostram-se em boa concordância com aqueles resultados obtidos pelas referências pesquisadas.

Os resultados das simulações dos modelos acústicos no regime de comprimento de onda longo e intermediário para diferentes condições de tamanho de gotas, concentração, e fluidos, puderam representar adequadamente as medidas experimentais obtidas por outros autores, mostrando que as diferentes teorias implementadas neste trabalho foram verificadas e estão coerentes com fenômenos físicos que cada uma descreve.

Para o procedimento experimental I, que apresenta emulsões com diâmetros de gotas menores, os espectros de atenuação acústica em função da concentração da fase dispersa mostraram-se bem perceptíveis, devido ao aumento proporcional com a concentração da fase dispersa. Porém, para os procedimentos experimentais II (com exceção da concentração de 30%) e III, os espectros de atenuação ficaram muito próximos, de modo a dificultar a identificação de uma correlação da atenuação acústica com a concentração da fase dispersa. Neste caso, somente as teorias acústicas puderam identificar as diferentes frações de volume da fase dispersa através dos mecanismos dominantes envolvidos para cada situação na etapa de modelagem matemática a partir dos dados de difração a laser.

Com relação às medições de velocidade longitudinal, de fase e de grupo, estas apresentaram uma forte correlação com a concentração da fase dispersa, principalmente para os procedimentos experimentais II e III, no qual apresenta tamanhos de gotas grandes e comportamentos bimodais. Isto mostra que o sistema de medição ultrassônica apresenta uma boa sensibilidade para estimar a concentração de água na emulsão para sistemas altamente

concentrados. Daí a importância das medições tanto da velocidade de propagação das ondas como dos espectros de atenuação acústica.

Para o procedimento experimental I, conforme descrito na seção 5.5.2.1, quando considerado o regime de comprimento de onda longo, as previsões de quase todos modelos acústicos se mostraram em boa concordância com os espectros de atenuação experimental para concentrações diluídas ou moderadas de 10 e 20 %. No entanto, maiores desvios para emulsões altamente concentradas de 30, 40 e 50 % foram observados para todos os modelos acústicos. Várias fontes de desvios foram explicadas, porém, as mais importantes são: às interações partícula-partícula e/ou ao espalhamento múltiplo, que geralmente ocorrem em altas concentrações e tamanhos de gotículas maiores, conforme observado pela análise de difração a laser.

Como mostrado, a inclusão da polidispersidade no cálculo do coeficiente de atenuação para os modelos acústicos aplicados no regime de comprimento de onda longo através de uma função de probabilidade log-normal permitiu determinar o tamanho das partículas com diâmetros médios de aproximadamente 2 μm . As medidas experimentais da difração a laser resultaram em valores mais altos de tamanho de partícula do que os previstos pelas diferentes teorias utilizadas neste trabalho. A segunda abordagem de cálculo baseada no modelo de Waterman e Truell (1961) referenciada como McECAF2 e o modelo do espalhamento múltiplo estendido de McClements, Hemar e Herrmann (1999) referenciada como MCSE apresentaram os melhores resultados para estimar as distribuições de tamanho de gotas para concentrações diluídas e moderadas devido aos menores desvios em relação aos obtidos pela difração a laser.

Para o procedimento experimental II, conforme descrito na seção 5.5.2.2, foram obtidas situações individualizadas dos comportamentos de regime de comprimento de onda longo (10 e 20%) e do regime de comprimento de onda intermediário (30, 40 e 50%). Na primeira, todos os modelos acústicos aplicados para o regime de comprimento de onda longo puderam descrever com boa concordância os espectros de atenuação experimental, e na segunda, as previsões dos espectros de atenuação acústica utilizando o modelo de Faran (1951) para o regime de comprimento de onda intermediário, conseguiram descrever as medidas experimentais com uma precisão um pouco menor em relação aos modelos aplicados para o regime de comprimento de onda longo. Os possíveis desvios foram comentados, porém o mais relevante pode estar associado ao arranjo experimental utilizado, que pode estar captando componentes do espalhamento incoerente que não são descritos pelo modelo acústico de Faran (1951), que faz com que os espectros de atenuação experimental fiquem abaixo das previsões do

modelo, para altas concentrações de fase dispersa. A segunda abordagem de cálculo baseada no modelo de Waterman e Truell (1961) referenciada como McECAF2 e o modelo de Fase Acoplada de Evans e Attenborough (2002) referenciado como MFA, apresentaram os melhores resultados para estimar as distribuições de tamanho de gotas para concentrações de até 20% devido aos menores desvios em relação aos obtidos pela difração a laser. Para as concentrações de 40 e 50%, o modelo do espalhamento elástico de Faran (1951) conseguiu prever razoavelmente os diâmetros medianos.

Para o procedimento experimental III, que considera o regime de comprimento de onda intermediário para a situação de distribuição bimodal, as previsões dos modelos de espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961), de Fase Acoplada de Evans e Attenborough (2002) e do espalhamento elástico de Faran (1951) apresentaram boa concordância para descrever os espectros de atenuação experimental, dependendo da concentração da fase dispersa.

Para concentração de 10 % o modelo do espalhamento múltiplo e de fase acoplada descreveram adequadamente os espectros de atenuação experimental; e para concentração de 20 e 30 %, somente o modelo do espalhamento múltiplo conseguiu descrever de forma condizente os espectros de atenuação experimental. Para estas situações, os mecanismos de dissipação térmica (principalmente) e viscosa determinam as perdas de atenuação total. Para concentração de 40 %, a combinação das teorias de Fase Acoplada de Evans e Attenborough (2002) que descreve os mecanismos de dissipação térmica e viscosa e a teoria de espalhamento elástico de Faran (1951) que descreve o espalhamento em torno de uma partícula isolada, puderam representar com boa concordância os espectros de atenuação experimental. Para 50%, as predições dos modelos ficaram um pouco acima dos resultados das medições experimentais da atenuação acústica, o que pode estar relacionado também com a detecção de componentes do espalhamento incoerente que não são descritos pelos modelos acústicos estudados neste trabalho.

Para prever as distribuições de tamanho das gotas o modelo do espalhamento múltiplo de Waterman e Truell (1961) e a combinação das teorias de Fase Acoplada e a teoria de espalhamento elástico de Faran (1951), conseguiram prever com boa concordância os comportamentos bimodais bem como os pesos das distribuições log-normal.

Apesar dos grandes esforços contínuos dos cientistas para entender as teorias acústicas de propagação ultrassônica em sistemas heterogêneos, até o momento, não existe uma teoria única que descreva todos os mecanismos de dissipação acústica bem como as interações partícula-partícula válida para toda a faixa de frequência (1-200 MHz) e altas concentrações de

fase dispersa ($\phi_v > 50\%$ em volume). Logo, a combinação das diferentes teorias, no qual ora uma teoria descreve adequadamente algumas situações ora outras teorias descrevem melhor determinadas condições, sem dúvida, é uma abordagem que deve ser utilizada, pois assim, é possível extrair as características peculiares de cada modelo acústico para determinar a distribuição de tamanho de partículas, conforme explicada na seção 5.5.2.3. Portanto, a abordagem utilizada neste trabalho permitiu aplicar a teoria para prever a distribuição de tamanho de gotas em sistemas concentrados com boa concordância em relação a técnica da difração a laser.

De modo geral, as tendências e magnitudes das distribuições de tamanho determinadas pela espectroscopia ultrassônica desenvolvida neste trabalho estão na mesma ordem que as obtidas pela difração a laser para os diferentes comportamentos de distribuições de tamanho de gotas elaborados. Isso mostra uma forte indicação de que ambas as metodologias estão em concordância.

Os resultados de estimativa das incertezas padrão do tipo A através da avaliação dos parâmetros que descrevem as distribuições de tamanho de gotas usando funções do tipo log-normal mostraram que as incertezas dependem do modelo acústico aplicado, pois eles apresentam formulações e descrevem mecanismos de interação onda-partícula diferentes, conferindo características particulares a cada um. Além disso essas incertezas aumentam com o tamanho das gotas, com as incertezas nas medições dos espectros de atenuação experimental e com os desvios entre as medições experimentais e simuladas dos espectros de atenuação acústica.

Também é importante mencionar a relevância da espectroscopia ultrassônica desenvolvida neste trabalho para aplicações de processo, uma vez que os resultados das distribuições podem ser obtidos sem a necessidade de diluição das amostras, contrariando a técnica de difração a laser, o que pode modificar o comportamento real das distribuições de tamanho das gotas. As principais fonte de erros associados a técnica da difração a laser são o fato da diluição da amostra para uma concentração inferior a 0,1% em volume e a utilização de um índice de refração inapropriado para as fases. Os resultados reportados pela técnica da difração a laser devem ser tratados apenas como uma “indicação” da distribuição real do tamanho de partícula e não como verdadeira, posto que somente a captura de fotos das emulsões poderia revelar informações da real distribuição do tamanho das partículas. Portanto, os “erros percentuais” calculados são apenas uma forma avaliar os desvios entre dados reportados neste trabalho com os obtidos pela difração a laser. Além disso a técnica permitiu caracterizar materiais opacos e com pequenos volumes de amostras.

O sistema computacional e experimental desenvolvido neste trabalho (sendo válido para uma faixa de frequência, tamanho e concentração menores) apresentou um custo de aproximadamente 25% em relação a uma sonda comercial baseada na espectroscopia ultrassônica para a determinação da distribuição de tamanho de partículas. Esse custo pode ser reduzido utilizando uma instrumentação de mais baixo custo, e até pela implementação de um sistema supervisorio para aquisição, processamento de sinais e inversão matemática dos modelos baseado em linguagens de programação gratuitas como Python, C++, Java e outras.

O sistema de medição ultrassônica desenvolvido - que envolve a célula de medição, o princípio de medição utilizado para determinação das propriedades acústicas, o sistema supervisorio implementado em LabView para aquisição e processamento simultâneos de sinais ultrassônicos e o algoritmo de deconvolução utilizado para estimar a distribuição do tamanho das gotículas - possui um grande potencial para aplicação em monitoramento de processos em linha e estudo de emulsão em concentrações moderadas de fase dispersa, gotas pequenas e monomodais e até para altas concentrações e comportamentos de distribuições de tamanhos bimodais.

6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

A pesquisa iniciada com essa tese de doutorado permitirá que um vasto conjunto de estudos seja realizado, como por exemplo:

- Primeiramente, o foco da pesquisa foi desenvolver uma célula de medição ultrassônica para medições não intrusivas. Para isto, foram necessárias a utilização de linhas de atraso. Conforme comentado anteriormente, a presença da linha de atraso não favorece a medição de fluidos altamente atenuantes como é o caso de muitas emulsões e suspensões, devido aos fenômenos de reflexão e transmissão do som pelos materiais. Portanto, pensar em projetos de células ultrassônicas para medições intrusivas é altamente recomendado e em linha com as melhores práticas de sondas comerciais disponíveis para a utilização da espectroscopia ultrassônica. Além disso, o projeto de um dispositivo de medição que permita alterar o caminho de propagação de ondas ultrassônicas pelo líquido é altamente desejável, em virtude da possibilidade de analisar fluidos com alta e baixa atenuação acústica.

- A instrumentação ultrassônica utilizada neste trabalho permitiu varrer apenas uma pequena região do espectro de frequência (6-14 MHz), onde na prática as técnicas da espectroscopia ultrassônica operam numa faixa muito maior de 1 a 120 MHz. Com um espectro de atenuação maior, torna-se mais fácil identificar padrões, mecanismos de dissipação de energia dominante, interações térmicas e hidrodinâmicas partícula-partícula. Portanto, uma

faixa de frequência maior pode quantificar partículas maiores e melhorar precisão para a determinação da distribuição de tamanho de sistemas bimodais.

- Neste trabalho, por ser um primeiro estudo no Brasil sobre espectroscopia ultrassônica para estimar a distribuição de tamanho de gotas em emulsões de água em óleo, foram utilizadas teorias de propagação de ondas em sistemas heterogêneos mais simples, devido ao caminho que o grupo teve que percorrer para elaborar o presente estudo. Portanto, é recomendado o estudo de teorias mais complexas para descrever tamanhos de partículas maiores que são mais representativas das indústrias alimentícias, farmacêutica e petrolífera, como por exemplo, as teorias reportadas em Shukla, Prakash e Rohani (2010a).

- Realizar uma análise de sensibilidade dos parâmetros termofísicos dos modelos para melhor entender a aplicabilidade dos modelos acústicos e avaliar os efeitos da polidispersidade devido a distribuição monomodal ou bimodal sobre os comportamentos dos espectros de atenuação teórico.

- Melhorar o algoritmo de otimização dos parâmetros tanto para distribuições monomodais quanto para distribuições bimodais, pois estes parâmetros se mostraram bastante sensíveis aos valores iniciais de execução do programa.

- Utilizar fluidos com características termofísicas diferentes para estudar os modelos acústicos quando outros mecanismos de dissipação de energia são dominantes incluindo a polidispersidade na estimativa do tamanho das partículas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, G. D.; POVEY, M. J. W. W. The acoustic spectroscopy of asphaltene aggregation in petroleum. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 1–4, 2012.

ABRAMOVIČ, H.; KLOFUTAR, C. The temperature dependence of dynamic viscosity for some vegetable oils. **Acta chimica slovenica**, [s. l.], v. 1, n. 45, p. 69–77, 1998.

ADAMOWSKI, J. C.; BUIOCHI, F.; SIMON, C.; SILVA, E. C. N. N.; SIGELMANN, R. A. Ultrasonic measurement of density of liquids. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 97, n. 1, p. 354–361, 1995.

ALLEGRA, J. R.; HAWLEY, S. A. Attenuation of sound in suspensions and emulsions: theory and experiments. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 51, n. 5 (part 2), p. 1545–1564, 1972.

ANDERSON, V. C. Sound Scattering from a Fluid Sphere. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 426–431, 1950.

ANSON, L. W.; CHIVERS, R. C. Ultrasonic scattering from spherical shells including viscous and thermal effects. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 93, n. 4, p. 1687–1699, 1993.

ASTM E664-15. Standard Practice for the Measurement of the Apparent Attenuation of Longitudinal Ultrasonic Waves by Immersion Method. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, p. 1–3, 2015.

BABICK, F. **Suspensions of Colloidal Particles and Aggregates**. Cham: Springer International Publishing, 2016. v. 20

BABICK, F.; HINZE, F.; STINTZ, M.; RIPPERGER, S. Ultrasonic Spectrometry for Particle Size Analysis in Dense Submicron Suspensions. **Particle and Particle Systems Characterization**, [s. l.], v. 15, n. 5, p. 230–236, 1998.

BABICK, F.; RIPPERGER, S. Information Content of Acoustic Attenuation Spectra. **Particle & Particle Systems Characterization**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 176, 2002.

BAËSSO, R. M.; COSTA-FELIX, R. P. B.; MILORO, P.; ZEQRIRI, B. Ultrasonic parameter measurement as a means of assessing the quality of biodiesel production. **Fuel**, [s. l.], v. 241, p. 155–163, 2019.

BJØRNDAL, E. **Acoustic measurement of liquid density with applications for mass measurement of oil**. 2007. Thesis (Philosophiae doctor) - Institute of Physics and Technology, University of Bergen, [s. l.], 2007.

BJØRNDAL, E.; FROYSA, K.-E. Acoustic methods for obtaining the pressure reflection coefficient from a buffer rod based measurement cell. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control**, [s. l.], v. 55, n. 8, p. 1781–1793, 2008.

BJØRNDAL, E.; FROYSA, K.-E.; ENGESETH, S.-A. A novel approach to acoustic liquid density measurements using a buffer rod based measuring cell. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control**, [s. l.], v. 55, n. 8, p. 1794–1808, 2008.

CARLSON, J. E.; VAN DEVENTER, J.; SCOLAN, A.; CARLANDER, C. Frequency and temperature dependence of acoustic properties of polymers used in pulse-echo systems. **Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 885–888, 2003.

CASTRO, M. D. L.; CAPOTE, F. P. **Techniques and instrumentation in analytical chemistry - Analytical applications of ultrasound**. 5. ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007. v. 26

CAVALEIRO, M. N. G. C.; BELEZA, M. D. **FQ 8 Sustentabilidade na Terra**. Edições As ed. Lisboa: S.A, 2007.

CHALLIS, R. E.; POVEY, M. J. W. W.; MATHER, M. L.; HOLMES, A. K. Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions. **Reports on Progress in Physics**, [s. l.], v. 68, n. 7, p. 1541–1637, 2005.

CHALLIS, R. E.; TEBBUTT, J. S.; HOLMES, A. K. Equivalence between three scattering formulations for ultrasonic wave propagation in particulate mixtures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 31, n. 24, p. 3481–3497, 1998.

CHANAMAI, R.; HERRMANN, N.; MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic Spectroscopy Study of Flocculation and Shear-Induced Floc Disruption in Oil-in-Water Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 204, n. 2, p. 268–276, 1998.

CHANAMAI, R.; MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic attenuation of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 75, n. 10, p. 1447–1448, 1998.

CHANDRAPALA, J. Low intensity ultrasound applications on food systems. **International Food Research Journal**, [s. l.], v. 22, n. 3, p. 888–895, 2015.

COSTA-JÚNIOR, J. F. S.; CORTELA, G. A.; MAGGI, L. E.; ROCHA, T. F. D.; PEREIRA, W. C. A.; COSTA-FELIX, R. P. B.; ALVARENGA, A. V. Measuring uncertainty of ultrasonic longitudinal phase velocity estimation using different time-delay estimation methods based on cross-correlation: Computational simulation and experiments. **Measurement**, [s. l.], v. 122, p. 45–56, 2018.

DICKINSON, E. **An Introduction to Food Colloids**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1992.

DICKINSON, E.; MA, J.; POVEY, M. J. W. Crystallization kinetics in oil-in-water emulsions containing a mixture of solid and liquid droplets. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, [s. l.], v. 92, n. 7, p. 1213, 1996.

DISPERSION TECHNOLOGY INC. Characterization of Concentrated Dispersions and Emulsions, Liquids and Porous materials. [s. l.], 2019.

DOWDING, P. J.; GOODWIN, J. W.; VINCENT, B. Factors governing emulsion droplet and solid particle size measurements performed using the focused beam reflectance technique. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 192, p. 5–13, 2001.

DUKHIN, A. Preface to the First Edition. In: DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. (Eds.). **Characterization of Liquids, Dispersions, Emulsions, and Porous Materials Using Ultrasound (Third Edition)**. Third Edit ed. [s.l.] : Elsevier, 2018. p. xvii–xviii.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. Acoustic spectroscopy for concentrated polydisperse colloids with high density contrast. **Langmuir**, [s. l.], v. 12, n. 21, p. 4987–4997, 1996.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. **Characterization of Liquids, Nano- and Microparticulates, and Porous Bodies Using Ultrasound**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2010.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. Acoustic theory for particulates. In: **Characterization of liquids, dispersions, emulsions, and porous materials using ultrasound**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2017. a. p. 119–175.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. Fundamentals of Interface and Colloid Science. In: **Characterization of Liquids, Dispersions, Emulsions, and Porous Materials Using Ultrasound**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2017. b. p. 19–83.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J.; HAMLET, C. W. Acoustic spectroscopy for concentrated polydisperse colloids with low density contrast. **Langmuir**, [s. l.], v. 12, n. 21, p. 4998–5003, 1996.

EPSTEIN, P. S.; CARHART, R. R. The absorption of sound in suspensions and emulsions. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 25, n. 3, p. 553–565, 1953.

EVANS, J. M.; ATTENBOROUGH, K. Coupled phase theory for sound propagation in emulsions. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 102,

n. 1, p. 278–282, 1997.

EVANS, J. M.; ATTENBOROUGH, K. Sound propagation in concentrated emulsions: Comparison of coupled phase model and core-shell model. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 112, n. 5, p. 1911–1917, 2002.

FARAN, J. J. Sound Scattering by Solid Cylinders and Spheres. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 405–418, 1951.

FEUILLADE, C.; CLAY, C. S. Anderson (1950) revisited. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 106, n. 2, p. 553–564, 1999.

FOLDY, L. L. The multiple scattering of waves. I. General theory of isotropic scattering by randomly distributed scatterers. **Physical Review**, [s. l.], v. 67, n. 3–4, p. 107–119, 1945.

FORRESTER, D. M.; HUANG, J.; PINFIELD, V. J. Characterisation of colloidal dispersions using ultrasound spectroscopy and multiple-scattering theory inclusive of shear-wave effects. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 114, p. 69–78, 2016.

FORRESTER, D. M.; HUANG, J.; PINFIELD, V. J.; LUPPÉ, F. Experimental verification of nanofluid shear-wave reconversion in ultrasonic fields. **Nanoscale**, [s. l.], v. 8, n. 10, p. 5497–5506, 2016.

FORRESTER, D. M.; PINFIELD, V. J. The absorption of ultrasound in emulsions : computational modelling of thermal effects. **Scientific Reports**, [s. l.], n. August, p. 1–12, 2018.

FOX, D. G. Judging Air Quality Model Performance. **Bulletin of the American Meteorological Society**, [s. l.], v. 62, n. 5, p. 599–609, 1981.

FRIBERG, S. E.; LARSSON, K.; SJÖBLOM, J. **Food Emulsions: Fourth Edition, Revised and Expanded**. 4. ed. [s.l.] : Marcel Dekker, Inc., 2004.

FUKUMOTO, Y.; IZUYAMA, T. Thermal attenuation and dispersion of sound in a periodic emulsion. **Physical Review A**, [s. l.], v. 46, n. 8, p. 4905–4921, 1992.

GEERS, H.; WITT, W. Ultrasonic Extinction for in-line Measurement of Particle Size and Concentration of Suspensions and Emulsions. **Particulate Systems Analysis**, [s. l.], p. 1–5, 2003.

GIBSON, R. L.; TOKSÖZ, M. N. Viscous attenuation of acoustic waves in suspensions. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 85, n. 5, p. 1925–1934, 1989.

GRÖN, H.; MOUGIN, P.; THOMAS, A.; WHITE, G.; WILKINSON, D.; B. HAMMOND, R.; LAI, X.; J. ROBERTS, K.; HAMMOND, R. B.; LAI, X.; ROBERTS, K. J.

Dynamic in-process examination of particle size and crystallographic form under defined conditions of reactant supersaturation as associated with the batch crystallization of monosodium glutamate from aqueous solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 42, n. 20, p. 4888–4898, 2003.

GUMEROV, N. A.; IVANDAEV, A. I.; NIGMATULIN, R. I. Sound waves in monodisperse gas-particle or vapour-droplet mixtures. **Journal of Fluid Mechanics**, [s. l.], v. 193, p. 53–74, 1988.

HARKER, A. H.; TEMPLE, J. A. G. Velocity and attenuation of ultrasound in suspensions of particles in fluids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 21, n. 11, p. 1576–1588, 1988.

HAY, A. E.; MERCER, D. G. On the theory of sound scattering and viscous absorption in aqueous suspensions at medium and short wavelengths. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 78, n. 5, p. 1761–1771, 1985.

HEMAR, Y.; LEMARÉCHAL, P.; HOCQUART, R.; LEQUEUX, F. Effective medium model for ultrasonic attenuation due to the thermo-elastic effect in concentrated emulsions. **Journal De Physique II**, [s. l.], v. 7, p. 637–647, 1997.

HERRMANN, N.; BOLTENHAGEN, P.; LEMARÉCHAL, P. Experimental study of sound attenuation in quasi-monodisperse emulsions. **Journal de Physique II**, [s. l.], v. 6, n. 10, p. 1389–1403, 1996.

HERRMANN, N.; HEMAR, Y.; LEMARÉCHAL, P.; MCCLEMENTS, D. J. Probing particle-particle interactions in flocculated oil-in-water emulsions using ultrasonic attenuation spectrometry. **European Physical Journal E**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 183–188, 2001.

HERRMANN, N.; MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic propagation in highly concentrated oil-in-water emulsions. **Langmuir**, [s. l.], v. 15, n. 23, p. 7937–7939, 1999.

HIBBERD, D.; HOLMES, A.; GARROOD, M.; FILLERY-TRAVIS, A.; ROBINS, M.; CHALLIS, R. Ultrasonic Monitoring of Oil-in-Water Emulsions Undergoing Depletion Flocculation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 193, n. 1, p. 77–87, 1997.

HIGUTI, R. T.; ADAMOWSKI, J. C. Ultrasonic densitometer using a multiple reflection technique. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control**, [s. l.], v. 49, n. 9, p. 1260–1268, 2002.

HIPP, A. K.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. On multiple-particle effects in the acoustic characterization of colloidal dispersions. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 568–576, 1999.

HIPP, A. K.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. A acoustic characterization of concentrated suspensions and emulsions. 1. Model analysis. **Langmuir**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 391–404, 2002.

HIPP, A. K.; WALKER, B.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M. In-situ monitoring of batch crystallization by ultrasound spectroscopy. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 783–789, 2000.

HOCHE, S.; HUSSEIN, M. A.; BECKER, T. Ultrasound-based density determination via buffer rod techniques: a review. **Journal of Sensors and Sensor Systems**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 103–125, 2013.

HORIBA. **A Guidebook To Particle Size Analysis**, Horiba Instruments, Inc., 2017.

HORIBA; DISPERSION TECHNOLOGY. **Characterization of Concentrated Dispersions and Emulsions**, Horiba Instruments, Inc., 2017.

HOSKINS, P. R.; MARTIN, K.; THRUSH, A. (EDS.). **Diagnostic Ultrasound Physics and Equipment**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2010.

HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**. 2. ed. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2002.

ISAKOVICH, M. A. Propagation of sound in emulsions. **Zh. Eksp. I Teor. Fiz.**, [s. l.], v. 18, p. 907–912, 1948.

JCGM. **Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections)**, JCGM member organizations (BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML), 2008.

JIA, N.; SU, M.; CAI, X. Particle size distribution measurement based on ultrasonic attenuation spectra using burst superposed wave. **Results in Physics**, [s. l.], v. 13, n. January, p. 102273, 2019.

JOSHI, N. R.; D. RAMIREZ, A.; D. RUSSELL, S.; W. BROCK, D.; R. JOSHI, N.; D. RAMIREZ, A.; D. RUSSELL, S.; W. BROCK, D. Acoustic Emission Technology for High Power Microwave Radar Tubes. In: **Acoustic Emission Technology for High Power Microwave Radar Tubes**. [s.l.] : IntechOpen, 2019.

KELL, G. S. Precise representation of volume properties of water at one atmosphere. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 66–69, 1967.

KHIMUNIN, A. S. Numerical Calculation of the Diffraction Corrections for the Precise Measurement of Ultrasound Absorption. **Acustica**, [s. l.], v. 27, p. 173–181, 1972.

KINSLER, L. E.; FREY, A. R.; COPPENS, A. B.; SANDERS, J. V. **Fundamentals**

of acoustics. 4. ed. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 2000.

KOKAL, S. Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review. **Society of Petroleum Engineers This**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 5–12, 2005.

KOMURA, S.; MIYAZAWA, T.; IZUYAMA, T.; FUKUMOTO, Y. Sound attenuation in a one-dimensional periodic inhomogeneous medium. **Journal of the Physical Society of Japan**, [s. l.], v. 59, n. 1, p. 101–110, 1990.

KUSHIBIKI, J. I.; AKASHI, N.; SANNOMIYA, T.; CHUBACHI, N.; DUNN, F. VHF/UHF range bioultrasonic spectroscopy system and method. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, [s. l.], v. 42, n. 6, p. 1028–1039, 1995.

LI, M.; WILKINSON, D.; PATCHIGOLLA, K. Comparison of particle size distributions measured using different techniques. **Particulate Science and Technology**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 265–284, 2005.

LLOYD, P.; BERRY, M. V. Wave propagation through an assembly of spheres: IV. Relations between different multiple scattering theories. **Proceedings of the Physical Society**, [s. l.], v. 91, n. 3, p. 678–688, 1967.

LU, Z.; YANG, C.; QIN, D.; LUO, Y.; MOMAYEZ, M. Estimating ultrasonic time-of-flight through echo signal envelope and modified Gauss Newton method. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, [s. l.], v. 94, p. 355–363, 2016.

LUPPÉ, F.; CONOIR, J.-M.; NORRIS, A. N. Effective wave numbers for thermo-viscoelastic media containing random configurations of spherical scatterers. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 131, n. 2, p. 1113–1120, 2012.

LYTTLETON, D. V.; TRAXLER, R. N. Flow Properties of Asphalt Emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 40, n. 11, p. 2115–2117, 1948.

MAIA, J. . **Sistema Pulso-eco Microcontrolado para Geração e Medição de Campos Ultra-sônicos**. 1995. Universidade Estadual de Campinas, [s. l.], 1995.

MARCZAK, W. Water as a standard in the measurements of speed of sound in liquids. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 102, n. 5, p. 2776–2779, 1997.

MARTIN, D. J.; WELLS, I. T.; GOODWIN, C. R. Physics of ultrasound. **Anaesthesia & Intensive Care Medicine**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 132–135, 2015.

MCCLEMENTS, D. J. **The Use of Ultrasonics for Characterising Fats and Emulsions**. 1988. Thesis (Doctor of Philosophy) - Department of Food Science, University of

Leeds, Leeds, [s. l.], 1988.

MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic characterization of emulsions and suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 37, p. 33–72, 1991. a.

MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic characterisation of emulsions and suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 37, n. 1–2, p. 33–72, 1991. b.

MCCLEMENTS, D. J. Comparison of multiple scattering theories with experimental measurements in emulsions. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 91, n. 2, p. 849–853, 1992.

MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic determination of depletion flocculation in oil-in-water emulsions containing a non-ionic surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 90, n. 1, p. 25–35, 1994.

MCCLEMENTS, D. J. Principles of ultrasonic droplet size determination in emulsions. **Langmuir**, [s. l.], v. 12, n. 14, p. 3454–3461, 1996.

MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic Characterization of Foods and Drinks: Principles, Methods, and Applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 1–46, 1997.

MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic measurements in particle size analysis. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

MCCLEMENTS, D. J. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s. l.], v. 47, n. 7, p. 611–649, 2007.

MCCLEMENTS, D. J. **Food emulsions: principles, practices, and techniques**. 3. ed. Florida: Taylor & Francis Group, LLC, 2015.

MCCLEMENTS, D. J.; COUPLAND, J. N. Theory of droplet size distribution measurements in emulsions using ultrasonic spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 117, n. 1–2, p. 161–170, 1996.

MCCLEMENTS, D. J.; HEMAR, Y.; HERRMANN, N. Incorporation of thermal overlap effects into multiple scattering theory. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 105, n. 2, p. 915–918, 1999.

MCCLEMENTS, D. J.; POVEY, M. J. W. Ultrasonic velocity measurements in some liquid triglycerides and vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 65, n. 11, p. 1787–1790, 1988.

MCCLEMENTS, D. J.; POVEY, M. J. W. Scattering of ultrasound by emulsions. **Journal of Physics D-Applied Physics**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 38–47, 1989.

MCCLEMENTS, J.; MCCLEMENTS, D. J. Standardization of nanoparticle characterization: methods for testing properties, stability, and functionality of edible nanoparticles. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s. l.], v. 56, n. 8, p. 1334–1362, 2016.

MORDFIN, L. **Handbook of Reference Data for Nondestructive Testing**. 1. ed. West Conshohocken: ASTM International, 2014.

MORSE, P. M. C.; INGARD, K. U. **Theoretical Acoustics**. New York, St. Louis, San Francisco Toronto, London, Sydney: McGraw-Hill, Inc., 1968.

MOUGIN, P.; THOMAS, A.; WILKINSON, D.; WHITE, G.; ROBERTS, K. J.; HERRMANN, N.; JACK, R.; TWEEDIE, R. On-line monitoring of a crystallization process. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 49, n. 2, p. 373–378, 2003.

MOUGIN, P.; WILKINSON, D.; ROBERTS, K. J.; TWEEDIE, R. Characterization of particle size and its distribution during the crystallization of organic fine chemical products as measured in situ using ultrasonic attenuation spectroscopy. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 109, n. 1, p. 274–282, 2001.

NATIONAL INSTRUMENTS CORP. **Constrained Nonlinear Optimization VI**, 2017.

OKURO, P. K.; GOMES, A.; COSTA, A. L. R.; ADAME, M. A.; CUNHA, R. L. Formation and stability of W/O-high internal phase emulsions (HIPEs) and derived O/W emulsions stabilized by PGPR and lecithin. **Food Research International**, [s. l.], v. 122, p. 252–262, 2019.

OLIVEIRA, A. G. **Caracterização da distribuição do tamanho de gotas em emulsões água e óleo utilizando diferentes técnicas de medição**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, [s. l.], 2010.

PANCKOW, R. P.; REINECKE, L.; CUELLAR, M. C.; MAA, S. Photo-Optical In-Situ Measurement of Drop Size Distributions: Applications in Research and Industry. **Oil and Gas Science and Technology**, [s. l.], v. 72, n. 3, 2017.

PAPADAKIS, E. P. Buffer-Rod System for Ultrasonic Attenuation Measurements. **Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 1437–1441, 1968.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. ed. New York, San Francisco, Washington, D.C. Auckland, Bogotá, Caracas, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, Montreal, New Delhi, San Juan, Singapore, Sydney, Tokyo, Toronto: McGraw-Hill, 1999.

PETERS, F.; PETIT, L. A broad band spectroscopy method for ultrasound wave velocity and attenuation measurement in dispersive media. **Ultrasonics**, [s. l.], v. 41, n. 5, p. 357–363, 2003.

PETROWIKI. Oil emulsions. **SPE International**, [s. l.], 2015.

PINFIELD, V. J. Advances in ultrasonic monitoring of oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 42, p. 48–55, 2013.

PINFIELD, V. J. Thermo-elastic multiple scattering in random dispersions of spherical scatterers. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 136, n. 6, p. 3008–3017, 2014.

PINFIELD, V. J.; FORRESTER, D. M. Multiple scattering in random dispersions of spherical scatterers: Effects of shear-acoustic interactions. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 141, n. 1, p. 649–660, 2017.

PINFIELD, V. J.; FORRESTER, D. M.; LUPPÉ, F. Ultrasound propagation in concentrated suspensions: Shear-mediated contributions to multiple scattering. **Physics Procedia**, [s. l.], v. 70, p. 213–216, 2015.

POVEY, M. J. W. **Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization**. [s.l.] : Elsevier Science, 1997.

POVEY, M. J. W. Ultrasound particle sizing: A review. **Particuology**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 135–147, 2013.

PRAKASH, A.; SHUKLA, A.; ROHANI, S. **Method and apparatus for ultrasound monitoring of particle size distribution**, Patente WO/2010/130024, 2009.

RAMIRES, M. L. V.; CASTRO, C. A. N.; NAGASAKA, Y.; NAGASHIMA, A.; ASSAEL, M. J.; WAKEHAM, W. A. Standard reference data for the thermal conductivity of water. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, [s. l.], v. 24, n. 3, p. 1377–1381, 1995.

RAWLE, A. **Basic principles of particle size analysis**, Malvern Instruments, 2013.

RICHARDSON, E. G. The flow of emulsions. II. **Journal of Colloid Science**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 367–373, 1953.

RICHTER, A.; BABICK, F.; RIPPERGER, S. Polydisperse particle size characterization by ultrasonic attenuation spectroscopy for systems of diverse acoustic contrast in the large particle limit. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 118, n. 3, p. 1394–1405, 2005.

RICHTER, A.; VOIGT, T.; RIPPERGER, S. Ultrasonic attenuation spectroscopy of emulsions with droplet sizes greater than 10 μm . **Journal of Colloid and Interface Science**,

[s. l.], v. 315, n. 2, p. 482–492, 2007.

RIEBEL, U.; UFFLER, F. The fundamentals of particle size analysis by means of ultrasonic spectrometry. **Particle & Particle Systems Characterization**, [s. l.], v. 6, p. 135–143, 1989.

ROGERS, P. H.; VAN BUREN, A. L. An Exact Expression for Lommel's Diffraction Integral. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 55, n. 4, p. 724–728, 1974.

ROJAS, E. E. G.; COIMBRA, J. S. R.; TELIS-ROMERO, J. Thermophysical properties of cotton, canola, sunflower and soybean oils as a function of temperature. **International Journal of Food Properties**, [s. l.], v. 16, n. 7, p. 1620–1629, 2013.

SCHWARZ, W. H.; MARGULIES, T. S. Sound wave propagation through emulsions, colloids, and suspensions using a generalized Fick's law. **Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 90, n. 6, p. 3209–3217, 1991.

SCOTT, D. M.; BOXMAN, A.; JOCHEN, C. E. Ultrasonic Measurement of Sub-Micron Particles. [s. l.], v. 12, p. 269–273, 1995.

SHIN, K.; HAMMOND, J. **Fundamentals of Signal Processing for Sound and Vibration Engineers**. 1. ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2008.

SHUKLA, A.; PRAKASH, A.; ROHANI, S. Online measurement of particle size distribution during crystallization using ultrasonic spectroscopy. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 65, n. 10, p. 3072–3079, 2010. a.

SHUKLA, A.; PRAKASH, A.; ROHANI, S. Particle size monitoring in dense suspension using ultrasound with an improved model accounting for low-angle scattering. [s. l.], v. 56, n. 11, p. 2825–2837, 2010. b.

SHUNG, K. K.; THIEME, G. A. **Ultrasonic scattering in biological tissues**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1993. v. 94

SILVA, A. F. T.; BURGGRAEVE, A.; DENON, Q.; VAN DER MEEREN, P.; SANDLER, N.; VAN DEN KERKHOF, T.; HELLINGS, M.; VERVAET, C.; REMON, J. P.; LOPES, J. A.; DE BEER, T. Particle sizing measurements in pharmaceutical applications: Comparison of in-process methods versus off-line methods. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, [s. l.], v. 85, n. 3 PART B, p. 1006–1018, 2013.

SMITH, A.; PANKEWITZ, A.; BEHRENS, C. Ultrasonic extinction for full concentration, real time particle size analysis in the mining industry. [s. l.], p. 1–10, 2010.

STOLOJANU, V.; PRAKASH, A. Characterization of slurry systems by ultrasonic techniques. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 84, n. 3, p. 215–222, 2001.

STORHEIM, E.; LUNDE, P.; VESTRHEIM, M. Diffraction Correction in Ultrasonic Fields for Measurements of Sound Velocity in Gas. Conventional and Alternative Methods. In: 34TH SCANDIANAVIAN SYMPOSIUM ON PHYSICAL ACOUSTICS 2011, Geilo. **Anais...** Geilo

SYMPATEC. **OPUS | Ultrasonic Extinction Particle Measurement | Process | Wet Size and Concentration | < 0.1 µm to 3,000 µm**, Sympatec GmbH - System, 2019.

TADROS, T. F. Physical Chemistry of Surfactant Solutions and the Process of Micellisation. In: **Formulation of Disperse Systems**. [s.l.] : John Wiley & Sons, Ltd, 2014. p. 27–44.

TADROS, T. F. **Emulsions: Formation, Stability, Industrial Applications**. [s.l.] : De Gruyter, 2016.

TADROS, T. F. **Formulation Science and Technology - Volume 2: Basic Principles of Formulation Types**. [s.l.] : De Gruyter, Incorporated, 2018.

TIAGO, M. M.; HIGUTI, R. T.; SEGURA, L. E.; KITANO, C.; ASSUNCAO, E.; OLIVEIRA, S. L. Versatile Ultrasonic Spectrometer for Liquids With Practical Sample Handling by Using Standard Cuvettes. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 109–118, 2019.

TONG, J.; POVEY, M. J. W. Pulse echo comparison method with FSUPER to measure velocity dispersion in n-tetradecane in water emulsions. **Ultrasonics**, [s. l.], v. 40, n. 1–8, p. 37–41, 2002.

TOURBIN, M.; FRANCES, C. Monitoring of the aggregation process of dense colloidal silica suspensions in a stirred tank by acoustic spectroscopy. **Powder Technology**, [s. l.], v. 190, n. 1–2, p. 25–30, 2009.

TRAXLER, R. N. Consistency of Concentrated Suspensions. **Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 28, n. 9, p. 1011–1013, 1936.

TREEBY, B. E.; COX, B. T.; ZHANG, E. Z.; PATCH, S. K.; BEARD, P. C. Measurement of broadband temperature-dependent ultrasonic attenuation and dispersion using photoacoustics. **IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control**, [s. l.], v. 56, n. 8, p. 1666–76, 2009.

WATERMAN, P. C.; TRUPELL, R. Multiple scattering of waves. **Journal of Mathematical Physics**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 512–537, 1961.

WATERS, K. R.; HUGHES, M. S.; MOBLEY, J.; BRANDENBURGER, G. H.; MILLER, J. G. On the applicability of Kramers–Krönig relations for ultrasonic attenuation obeying a frequency power law. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v.

108, n. 2, p. 556–563, 2000.

WEISS, J. Emulsion Stability Determination. In: **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

WESER, R.; WÖCKEL, S.; WESSELY, B.; HEMPEL, U. Particle characterisation in highly concentrated dispersions using ultrasonic backscattering method. **Ultrasonics**, [s. l.], v. 53, n. 3, p. 706–716, 2013.

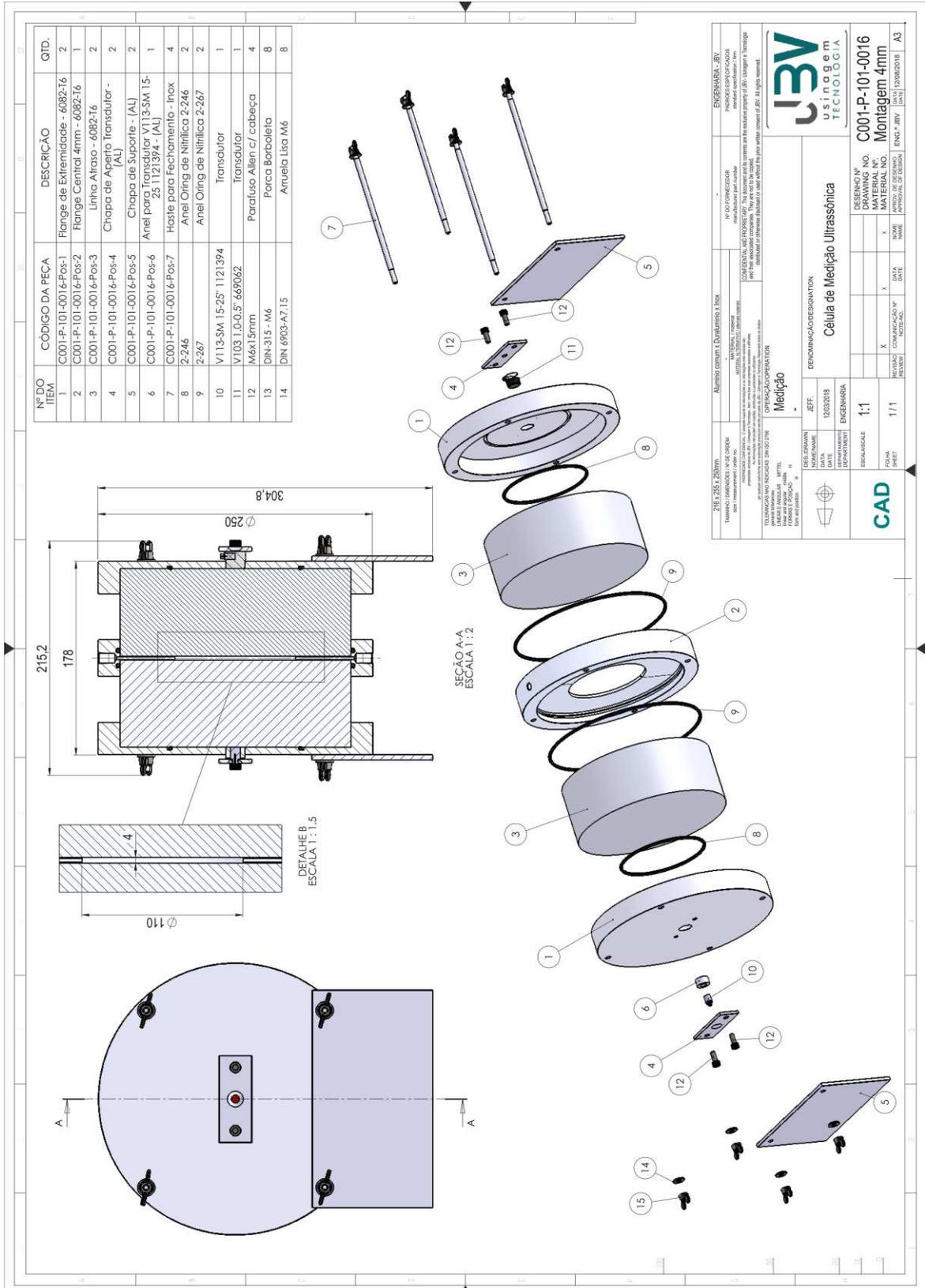
WILLIAMS, A. O. The Piston Source at High Frequencies. **The Journal of the Acoustical Society of America**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 1–6, 1951.

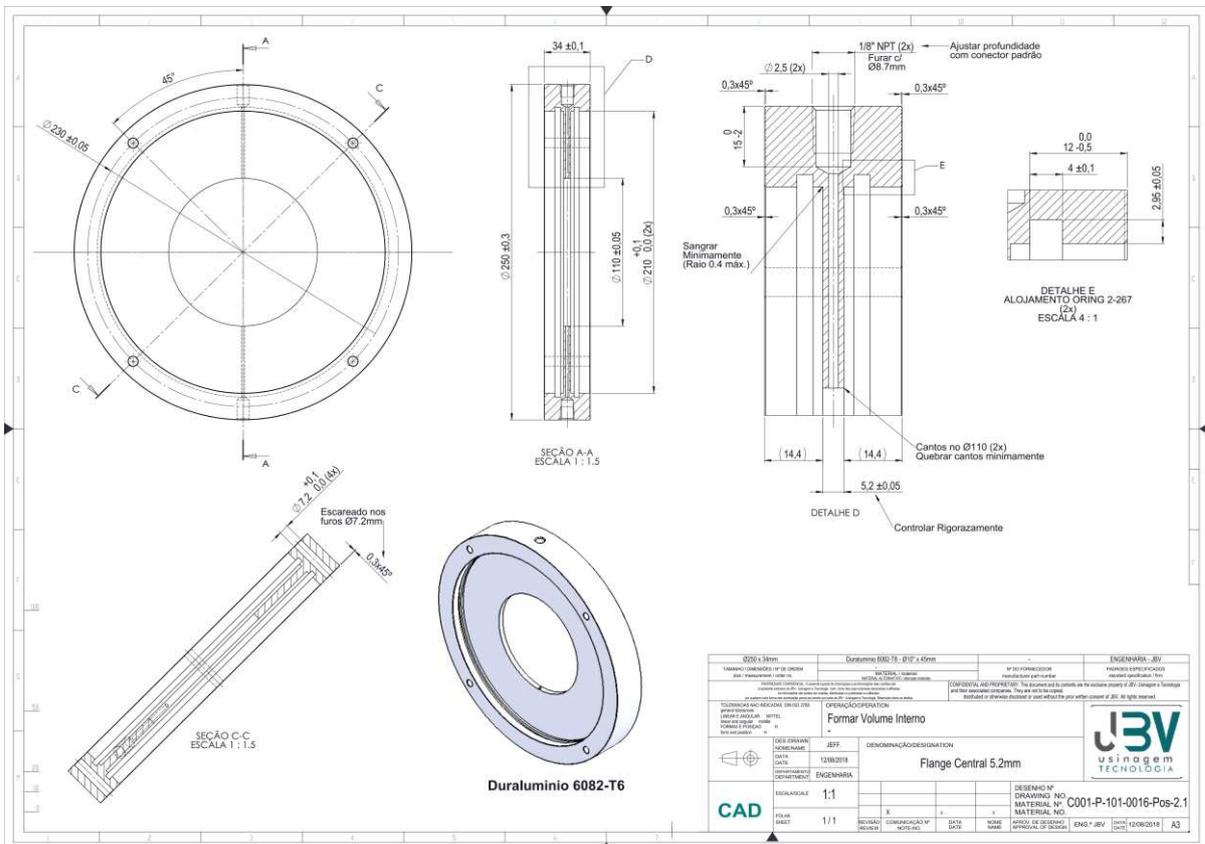
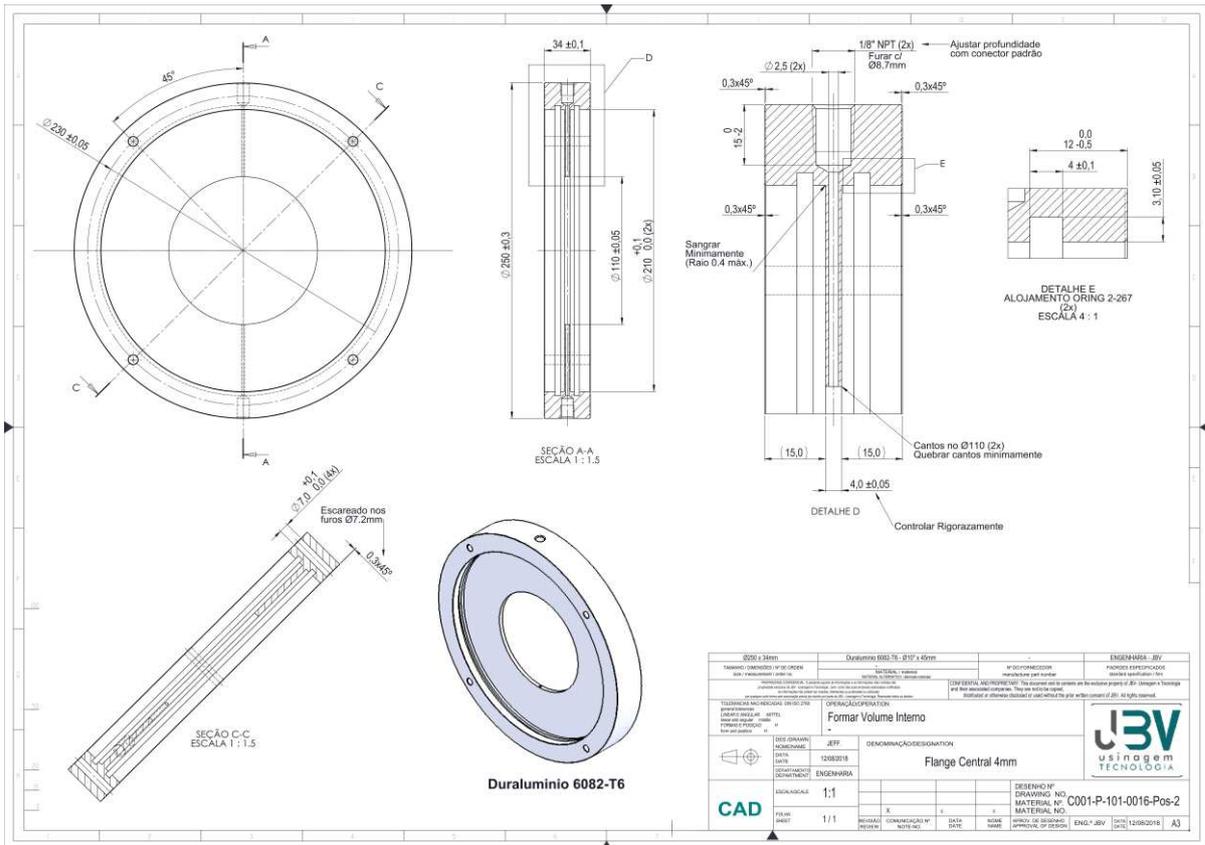
WOOD, A. B. **A textbook of sound; being an account of the physics of vibrations with special reference to recent theoretical and technical developments**, The Macmillan company, 1941.

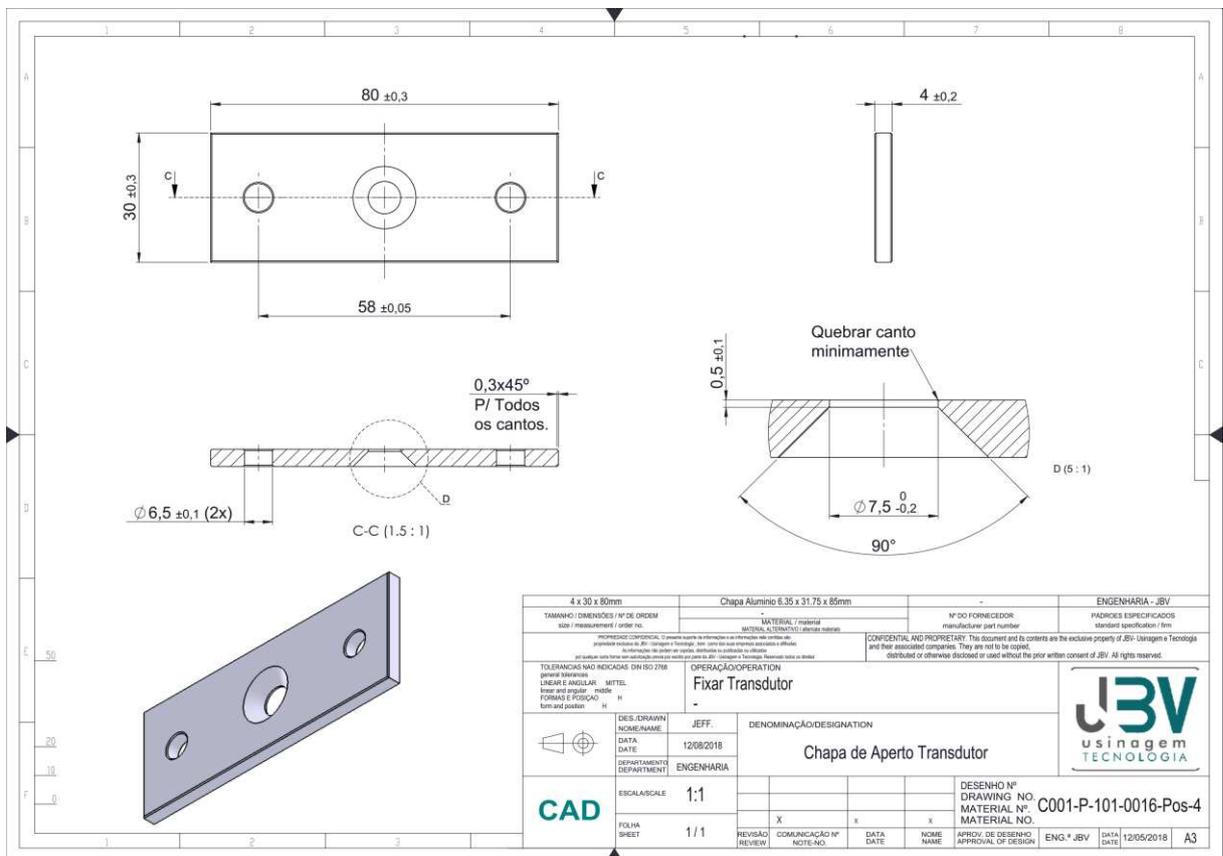
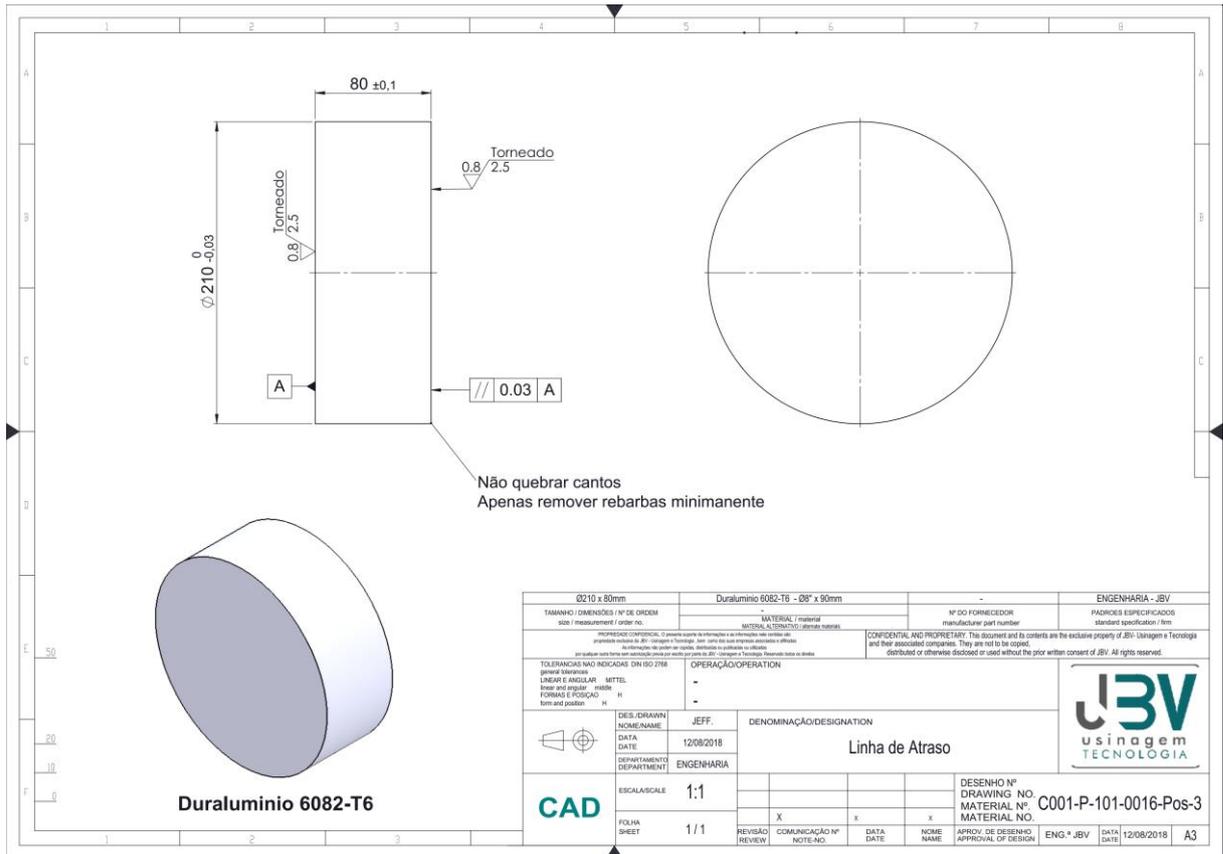
ZHUTOVSKY, S.; KOVLER, K. Evaluation of the thermal expansion coefficient using non-destructive testing. In: 10TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MECHANICS AND PHYSICS OF CREEP, SHRINKAGE, AND DURABILITY OF CONCRETE AND CONCRETE STRUCTURES 2015, **Anais...** : ASCE - American Society of Civil Engineers, 2015.

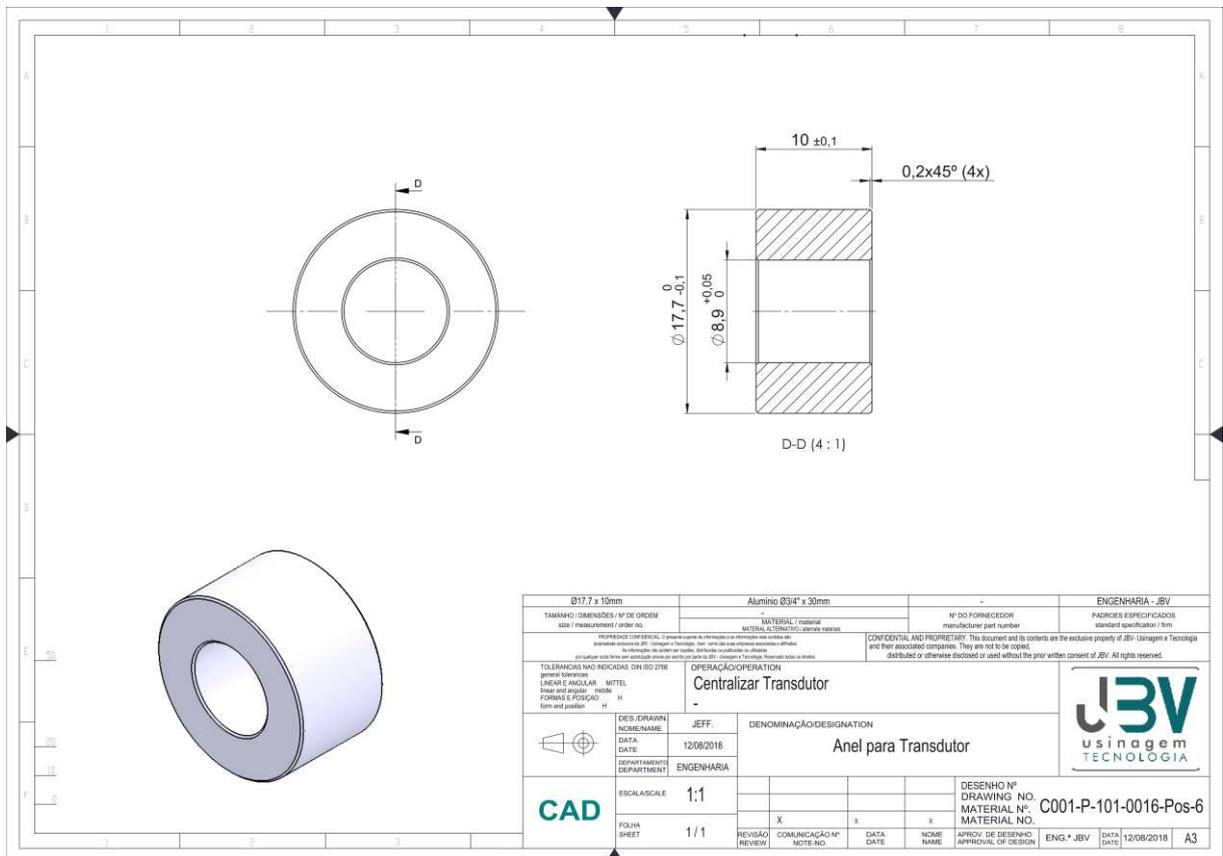
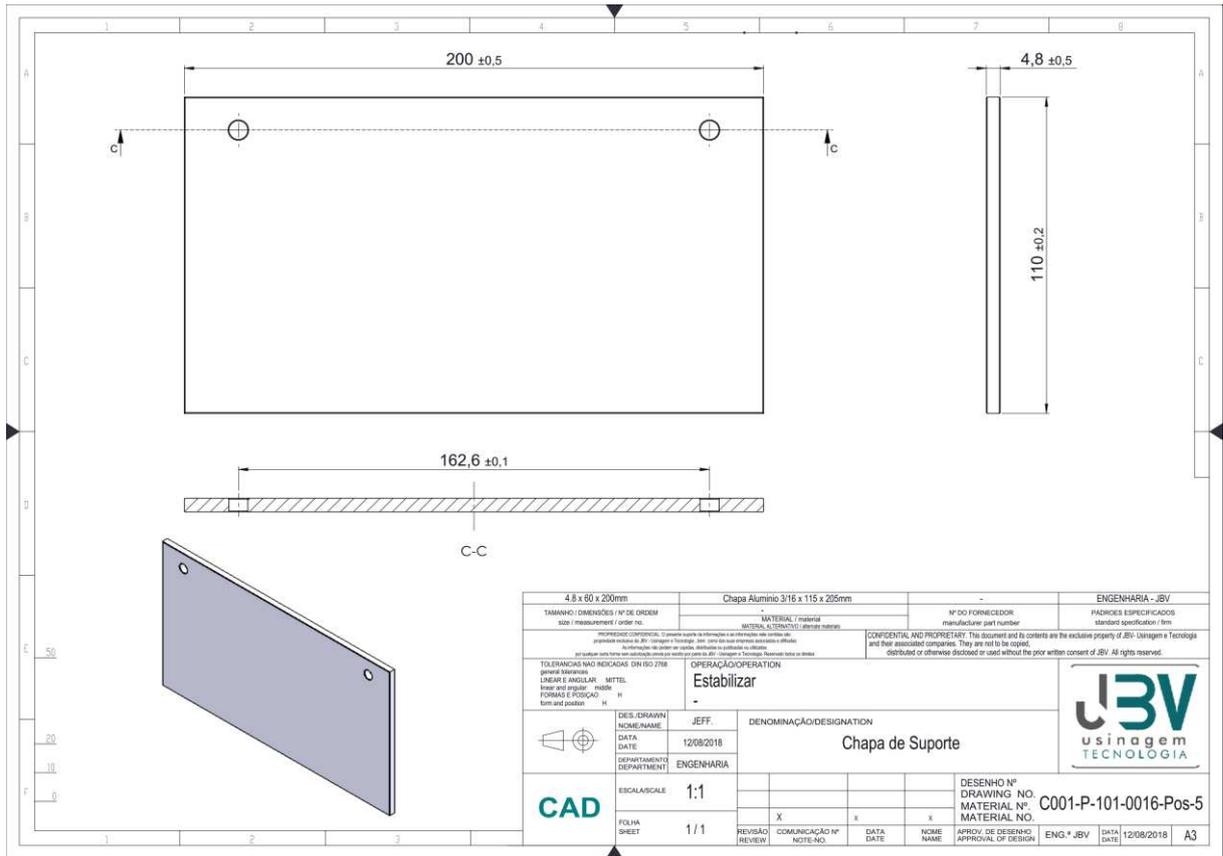
APÊNDICE

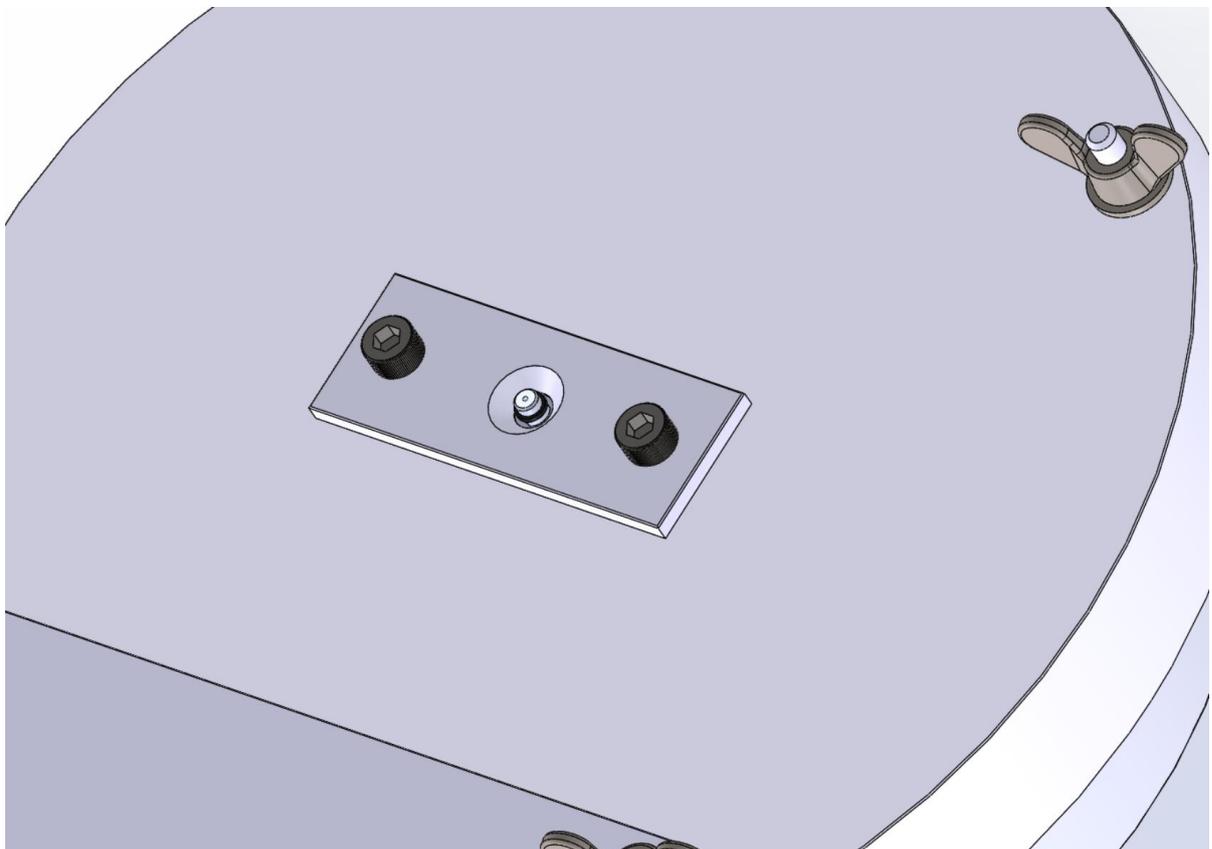
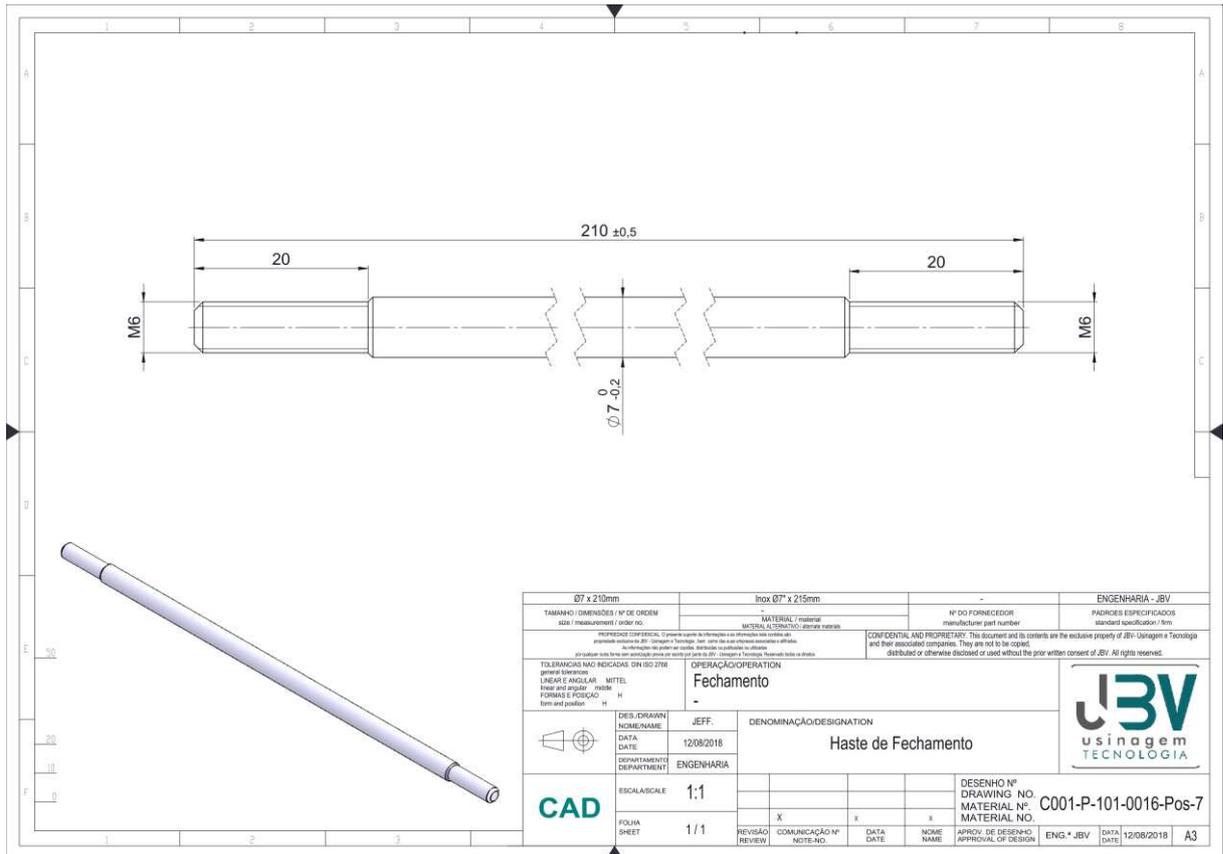
A. Desenho de Projeto da Célula de Medição Ultrassônica

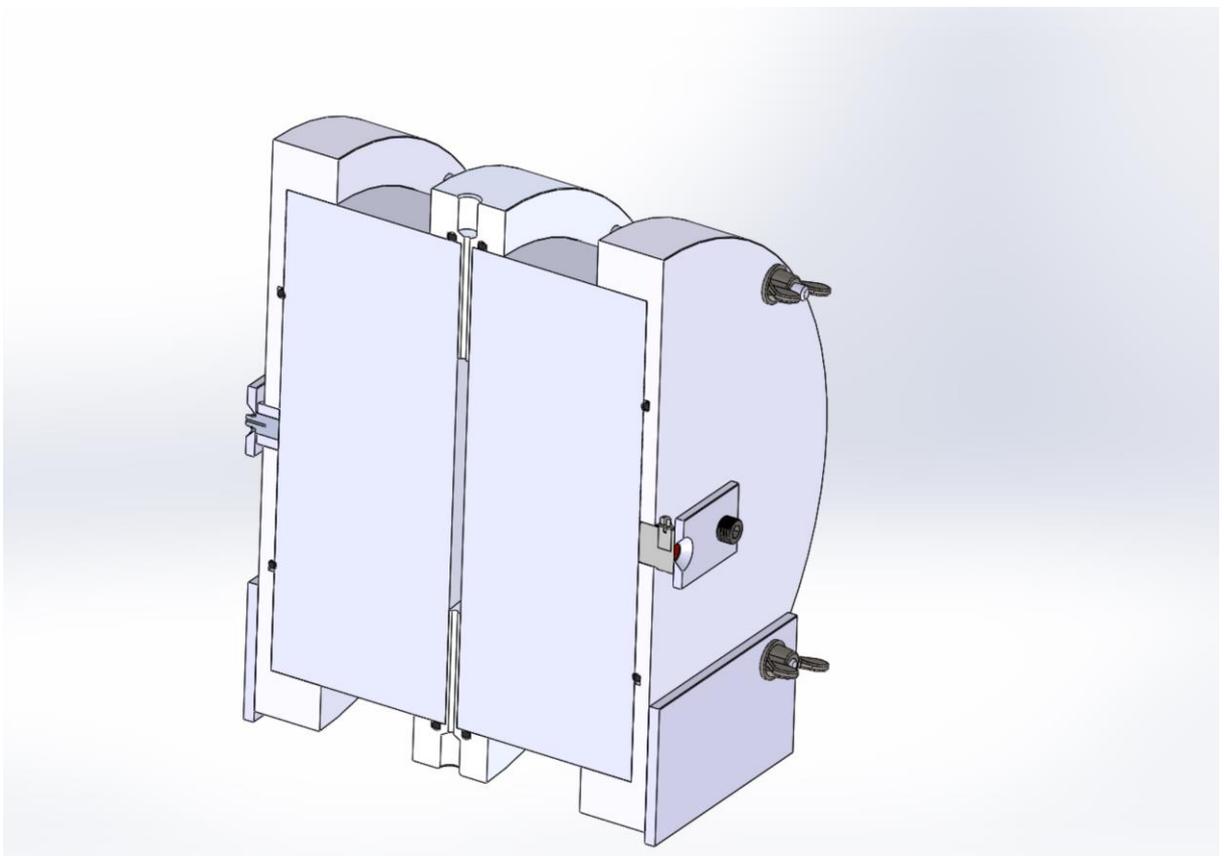
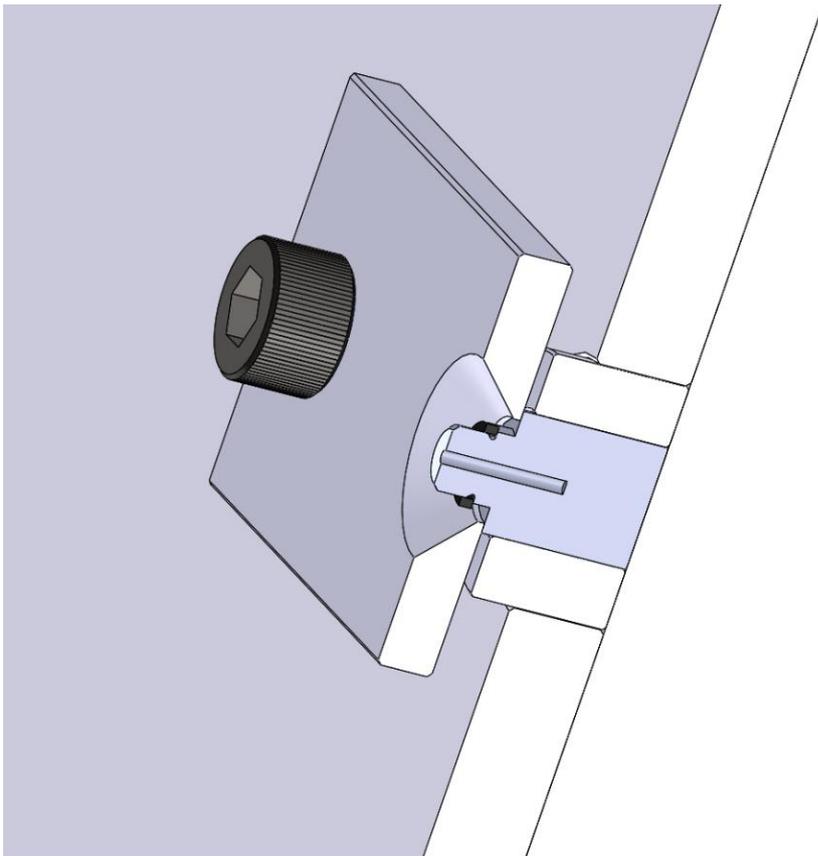












B. Sistemas Supervisórios

Figura B. 1 – Diagrama frontal do sistema supervisorio baseado nos métodos de medições de ABC e R_eco12_12.

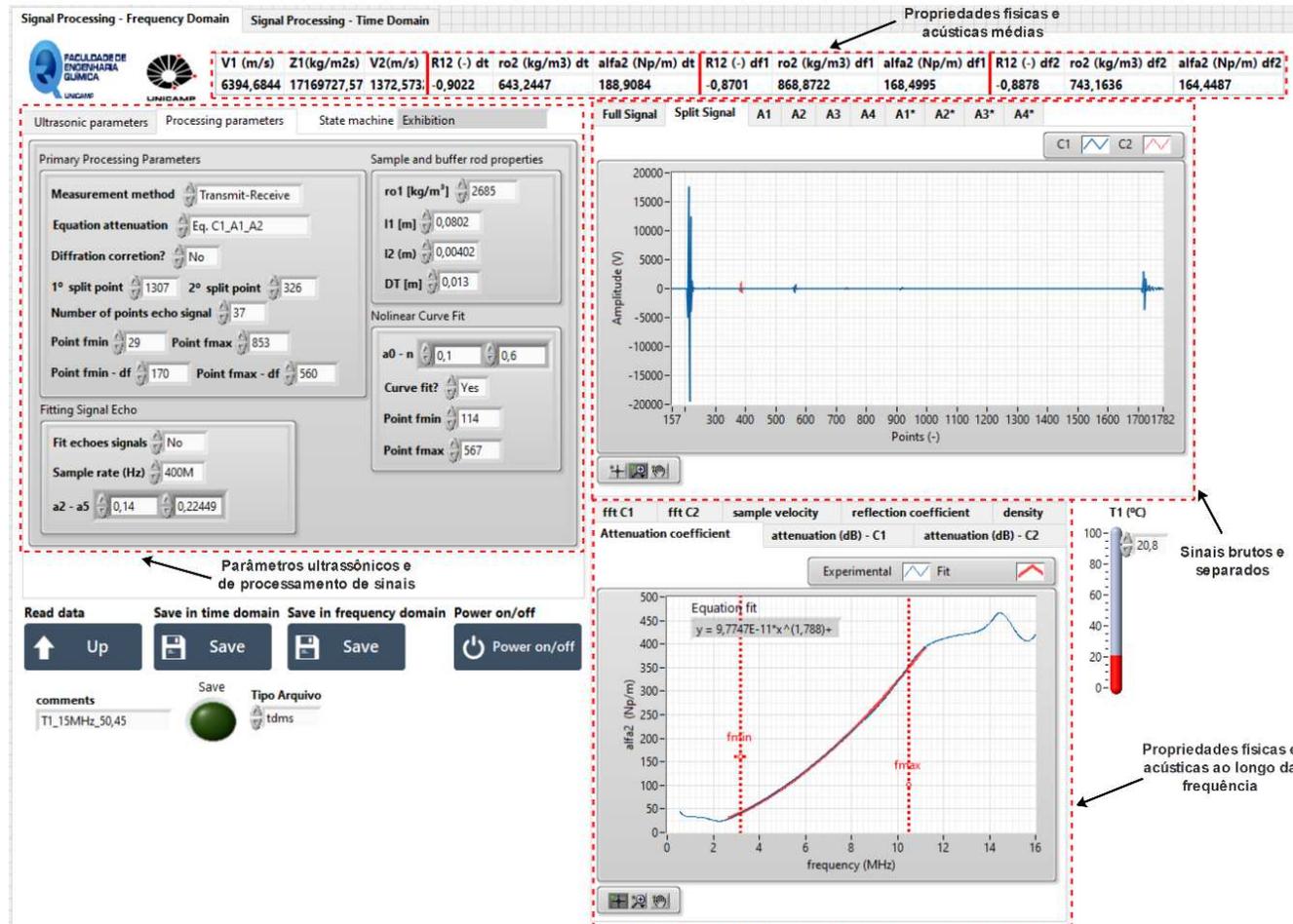


Figura B. 2 – Diagrama frontal do sistema supervisorio baseado no método de medição de Kushibiki *et al.* (1995) Kushibiki *et al.* (1995).

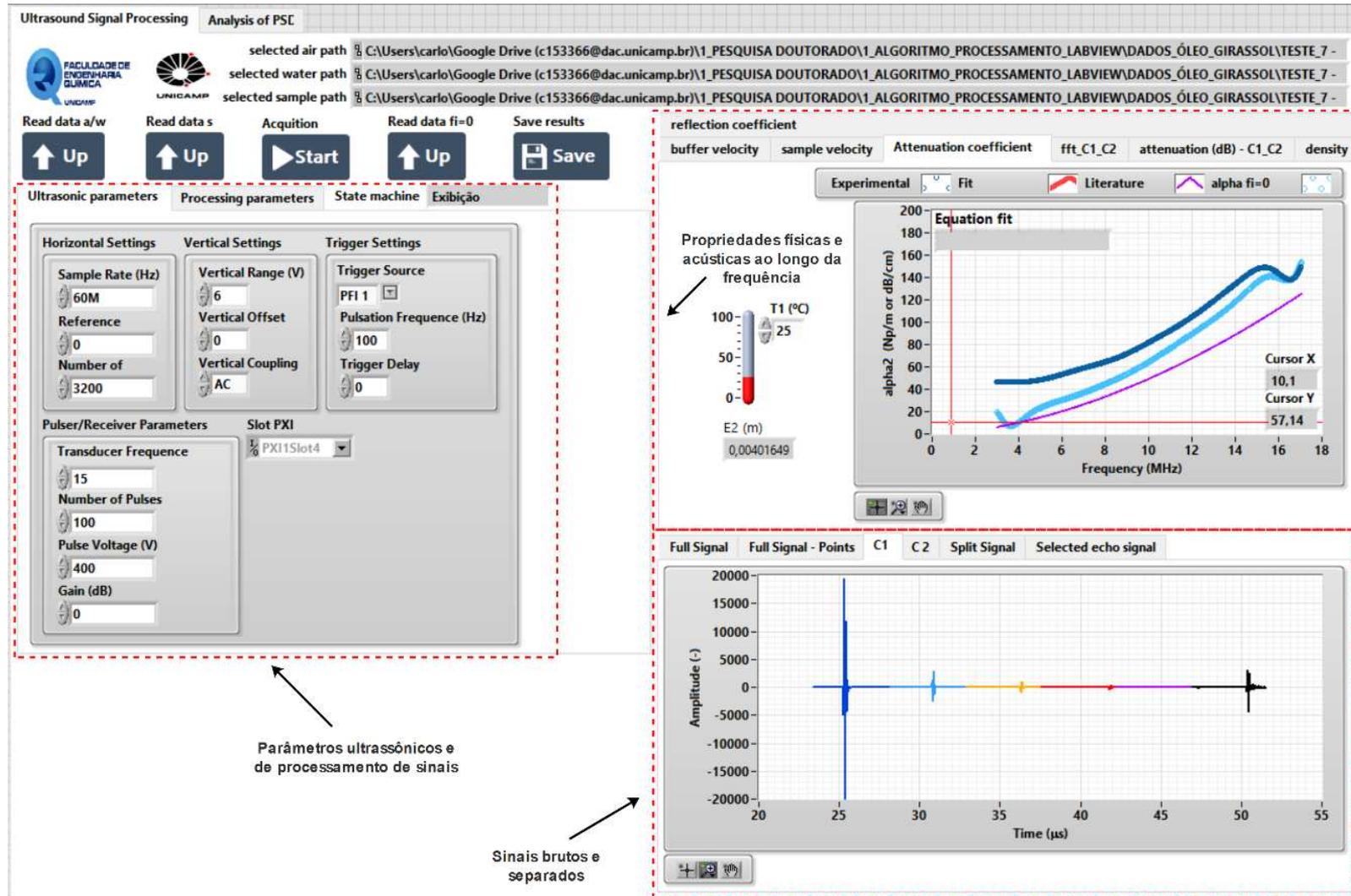
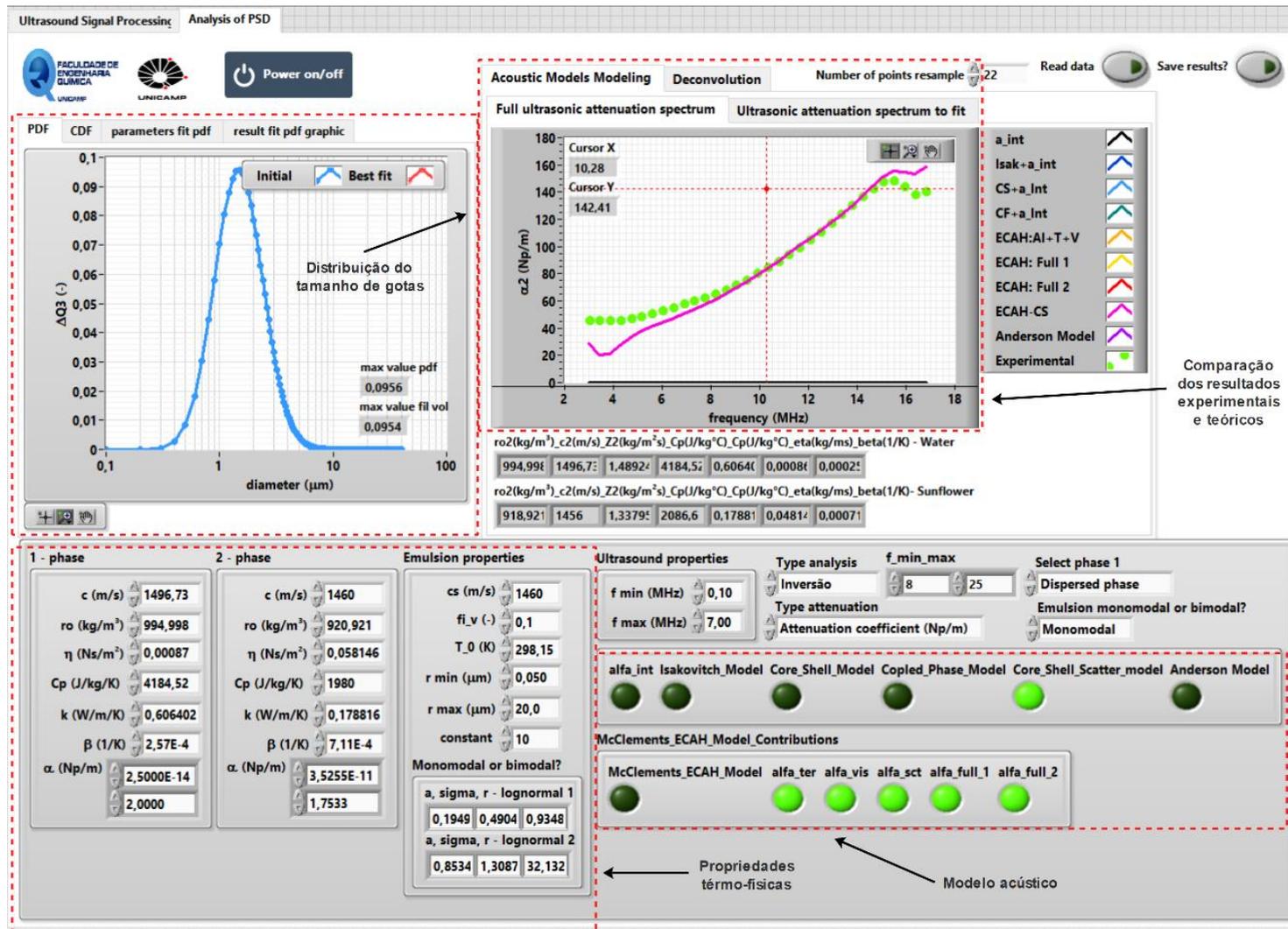


Figura B. 3 – Diagrama frontal do sistema supervisorio para a determinação da distribuição do tamanho de gotas.



ANEXO

A. Propriedades dos Materiais

Na Tabela A. 1 são apresentadas as propriedades termofísicas do óleo hexadecano, óleo de silicone e água, utilizadas na etapa de simulação dos modelos acústicos para o regime de comprimento de onda longo, de acordo com a seção 5.5.1.1.

Tabela A. 1 – Propriedades termofísicas do óleo hexadecano, óleo de silicone e água a 25°C.

Propriedades	Água	Óleo de silicone	Óleo hexadecano
Velocidade longitudinal (m/s)	1482	1004	1357,9
Massa específica (kg m ⁻³)	998,2	975,0	773,0
Viscosidade (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	0,001	0,856	0,00344
Capacidade calorífica (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	4182	1460	2215
Condutividade térmica (J m ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	0,591	0,15	0,143
Expansividade térmica (K ⁻¹)	2,13 10 ⁻⁴	9,4 10 ⁻⁴	9,1 10 ⁻⁴
Coefficiente de atenuação (Np m ⁻¹)	25 10 ⁻¹⁵ f ²	1,85 10 ⁻¹⁰ f ^{1,673}	101 10 ⁻¹⁵ f ²

Na Tabela A. 2 são apresentadas propriedades termofísicas das partículas de vidro e água, utilizadas na etapa de simulação dos modelos acústicos para o regime de comprimento de onda intermediário, de acordo com a seção 5.5.1.2.

Tabela A. 2 – Propriedades termofísicas das partículas de vidro e água (25°C).

Propriedades	Vidro	Água
Velocidade longitudinal (m/s)	5523	1497
Velocidade transversal (m/s)	3382	-
Massa específica (kg m ⁻³)	998,2	997

A seguir são apresentadas as correlações para as propriedades termofísicas e acusticas da água e do óleo de girassol.

A velocidade do som na água (m/s) em função da temperatura T (em °C) foi calculada de acordo com Equação (A.1) proposta por Marczak (1997), válida para a faixa de temperatura de 0°C a 95°C, de acordo com a expressão abaixo:

$$c = 1,402385 \times 10^3 + 5,038813 \times 10^0 T - 5,799136 \times 10^{-2} T^2 + 3,287156 \times 10^{-4} T^3 - 1,398845 \times 10^{-6} T^4 + 2,787860 \times 10^{-9} T^5 \quad (\text{A.1})$$

A atenuação da água depende da frequência e da temperatura, bem como do teor de gás. Geralmente, pode ser negligenciada comparado aos óleos com elevada viscosidade. O coeficiente de atenuação (Np/m) foi calculado de acordo com a Equação (A.2), reportada em Kinsler *et al.* (2000) a 20°C e f em Hz.

$$\alpha = 25 \times 10^{-15} f^2 \quad (\text{A.2})$$

A massa específica (kg/m³), a viscosidade dinâmica (kg m⁻¹ s⁻¹) e o calor específico (J/kg°C) da água destilada foram obtidos a partir de correlações de Perry, Green e Maloney (1999). A correlação para a massa específica é válida para diferentes faixas de temperatura T (em °C) e à pressão atmosférica de acordo com a Equação (A.3), onde MM é a massa molecular da água de 18,015kg/kmol. As correlações para a viscosidade dinâmica e calor específico são apresentadas de acordo com as Equações (A.4) e (A.5), e são válidas para as faixas de temperatura de 0°C < T < 50°C e 0°C < T < 260°C, respectivamente.

$$\rho = \frac{C_1 MM}{C_2 \left(1 + \left(1 - \frac{T+273,15}{C_3}\right)^{C_4}\right)} \cdot \begin{cases} 273,15K \leq T \leq 333,15K, \\ C_1 = 5,459, C_2 = 0,30542, \\ C_3 = 647,16, C_4 = 0,081 \\ 333,15K < T \leq 403,15K \\ C_1 = 4,9669, C_2 = 0,27788, \\ C_3 = 647,13, C_4 = 0,1874 \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

$$\eta = 1,7 \times 10^{-3} - 4,55 \times 10^{-5} T + 5,54 \times 10^{-7} T^2 - 2,67 \times 10^{-9} T^3 \quad (\text{A.4})$$

$$Cp = \frac{2,7637 \times 10^5 - 2,0901 \times 10^3 T + 8,1250 \times 10^0 T^2 - 1,4116 \times 10^{-2} T^3 + 9,3701 \times 10^{-6} T^4}{MM} \quad (\text{A.5})$$

A condutividade térmica da água (J m⁻¹ s⁻¹ K⁻¹) em função da temperatura T (em °C) foi calculada utilizando uma correlação proposta por Ramires *et al.* (1995), válida para a faixa de temperatura de 0°C a 97°C e 1atm de acordo com a Equação (A.6):

$$\tau = 0,6065 \left(-1,48445 + 4,12292 \frac{T + 273,15}{298,15} - 1,63866 \left(\frac{T + 273,15}{298,15} \right)^2 \right) \quad (\text{A.6})$$

O coeficiente de expansão térmica (K⁻¹) da água destilada em função da temperatura T (em °C) foi calculado utilizando uma correlação proposta por Zhutovsky; Kovler (2015) a partir dos dados experimentais de Kell (1967), válida para a faixa de temperatura de 0°C a 100°C e 1 atm de acordo com a Equação (A.7):

$$\beta = -64,319951 + 16,862446T - 1,97796 \times 10^{-1}T^2 + 1,667 \times 10^{-3}T^3 - 1,0 \times 10^{-6}T^4 \quad (\text{A.7})$$

A velocidade da onda longitudinal (m/s) em função da temperatura T (em °C) no óleo de girassol obtido neste trabalho foi comparado com a correlação de McClements; Povey (1988), válida para a faixa de temperatura de 5°C a 70°C de acordo com a Equação (A.8):

$$c = 1538 - 3,28T \quad (\text{A.8})$$

O coeficiente de atenuação (Np/m) em função da frequência no óleo de girassol obtido neste trabalho foi comparado com McClements e Povey (1989) a 20°C e com Chanamai e McClements (1998) a 25°C, respectivamente:

$$\alpha = 2,763 \cdot 10^{-11} f^{1,77} \quad (\text{A.9})$$

$$\alpha = 5,68 \cdot 10^{-12} f^{1,85}$$

A massa específica (kg/m³), o calor específico (J/kg°C) e a condutividade térmica (J m⁻¹s⁻¹K⁻¹) do óleo de girassol foram calculados a partir de correlações propostas por Rojas, Coimbra e Telis-Romero (2013), válida para a faixa de temperatura de 20°C a 160°C:

$$\rho = 956,786 - 0,127(T + 273,15)$$

$$Cp = 0,894 - 0,004(T + 273,15) \quad (\text{A.10})$$

$$\tau = 0,149 + 0,0001(T + 273,15)$$

A viscosidade dinâmica (kg m⁻¹s⁻¹) do óleo de girassol foi calculada a partir da correlação proposta por Abramovič e Klofutar (1998), válida para a faixa de temperatura de 25°C a 55°C de acordo com a Equação (A.11):

$$\eta = 0,001 \times 10^{\frac{1445,3}{(T+273,15)} - 3,165} \quad (\text{A.11})$$

O coeficiente de expansão térmica (K⁻¹) do óleo de girassol utilizado nos cálculos foi obtido de McClements e Povey (1989) a 20°C e corresponde a 7,11 10⁻⁴K⁻¹.

B. Especificação dos Transdutores

Abaixo são apresentadas as especificações dos transdutores utilizados neste trabalho de acordo com o fabricante para as frequências centrais de 2,25, 5,00 e 15,00 MHz, respectivamente.



Tel: 781-419-3900
www.olympus-ims.com

TRANSDUCER DESCRIPTION

PART NO.: M106
SERIAL NO: 968800
DESIGNATION: CONTACT
FREQUENCY: 2.25 MHz
ELEMENT SIZE: .5 IN. DIA.

TEST INSTRUMENTATION

FLAW DETECTOR: Epoch 600; S/N: 130524608
TEST PROGRAM: TP103-4
CABLE: RG 174/U LENGTH: 4FT

TEST CONDITIONS

PULSER SETTING: Energy: 100 Volt; Damping: 100 Ohm; Shape: Spike
RECEIVER SETTING: Gain: 37 dB; Filter: DC - 10.0 MHz
TARGET: 2 IN. SILICA
JOB CODE: TP200

MEASUREMENTS PER ASTM E1065

WAVEFORM DURATION:
-14DB LEVEL -- 0.582 US
-20DB LEVEL -- 0.633 US
-40DB LEVEL -- 1.392 US
SPECTRUM MEASURANDS:
CENTER FREQ. ---- 2.17 MHz
PEAK FREQUENCY -- 2.13 MHz
-6DB BANDWIDTH -- 94.97 %

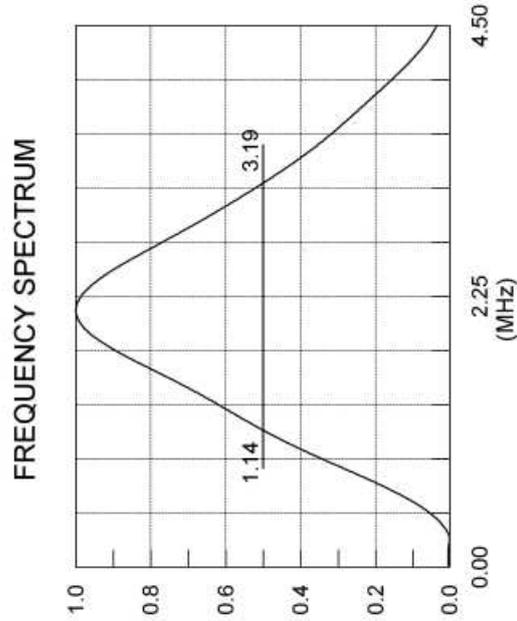
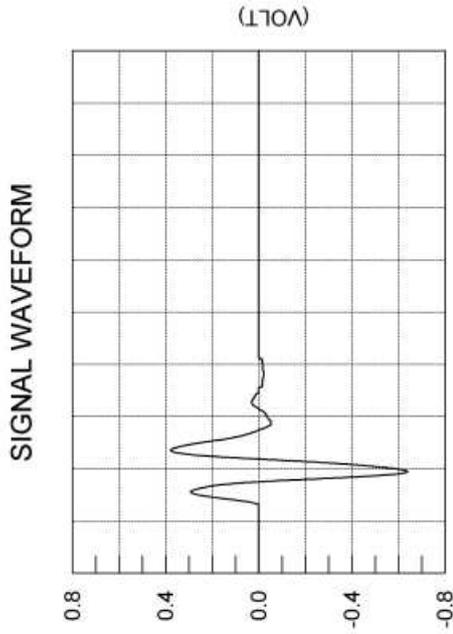
COMMENTS:

** ACCEPTED

TECHNICIAN (12)

DATE: 12-23-2014

This Certificate may not be reproduced except in full without written approval of OSSA



OLYMPUS

Tel: 781-419-3900
www.olympus-ims.com

TRANSDUCER DESCRIPTION

PART NO.: M110
SERIAL NO.: 1118222
DESIGNATION: CONTACT
FREQUENCY: 5.00 MHz
ELEMENT SIZE: .25 in. DIA.

TEST INSTRUMENTATION

FLAW DETECTOR: Epoch 600; S/N: 130524208
TEST PROGRAM: TP103-4
CABLE: RG-174/U LENGTH: 4FT.

TEST CONDITIONS

PULSER SETTING: Energy: 100 Volt; Damping: 50 Ohm; Shape: Spike
RECEIVER SETTING: Gain: 38 dB; Filter: DC - 10.0 MHz
TARGET: 1 IN. SILICA
JOB CODE: TP200

MEASUREMENTS PER ASTM E1065

WAVEFORM DURATION:
-14DB LEVEL -- 0.232 US
-20DB LEVEL -- 0.341 US
-40DB LEVEL -- 0.407 US
SPECTRUM MEASURANDS:
CENTER FREQ -- 5.53 MHz
PEAK FREQ -- 4.93 MHz
-6DB BANDWIDTH -- 101.11 %

COMMENTS:

** ACCEPTED

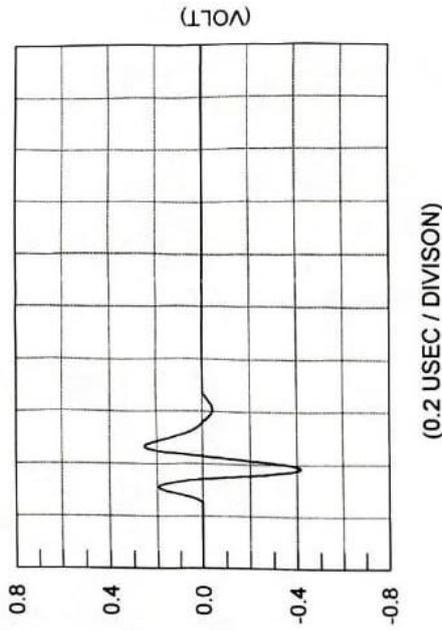
TECHNICIAN (3)

David Santos

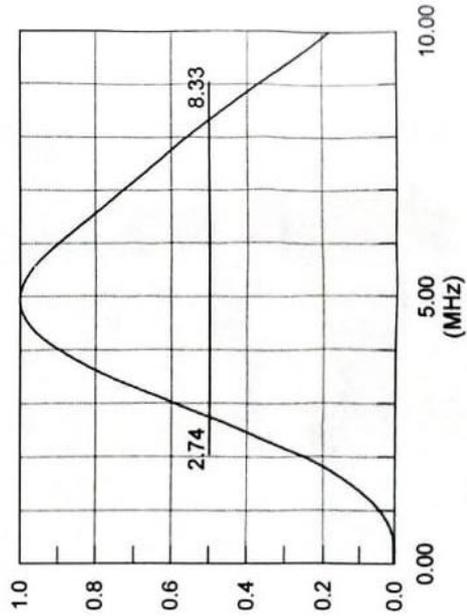
DATE: 09-18-2017

This Certificate may not be reproduced except in full without written approval of OSSA

SIGNAL WAVEFORM



FREQUENCY SPECTRUM



OLYMPUS

Tel: 781-419-3900
www.olympus-ims.com

TRANSDUCER DESCRIPTION

PART NO.: V113
SERIAL NO.: 1121394
DESIGNATION: CONTACT
FREQUENCY: 15.00 MHz
ELEMENT SIZE: .25 in. DIA.

TEST INSTRUMENTATION

PULSER/RECEIVER: PANAMETRICS 5052 CD00546
DIGITAL OSCILLOSCOPE: LeCroy LT262 / SN: LT2620032
TEST PROGRAM: TP103-3
CABLE: RG-174/U LENGTH: 4FT.

TEST CONDITIONS

PULSER SETTING: Energy: 1; Damping: 50 Ohm
RECEIVER SETTING: Gain: 40 dB; Atn: 52 dB
TARGET: 1. IN. SILICA
JOB CODE: TP200

MEASUREMENTS PER ASTM E1065

WAVEFORM DURATION:
-14DB LEVEL - 0.094 US
-20DB LEVEL - 0.124 US
-40DB LEVEL - 0.258 US
SPECTRUM MEASUREMENTS:
CENTER FREQ. - 13.80 MHz
PEAK FREQUENCY - 13.08 MHz
-6DB BANDWIDTH - 91.30 %

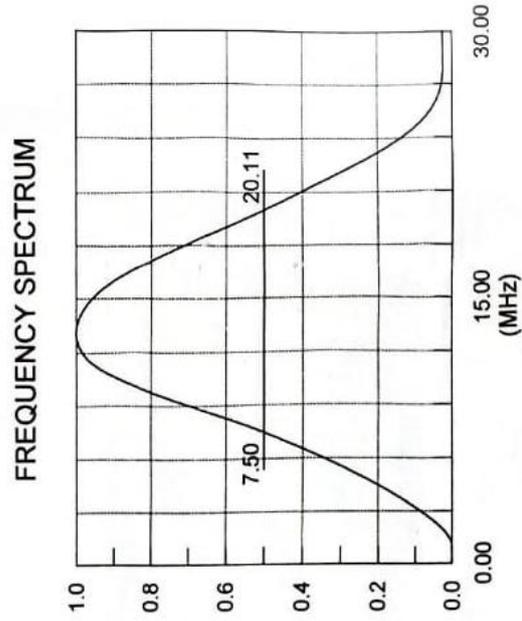
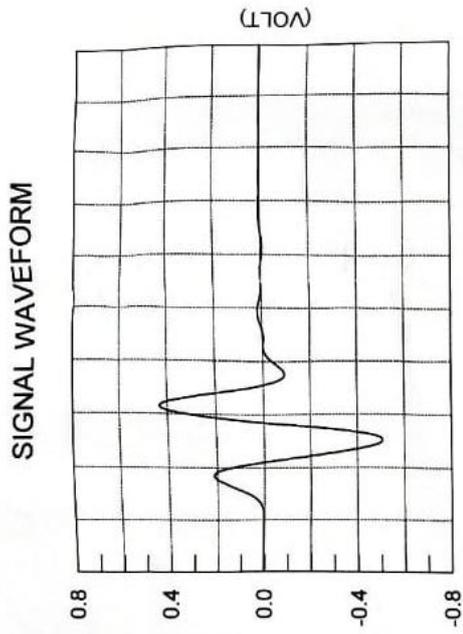
COMMENTS:

** ACCEPTED

TECHNICIAN (12)

DATE: 10-17-2017

This Certificate may not be reproduced except in full without written approval of OSSA



C. Relatórios de Análise de Resultado Mastersizer 2000

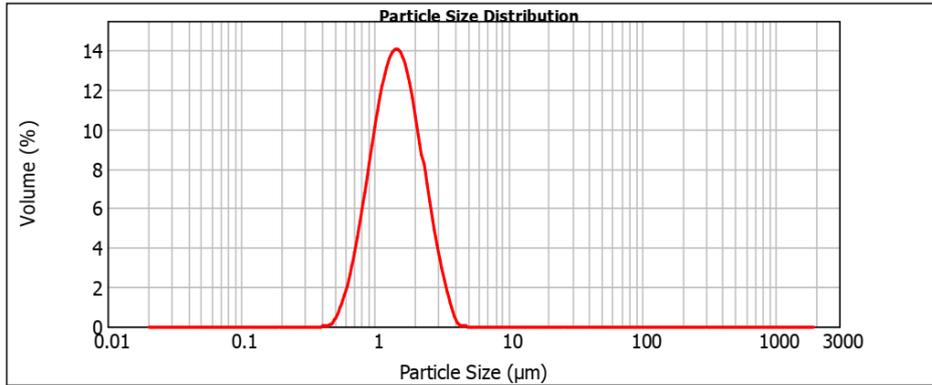
Procedimento Experimento II



Result Analysis Report

Sample Name: Emulsao10% - Average	SOP Name:	Measured: quarta-feira, 28 de agosto de 2019 15:17:24	
Sample Source & type:	Measured by: MASTER2	Analysed: quarta-feira, 28 de agosto de 2019 15:17:25	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000S (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 20.00 %
Dispersant Name: Sunflower Oil	Dispersant RI: 1.469	Weighted Residual: 7.467 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0042 %Vol	Span : 1.125	Uniformity: 0.349	Result units: Volume
Specific Surface Area: 4.51 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 1.332 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 1.572 um	

d(0.1): 0.844 um d(0.5): 1.451 um d(0.9): 2.476 um



Emulsao10% - Average, quarta-feira, 28 de agosto de 2019 15:17:24

Size (µm)	Volume In %										
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	8.30	7.096	0.00	50.238	0.00	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	8.30	7.962	0.00	56.368	0.00	399.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	9.58	8.934	0.00	63.246	0.00	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	10.39	10.024	0.00	70.963	0.00	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	10.59	11.247	0.00	79.621	0.00	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	10.10	12.619	0.00	89.337	0.00	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	9.02	14.159	0.00	100.237	0.00	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	7.50	15.887	0.00	112.468	0.00	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	5.80	17.825	0.00	126.191	0.00	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	4.18	20.000	0.00	141.589	0.00	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.01	3.170	2.74	22.440	0.00	158.866	0.00	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.09	3.557	1.59	25.179	0.00	178.250	0.00	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.52	3.991	0.67	28.251	0.00	200.000	0.00	1415.892	0.00
0.089	0.00	0.632	1.22	4.477	0.09	31.698	0.00	224.404	0.00	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	2.23	5.024	0.00	35.566	0.00	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	3.56	5.637	0.00	39.905	0.00	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.893	5.09	6.325	0.00	44.774	0.00	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002	6.73	7.096	0.00	50.238	0.00	355.656	0.00		

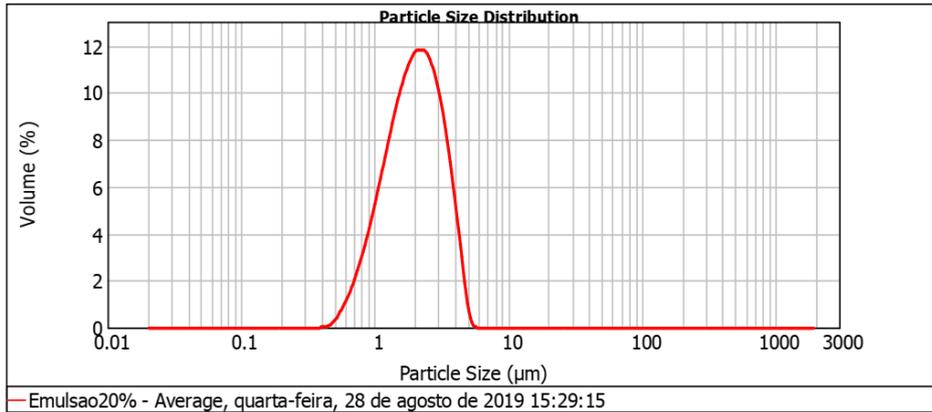
Operator notes:



Result Analysis Report

Sample Name: Emulsao20% - Average	SOP Name:	Measured: quarta-feira, 28 de agosto de 2019 15:29:15	
Sample Source & type:	Measured by: MASTER2	Analysed: quarta-feira, 28 de agosto de 2019 15:29:17	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000S (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 13.29 %
Dispersant Name: Sunflower Oil	Dispersant RI: 1.469	Weighted Residual: 8.190 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0035 %Vol	Span : 1.272	Uniformity: 0.392	Result units: Volume
Specific Surface Area: 3.53 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 1.699 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 2.134 um	

d(0.1): 0.988 um d(0.5): 1.986 um d(0.9): 3.514 um



Emulsao20% - Average, quarta-feira, 28 de agosto de 2019 15:29:15

Size (µm)	Volume In %										
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	4.39	7.096	0.00	50.238	0.00	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	5.37	7.962	0.00	56.368	0.00	399.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	6.36	8.934	0.00	63.246	0.00	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	7.27	10.024	0.00	70.963	0.00	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	8.61	11.247	0.00	79.621	0.00	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	8.05	12.619	0.00	89.337	0.00	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	8.61	14.159	0.00	100.237	0.00	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	8.89	15.887	0.00	112.468	0.00	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	8.40	17.825	0.00	126.191	0.00	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.03	2.825	7.57	20.000	0.00	141.589	0.00	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.11	3.170	6.37	22.440	0.00	158.866	0.00	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.39	3.557	4.83	25.179	0.00	178.250	0.00	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.76	3.991	3.15	28.251	0.00	200.000	0.00	1415.892	0.00
0.089	0.00	0.632	1.25	4.477	1.28	31.698	0.00	224.404	0.00	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	1.87	5.024	0.13	35.566	0.00	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	2.61	5.637	0.00	39.905	0.00	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.893	3.46	6.325	0.00	44.774	0.00	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002		7.096	0.00	50.238	0.00	355.656	0.00		

Operator notes:



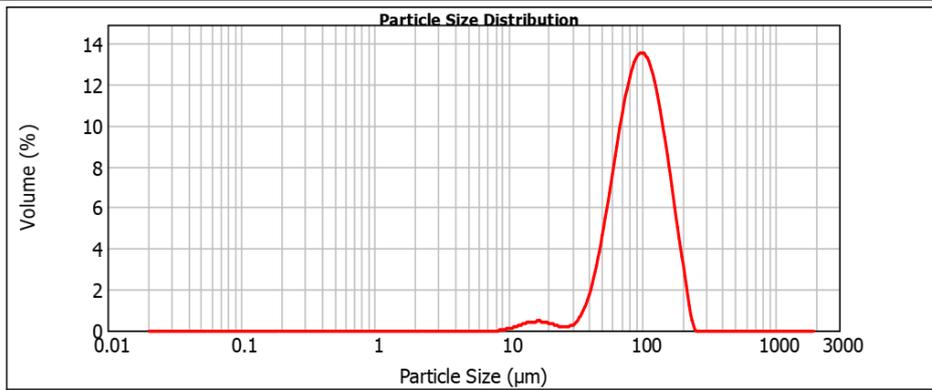
Result Analysis Report

Sample Name: Emulsao30% - Average	SOP Name:	Measured: quarta-feira, 28 de agosto de 2019 15:48:40
Sample Source & type:	Measured by: MASTER2	Analysed: quarta-feira, 28 de agosto de 2019 15:48:42
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged	

Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000S (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 26.67 %
Dispersant Name: Sunflower Oil	Dispersant RI: 1.469	Weighted Residual: 6.139 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.3553 %Vol	Span : 1.142	Uniformity: 0.358	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.0743 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 80.712 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 102.408 um	

d(0.1): 53.008 um d(0.5): 96.278 um d(0.9): 162.960 um



Emulsao30% - Average, quarta-feira, 28 de agosto de 2019 15:48:40

Size (µm)	Volume In %										
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.00	7.096	0.00	50.238	4.18	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.00	7.962	0.00	56.368	5.67	399.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.00	8.934	0.04	63.246	7.21	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.00	10.024	0.10	70.963	8.56	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.00	11.247	0.17	79.621	9.59	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.00	12.619	0.27	89.337	10.13	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.00	14.159	0.32	100.237	10.12	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.00	15.887	0.34	112.468	9.53	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	0.00	17.825	0.32	126.191	8.46	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	0.00	20.000	0.25	141.589	6.99	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	0.00	22.440	0.18	158.866	5.33	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	0.00	25.179	0.14	178.250	3.59	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	0.00	28.251	0.20	200.000	2.01	1415.892	0.00
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	0.00	31.698	0.44	224.404	0.40	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	0.00	5.024	0.00	35.566	0.93	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	0.00	5.637	0.00	39.905	1.73	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.893	0.00	6.325	0.00	44.774	2.81	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.00	7.096	0.00	50.238		355.656	0.00		

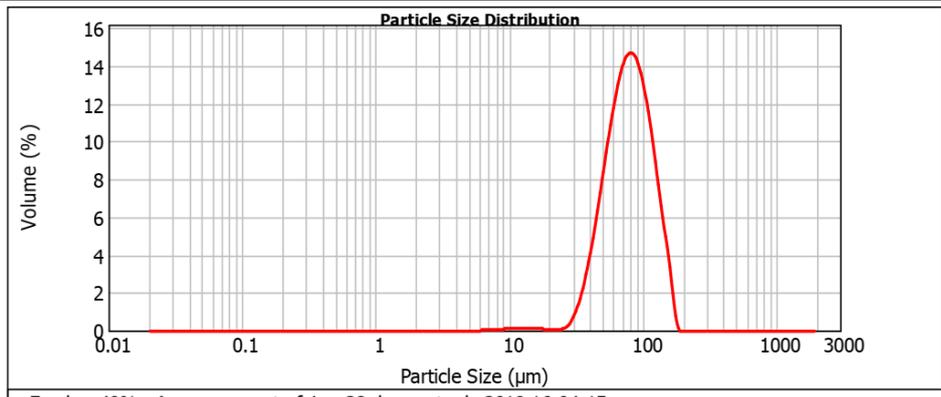
Operator notes:



Result Analysis Report

Sample Name: Emulsao40% - Average	SOP Name:	Measured: quarta-feira, 28 de agosto de 2019 16:04:15	
Sample Source & type:	Measured by: MASTER2	Analysed: quarta-feira, 28 de agosto de 2019 16:04:17	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000S (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 26.12 %
Dispersant Name: Sunflower Oil	Dispersant RI: 1.469	Weighted Residual: 5.640 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.3002 %Vol	Span : 1.036	Uniformity: 0.32	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.0858 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 69.891 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 83.077 um	

d(0.1): 46.127 um d(0.5): 78.656 um d(0.9): 127.625 um



Emulsao40% - Average, quarta-feira, 28 de agosto de 2019 16:04:15

Size (µm)	Volume In %										
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.00	7.096	0.04	50.238	7.17	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.00	7.962	0.05	56.368	8.80	399.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.00	8.934	0.06	63.246	10.13	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.00	10.024	0.08	70.963	10.91	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.00	11.247	0.10	79.621	11.03	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.00	12.619	0.10	89.337	10.44	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.00	14.159	0.10	100.237	9.22	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.00	15.887	0.08	112.468	7.49	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	0.00	17.825	0.05	126.191	5.47	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	0.00	20.000	0.03	141.589	3.62	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	0.00	22.440	0.03	158.866	1.55	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	0.00	25.179	0.14	178.250	0.00	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	0.00	28.251	0.54	200.000	0.00	1415.892	0.00
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	0.00	31.698	1.26	224.404	0.00	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	0.00	5.024	0.00	35.566	2.33	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	0.00	5.637	0.00	39.905	3.75	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.893	0.00	6.325	0.03	44.774	5.40	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.00	7.096	0.03	50.238		355.656	0.00		

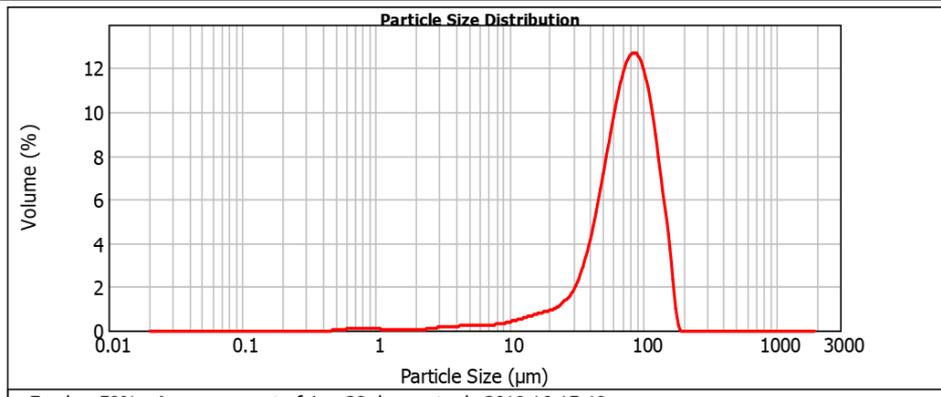
Operator notes:



Result Analysis Report

Sample Name: Emulsao50% - Average	SOP Name:	Measured: quarta-feira, 28 de agosto de 2019 16:15:19	
Sample Source & type:	Measured by: MASTER2	Analysed: quarta-feira, 28 de agosto de 2019 16:15:21	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000S (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 27.33 %
Dispersant Name: Sunflower Oil	Dispersant RI: 1.469	Weighted Residual: 5.694 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.1816 %Vol	Span : 1.274	Uniformity: 0.39	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.161 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 37.370 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 78.859 um	

d(0.1): 32.544 um d(0.5): 76.318 um d(0.9): 129.785 um



Emulsao50% - Average, quarta-feira, 28 de agosto de 2019 16:15:19

Size (µm)	Volume In %										
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.05	7.096	0.20	50.238	6.03	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.05	7.962	0.23	56.368	7.29	399.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.04	8.934	0.27	63.246	8.41	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.03	10.024	0.32	70.963	9.21	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.03	11.247	0.39	79.621	9.57	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.02	12.619	0.46	89.337	9.38	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.02	14.159	0.53	100.237	7.39	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.03	15.887	0.59	112.468	8.65	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	0.09	17.825	0.65	126.191	5.70	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	0.11	20.000	0.73	141.589	3.97	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	0.13	22.440	0.85	158.866	1.85	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.04	3.557	0.15	25.179	1.05	178.250	0.04	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.05	3.991	0.16	28.251	1.38	200.000	0.00	1415.892	0.00
0.089	0.00	0.632	0.06	4.477	0.17	31.698	1.90	224.404	0.00	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	0.07	5.024	0.17	35.566	2.64	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	0.07	5.637	0.18	39.905	3.61	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.893	0.07	6.325	0.18	44.774	4.75	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.06	7.096	0.18	50.238		355.656	0.00		

Operator notes: