



MATHEUS PUTTINATI CASARI

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Uso da Espectroscopia por Impedância para a
Medição da Fração Volumétrica de Água em
Emulsões de Água e Óleo**

42/2014

CAMPINAS

2014

i



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

MATHEUS PUTTINATI CASARI

Uso da Espectroscopia por Impedância para a Medição da Fração Volumétrica de Água em Emulsões de Água e Óleo

Orientador: Prof. Dr. Niederauer Mastelari

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Mecânica de Sólidos e Projeto Mecânico.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO MATHEUS PUTTINATI CASARI E
ORIENTADA PELO PROF. DR. NIEDERAUER
MASTELARI.

A handwritten signature in black ink, which appears to be "Niederauer Mastelari", is written over a horizontal line.

ASSINATURA DO(A) ORIENTADOR(A)

CAMPINAS

2014

iii

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

C263u Casari, Matheus Puttinati, 1989-
Uso da espectroscopia por impedância para a medição da fração volumétrica de água em emulsões de água e óleo / Matheus Puttinati Casari. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Niederauer Mastelari.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Emulsão água e óleo. 2. Modelos matemáticos. 3. Espectroscopia de impedância. I. Mastelari, Niederauer, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: The use of impedance spectroscopy for the water concentration measurement in water and oil emulsions

Palavras-chave em inglês:

Water and oil emulsion

Mathematical models

Impedance spectroscopy

Área de concentração: Mecânica dos Sólidos e Projeto Mecânico

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Niederauer Mastelari [Orientador]

Antônio Carlos Bannwart

Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales

Data de defesa: 24-02-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE PROJETO MECÂNICO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Uso da Espectroscopia por Impedância para a
Medição da Fração Volumétrica de Água em
Emulsões de Água e Óleo**

Autor: Matheus Puttinati Casari

Orientador: Niederauer Mastelari

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Niederauer Mastelari, Presidente
FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Antônio Carlos Bannwart
FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales
DAMEC/UTFPR

Campinas, 24 de fevereiro de 2014.

Dedico este trabalho a toda minha família e amigos que sempre me apoiaram e me deram forças para conseguir terminar este trabalho, entre eles:

Meus pais Denise e Armando;
Meus irmãos Gabriel e Lucas;
Minha namorada Bibi;
Minhas avós Aracy e Augusta e meu avô Lula;
Loro, Marlete, Lisa, Ana e Armando, Lucinda;
E meu amigo Gustavo.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Aos meus pais Denise e Armando por sempre

À minha namorada Bibi que sempre esteve do meu lado quando precisei;

Ao meu orientador Niederauer, pelo conhecimento compartilhado e amizade;

Ao professor Bannwart pela ajuda e disponibilidade do laboratório de emulsões do CEPETRO;

Às pesquisadoras do laboratório de emulsões Fabiana e Vanessa pela grande ajuda com a confecção das amostras testadas;

À Petrobrás pela motivação do projeto e recursos para os testes;

À CAPES pela bolsa de mestrado;

“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo.”
(Winston Churchill)

Resumo

A concentração volumétrica de água na produção de óleo cru é um parâmetro monitorado para acompanhar as sempre inconstantes propriedades do reservatório assim como para razões de otimização; resumindo, o que é importante é o volume de óleo na produção. A medição da concentração volumétrica de água é geralmente feita em bancada (colhendo uma amostra da produção e analisando-a em um laboratório) ou por sensores que monitoram a concentração em tempo real. Uma das técnicas utilizadas para a medição *online* da concentração de água é a espectroscopia por impedância. De fato, propriedades dielétricas e condutivas formam a impedância elétrica da solução. Na presente análise foram considerados os dois tipos básicos de emulsão: água em óleo (A/O) e óleo em água (O/A). O objetivo deste trabalho foi comparar a concentração de água medida com a predição do modelo matemático baseado nas medições das propriedades dielétricas e condutivas da solução. As emulsões de água e óleo foram sintetizadas em condições de laboratório. A concentração de água variou entre 13,1% a 41,1% em volume para as emulsões A/O e de 50% a 60% em volume para as emulsões O/A a temperaturas de 25°C à 62°C e salinidade da água de 0 (água deionizada), 1Kg/m³ e 10Kg/m³ de NaCl. A constante dielétrica e condutividade das emulsões foram medidas em um sensor composto por dois cilindros concêntricos cuja área dos eletrodos é bem maior que a distância entre eles. Essa geometria favorece os efeitos polarização e é apropriada para materiais dielétricos como as emulsões A/O porém, este sensor aumenta o erro de medição em soluções condutivas. Para melhores resultados com as emulsões O/A foi utilizado um sensor de placas paralelas com uma distância entre eletrodos bem maior que a sua área o que favorece os efeitos de transporte de carga. Os dados foram medidos por uma Ponte RLC de precisão Agilent E4980A em uma faixa de frequência de 20Hz à 1MHz. Os dados com emulsões A/O utilizando a cuba cilíndrica obtidos nos testes foram proporcionais à concentração de água na solução e seguiram o modelo matemático de Maxwell com um erro máximo de 4%. Os resultados também mostraram que a constante dielétrica não sofre influência significativa da temperatura e salinidade da água, assim como a medida do volume de água. Já para as emulsões O/A utilizando o sensor de placas paralelas os testes também seguiram o modelo de Maxwell porém, mostraram-se fortemente dependentes da temperatura e salinidade da água, portanto o conhecimento prévio destas condições é imprescindível ao método.

Palavras chave: Emulsão Água e Óleo; Espectroscopia por Impedância; Modelos Matemáticos.

Abstract

The volumetric concentration of water in crude oil production is a parameter constantly monitored to access the ever changing reservoir properties as well as for economical purposes; after all what is needed is the net oil production. The measurement of water concentration is usually done in over-the-bench (sampling the crude stream and screening in a chemistry lab) or by online instruments which continuously monitor the concentration. One of the techniques for online assessment of water concentration is the impedance spectroscopy. In fact, the dielectric and conductive property of the liquid phase is proportional to the electrical impedance. In the present analysis it was considered the two basic types of emulsions: the water in oil (W/O) and the oil in water (O/W). The objective of this work was to compare the measured water concentration against model's prediction based on the measured dielectric and conductive properties of the emulsions. The water and oil emulsions were synthesized in laboratory conditions. The water concentration range was 13.1% to 41.1% (v/v) for W/O emulsions and 50% to 60% (v/v) for O/W emulsions at temperatures of 25°C to 62°C and water salinity of 0 (de-ionized water), 1Kg/m³ and 10Kg/m³ of NaCl. The emulsion dielectric constant and conductivity were measured in a sensor made by two concentric cylinders whose electrodes area is much bigger than the distance between them. This geometry favors the polarization effects and is appropriate for dielectric solution as A/O emulsions. For better results for the O/A emulsion it was used a parallel electrode sensor where the distance between the electrodes is much bigger than the electrodes area which favors the charge transport effects. The data were measured by the Precision LCR Meter Agilent E4980A in a frequency range of 20Hz to 1MHz. The experimental data was found proportional to the volumetric concentration and follows Maxwell correlation within 4%. The experimental tests also disclosed that the dielectric constant, or the volumetric concentration, were almost insensitive to the changes in temperature and in salinity and so the water concentration of W/O emulsions. For O/W emulsions the tests showed a great influence of the temperature and salinity on the conductivity measurements. So, for O/W emulsions the temperature and water salinity must be considered.

Key Words: Water and Oil Emulsion; Impedance Spectroscopy; Mathematical Models.

Lista de Ilustrações

2.1	Tipos de emulsões	5
2.2	Representação das forças intermoleculares	7
2.3	Formação do filme de surfactante	10
2.4	Processo de coalescência das gotas	11
2.5	Processo de inversão das fases	11
2.6	O dipolo da água	12
2.7	Solvatação dos íons	13
2.8	Regiões entre íon e solvente	14
2.9	Momento dipolo elétrico	15
2.10	Mecanismos de polarização	21
2.11	Frequência de resposta dos mecanismos de polarização	22
2.12	Mecanismo de Difusão	25
2.13	Modelo de Helmholtz	29
2.14	Modelo de Gouy-Chapman	31
2.15	Modelo de Stern	32
2.16	Modelo de Bockris, Devanathan e Müller	33
2.17	Eletrodos de placas paralelas	36
2.18	Célula com eletrodos cilíndricos concêntricos	36
2.19	Definição de Resistência Ohmica	39
2.20	Diferença de fase entre a corrente e a tensão.	41
2.21	Diagrama de Nyquist	42
2.22	Arranjo de resistores	44
2.23	Diagrama de Nyquist de um resistor ideal ($R=1\Omega$)	44
2.24	Capacitores	46
2.25	Diagrama de Nyquist de um capacitor ideal	47
2.26	Impedância de um indutor	49
2.27	Associação em série	49
2.28	Associação em Paralelo	50
2.29	Representação da impedância complexa no plano	51
2.30	Circuito RC em série	52
2.31	Circuito RC em paralelo	53
2.32	Circuito equivalente ao modelo de Debye	57
3.1	Aparato de testes	60
3.2	Esquema do aparato experimental	60
3.3	Aparelho homogeneizador IKA	61
3.4	Detalhe de funcionamento do homogeneizador	62
3.5	Ponte auto balanceada	62

3.6	Esquemático conceitual da ponte E4980A	63
3.7	Ponte RLC E4980A	64
3.8	Cuba de testes em vista de corte	65
3.9	Cuba de testes em perspectiva	65
3.10	Controlador de temperatura	67
3.11	Microscopia da emulsão A/O 26,8%	69
3.12	Processo de pesagem do óleo	70
3.13	Microscopia da emulsão O/A 50%	71
3.14	Homogeneização das fases água e óleo	72
3.15	Circuito de Debye	74
3.16	Circuito elétrico equivalente	75
3.17	Modelo inicial para emulsões O/A	80
3.18	Modelo equivalente para emulsões O/A	80
3.19	Circuito equivalente da dupla camada	81
3.20	Resistência de difusão	81
3.21	Circuito equivalente de emulsões O/A	83
3.22	Circuito equivalente total da solução	83
3.23	Circuito equivalente total simplificado	83
3.24	Gráfico Condutividade x Concentração de NaCl na água	88
3.25	Sensor de placas paralelas	88
4.1	Constante dielétrica da água deionizada	91
4.2	Constante dielétrica da água deionizada em altas frequências	92
4.3	Constante dielétrica do óleo	93
4.4	Constante dielétrica da água deionizada entre 85KHz e 245KHz	94
4.5	Constante dielétrica do óleo entre 85KHz e 245KHz	95
4.6	Modelo de Maxwell para emulsões água em óleo	96
4.7	Constante dielétrica da emulsão 10,1% de água deionizada	97
4.8	Constante dielétrica da emulsão 19,8% de água deionizada	97
4.9	Constante dielétrica da emulsão 26,8% de água deionizada	98
4.10	Constante dielétrica da emulsão 41,1% de água deionizada	98
4.11	Constante dielétrica da emulsão 13,1% de água 1Kg/m ³	100
4.12	Constante dielétrica da emulsão 19,8% de água 1Kg/m ³	100
4.13	Constante dielétrica da emulsão 26,8% de água 1Kg/m ³	101
4.14	Constante dielétrica da emulsão 41,1% de água 1Kg/m ³	101
4.15	Constante dielétrica da emulsão 13,1% de água 10Kg/m ³	102
4.16	Constante dielétrica da emulsão 19,8% de água 10Kg/m ³	103
4.17	Constante dielétrica da emulsão 26,8% de água 10Kg/m ³	103
4.18	Constante dielétrica da emulsão 41,1% de água 10Kg/m ³	104
4.19	Avaliação do efeito da salinidade	105
4.20	Modelo de constante dielétrica para cloreto de sódio dissolvido em água	107
4.21	Comparação entre dados calculados e medidos	108

Constante dielétrica da emulsão 19,8% de água deionizada variando a	
4.22 temperatura	110
4.23 Constante dielétrica da emulsão 19,8% de água 10Kg/m ³ variando a temperatura	111
4.24 Constante dielétrica da emulsão 26,8% de água deionizada variando a temperatura	111
4.25 Constante dielétrica da emulsão 26,8% de água 10Kg/m ³ variando a temperatura	112
4.26 Constante dielétrica do óleo variando a temperatura	113
4.27 Emulsão 19,8% de água deionizada variando a temperatura	114
4.28 Emulsão 19,8% de água 10Kg/m ³ variando a temperatura	114
4.29 Emulsão 26,8% de água deionizada variando a temperatura	115
4.30 Emulsão 26,8% de água 10Kg/m ³ variando a temperatura	115
4.31 Condutividade do óleo puro	124
4.32 Condutividade da água 1Kg/m ³ de NaCl	125
4.33 Condutividade da água 10Kg/m ³ de NaCl	127
4.34 Susceptância da água	128
4.35 Condutividade x Temperatura da água 1Kg/m ³	131
4.36 Condutividade x Temperatura da água 10Kg/m ³	133
4.37 Modelo de Maxwell para água 1Kg/m ³ à 34°C	134
4.38 Condutividade das emulsões óleo em água 1Kg/m ³	135
4.39 Condutividade das emulsões óleo em água 10Kg/m ³	137
4.40 Comparação dos dados calculados e medidos para	138
4.41 Comparação dos dados calculados e medidos para	139
4.42 Comparação entre os dados calculados e medidos para	140
4.43 Comparação entre os dados calculados e medidos para	141
4.44 Comparação entre os dados calculados e medidos para	142
4.45 Comparação entre os dados calculados e medidos para	143
4.46 Modelo de impedância para a água 1Kg/m ³ à 25°C (<i>R</i> e <i>X_c</i>)	148
4.47 Modelo de impedância para a água 1Kg/m ³ à 25°C (<i>G</i> e <i>B</i>)	149
4.48 Resistências das águas em células com altas constantes geométricas	158
4.49 Condutância (a) e susceptância (b) da água 1Kg/m ³	159
4.50 Condutância (a) e susceptância (b) da água 10Kg/m ³	159
4.51 Condutividade da água 1Kg/m ³ variando a geometria da célula	160
4.52 Condutividade da água 1Kg/m ³ variando a geometria da célula	161
4.53 Condutância das emulsões com água 1Kg/m ³	162
4.54 Susceptância das emulsões com água 1Kg/m ³	163
4.55 Modelo de Maxwell para emulsões 1Kg/m ³ em baixa temperatura	164
4.56 Modelo de Maxwell para emulsões 1Kg/m ³ em alta temperatura	165
4.57 Condutância das emulsões com água 10Kg/m ³	166
4.58 Susceptância das emulsões com água 10Kg/m ³	166
4.59 Modelo de Maxwell para emulsões 10Kg/m ³ em baixa temperatura	167
4.60 Modelo de Maxwell para emulsões 10Kg/m ³ em alta temperatura	168

Lista de Tabelas

2.1	Constantes de células adequadas para cada faixa de condutividade	35
2.2	Impedância dos elementos elétricos	43
2.3	Relação entre as quatro funções básicas de imitâncias	54
3.1	Testes A/O variando a temperatura	69
3.2	Temperatura dos testes O/A	72
3.3	Coeficientes de variação de temperatura	85
3.4	Relação teórica do modelo de Maxwell	86
3.5	Temperatura dos testes com sensor de placas paralelas	89
4.1	Constante dielétrica das emulsões de água deionizada	99
4.2	Constante dielétrica das emulsões de água 1Kg/m ³	102
4.3	Constante dielétrica das emulsões de água 10Kg/m ³	104
4.4	Margem de erro entre resultados obtidos e modelo teórico	109
4.5	Erros para o óleo puro desidratado	116
4.6	Erros para a emulsão 13,1%	117
4.7	Erros para a emulsão 19,8%	118
4.8	Erros para a emulsão 26,8%	119
4.9	Erros para a emulsão 41,1%	119
4.10	Erro total para a emulsão 13,1% de água	120
4.11	Erro total para a emulsão 19,8% de água	121
4.12	Erro total para a emulsão 26,8% de água	122
4.13	Erro total para a emulsão 41,1% de água	122
4.14	Condutividade para a água 1Kg/m ³	130
4.15	Condutividade para a água 10Kg/m ³	132
4.16	Dados da condutividade das emulsões óleo em água 1Kg/m ³	136
4.17	Dados da condutividade das emulsões óleo em água 10Kg/m ³	138
4.18	Erros para as emulsões óleo em água 1Kg/m ³	140
4.19	Erros para as emulsões óleo em água 10Kg/m ³	143
4.20	Resistências reais das águas 1Kg/m ³ e 10Kg/m ³ de NaCl	146
4.21	Resistências reais para as emulsões de água 1Kg/m ³ e 10Kg/m ³ de NaCl	147
4.22	Impedância de erro para a água 1Kg/m ³	150
4.23	Impedância de erro para a água 10Kg/m ³	151
4.24	Impedância de erro para as emulsões 1Kg/m ³	152
4.25	Impedância de erro para as emulsões 10Kg/m ³	153
4.26	Resultados da condutividade para altas constantes de célula	160
4.27	Erros para as emulsões com água 1Kg/m ³	164
4.28	Erro para as emulsões com água 10Kg/m ³	168

Lista de Abreviaturas e Siglas

A/O	Emulsão água em óleo
O/A	Emulsão óleo em água
τ	Tensão Superficial (N/m)
G	Energia de Gibbs (J)
A	Área (m ²)
G ^S	Energia de Gibbs por unidade de área (J/m ²)
P	Variação de Pressão (N/m ²)
R _g	Raio da gota (μm)
NaCl	Cloreto de Sódio
\vec{E}	Campo Elétrico (N/C)
q	Carga (C)
d	Distância (m)
\vec{p}	Momento Dipolo Elétrico (C*m)
N	Número
V	Volume (m ³)
Δ	Variação
\vec{P}	Momento Dipolar por Unidade de Volume (C*m/m ³)
\vec{D}	Densidade de Fluxo Elétrico (N*A/C)
ϵ_0	Permissividade Dielétrica do Ar (F/m)
χ_e	Susceptibilidade do Meio (S)
ϵ_r	Constante Dielétrica
ϵ	Permissividade Dielétrica do Meio (F/m)
P_t	Polarização Total (C*m)
N_e	Número de Elétrons
α_e	Polarizabilidade Eletrônica (C*m)
N_a	Número de Átomos
α_a	Polarizabilidade Atômica (C*m)
P_a	Polarização Atômica (C*m)
P_e	Polarização Eletrônica (C*m)

N_d	Número de Dipolos Permanentes
α_d	Polarizabilidade Dipolar (C*m)
k	Constante de Boltzmann (J/K)
T	Temperatura (°C)
P_d	Polarização Dipolar (C*m)
\vec{J}	Fluxo (g/m ² s)
ρ	Densidade de Fluxo Elétrico (C/s)
\vec{v}	Velocidade das Partículas (m/s)
\vec{v}_c	Velocidade de Convecção (m/s)
\vec{J}_c	Fluxo de Convecção (J/S)
\vec{J}_d	Fluxo de Difusão
D	Coeficiente de Difusão
c	Concentração de Partículas (g/L)
x	Direção do Fluxo
\vec{v}_d	Velocidade de Difusão (m/s)
\vec{J}_m	Fluxo de Migração (g/m ² s)
\vec{v}_m	Velocidade de Migração (m/s)
\vec{j}	Carga do Íon (C)
F	Constante de Faraday (F)
σ	Condutividade (S/cm)
μ	Mobilidade
x_H	Distância entre as Cargas (m)
ϕ_M	Potencial no Eletrodo (V)
ϕ_S	Potencial na Solução (V)
$C_{d,H}$	Capacitância de Helmholtz (F)
$C_{d,GC}$	Capacitância de Gouy-Chapman (F)
c_∞	Concentração de Íons na Solução (g/L)
$\phi_{\Delta,0}$	Varição do Potencial na a Camada Difusa (V)
C_d	Capacitância de Stern (F)
K	Constante da Célula (cm ⁻¹)
G	Condutância (S)
C	Capacitância (F)
Q	Carga (C)
V	Potencial Elétrico (V)
ω	Frequência Angular (rad/s)
Z	Impedância (Ohm)

U	Potencial Elétrico (V)
I	Corrente Elétrica (A)
R	Resistência (Ohm)
t	Tempo (s)
φ	Ângulo de Fase (Grau)
i	Corrente Elétrica (A)
u	Potencial Elétrico (V)
f	Frequência (Hz)
X_C	Reatância Capacitiva (Ohm)
X_L	Reatância Indutiva (Ohm)
L	Indutância (L)
Y	Admitância (S)
B	Susceptância (S)
Φ_B	Fluxo Magnético (Weber)
$(1 - \alpha)$	Coeficiente de Cole-Davidson

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	Definição E Classificação De Emulsões.....	4
2.2	Energia Interfacial	6
2.3	Agentes Emulsificantes	8
2.4	Estabilidade	10
2.5	A Água	12
2.6	Polarização em Dielétricos	14
2.6.1.	Polarização Eletrônica	18
2.6.2.	Polarização Atômica	18
2.6.3.	Polarização Dipolar.....	19
2.6.4.	Polarização Iônica.....	20
2.6.5.	Polarização Interfacial	21
2.7	Mecanismos de Transporte.....	23
2.7.1.	Convecção	24
2.7.2.	Difusão.....	24
2.7.3.	Migração.....	26
2.8	Modelos de Dupla Camada	28
2.8.1.	Modelo de Helmholtz.....	28
2.8.2.	Modelo de Gouy-Chapman	30
2.8.3.	Modelo de Stern.....	31
2.8.4.	Modelo de Bockris, Devanathan e Müller.....	32
2.9	A Constante da Célula	34
2.9.1.	Efeito Capacitivo.....	36
2.9.2.	Efeito Resistivo	37
2.9.3.	Condição Normal.....	38
2.10	Espectroscopia por Impedância Elétrica	38
2.10.1.	Impedância.....	38
2.10.2.	Elementos da Impedância	43

2.10.3.	Associação dos elementos	49
2.10.4.	Espectroscopia por Impedância	55
2.11	Modelo de Debye	56
2.12	Modelo de Cole-Davidson	57
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	59
3.1	Descrição do Aparato Experimental.....	59
3.1.1.	Aparelho Homogeneizador	61
3.1.2.	Ponte RLC	62
3.1.3.	Cuba de Testes	64
3.1.4.	Controlador de Temperatura	67
3.2	Procedimento Experimental	67
3.2.1.	Emulsões Água em Óleo.....	68
3.2.2.	Emulsões Óleo em Água.....	69
3.3	Métodos	73
3.3.1.	Emulsões Água em Óleo.....	73
3.3.2.	Emulsões Óleo em Água.....	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	90
4.1	Emulsões Água em Óleo.....	91
4.2	Emulsões Óleo em Água.....	124
4.3	Constante da Célula	154
5	CONCLUSÕES.....	169
6	BIBLIOGRAFIA.....	171

1 INTRODUÇÃO

No processo de produção do petróleo é comum gerar-se dispersões tanto óleo em água (O/A), quando a água é o meio contínuo e o óleo está em formas de gotas, quanto água em óleo (A/O), que são as mais comumente encontradas pelo fato de os elementos químicos necessários à sua formação estarem naturalmente contidos no petróleo, os surfactantes. Já as dispersões O/A necessitam de um tipo diferente de surfactante, geralmente introduzido na produção com o objetivo de transformar emulsões A/O em O/A. Devido à própria água contida nos reservatórios e também à água injetada nos poços através de processos de extração, as fases de água e de óleo circulam juntas no duto e as emulsões são formadas pela enorme turbulência encontrada pelo fluido no caminho até a superfície gerada tanto pelas bombas e válvulas como pelas mudanças de direções da tubulação (Oliveira, 1998).

Na indústria petrolífera, as dispersões estão desde o processo de extração até a distribuição dos produtos resultantes do óleo, podendo ser tanto um problema como uma solução (Iida et al, 2007). Essa enorme presença de dispersões na produção do petróleo deve-se a sua natureza oleosa e ampla composição (avaliada em 500 componentes) onde, entre esses compostos estão os emulsificantes, ou surfactantes, que auxiliam na estabilização da dispersão. Como existem vários tipos de petróleos a tendência de formar emulsões e suas características variam a cada tipo (Schramm, 2005). Isto dificulta em muito o trabalho de projetistas e engenheiros, pois a predição de seu comportamento nem sempre é acertada (Iida et al, 2007).

Além disso, atualmente observa-se a presença de bacias de petróleo, marítimas e terrestres, compostas principalmente por óleos pesados no Brasil e ao redor do mundo. Os óleos pesados são compostos por hidrocarbonetos de elevado peso molecular e com densidades ($0,92\text{Kg/m}^3$ a 1Kg/m^3) próximas a da água, o que facilita a estabilização da solução emulsionada (A/O), e viscosidade acima de 100 mPa.s. Isso os torna um fluido de difícil escoamento através das tubulações ligadas ao poço sendo, portanto, uma tarefa complicada e exigente para as tecnologias atuais de captação do óleo diretamente das reservas. (Karcher, 2008)

De um modo geral, as dispersões A/O são altamente indesejadas no processo devido ao aumento significativo da viscosidade comparada com o óleo puro, o que dificulta a sua fluidez pelo duto. Porém, nas dispersões O/A, a viscosidade do fluido diminui em relação à do óleo, o que facilita o processo de extração (Oliveira, 1998). Deste modo, são utilizados processos tanto para a quebra das dispersões A/O quanto para sua inversão em dispersões O/A.

O processo de quebra dessas dispersões envolve tratamentos gravitacionais, térmicos, eletrostáticos ou químicos (por meio de surfactantes). Já o processo de inversão ocorre comumente após o ponto de 75% de volume de água, onde a adição surfactantes também se faz necessária para a estabilização da dispersão O/A obtida. Com a medida do volume de água presente é possível quantificar a área interfacial e otimizar a adição de surfactantes no processo de separação. Também é possível calcular a quantidade de água necessária para ocorrer a inversão da emulsão, além de possibilitar um uso otimizado dos mecanismos de bombeamento, uma vez conhecida sua viscosidade. Assim, tanto para a obtenção da inversão da emulsão quanto para a quebra ou separação da água no óleo é muito importante saber a porcentagem de água presente na dispersão. (Melo, 2007) e (Oliveira, 1998)

Já há algum tempo existe a necessidade de sensores para medir rápida e eficientemente as concentrações dos componentes polares e apolares de sistemas emulsionados. É de fundamental importância saber precisamente a fração de água pelo fato de futuros tratamentos dependerem dessa informação (Garis et al, 1996). Atualmente, a fração de água em dispersões é obtida através de testes realizados em laboratório a partir amostras recolhidas do processo de produção. Esse processo pode demorar algum tempo, visto toda a logística do processo de retirada das amostras até seu transporte e análise em laboratório. Decorrido este tempo, as propriedades da dispersão que flui pelos dutos pode ter mudado, mesmo que pouco, porém já não permite uma otimização dos processos de tratamento. Outro modo são sensores instalados na tubulação que monitoram em tempo real as concentrações das fases.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um procedimento que permita a medição da concentração das fases diretamente nos dutos por onde a emulsão flui, gerando um sinal em tempo real dos valores da quantidade volumétrica de água presente no fluído emulsionado. Assim, será utilizada a técnica da espectroscopia por impedância para buscar identificar propriedades específicas de cada tipo de emulsão que possuam uma relação consistente com a sua fração de água. É importante ainda salientar que em condições reais de escoamento petróleo as misturas são tratadas como dispersões onde existe uma grande variação no tamanho e distribuição das gotas. Já para condições de laboratório, como é o caso deste trabalho, os sistemas dispersos formados por água e óleo podem ser chamados de emulsão por apresentarem uma boa melhor controlabilidade no tamanho e distribuição das gotas. Assim o trabalho será dividido em duas partes: emulsões A/O e emulsões O/A.

Na primeira parte serão analisadas as emulsões A/O que possuem uma característica dielétrica devido à fase contínua ser o óleo. Assim, serão analisadas as propriedades dielétricas das emulsões, observando o efeito da polarização das moléculas de água dispersas no óleo e sua relação com a variação da fração volumétrica de água.

Na segunda parte serão analisadas as emulsões O/A que possuem características condutivas pelo fato da fase contínua ser uma solução salina de água. Nessa parte será analisada a propriedade de condutividade da emulsão, avaliando o efeito da resistividade das gotículas de óleo dispersas na água e, também, sua relação com a variação da fração de água na solução.

Em ambas as partes, possíveis fatores de interferência como salinidade, temperatura e geometria da célula serão avaliados. Também, será estudada a melhor faixa de frequência para a obtenção dos dados sem influências indesejadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Definição E Classificação De Emulsões

A ciência coloidal é nada mais que o estudo de sistemas que possuam um ou mais componentes que tenham pelo menos uma dimensão com medidas entre nanômetro(10^{-9} m) e micrometro(10^{-6} m). Os sistemas coloidais são classificados em três grupos:

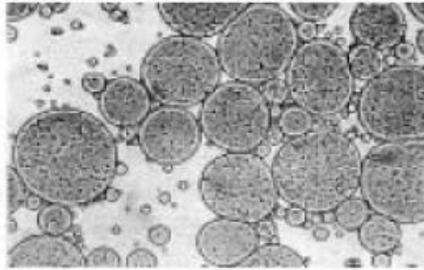
- Dispersões, são sistemas termodinamicamente instáveis e irreversíveis do ponto que depois de separadas as fases é muito difícil uni-las novamente;
- Soluções reais de material macromolecular, naturais ou sintéticas, são sistemas termodinamicamente estáveis e reversíveis visto que eles podem ser facilmente reconstituídos depois da separação do soluto e do solvente;
- E associações coloidais que são termodinamicamente estáveis. (Shaw, 2003)

Em dispersões as partículas devem ser grandes o bastante para formar uma superfície grande o suficiente pra permitir a separação entre elas e o meio em que estão, assim, elas são compostas de duas fases. Estas fases são denominadas *fase dispersa* que são as partículas e *fase contínua* que é o meio onde estão contidas as gotículas (Becher, 1965; Shaw, 2003).

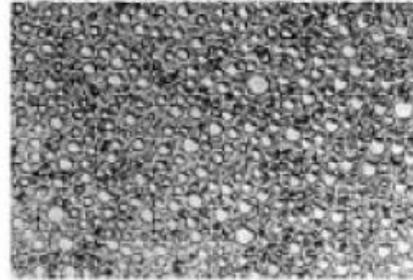
Emulsões são dispersões entre um ou mais líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis em que sua fase dispersa possui partículas (gotas) variando em tamanho entre 0,1 μm e 100 μm . A maioria das emulsões possuem uma fase aquosa e uma fase oleosa (Karcher, 2008). É chamada de emulsão óleo em água (O/A) a dispersão que contém o óleo como fase dispersa e a água como fase contínua (Figura 2.1a); E, é chamada de emulsão água (A/O) a dispersão que contém a água como fase dispersa e o óleo como fase contínua (Figura 2.1b). Também existem emulsões onde gotas de água estão dispersas em gotas de óleo que, por sua vez, estão dispersas em meio aquoso, essas emulsões são chamadas emulsões A/O/A. O contrário também acontece no caso de emulsões O/A/O (Schramm, 2005).

FIGURA 2.1 – Tipos de emulsões:

- a) O/A
- b) A/O



(a)



(b)

Fonte: Oliveira, 1998, p.154.

No processo de extração do petróleo é comum a formação de emulsões devida á quantidade de água presente no poço e que foi injetada por métodos de recuperação. Para que exista uma emulsão deve existir uma energia, mecânica ou não, aplicada às fases água e óleo para que ocorra a dispersão das gotas e, também, a mistura deve conter agentes emulsificantes, também chamados de surfactantes, que ajudam a dar estabilidade à emulsão formando um filme entre as fases. Geralmente a energia aplicada ao sistema se da por meio do bombeamento, da agitação no transporte do fluido pelos dutos e da passagem do mesmo por válvulas, gerando turbulência na mistura (Oliveira, 1998).

Emulsões não são simplesmente gotas de um líquido dispersas em outro líquido, mas sim um conjunto elaborado de estruturas físico-químicas onde a partição entre as fases torna o sistema mais estável (Becker, 1997). E a capacidade do óleo em gerar emulsões está fortemente ligada a sua composição (Schramm, 1992) onde a forma que uma emulsão particular assume está ligada à natureza química do agente emulsificante. (Dibofori-Orji, 2011)

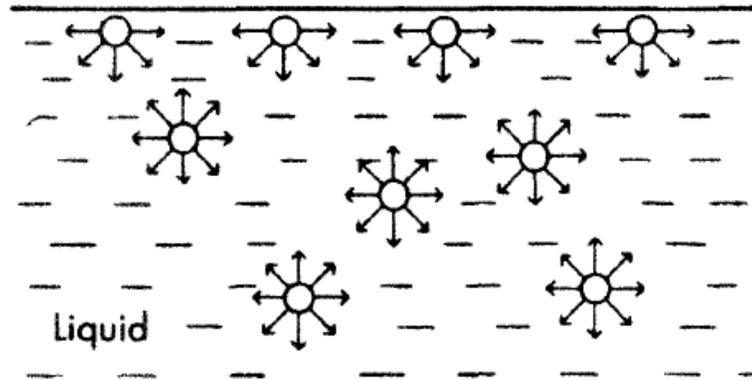
2.2 Energia Interfacial

A tensão superficial é uma importante propriedade físico-química que é responsável pelo formato arredondado das gotas de fluídos. Seu impacto na energia livre, entalpia ou entropia de um sistema de uma única fase é pequeno, porém, quando a fase se encontra dispersa da forma de inúmeras gotas de dimensões micrométricas a energia interfacial tem grande importância, principalmente para determinar a estabilidade da emulsão.

Segundo Djuve et al. (2001), a geração da interface devida à dispersão de uma fase em outra provoca um aumento da energia livre do sistema o que o deixa termodinamicamente instável. Assim, nota-se uma tendência do sistema a se separar, devido à coalescência das gotas que causa uma diminuição da interface e, conseqüentemente, da energia livre do sistema.

A tensão superficial é proveniente das interações moleculares, onde as forças de dispersão e de Van der Waals estão sempre atraindo as moléculas ou íons, de materiais sólidos ou líquidos, entre si. Como as moléculas e íons que estão na região central da fase estão cercados por outras moléculas e íons iguais em todas as direções, ocorre um equilíbrio de forças que os mantêm na região central. Já as moléculas e íons que estão presentes na superfície da fase possuem proximidade somente com as moléculas e íons de regiões interiores e, assim, tendem a serem atraídos para o interior da fase, gerando o formato de gota das dispersões (Figura 2.2). Isso gera uma contração na superfície e, conseqüentemente, a diminuição da área superficial (Galembeck, 2001).

FIGURA 2.2 – Representação das forças intermoleculares



Fonte: Shaw, 2003, p.64.

Segundo Shaw (2003), tensão superficial pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área através de um processo exotérmico e reversível. A partir deste conceito a tensão superficial pode ser expressada pela derivada da energia livre de Gibb's:

$$\tau = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} = G^S \quad (2.1)$$

Onde G é a energia livre de Gibb's, A é a área superficial, G^S é a energia livre por unidade de área e τ é a tensão superficial (Adamson & Gast, 1997).

Porém, a quantidade de energia necessária para a emulsificação das fases é um pouco maior onde pode-se notar que a pressão atuante na fase de superfície plana é menor que pressão atuante quando a fase está dispersa em gotas. Isso ocorre pelo aumento da área superficial do sistema e, conseqüentemente, da sua energia interfacial. A equação da energia necessária para a criação das novas interfaces pode ser descrita por Young-Laplace (Davies and Rideal, 1962):

$$\Delta P = \frac{2\tau_s}{R_g} \quad (2.2)$$

Quando está se tratando de dispersão de fases entre dois líquidos é mais comum adotar o termo interface no lugar de superfície, que é mais usada para sistemas em que uma das fases é gasosa. Uma propriedade importante das emulsões é a grande área interfacial contida entre as fases e a significativa concentração de moléculas nessa região. Nas dispersões a força geradora da separação ou agregação é a variação da energia livre da interface. (Everett, 1989).

2.3 Agentes Emulsificantes

Provavelmente a propriedade física mais importante se tratando de emulsões é a estabilidade. As gotas do meio disperso permanecem em constantes colisões o que causa a coalescência da fase formando uma única interface entre as fases. Em uma emulsão preparada homogeneizando dois líquidos puros, provavelmente a separação das fases será rápida, principalmente se a concentração da fase dispersa for alta (Shaw, 2003). Tais sistemas possuem estabilidade mínima que pode ser aumentada pela adição de vários materiais de superfície ativa ou sólidos finamente divididos. Essas substâncias são chamadas de surfactantes ou emulsificantes (Dibofori-Orji, 2011).

Surfactante é uma substância que, quando em pequena concentração, tem a propriedade de adsorver nas interfaces do sistema e modificar a tensão interfacial do mesmo (Adamson & Gast, 1997). Segundo Shaw (2003), em sistemas de fases água e óleo a tensão interfacial tende a diminuir na presença de surfactantes. E, segundo Adamson & Gast (1997), com a diminuição da tensão interfacial, desde que as emulsões apresentem uma grande área interfacial, ocorre a diminuição das forças causadoras da coalescência promovendo a estabilidade do sistema.

Surfactantes têm uma estrutura característica própria que consiste em uma parte hidrofóbica, que tem mínima atração pela água, e uma parte hidrofílica, que tem grande atração pela água (Dibofori-Orji, 2011). Quando um surfactante é dissolvido na água, sua parte hidrofóbica gera uma distorção na estrutura do solvente aumentando a energia livre do sistema. O

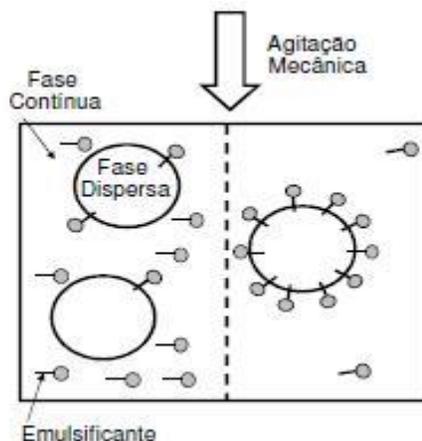
mesmo, naturalmente, responde de modo a minimizar o contato entre a parte hidrofóbica e a água, expulsando as moléculas de surfactante do meio aquoso para a interface. O resultado é a orientação das moléculas do surfactante com a parte hidrofílica voltada para a água e a parte hidrofóbica orientada em direção ao óleo. Isso leva a formação de um filme de moléculas de surfactante ao redor das gotas de água (Figura 2.3). Como o óleo não é polar, assim como a parte hidrofóbica do surfactante, o contato entre eles permanece estável, diminuindo o contato entre as fases água e óleo. Esse é o fator responsável pela diminuição da tensão interfacial e, conseqüentemente, pela estabilização da emulsão (Rosen, 2004).

Um surfactante é caracterizado por um número que especifica seu balanço hidrofílico lipofílico, o HLB (Hydrophile Lipophile Balance). (Becher, 1965). A regra de Bancroft diz que o tipo de emulsão é ditado pelo emulsificante, que deve ser solúvel na fase contínua (Elshafie and Khalid, 2008).

Segundo a regra de Griffin para surfactantes não iônicos, HLB é baseado no fato da existência de uma parte hidrofílica e uma lipofílica na molécula e considera a relação de peso entre essas partes, o que prediz o comportamento da mesma (Boyd, 1972). Um valor HLB de 0 corresponde a uma molécula totalmente hidrofóbica ou lipofílica e um HLB de 20 corresponde a uma molécula totalmente hidrofílica. Assim, surfactantes com baixo valor de HLB são solúveis em óleo e tendem a formar emulsões do tipo A/O. Já os surfactantes de HLB maior são mais solúveis em água e tendem a formar emulsões O/A (Dibofori-Orji, 2011).

Para surfactantes compostos de hidrocarbonetos iônicos, Davies propôs um método que se baseia na quantificação dos grupos hidrofílicos e lipofílicos onde a faixa de HLB varia entre 0 e 40 (Elshafie and Khalid, 2008).

FIGURA 2.3 – Formação do filme de surfactante

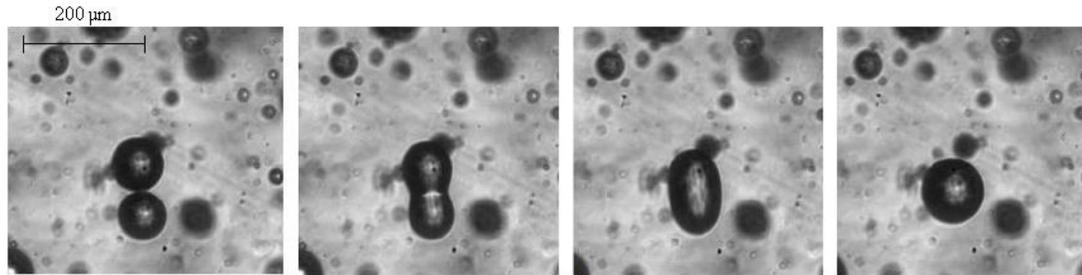


Fonte: Adaptado de Karcher, 2008, p. 13.

2.4 Estabilidade

O termo estabilidade, se tratando de emulsões, usualmente se refere à resistência da mistura contra a coalescência das gotas dispersas (Rosen, 2004). A taxa com que as gotas de uma emulsão coalescem é fixada como a única medida quantitativa da estabilidade do sistema (Boyd, 1972). É a taxa em que as gotas se juntam formando gotas maiores e, conseqüentemente, levando a quebra da emulsão onde, foi descoberta sua dependência de alguns fatores como: a natureza física do filme interfacial, a existência de barreiras elétricas ou estéricas nas gotas, a viscosidade da fase contínua, a distribuição do tamanho das gotas, o volume da fase dispersa e a temperatura (Rosen, 2004). Como consequência da intensificação de 1 ou mais desses fatores aleatoriamente temos o aparecimento de alguns fenômenos particulares além da coalescência das gotas como a floculação, a sedimentação e a inversão das fases (Santos, 2007). Os fenômenos abordados nesse trabalho são a coalescência das gotas e a inversão de fases. A Figura 2.4 mostra processo de coalescência das gotas de uma emulsão.

FIGURA 2.4– Processo de coalescência das gotas

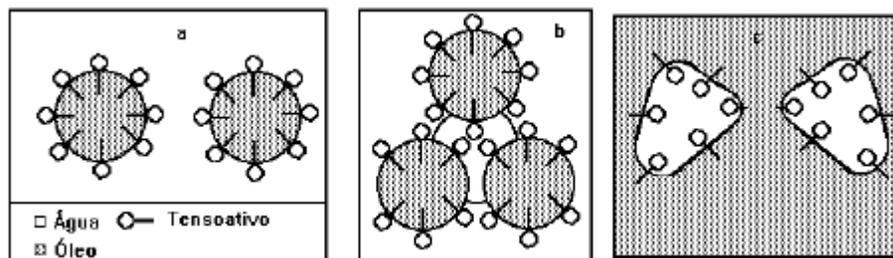


Fonte: Holto et al, 2009, p.198

O processo de inversão de fases nas emulsões tem relacionamento direto com a fração volumétrica da fase dispersa e a quantidade de emulsificante presente na solução. Com o aumento da fase dispersa o processo de inversão é favorecido. Teoricamente em um sistema com gotas de mesmo diâmetro uma proporção de 75% de fase dispersa inverteria a emulsão. Porém esse valor não pode ser considerado exato pelo fato de emulsões normalmente apresentarem uma distribuição do tamanho das gotas (Oliveira & Carvalho, 1998).

A Figura 2.5 descreve o processo de inversão de fases de uma emulsão. No quadro a as gotas dispersas estão estáveis e separadas do meio contínuo pela ação de um surfactante. No quadro b com o aumento da fração do meio disperso ocorre um aprisionamento de parte do meio contínuo entre as gotas, isso gera um desequilíbrio importante das forças interfaciais. O quadro c mostra o resultado onde as fases da emulsão se invertem.

FIGURA 2.5 – Processo de inversão das fases

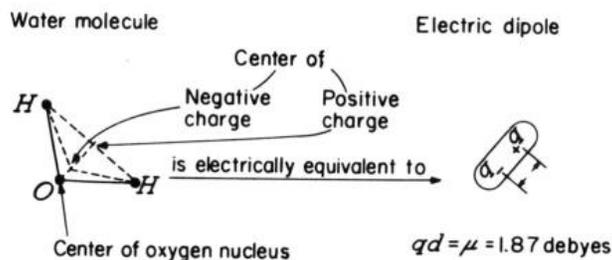


Fonte: Oliveira & Carvalho, 1998, p.154

2.5 A Água

A formação de uma molécula de água necessita de um átomo de oxigênio, que possui 6 elétrons em sua camada de valência (um 2s e dois 2p), e dois átomos de hidrogênio que possuem um elétron cada um (1s). Quando o oxigênio forma uma ligação com átomos de hidrogênio ocorre um ofuscamento da distinção entre os orbitais s e p e os elétrons do oxigênio se interagem com os elétrons do hidrogênio. O resultado são quatro pares de elétrons que tendem a formar quatro órbitas equivalentes no espaço formando vértices de um tetraédro ao longo do átomo de oxigênio. Dois pares de elétrons funcionam com ligação entre os átomos e os outros dois pares ficam livres em suas órbitas. Tais pares livres de elétrons geram uma propriedade importante na molécula de água, a não coincidência entre os centros de gravidade das cargas positivas e negativas. (Bockris, 2002) Este fenômeno é conhecido como dipolo elétrico que, em outras palavras, pode ser representado como duas cargas opostas separadas por uma linha reta (Figura 2.6).

FIGURA 2.6 – O dipolo da água



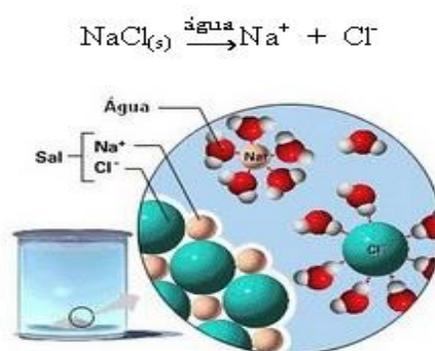
Fonte: Bockris, 2002, p.42

Outra característica interessante da água é que os dois pares de elétrons livres tornam essa região do oxigênio eletronegativa e podem atrair mais dois hidrogênios ligados a outras moléculas de água, que devido ao compartilhamento do seu elétron com o oxigênio expõem seu núcleo positivo. Essas ligações são na verdade apenas interações eletromagnéticas chamadas de ligações de hidrogênio onde o mesmo serve como elo entre as moléculas. Essa propriedade

permite a formação de uma rede interligada de moléculas de água e, também, permite a atração de outras moléculas como íons positivos ou negativos.

O fato é que íons orientam dipolos e seu campo elétrico simetricamente esférico acaba atraindo algumas moléculas de água para fora da rede interligada do solvente. Depois de livres essas moléculas alinham o dipolo ao centro do íon, aproximando o centro de carga oposto à carga do íon.

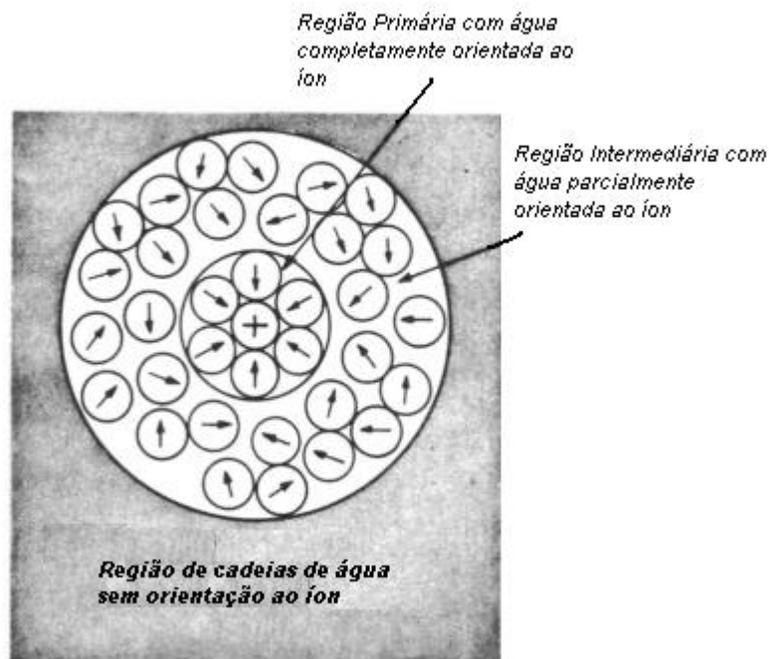
Figura 2.7 – Solvatação dos íons



Fonte: Fogaça, 2013

Entre a área de moléculas de água orientadas ao íon e a área de moléculas de água ligadas na rede forma-se uma região intermediária que ainda sofre uma leve influência do íon e, também, uma influência da rede interligada de água. Isso leva as moléculas desta região a um comportamento diferente, onde as mesmas não estão completamente orientadas ao íon e, também, não estão presas a cadeia de água. Essas moléculas sofrem um alinhamento variado dependendo da distância entre regiões vizinhas. A Figura 2.8 mostra o comportamento das moléculas nesta região:

Figura 2.8 – Regiões entre íon e solvente



Fonte: Bockris, 2002, p.49

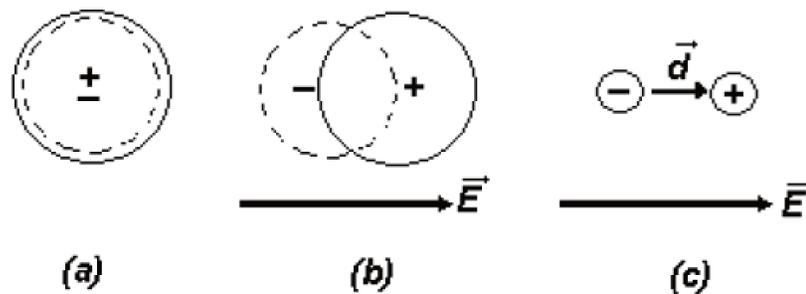
Nas soluções iônicas os íons e as moléculas de solvente (no caso deste trabalho a água) entram em equilíbrio pelo fato que, supondo que a solução esteja termicamente estável, são submetidos à forças que na média temporal são independentes da direção e da posição no volume da mistura. Uma neutralidade de cargas é alcançada onde, os íons positivos e negativos são igualmente distribuídos na solução e cada dipolo de molécula de água sofre um alinhamento aleatório aos demais da sua espécie.

2.6 Polarização em Dielétricos

Quando um material dielétrico é sujeito à ação de um campo elétrico, ele sofre alterações em suas distribuições de cargas moleculares e atômicas. Essas distribuições de cargas, inicialmente neutras, sofrem alterações em suas posições de equilíbrio.

Uma teoria de polarização simplificada, mas satisfatória, é considerar um átomo do dielétrico como sendo composto de duas regiões sobrepostas: uma positiva e uma negativa (Figura 2.9a). Ao aplicar-se um campo elétrico \vec{E} , a região de carga positiva move-se no mesmo sentido do campo e a região de carga negativa move-se no sentido contrário (Figura 2.9b). Esse movimento separa as cargas q em uma distância \vec{d} (Figura 2.9c) e gera um momento dipolo elétrico \vec{p} representado pela Equação 6.1 (Edminister, 1980).

FIGURA 2.9 – Momento dipolo elétrico



Fonte: Edminister, 1980, p. 94

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (6.1)$$

Para a maioria dos meios, a região polarizada volta ao estado normal após o campo elétrico ser removido. Analogamente a uma mola, obedecendo a Lei de Hooke, o trabalho utilizado para distender a mola, sem deforma-la, é recuperado quando se cessa a força externa e permite-se que a mola retome seu estado original. A energia gasta para separar as cargas ocorre de maneira semelhante ao que ocorre na mola. Durante a separação o dipolo armazena energia no campo (Gomes, 2008).

Segundo Feldman et al (2006) admite-se que uma região ΔV de um dielétrico polarizado irá conter N momentos de dipolo \vec{p} (Equação 6.2):

$$\vec{P} = \frac{N\vec{p}}{\Delta V} \quad , \quad (6.2)$$

onde o vetor polarização \vec{P} representa o momento dipolar por unidade de volume. Isso representa uma distribuição de momentos dipolos bem comportada e contínua, sem singularidades através do volume.

Segundo Gomes (2008) o vetor densidade de fluxo elétrico \vec{D} no meio é maior, como resultado da polarização, do que aquele produzido no vácuo para a mesma intensidade de campo elétrico \vec{E} . O vetor densidade de fluxo elétrico \vec{D} representa a quantidade de linhas de fluxo ou a quantidade de cargas na superfície do eletrodo, por unidade de área, responsáveis pelo estabelecimento do vetor campo elétrico \vec{E} .

A ação do campo elétrico sobre o material dielétrico pode gerar dipolos induzidos ou orientar dipolos permanentes presentes, criando uma polarização elétrica do meio (Kowalski, 2002). Em uma visão macroscópica, a polarização \vec{P} (Equação 6.3) pode ser tratada como o aumento da densidade de fluxo elétrico provocado pela polarizabilidade do meio (Edminister, 1980):

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad , \quad (6.3)$$

onde ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo. Essa equação permite que \vec{P} e \vec{E} tenham direções diferentes, o que ocorre em dielétricos com estrutura cristalina. Ao tratar-se de um material dielétrico uniforme, isotrópico e homogêneo, os vetores campo elétrico \vec{E} e polarizabilidade \vec{P} são admitidos como paralelos entre si e têm a mesma direção de \vec{D} em todos os pontos da estrutura (Feldman et al, 2008), o que pode ser expresso na Equação 6.4:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (6.4)$$

Onde χ_e é a susceptibilidade do meio. Assim, a partir das Equações 6.3 e 6.4, e considerando que:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e \quad , \quad (6.5)$$

pode-se reescrever o vetor densidade de fluxo elétrico \vec{D} como sendo:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (6.6)$$

Onde ε_r é a constante dielétrica do meio que é a relação entre a permissividade do material ε e a permissividade do ar:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (6.7)$$

Isso mostra a relação existente entre a densidade de fluxo elétrico e a constante dielétrica do material. Assim, para conhecer melhor as propriedades dielétricas do material é preciso conhecer melhor os fenômenos comportamentais da polarização de um material. Para Gomes (2008), a polarização total que ocorre em um dielétrico pode ser obtida pelo somatório de todos os mecanismos de polarização envolvidos:

$$P_t = \sum P_n \quad , \quad (6.8)$$

onde n representa os mecanismos polarizáveis.

Segundo Robert (2004), quando submetemos um material à ação de um campo elétrico uniforme \vec{E} o dielétrico se polariza. Essa polarização é dividida em duas partes:

$$P_t = P_1 + P_2 \quad , \quad (6.9)$$

onde P_1 é a parte de polarização rápida resultante dos processos eletrônicos e atômicos. E P_2 , que é a parte de polarização considerada lenta resultante da orientação de dipolos permanentes, da polarização iônica e da polarização de cargas na interface.

Os mecanismos de polarização são divididos em quatro tipos (Fabijan, 2012; Feldman et al, 2008 and Kowalski, 2002) listados a seguir:

2.6.1 Polarização Eletrônica

Acontece devido o deslocamento da negativamente carregada nuvem de elétrons em relação ao núcleo do átomo. Pelo fato do elétron ser uma partícula muito leve, ela responde rapidamente ao estímulo do campo e ocorre em intervalos de tempo inferiores a 10^{-15} s. A polarização eletrônica possui o menor efeito entre todos os mecanismos mas é a única encontrada em todos os materiais. O momento dipolo pode ser escrito como:

$$p_e = N_e \alpha_e E \quad , \quad (6.10)$$

onde N_e é o número de elétrons, α_e é a polarizabilidade eletrônica e E o campo elétrico aplicado no material. A polarização eletrônica faz parte da polarização rápida.

2.6.2 Polarização Atômica

Em moléculas onde a ligação química entre os átomos tem característica iônica, ocorre o mecanismo de polarização atômica. A força do campo elétrico externo, ao atuar nos íons positiva e negativamente carregados, faz com que eles se movam em sentidos contrários na mesma direção do campo, formando um dipolo. Ocorre para intervalos de tempo da ordem de 10^{-13} s e os

efeitos da polarização atômica geralmente serão maiores que os efeitos da polarização eletrônica. O momento dipolo pode ser escrito como:

$$p_a = N_a \alpha_a E \quad , \quad (6.11)$$

onde N_a representa a população atômica e α_a é a polarizabilidade atômica. A polarização atômica também faz parte da polarização rápida, porém com uma resposta um pouco mais lenta que a polarização eletrônica. Esse fato pode ser explicado pela maior dificuldade em se movimentar um átomo comparado ao esforço para se movimentar um elétron.

2.6.3 Polarização Dipolar

Também chamada de polarização orientacional, ocorre através da orientação de dipolos permanentes na direção do campo elétrico aplicado, devido a moléculas polares presentes no dielétrico. Trata-se de um processo lento, com um intervalo de tempo da ordem de 10^{-6} s. Na maioria dos casos em que está presente, a polarização orientacional será dominante em relação aos outros tipos de polarização atuantes. Um exemplo de um material polar é a água. Segundo Fabijan (2012), em sua forma líquida a água permite com maior facilidade a orientação dos dipolos resultando em uma constante dielétrica da ordem de 80. Porém quando tomamos a água em sua forma sólida, a orientação dos dipolos em relação ao campo elétrico fica prejudicada e a constante dielétrica para o gelo acaba resultando na faixa de 4,1. A partir do exemplo pode-se comparar a influência da polarização dipolar comparada com os demais tipos de polarização. O momento dipolo pode ser escrito como:

$$p_d = N_d \alpha_d E \quad , \quad (6.12)$$

onde N_d é o número de dipolos permanentes e α_d é a polarizabilidade dipolar dada por $\alpha_d = \frac{p^2}{3kT}$, sendo p o momento dipolo da molécula, k a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin.

2.6.4 Polarização Iônica

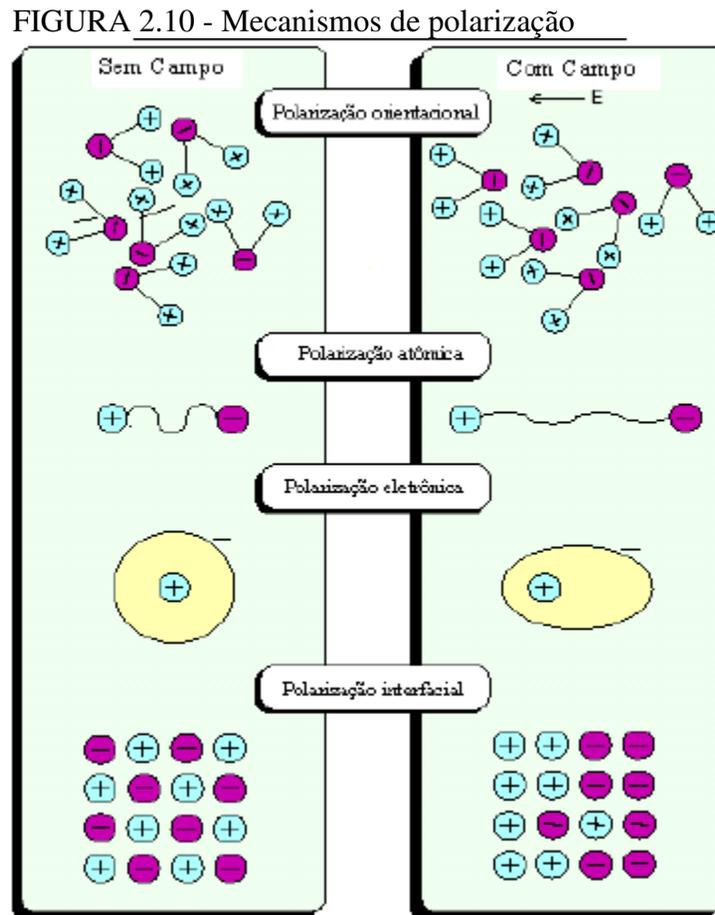
A polarização iônica ocorre em materiais heterogêneos, materiais diferentes, vazios ou impurezas. Em materiais heterogêneos, como emulsões água em óleo, existem pequenas regiões condutoras dispersas no material dielétrico. Nessas regiões os portadores de carga ficam livres para se moverem sob a ação de um campo elétrico, o que leva ao acúmulo desses portadores nas regiões de separação de fases, devido à diferença de condutividade e permissividade entre elas, o que leva a formação de um dipolo em cada região.

Segundo Gomes (2008), Maxwell, Wagner, Mc Donald e Sillar estudaram a polarização interfacial em caráter microscópico e a descrevem de um ponto de vista qualitativo como:

- Em baixas frequências, as cargas podem ser consideradas em equilíbrio estático com o campo elétrico em cada instante. Neste caso, os dipolos acompanham o campo sem atraso na resposta, ou seja, com uma dissipação desprezível de energia;
- Em altas frequências, o movimento das cargas, por não acompanharem o movimento do campo elétrico, se torna desprezível. Isso faz com que a dissipação de energia também seja desconsiderada;
- Em frequências intermediárias, a diferença de fase entre a polarização e o movimento do campo elétrico pode ser apreciável, em consequência, a dissipação de energia não pode mais ser considerada desprezível e contribui para o que é chamado de perdas dielétricas do material.

2.6.5 Polarização Interfacial

A polarização iônica também ocorre quando as cargas livres do dielétrico são atraídas pelos eletrodos polarizados. Esse fenômeno aumenta a concentração de portadores de carga na interface eletrodo/solução, o que acaba causando perdas no campo elétrico que atua na região com material entre os eletrodos. A resposta da polarização na interface dielétrico/eletrodo é mais lenta que a resposta da polarização em regiões condutoras dispersas no material. Isso se deve ao fato da característica dificuldade da movimentação de portadores de carga em materiais dielétricos, o que não ocorre em materiais condutores. Como consequência da lenta resposta, esse tipo de polarização ocorre somente em frequências baixas de campo elétrico. A Figura 2.10 mostra os mecanismos de polarização anteriormente citados:

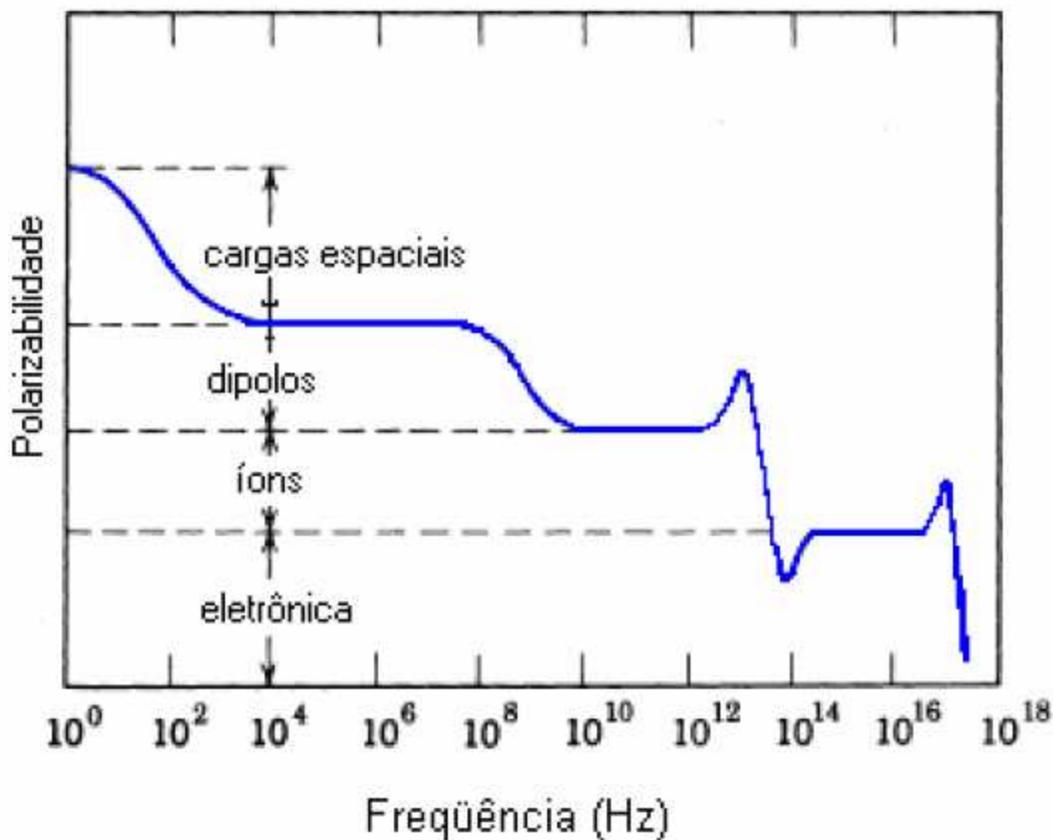


Fonte: Kowalski, 2002, p.19

Como já foi visto, as partículas microscópicas possuem movimentos com tempos característicos. Um material em repouso sem a ação de um campo elétrico tende a ficar em um equilíbrio de cargas. Quando aplica-se um campo elétrico estático ao material, todos os tempo de polarização são ultrapassados e o material atinge um novo estado de equilíbrio. Caso seja aplicado um campo elétrico variável no tempo, a polarização tende a acompanhar esse campo, respeitando os tempos de resposta, o que deve gerar uma defasagem entre o campo e a resposta da polarização (Kowalski, 2002).

Caso a frequência do campo elétrico seja muito alta, as polarizações com respostas mais lentas que a frequência do campo deixarão de responder. A Figura 2.11 mostra a faixa de resposta dos mecanismos de polarização:

FIGURA 2.11 - Frequência de resposta dos mecanismos de polarização



Fonte: Kowalski, 2002, p.20

2.7 Mecanismos de Transporte

No que diz respeito ao movimento dos íons no meio solvente existem dois aspectos a serem considerados. O primeiro aspecto é de característica individual e considera o comportamento dinâmico de cada íon, desde a trajetória que eles executam na solução eletrolítica até a velocidade com que eles se movimentam. Esse tipo de movimento iônico é basicamente aleatório em se tratando de direção e velocidade. O segundo aspecto é quando o movimento iônico tem características coletivas, e mais significativas, onde mais íons se movem em certas direções do que em outras, o que acaba gerando um fluxo de íons. A palavra fluxo, também conhecida como taxa de transporte, é usada frequentemente no tratamento à fenômenos de transporte e é referida como o número de mols de alguma espécie x que cruza uma unidade de área em um plano de referência em 1 segundo (Bockris, 2002). Esse fluxo tem consequências importantes porque cada íons possui uma massa e carrega uma carga e , desta forma, resulta em um transporte de massa e uma corrente de carga. Além de ter a mesma direção da velocidade, o fluxo \vec{J} pode ser escrito como:

$$\vec{J} = \rho \cdot \vec{v} \quad , \quad (7.1)$$

onde ρ é a densidade e \vec{v} é a velocidade das partículas ou fluído.

O fluxo de íons ocorre precisamente porque o sistema não está em equilíbrio, então, por consequência, o sistema está buscando o equilíbrio. O sistema sofre mudanças pelo fato da energia livre não ser uniforme e tender a alcançar um ponto mínimo. Isto é, a existência de gradientes de energia livre como de pressão, densidade, temperatura, concentração e potencial elétrico que dão origem ao movimento iônico e fazem o sistema a lutar para alcançar o equilíbrio através da dissipação da energia livre. O fluxo de íons pode ocorrer de três maneiras: convecção, difusão e migração.

2.7.1 Convecção

A convecção é um mecanismo de transporte de massa que ocorre quando existe um gradiente de pressão no fluido, isso faz com que o fluido se movimente como um todo ou ocorre o movimento relativo entre partes do fluido. Esse fluxo de fluido também é chamado de correntes de convecção. Considerando um fluido incompressível, o processo pode ser descrito pela equação de Navier-Stokes (Drazin,2002):

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}_c}{\partial t} + \vec{v}_c \cdot \nabla \vec{v}_c \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v}_c \quad (7.2)$$

Onde, p é a pressão e η é a viscosidade. A solução desta equação \vec{v}_c é a velocidade de convecção. O fluxo de convecção é então dado por $\vec{J}_c = \rho \cdot \vec{v}_c$. As correntes de convecção normalmente mostram relevância nos casos onde fontes externas como variação da temperatura ou da densidade provoquem uma diferença de pressão no fluido.

O mecanismo de convecção, segundo leis hidrodinâmicas, não está particularmente ligado ao movimento eletrolítico, onde, suas propriedades são mais empregadas no fluxo total de líquidos e gases, ou seja, do fluido como um todo (Bockris, 2002).

2.7.2 Difusão

Quando ocorre uma diferença de concentração de íons em diferentes regiões da solução o gradiente de concentração resultante gera um movimento ou fluxo de íons. A difusão descreve o movimento dessas partículas que tendem a se deslocar da região de maior concentração para a região de menor concentração. A difusão também ocorre no fluido como um todo, por exemplo, na adição de um soluto em um solvente, as moléculas do solvente tentam anular o gradiente de

concentração através de choques com as moléculas de soluto. Isso resulta na diluição do soluto e a anulação do gradiente de concentração. Neste trabalho restringiu-se a aplicação da difusão apenas no deslocamento de eletrólitos que é um dos alvos do estudo (Atkins, 2006).

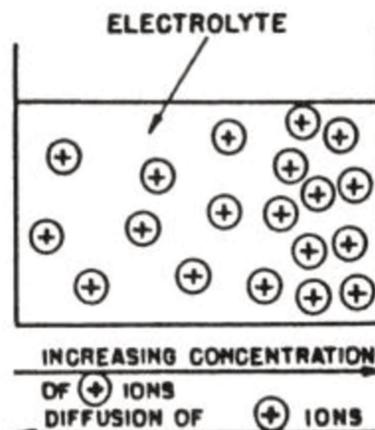
A partir da definição de difusão pode-se supor que a corrente ou fluxo de difusão seja proporcional ao gradiente de concentração, porém, com sinal contrário, que é resultante do fato da difusão ser um mecanismo que tenta anular as diferenças de concentração de partículas. A difusão é descrita pela lei de Fick (Brett, 1996):

$$\vec{J}_d = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7.3)$$

Onde D é o coeficiente de difusão, c é a concentração de partículas, x é a direção do fluxo e $\frac{\partial c}{\partial x}$ representa o gradiente de concentração. O fluxo de difusão \vec{J}_d também pode ser representado por $\vec{J}_d = c \cdot \vec{v}_d$ onde \vec{v}_d é a velocidade de difusão.

No caso da difusão de íons em uma solução eletrolítica, a maneira mais conveniente de representar o fluxo de difusão é em função da concentração volumétrica de íons, isto é, o número de partículas por unidade de volume c no lugar da densidade do fluido ρ . A Figura 2.12 mostra o mecanismo de difusão.

FIGURA 2.12 - Mecanismo de Difusão



Fonte: Bockris, 2002, p. 362

2.7.3 Migração

Na ausência de um campo elétrico, os íons da solução estão em um incessante movimento aleatório. Porém a distância relativa percorrida pelos íons como um todo é zero porque enquanto alguns estão dispostos em uma direção, há um número igual disposto em outra direção. Assim, de um ponto de vista fenomenológico, o movimento aleatório dos íons pode ser ignorado visto que não nenhum transporte direcionado de matéria (Bockris, 2002).

Entretanto, quando ocorre uma diferença de potencial na solução eletrolítica, o campo elétrico resultante produz um fluxo de carga na mesma direção. Ou seja, os íons sentem a ação do campo elétrico que os direciona para o eletrodo de carga contrária. O fluxo de migração também pode ser representado em função do campo elétrico como (Brett, 1996):

$$\vec{J}_m = -c.z.\frac{F}{RT}\vec{E} \quad , \quad (7.4)$$

onde F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases, T é a temperatura e \vec{E} o campo elétrico. A Figura 2.13 mostra o mecanismo de migração.

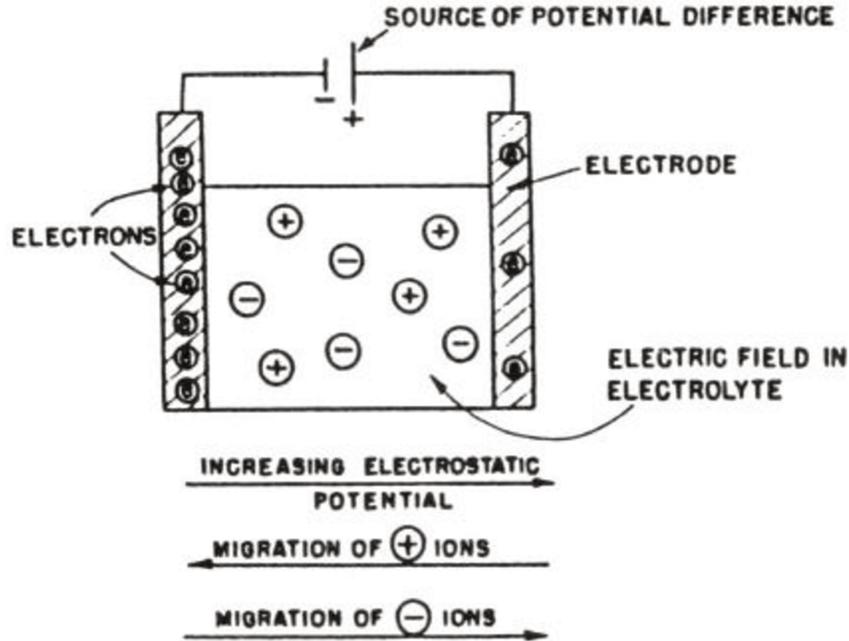
Segundo Bockris (2002) e Brett (1996) ao multiplicar o fluxo de migração \vec{J}_m pela carga de um mol de íons (zF), pode-se obter a densidade de corrente ou fluxo de carga por unidade de área \vec{j} :

$$\vec{j} = zF.\vec{J}_m \quad , \quad (7.5)$$

onde $c.z.\frac{F}{RT}.zF = \sigma$ que é a condutividade da solução. Assim a Equação 7.5 resulta em:

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \quad (7.6)$$

FIGURA 2.13 - Mecanismo de migração



Fonte: Bockris, 2002, p.362

A força proveniente da diferença de potencial produz sobre os íons uma componente velocidade na mesma direção do campo elétrico, assim pode-se escrever:

$$\vec{j} = c \cdot z \cdot \vec{v}_m \quad , \quad (7.7)$$

onde c é a concentração de íons e \vec{v}_m é a velocidade de migração e z é a carga do íon.

Ao considerar uma relação linear entre a velocidade de migração, o campo elétrico e a concentração de cargas, tem-se:

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad , \quad (7.8)$$

onde μ é o coeficiente de proporcionalidade entre a velocidade e o campo, também chamado de mobilidade.

Com base nas Equação 7.6, Equação 7.7 e Equação 7.8 pode-se dizer que:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = c.z.\vec{v}_m = c.z.\mu \vec{E} \quad , \quad (7.9)$$

onde podemos calcular a condutividade para vários íons:

$$\sigma = \sum c.z.\mu \quad (7.10)$$

2.8 Modelos de Dupla Camada

Espectroscopia por impedância de soluções eletrolíticas são geralmente difíceis de realizar devido ao fato do surgimento de uma fina camada entre o eletrodo e o meio chamada de dupla camada (krizaj e Pecar, 2012).

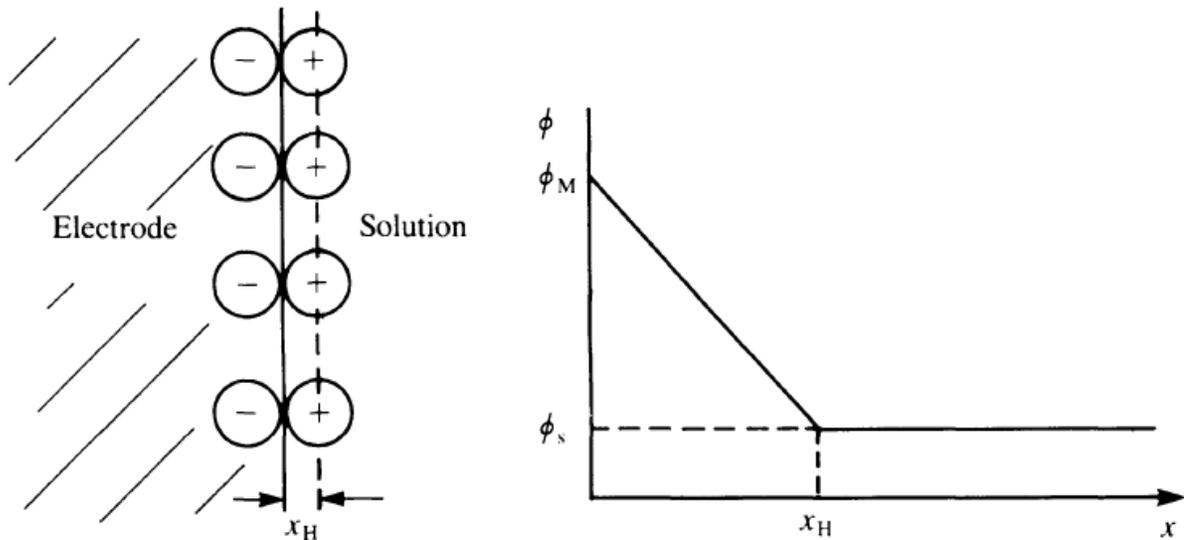
A região de dupla camada é a região onde o valor do potencial eletrostático difere do potencial do interior da solução. A designação “dupla camada” nasceu dos primeiros modelos criados para descrever essa região como o modelo de Helmholtz e o de Gouy-Chapman. O conceito básico de dupla camada consiste em um ordenamento de cargas positivas ou negativas na superfície do eletrodo e um ordenamento em quantidade igual de cargas opostas na solução para neutralizar a carga do eletrodo (Brett e Brett, 1996; Atkins e de Paula, 2006).

2.8.1 Modelo de Helmholtz

Foi o primeiro modelo criado para descrever o comportamento da dupla camada. Helmholtz considerou o ordenamento de cargas positivas e negativas de um modo rígido nos dois lados da interface (eletrodo e solução), dando origem ao nome dupla camada ou camada compacta e não se estendeu as interações no interior da solução. Este modelo pode ser comparado a um capacitor de placas paralelas. Uma das placas seria representada pela superfície do eletrodo em contato

com a solução e a outra placa, pela linha imaginária formada pelos centros dos íons rigidamente ligados ao eletrodo (Brett e Brett, 1996). A Figura 2.13 exemplifica o modelo:

FIGURA 2.13 - Modelo de Helmholtz



Fonte: Brett e Brett, 1996, p. 50

x_H é a distância entre as cargas, consideradas pontuais pelo modelo, que também corresponde ao raio iônico. Através da analogia com um capacitor, a Equação 8.1 descreve sua capacitância por unidade de área (μFcm^{-2}):

$$C_{d,H} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{x_H} \quad , \quad (8.1)$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. O potencial Φ_M aplicado pelo eletrodo sofre uma redução linear pelo efeito da dupla camada onde, o potencial resultante ϕ_S é o que é aplicado na solução. Porém, segundo Brett e Brett (1996), esse modelo possui defeitos ao não considerar as interações que ocorrem na solução e a concentração dos íons.

2.8.2 Modelo de Gouy-Chapman

Gouy e Chapman criaram um modelo de dupla camada que considerava a concentração do eletrólito e o potencial aplicado influenciam no valor da sua capacitância. Assim, a dupla camada não seria compacta como no modelo de Helmholtz, mas com uma espessura variável e os íons livres para se moverem, e passa a ser chamada de camada difusa (Bolt, 1955).

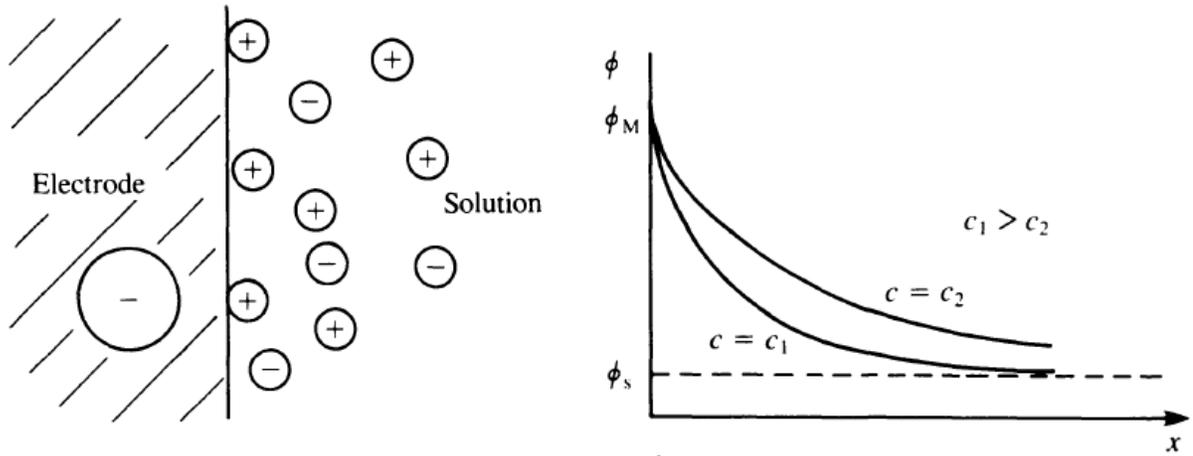
O campo elétrico atrai uma quantidade equivalente de íons o mais perto possível da interface. Porém, devido ao movimento de agitação dos íons, eles tendem a permanecer dispersos na fase líquida. Essa combinação de forças leva a formação da dupla camada formada pela superfície carregada do eletrodo e pelo excesso de íons com carga oposta ao eletrodo comparado com íons de mesma carga. Os íons estão dispostos de maneira distribuída no meio líquido e a concentração em excesso dos íons de carga oposta acaba neutralizando parte do potencial do eletrodo (Lima, 2008).

A ação do campo elétrico se torna dominante na região próxima ao eletrodo e, conforme a distância aumenta, o campo diminui pela ação dos íons de carga oposta. Ao mesmo tempo, com a diminuição do potencial elétrico, menos íons são atraídos até chegar um ponto que os íons de carga oposta se igualam em concentração e o campo permanece constante. Essa região de equilíbrio é chamada de solução. Segundo Brett e Brett (1996), a capacitância por unidade de área (μFcm^{-2}) descrita pelo modelo de Gouy-Chapman é:

$$C_{d,GC} = 228zc_{\infty}^{1/2} \cosh(19,5z\phi_{\Delta,0}) \quad , \quad (8.2)$$

onde z é a carga do íon, c_{∞} é a concentração de íons na solução e $\phi_{\Delta,0}$ é a variação de potencial na camada difusa. A Figura 2.14 descreve o modelo de Gouy-Chapman:

FIGURA 2.14 - Modelo de Gouy-Chapman



Fonte: Brett e Brett, 1996, p.51

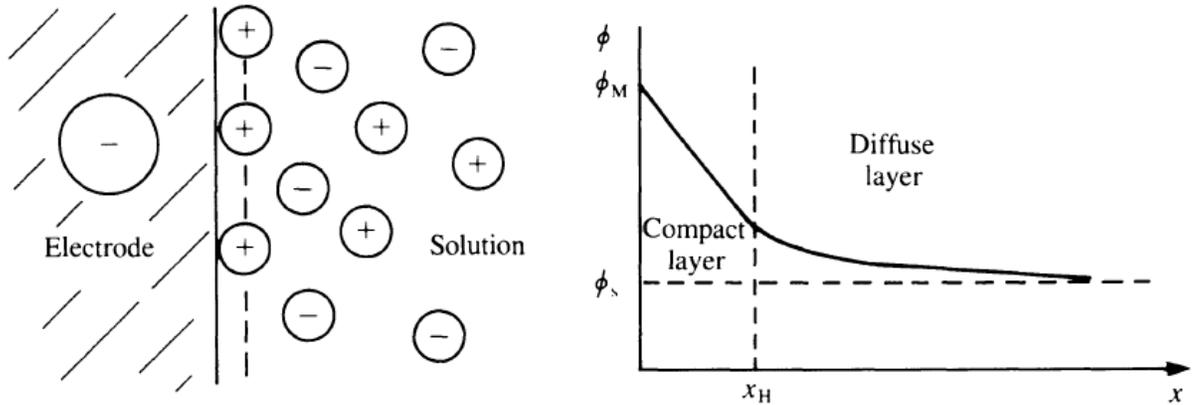
Pode-se notar também, a partir da figura, que a concentração de eletrólitos na solução influencia nos efeitos da dupla camada, o que leva a uma maior variação do potencial elétrico e um uma resultante menor na solução.

2.8.3 Modelo de Stern

O modelo de Stern desenvolvido combinando as teorias de Helmholtz e de Gouy-Chapman. Nesta teoria, Stern considera que íons possuem dimensões finitas e o centro iônico não pode estar a uma distância da superfície menor que o raio do íon. Assim, a primeira camada considerada assimila-se a de Helmholtz onde os íons estão dispostos compactos na superfície do eletrodo com distância do centro de carga x_H . Em distâncias maiores que x_H , o modelo de Stern considera os efeitos da camada difusa de Gouy-Chapman, onde os íons se encontram dispersos na solução em um gradiente de concentração, comparado com os íons de carga oposta, que diminui conforme a distância para o eletrodo aumenta (Michov, 1988).

A Figura 2.15 define o modelo de Stern:

FIGURA 2.15 - Modelo de Stern



Fonte: Brett e Brett, 1996, p.54

O potencial resultante na solução ϕ_s pode ser definido pelo potencial aplicado ao eletrodo menos os potenciais da camada compacta e da camada difusa. Assim, matematicamente, pode-se definir pelo modelo de Stern que a região é composta por dois capacitores em série, com capacitâncias C_H para a camada compacta e C_{GC} para a camada difusa, o que resulta na capacitância total do modelo:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (8.3)$$

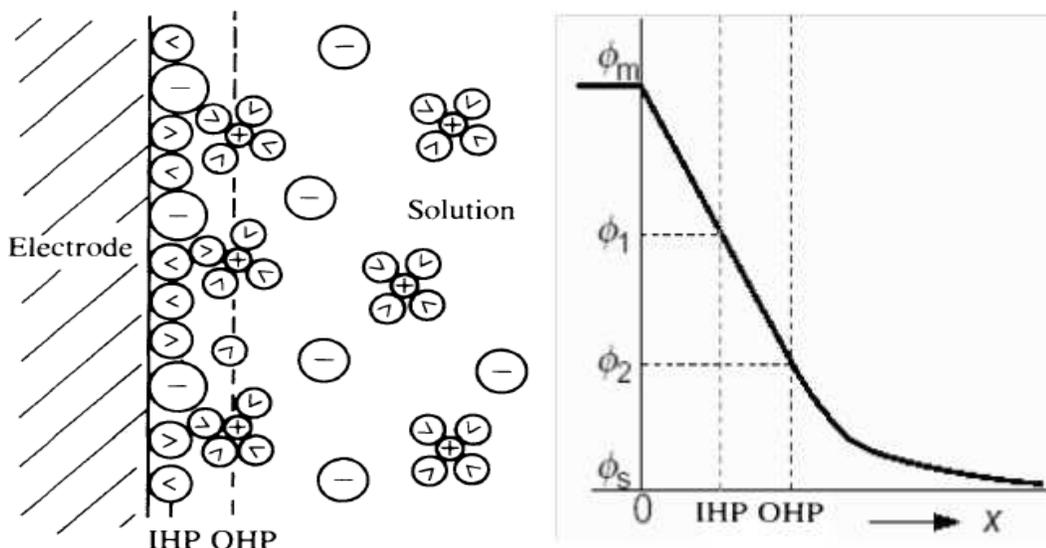
2.8.4 Modelo de Bockris, Devanathan e Müller

Criado mais recentemente, este modelo toma algumas considerações de natureza física na região interfacial. Em solventes como a água, onde os átomos estão ligados formando um dipolo elétrico, é certo que uma interação vai existir. Esse ponto é reforçado pelo fato da concentração do solvente ser sempre muito maior que a de soluto na solução. O modelo de Bockris,

Devanathan e Müller considera esta situação e mostra a predominância de moléculas de solvente na interface com o eletrodo.

Os dipolos presentes nesta região interfacial ficam orientados conforme a direção do campo elétrico onde formam uma camada em conjunto com os íons especialmente adsorvidos, que são os íons, de carga contrária ou não ao eletrodo, que perderam a solvatação e estão dispostos à menor distância do eletrodo (Bockris et al, 1963). A Figura 2.16 mostra o modelo:

FIGURA 2.16 - Modelo de Bockris, Devanathan e Müller



Fonte: Brett e Brett, 1996, p. 57

Como pode ser visto na Figura 8.4 as moléculas do solvente formam, junto com alguns íons especificamente adsorvidos, a primeira camada, o IHP (Plano Interno de Helmholtz), que passa pelo centro dos dipolos. De modo semelhante, o OHP (Plano Externo de Helmholtz) se refere à segunda camada, formada por íons solvatados. Nessa região, a queda do potencial tem comportamento linear, semelhante ao modelo de Helmholtz. Mais distante do eletrodo, depois da camada OHP, está a camada difusa onde os íons se encontram dispersos seguindo o modelo de Stern. A queda do potencial nessa região acompanha um modelo exponencial (Brett e Brett, 1996).

Quanto mais diluída é a solução ou quanto menor a concentração de eletrólitos, a queda de potencial tende a se aproximar do modelo de Gouy-Chapman sobre a camada difusa. Porém, quando a concentração de eletrólito é alta, a perda de potencial elétrico devido à dupla camada tende a se aproximar do modelo de Helmholtz (Lima, 2008).

2.9 A Constante da Célula

Para determinar a quantidade de corrente que flui por uma determinada quantidade de líquido, o volume deve ser exato e a corrente deve ser mantida consistente. A quantidade de corrente que flui entre os eletrodos não depende somente da condutância do fluido analisado, mas também da geometria dos eletrodos e da distância entre eles (Down and Lehr, 2005).

Pode-se denominar esse parâmetro como constante da célula. Qualquer mudança do volume do fluido altera a constante da célula e a corrente onde um excessivo volume de fluido entre os eletrodos causa ruídos na medição (baixa corrente) e um volume não suficiente favorece o surgimento de efeitos eletrolíticos (alta corrente). Existe um valor ideal de constante de célula que varia conforme a condutividade da solução analisada. Ao utilizar um constante de célula apropriada à condutância do fluido sob análise, diminui-se a influência de ruídos e de efeitos causados pelos íons, o que aumenta a precisão das medidas (Emerson, 2010).

Segundo IC Control (2005) os valores adequados de constante de célula em relação à condutividade da amostra foram dispostos na Tabela 2.1, onde as medidas de condutividade foram obtidas na faixa de frequência de 10^5 Hz (ICControl, 2005; Emerson, 2010; Radiometer Analytical, 2013).

Tabela 2.1 - Constantes de células adequadas para cada faixa de condutividade

<i>CELL CONSTANT</i> <i>cm⁻¹</i>	<i>DESIGN RANGE</i> <i>μS/cm</i>	<i>LOWEST RANGE</i> <i>μS/cm</i>	<i>HIGH RANGE</i> <i>μS/cm</i>
0.01	0 to 10	0 to 1	0 to 100
0.02	0 to 20	0 to 2	0 to 200
0.1	0 to 100	0 to 10	0 to 1 000
0.2	0 to 200	0 to 20	0 to 2 000
0.5	0 to 500	0 to 50	0 to 5 000
1.0	0 to 1 000	0 to 100	0 to 10 000
2.0	0 to 2 000	0 to 200	0 to 20 000
5.0	0 to 5 000	0 to 500	0 to 50 000
10.0	0 to 10 000	0 to 1 000	0 to 100 000
20.0	0 to 20 000	0 to 2 000	0 to 200 000
50.0	0 to 50 000	0 to 5 000	0 to 500 000

Fonte: ICControl, 2005, p. 5

Para eletrodos de placas paralelas (Figura 2.17) a constante da célula pode ser definida como a relação entre a distância entre os eletrodos e a sua área (ICControl, 2005; Emerson, 2010; Radiometer Analytical, 2013). A Equação 9.1 representa a constante da célula:

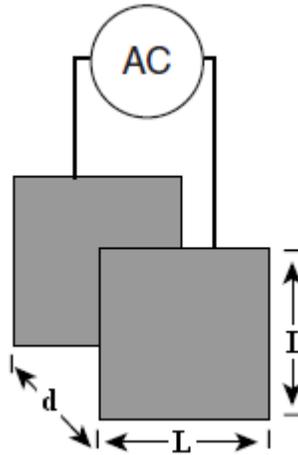
$$K = \frac{d}{A} \quad (9.1)$$

Assim, pode-se se escrever a condutância e a capacitância como:

$$G = \frac{\sigma}{K} \quad (9.2)$$

$$C = \frac{\varepsilon}{K} \quad (9.3)$$

FIGURA 2.17 - Eletrodos de placas paralelas



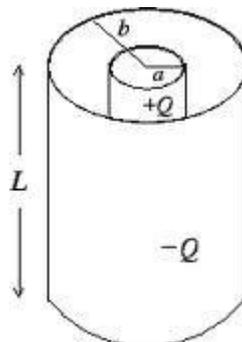
Fonte: Down and Lehr, 2005, p. 494

Segundo Schiefelbein et al (2008), para uma célula de testes com eletrodos cilíndricos concêntricos, a sua constante resulta do caminho de corrente radial entre os eletrodos. Para o equacionamento dos efeitos consideram-se, a priori, os efeitos capacitivos e resistivos do fluido em análise separadamente.

2.9.1 Efeito Capacitivo

Utiliza-se uma superfície de integração de raio r e dado que o campo elétrico é sempre normal à superfície e uniformemente distribuído, ou seja constante em toda a área da superfície. Tem-se:

FIGURA 2.18: Célula com eletrodos cilíndricos concêntricos



$$\oiint \vec{D} \cdot d\vec{S} = \varepsilon_0 \oiint E \cdot \vec{a}_r \cdot d\vec{S} = \varepsilon E \oiint \vec{a}_r \cdot d\vec{S} = \varepsilon E \cdot 2\pi r L = Q \quad , \quad (9.4)$$

onde:

$$\vec{E} = \frac{Q}{2\pi r L \varepsilon} \vec{a}_r \quad (9.5)$$

Pode-se, então, calcular o potencial através de um caminho radial.

$$V = \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{r} = \int_a^b \frac{Q}{2\pi L \varepsilon} \cdot \frac{1}{r} \vec{a}_r \cdot d\vec{r} \quad , \quad (9.6)$$

onde:

$$V = \frac{Q}{2\pi L \varepsilon} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \quad (9.7)$$

Ao adotar a definição da capacitância tem-se:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{2\pi L \varepsilon}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad (9.8)$$

2.9.2 Efeito Resistivo

No caso resistivo há uma corrente fluindo da placa interna para a externa. Este regime é estacionário, assim tem-se sempre no cilindro uma carga Q e o campo elétrico é o dado pela Equação 9.4. Fazendo-se o cálculo da corrente integrando-se a superfície e integrando o potencial na direção radial.

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad ; \quad I = \int_s \vec{J} \cdot d\vec{S}; \quad V = \int_c \vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (9.9)$$

$$G = \frac{I}{V} = \frac{\sigma \int \vec{E} \cdot d\vec{S}}{\int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{r}} = \frac{2\pi L \sigma}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad (9.10)$$

2.9.3 Condição Normal

Haverá o duplo efeito devido à passagem de corrente pelo meio resistivo e pelo efeito de campo ao induzir corrente através do capacitor (corrente de deslocamento):

$$Y = G + j\omega C = \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} (\sigma + j\omega\epsilon) \quad (9.11)$$

A partir do equacionamento dos efeitos capacitivo e resistivo pode-se extrair a constante da célula, para cilindros concêntricos, como:

$$k = \frac{\ln\left(\frac{b}{a}\right)}{2\pi L} \quad (9.12)$$

2.10 Espectroscopia por Impedância Elétrica

2.10.1 Impedância

Impedância elétrica ou somente impedância é a quantificação e qualificação da capacidade de um circuito em resistir ao fluxo de uma determinada corrente elétrica gerado pela aplicação de uma diferença de potencial em seus terminais. Pode-se dizer também, em outras palavras, que é a forma de medir a maneira que a corrente flui pelo material analisado. Cada material possui uma impedância diferente devido as diferentes características eletroquímicas de sua composição (Young and Freedman, 2009).

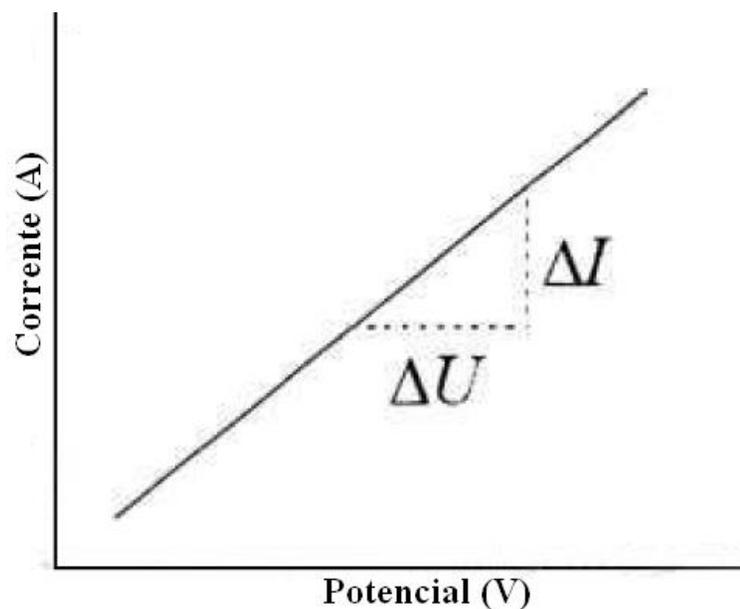
A impedância (Z), segundo a Lei de Ohms, é uma relação, à temperatura constante, entre o potencial aplicado (U) e a corrente (I) que flui pelo material.

$$Z = \frac{U}{I} \quad , \quad (10.1)$$

onde:

$$R = \frac{\Delta U}{\Delta I} = cte \quad (10.2)$$

Figura 2.19 - Definição de Resistência Ohmica



A constante proporcional é a resistência elétrica R cuja unidade de medida é o Ohm. Para uma resistência ideal são consideradas as definições que: a lei ôhmica vale para todos os potenciais e todas as correntes, a resistência é independente da corrente e a corrente e o potencial elétrico estão sempre em fase.

Para o caso de corrente contínua (DC) aplicada ao circuito, a impedância resultante será a própria resistência. Porém, para o caso de corrente alternada (AC) a impedância pode ser uma função da indutância, capacitância e resistência. As leis de Ohms e de Kirchoff valem em análogo para correntes alternadas com a impedância sendo representada por um número complexo. Com isso pode-se observar uma diferença de fase entre a corrente e o potencial, onde diz-se capacitivo quando a corrente está adiantada e indutivo quando a corrente está atrasada em relação ao potencial elétrico (Young and Freedman, 2009). Para correntes alternadas o potencial elétrico é dado por:

$$u(t) = Z * i(t) = |Z| * |i| * \exp(\omega t \pm \varphi) \quad , \quad (10.3)$$

com:

$$u(t) = u_0 \cos(\omega t) \quad (10.4)$$

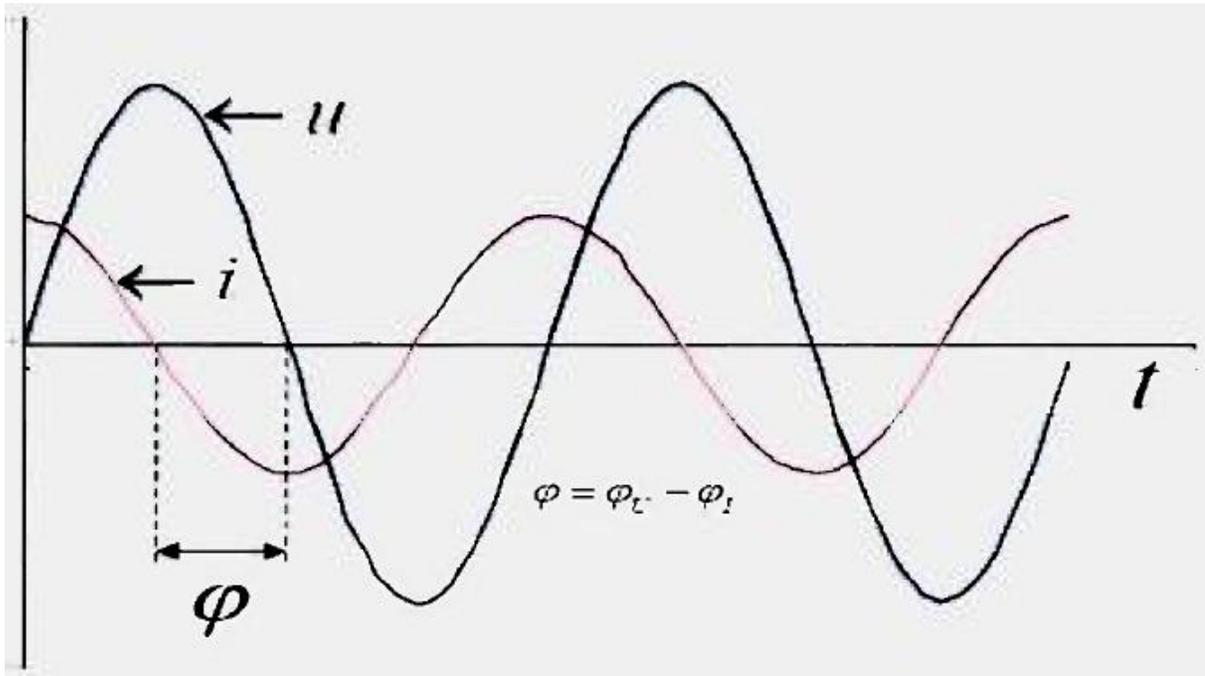
$$i(t) = i_0 \cos(\omega t \pm \varphi) \quad (10.5)$$

Onde, u_0 é a amplitude do potencial elétrico, i_0 é a amplitude da corrente, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e φ a diferença de fase entre o potencial $u(t)$ e a corrente $i(t)$.

A diferença de fase pode ser vista Figura 2.20 onde a corrente se encontra adiantada da tensão e a relação entre eles (Z) pode escrita como:

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{u_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t - \varphi)} \quad (10.6)$$

Figura 2.20 - Diferença de fase entre a corrente e a tensão.



Fonte: dos Santos, 2007, p. 30

A impedância, sendo complexa, pode, também, ser representada por vetores que assumem componentes reais e imaginárias:

$$Z = Z' + jZ'' \quad , \quad (10.7)$$

onde a parte real Z' corresponde a resistência ôhmica R ($Z'=R$) e a parte imaginária Z'' corresponde aos valores indutivos e/ou capacitivos da reatância X ($Z''=X$).

$$Z = R + jX = |Z| \exp(j\varphi) \quad , \quad (10.8)$$

onde:

$$R = |Z| \cos \varphi \quad e \quad (10.9)$$

$$X = |Z| \sin \varphi \quad (10.10)$$

Pode-se, assim, obter o vetor resultante Z pela Equação 10.11:

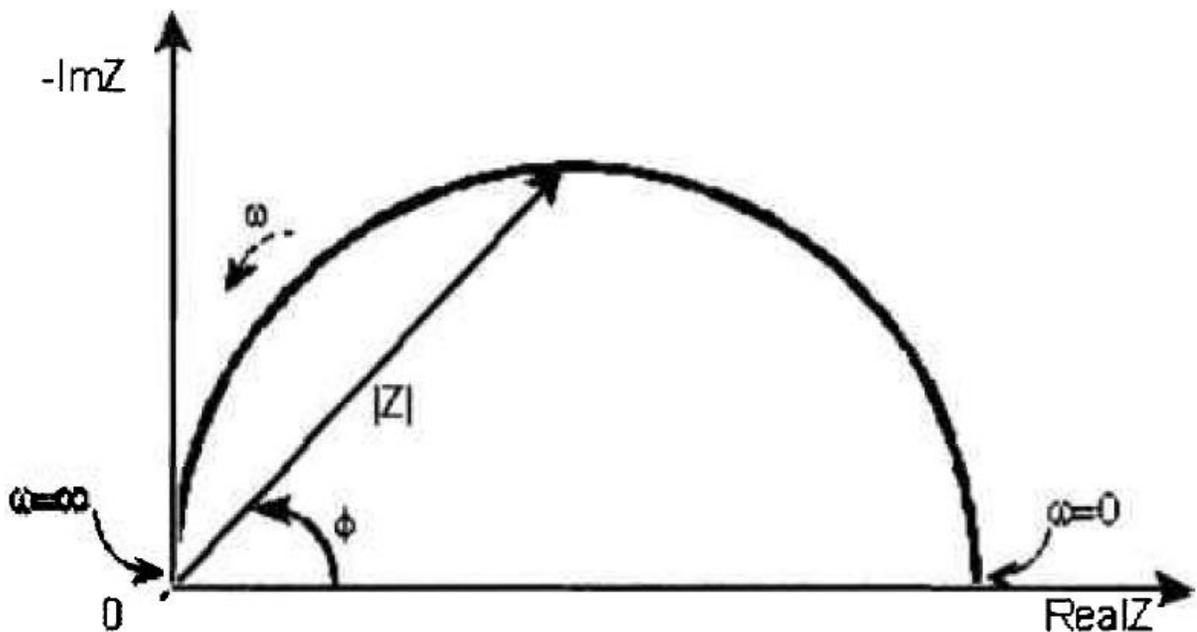
$$Z = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (10.11)$$

e a diferença de fase por:

$$\varphi = \arctg \frac{X}{R} \quad (10.12)$$

Um gráfico que representa a impedância real e imaginária do circuito elétrico é chamado de diagrama de Nyquist. O diagrama de Nyquist apresenta a variação da impedância Z com a frequência de excitação, onde o ângulo entre o vetor resultante e o eixo x representa a diferença de fases.

FIGURA 2.21 - Diagrama de Nyquist



Fonte: dos Santos, 2007, p.32

2.10.2 Elementos da Impedância

A medida da impedância eletroquímica tem uma representação em forma de circuito elétrico. Os valores de impedância dos elementos utilizados como o resistor, capacitor e indutor, são diferentes conforme mostrado na Tabela 2.2 (Johnson *et al*, 1994).

TABELA 2.2 - Impedância dos elementos elétricos

Elemento	Relação U x I	Impedância
Resistor	$U = RI$	$Z = R$
Capacitor	$I = C \frac{du}{dt}$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$
Indutor	$U = L \frac{di}{dt}$	$Z = j\omega L$

- **Resistor**

O resistor é um elemento que segue a lei de Ohm ao possuir uma relação linear entre tensão e corrente. Sua principal característica é consumir energia do sistema transformando-a em calor. A medida de um resistor é a resistência que é dada pela relação entre a condutividade do material σ , o comprimento entre o potencial elétrico l e a área da seção do material A

$$R = \frac{l}{\sigma A} \quad (10.13)$$

Ligados em série, a corrente que flui pelos resistores é a mesma, porém, a tensão dividida entre eles com relação à impedância de cada um.

$$Z = R_1 + R_2 + R_n \quad (10.14)$$

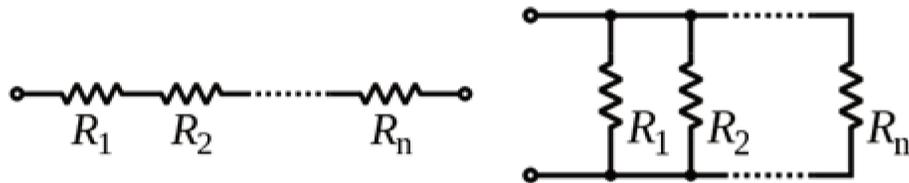
Quando estão em ligados em um arranjo paralelo, a tensão em todos os resistores é a mesma e a corrente do sistema é dividida entre eles com relação à impedância de cada um.

$$\frac{I}{Z} = \frac{I}{R_1} + \frac{I}{R_2} + \frac{I}{R_n} \quad (10.15)$$

A Figura 2.22 mostra os arranjos em série e em paralelo de resistores.

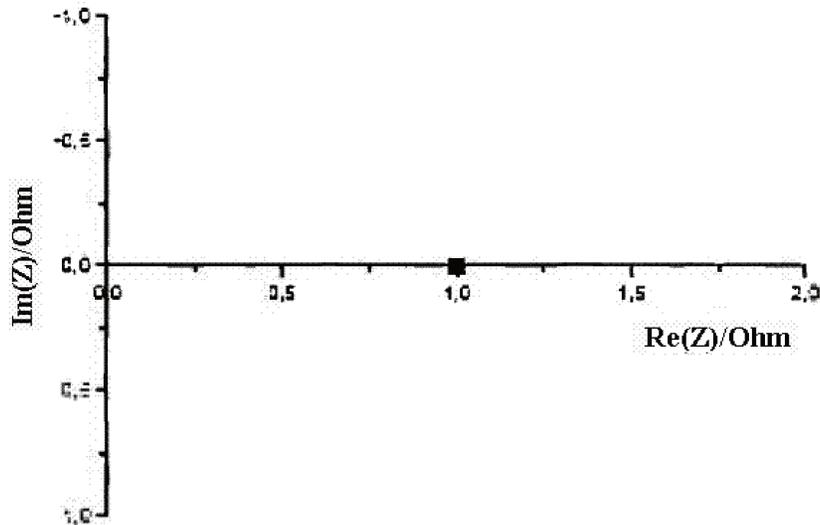
FIGURA 2.22 - Arranjo de resistores:

- (a) Série
- (b) Paralelo



Por não sofrer influência da frequência, o resistor ideal é representado no diagrama de Nyquist (Figura 2.23) por um ponto no eixo real (x).

FIGURA 2.23 - Diagrama de Nyquist de um resistor ideal ($R=1\Omega$)



Fonte: dos Santos, 2007, p.33

- **Capacitor**

O capacitor, ou condensador, é um componente com a habilidade de armazenar energia em forma de campo elétrico através de um acúmulo de deslocamento de cargas internas. Em geral, o capacitor é composto por dois eletrodos ou placas de material condutor separados por um material dielétrico ou isolante. Ao aplicar uma diferença de potencial ao sistema, as placas tendem a ser carregadas com cargas opostas, que são armazenadas na superfície dos eletrodos no limite com o material dielétrico. Pelo fato de armazenar uma quantidade igual, porém oposta de cargas nas placas, a carga total do sistema é sempre zero (Young and Freedman, 2009).

A grandeza que mede a propriedade destes dispositivos de armazenar carga em um campo eletrostático é conhecida como capacitância ou capacidade (C). A capacitância é dada pela Equação 16 como a relação entre a carga armazenada (Q) e a diferença de potencial (U) aplicada ao sistema.

$$C = \frac{Q}{U} \quad (10.16)$$

A capacitância também pode ser expressa em função das propriedades geométricas e químicas do sistema onde se considera um capacitor plano de placas paralelas de área A separadas por uma distância d .

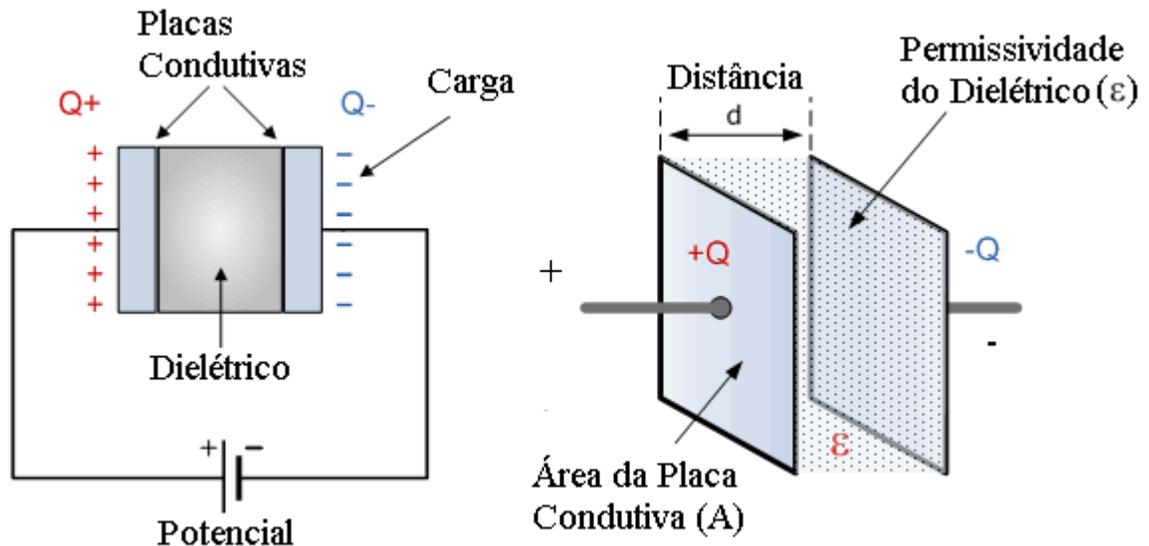
$$C = \epsilon_0 \epsilon' \frac{A}{d} \quad (10.17)$$

onde ϵ_0 é a permissividade eletrostática do vácuo e ϵ' é a permissividade relativa do material entre as placas ou constante dielétrica do material.

$$\epsilon_l = \epsilon_0 \epsilon' \quad (10.18)$$

onde ϵ_l é a permissividade do material. A Figura 2.24 esquematiza a geometria de um capacitor.

FIGURA 2.24 - Capacitores



Fonte: Electronics-Tutorials, 2013, p.1

Quando uma tensão contínua (DC) é aplicada ao capacitor a tendência é o sistema alcançar o equilíbrio de cargas depois de um certo tempo, onde a carga armazenada nas placas é igual ao potencial aplicado ($Q = CU$). Este tempo é chamado de tempo de carga. Dessa forma, o fluxo de corrente é bloqueado pelo capacitor. No caso de corrente alternada (AC) ser aplicada ao circuito, quando a frequência da onda de tensão superar o tempo de carga, o equilíbrio não é mais alcançado e permite à corrente fluir pelo sistema na mesma frequência da tensão, porém, adiantada em fase (Johnson *et al*, 1994).

A impedância de um capacitor sob regime de corrente alternada é chamada de reatância capacitiva e é dada pela Equação 10.19.

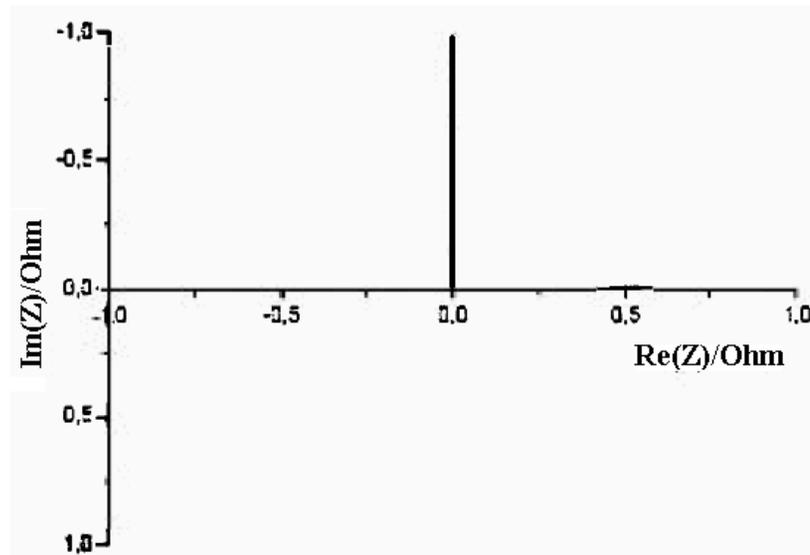
$$X_c = \frac{1}{j2\pi fC} \quad , \quad (10.19)$$

onde f é a frequência da onda de excitação e $2\pi f = \omega$, que é a velocidade angular da onda.

Com base na Equação 10.19 nota-se que com o aumento progressivo da frequência de excitação, a reatância capacitiva do capacitor tende a diminuir. Isso ocasiona um aumento no

fluxo de corrente do sistema. A impedância de um capacitor ideal foi representada pelo diagrama de Nyquist na Figura 2.25. Nota-se que a impedância capacitiva é representada como negativa, isso se deve ao fato de a componente complexa da impedância j se inversamente proporcional à X_C (dos Santos, 2007).

FIGURA 2.25 - Diagrama de Nyquist de um capacitor ideal



Fonte: dos Santos p. 35

- **Indutor**

Indutor é um dispositivo elétrico que armazena energia em forma de campo magnético, produzido pelo movimento da carga, normalmente combinando o efeito de várias voltas da corrente elétrica. O indutor é construído a partir de um fio de material condutor disposto de forma helicoidal (enrolado) formando uma bobina. Ao submeter o indutor a uma tensão contínua (DC) ele não causa alteração no sistema e a corrente flui normalmente por ele. Porém quando se aplica um potencial alternado, o indutor tende permitir cada vez menos o fluxo de corrente conforme a frequência aumenta e, permite maior fluxo conforme a frequência diminui (dos Santos, 2007).

Quando existe um fluxo de corrente em um circuito, ela cria um campo magnético que gera um fluxo magnético no próprio circuito. Quando a corrente varia, o fluxo também varia. Portanto

o circuito que é percorrido por uma corrente variável, possui uma força eletromotriz (fem) induzida nele mesmo pela variação do campo magnético produzido por ele. Esta força é denominada fem auto-induzida. De acordo com a lei de Lenz uma fem auto-induzida tende a se opor a variação do fluxo de corrente que a criou. Isso ocasiona uma dificuldade na variação da corrente o que acaba gerando o atraso em fase com relação à variação da tensão (Young and Freedman, 2009).

A grandeza que mede a propriedade do indutor em gerar um campo magnético é chamada indutância (L). O efeito indutivo em um circuito é bastante ampliado quando o mesmo contém uma bobina composta de muitas espiras assim, a Equação 10.20 mostra a relação da indutância (L) com o fluxo magnético (Φ_B) gerado pela passagem da corrente (i) por uma espira.

$$L = \frac{N\Phi_B}{i} \quad , \quad (10.20)$$

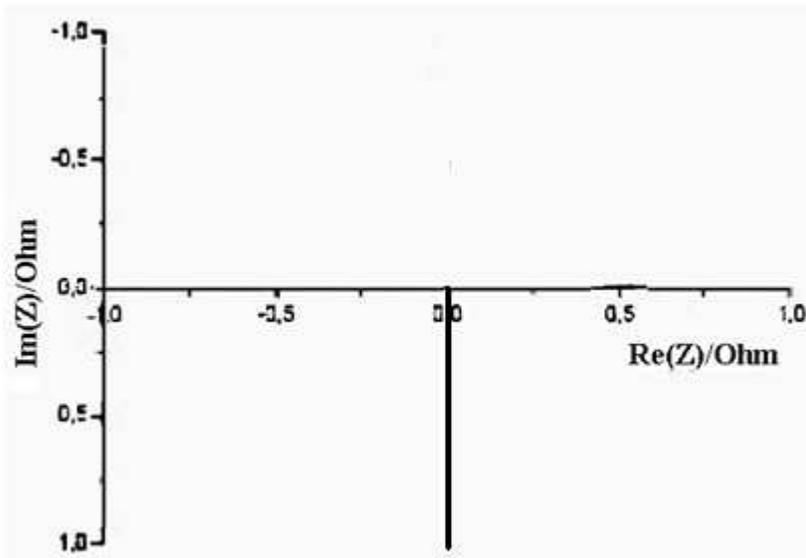
onde N é o número de espiras da bobina.

A grandeza que mede a impedância do indutor é chamada reatância indutiva (X_L) e é escrita conforme a Equação 10.21:

$$X_L = j\omega L \quad (10.21)$$

Através do diagrama de Nyquist apresenta-se a impedância de um indutor ideal (Figura 2.26). Nota-se que a impedância de um indutor é representada por valores positivos, que se justifica pelo fato de a parte complexa j ser diretamente proporcional à X_L .

FIGURA 2.26 - Impedância de um indutor



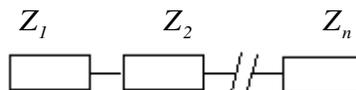
Fonte: dos Santos, 2007, p.36

2.10.3 Associação dos elementos

A impedância geral de um sistema pode ter elementos associados em série ou em paralelo. Para elementos associados em série, a impedância equivalente corresponde à soma de todas as impedâncias em série do circuito, como mostra a Equação 10.22 (Johnson *et al*, 1994):

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n \quad (10.22)$$

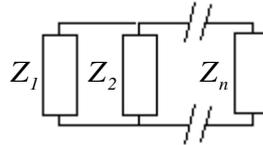
FIGURA 2.27 - Associação em série



Os elementos da impedância também podem ser ligados em uma arquitetura paralela. Assim a impedância equivalente do circuito pode ser representada pela Equação 10.23:

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (10.23)$$

FIGURA 2.28 - Associação em Paralelo



Para o caso de circuitos compostos de resistores, capacitores e indutores, a impedância equivalente do circuito torna-se um número complexo. Para uma associação em série os indutores assumem valores complexos positivos e capacitores valores complexos negativos.

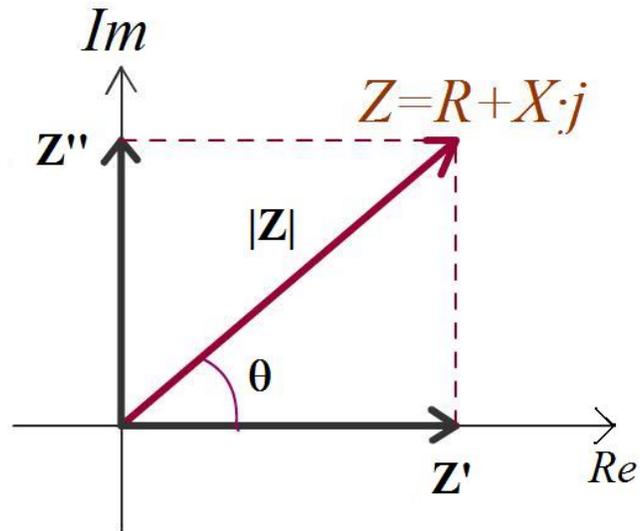
$$Z_{eq} = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} = R + j\omega L - \frac{j}{\omega C} \quad (10.24)$$

Para uma associação em paralelo, os capacitores e indutores mantêm os respectivos sinais negativo e positivo, porém, é importante ficar atento a esse detalhe.

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{j\omega L} + j\omega C = \frac{1}{R} - \frac{j}{\omega L} + j\omega C \quad (10.25)$$

A quantidade complexa $Z(j\omega)$ é definida como a função impedância e seu valor para uma dada frequência, por exemplo, 60 hertz, é a impedância do circuito elétrico para esta frequência. A impedância pode ser representada por uma quantidade vetorial e ser projetada no plano com coordenadas retangulares ou polares (Figura 2.29). Impedância é um conceito fundamental e essencial da engenharia elétrica e a Espectroscopia por Impedância é um ramo da árvore das medidas elétricas (MacDonald *et al*, 2004).

FIGURA 2.29 - Representação da impedância complexa no plano



A impedância complexa pode ser escrita como:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (10.26)$$

Assim, as coordenadas retangulares da impedância são dadas por:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cdot \cos \theta \quad (10.27)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \cdot \text{sen} \theta \quad (10.28)$$

Onde, o módulo e a fase são respectivamente:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (10.29)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (10.30)$$

E, as coordenadas polares da impedância são dadas por:

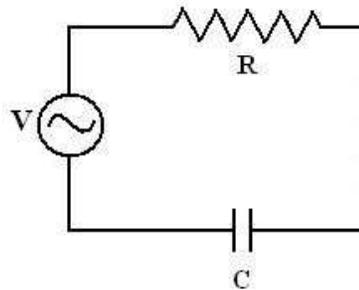
$$Z(\omega) = |Z| \underline{\theta} \quad (10.31)$$

Há outras medidas ou grandezas derivadas relacionadas que, frequentemente, têm importante papel na área de espectroscopia por impedância. Todas elas podem ser generalizadas como admitâncias onde, a primeira é a admitância, que corresponde ao inverso da impedância Z , dada por:

$$Y(\omega) = \frac{I}{Z(\omega)} = Y' + jY'' = G + jB \quad , \quad (10.32)$$

onde G e B são chamados de Condutância e Susceptância respectivamente. É também padrão na área de espectroscopia por impedância expressar Z e Y em termos de seus componentes: resistência e capacitância ou indutância para Z e, condutância e susceptância para Y . A vantagem em alterar a representação da impedância está no fato de facilitar a sua representação para circuitos em série ou paralelo, onde Z é mais usado para topologias em série e Y para topologias em paralelos (MacDonald *et al*, 2004):.

FIGURA 2.30 - Circuito RC em série

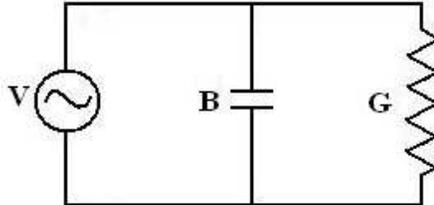


A impedância do circuito da Figura 2.30 é dada por:

$$Z = R - jX_C \quad (10.33)$$

Ao rearranjar o circuito da Figura 2.31 em uma topologia em paralelo, fica mais fácil usar a admitância para representá-lo.

FIGURA 2.31 - Circuito RC em paralelo



Onde:

$$Y = \frac{I}{R - jX_C} = G + jB \quad (10.34)$$

As conversões entre as grandezas série/paralelo são dadas por:

$$G_P = \frac{R_S}{R_S^2 + X_S^2} \quad (10.35)$$

$$B_P = \frac{X_S}{R_S^2 + X_S^2} \quad , \quad (10.36)$$

onde *S* simboliza circuito em série e *P* simboliza circuito em paralelo. Assim, o contrário também é permitido, onde:

$$R_S = \frac{G_P}{G_P^2 + B_P^2} \quad (10.37)$$

$$X_S = \frac{B_P}{G_P^2 + B_P^2} \quad (10.38)$$

As outras duas grandezas que são usualmente definidas e utilizadas são a função módulo (M) e a constante dielétrica complexa também denominada de permissividade dielétrica relativa (ε). Nas expressões a constante C_0 é a capacitância da célula ou sensor de testes, tomada em vazio. A quantidade $\varepsilon_0 = 8,854 \text{ pF}$ é a permissividade dielétrica do espaço livre.

$$M = j\omega C_0 Z = M' + jM'' \quad (10.39)$$

$$\varepsilon_r = M^{-1} = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{Y}{j\omega C_0} \quad (10.40)$$

Obviamente de um termo é possível se chegar ao demais. A Tabela 2.3 apresenta a relação entre as diferentes imitâncias, as grandezas apresentam um asterisco para indicar que são complexas. A medida e o uso da função constante dielétrica complexa $\varepsilon(\omega)$ é particularmente apropriada para materiais dielétricos, aqueles com condutividade muito baixa ou desprezível, mas todas as funções são valiosas, e é possível trabalhar com todas elas em se tratando de espectroscopia por impedância (MacDonald *et al*, 2004).

Tabela 2.3 – Relação entre as quatro funções básicas de imitâncias

	M^*	Z^*	Y^*	ε^*
M^*	M^*	μZ^*	μY^{*-1}	ε^{-1}
Z^*	$\mu^{-1} M^*$	Z^*	Y^{*-1}	$(\mu\varepsilon)^{-1}$
Y^*	μM^{*-1}	Z^{*-1}	Y^*	$\mu\varepsilon^*$
ε^*	M^{*-1}	$(\mu Z^*)^{-1}$	$\mu^{-1} Y^*$	ε^*

$\mu \equiv j\omega C_0$

2.10.4 Espectroscopia por Impedância

A espectroscopia de impedância, IS, é um método relativamente novo e poderoso para caracterizar muitas das propriedades dos materiais e de suas interfaces através de eletrodos condutores de eletricidade. Esta técnica pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis, no núcleo ou em regiões interfaciais, de qualquer tipo de material sólido ou líquido: iônico, semicondutor, misto iônico-semicondutor, e também dielétricos (MacDonald *et al*, 2005) Ela consiste em submeter uma dada amostra a ser analisada a um campo elétrico alternado $V = V_0 \exp(j\omega t)$ com frequência variável, $\omega = 2\pi f$, e pequena amplitude. A amostra, por sua vez, responde com uma corrente alternada, $I = I_0 \exp [j(\omega t + \theta)]$. Registra-se, então, um espectro de impedância em função da frequência angular ω . Vários fatores intrínsecos, como a composição química, estrutura molecular ou cristalina, homogeneidade, presença e tipo de portadores de cargas, afetam o espectro obtido (Silveira, 2010).

Medidas elétricas para avaliar o comportamento eletroquímico do eletrodo ou do material eletrolítico são usualmente feitos com células com forma de cilindro ou paralelepípedo tendo dois eletrodos idênticos sobre as faces da amostra. Múltiplos efeitos dos processos microscópicos fundamentais ocorrem através da célula quando ela é eletricamente estimulada, tais como: transporte de elétrons através dos condutores, a transferência de elétrons nas interfaces eletrodo eletrólito, e o fluxo de átomos carregados. Muitas propriedades intrínsecas que influenciam a condutância do sistema eletrodo material podem ser estudadas pela IS. Estas propriedades normalmente caem em duas categorias: Aquelas pertinentes ao material como condutividade, constante dielétrica, mobilidade das cargas, concentrações de equilíbrio, e taxas de geração recombinação de portadores; e aquelas pertinentes à interface eletrodo-material como taxas de adsorção e reação, capacitância da região de interface, coeficiente de difusão.

É conveniente separar a espectroscopia de impedância em duas categorias, separadas por áreas de estudo (MacDonald *et al*, 2005). A primeira é a espectroscopia de impedância eletroquímica, que envolve a análise de materiais nos quais a condução iônica é predominante. A espectroscopia de impedância eletroquímica abrange, basicamente, o estudo do eletrólito e de

interfaces eletrodo/eletrólito e os processos que ocorrem nestas regiões, tais como reações eletroquímicas, transferência de cargas e difusão (MacDonald *et al*, 2005; Silveira, 2010). Seu uso é amplamente difundido na caracterização de baterias, células combustíveis, além do estudo de corrosão de materiais, etc. A segunda categoria envolve o estudo de materiais dielétricos: sólidos e líquidos não condutores cujas características elétricas envolvem a polarização de materiais dipolares presentes em seu interior, e materiais nos quais a condução eletrônica é predominante.

2.11 Modelo de Debye

É comum o fato de que a constante dielétrica de líquidos e sólidos seja dependente da frequência de medição. Essa dependência tende a diminuir conforme a frequência aumenta. Debye (1929) relacionou as medições em baixa frequência com uma polarização das moléculas do material dielétrico (C_1) e, as medições em alta frequência com a polarização dos elementos dipolares presentes em meio ao material dielétrico (C_2). Assim, foi considerado que a diferença entre as permissividades em baixa frequência (ϵ_s) e em alta frequência (ϵ_∞) é causada pela polarização dipolar.

Debye (1929) ainda observou que a orientação das moléculas dipolares pelo campo elétrico sofre uma oposição dos fenômenos de interação intermolecular e agitação térmica, definindo uma constante, chamada tempo de relaxação (τ), para representar o caso. Deste modo, ele propôs um modelo simples que representa a relaxação dipolar do material sob influência de um campo elétrico, onde a permissividade complexa (ϵ^*) é dada na Equação 1:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad , \quad (11.1)$$

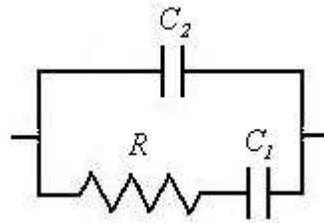
onde as partes real e imaginária são:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (11.2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad (11.3)$$

Segundo Lvovich(2012), o circuito equivalente ao modelo de Debye (1929) é dado na Figura 2.32:

FIGURA 2.32 - Circuito equivalente ao modelo de Debye



onde a constante dipolar (τ) para o circuito é dada por RC_2 e a admitância do circuito fica:

$$Y(j\omega) = \frac{\omega^2 RC_1^2}{1 + \omega^2 R^2 C_1^2} - j \frac{\omega C_1}{1 + \omega^2 R^2 C_1^2} + j\omega.C_2 \quad (11.4)$$

2.12 Modelo de Cole-Davidson

Cole & Cole (1941) modificaram o modelo de Debye adicionando um expoente ao denominador da equação a fim de ajustar melhor o modelo às curvas experimentais. Para isso criaram a constante ($1-\alpha$) chamada de constante de Cole-Davidson.

A equação de Debye modificada por Cole & Davidson (1941) fica:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^{(1-\alpha)}} \quad , \quad (12.1)$$

onde as parte real e imaginária da impedância complexa são:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (12.2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (12.3)$$

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os testes experimentais foram realizados no Laboratório de Emulsões do CEPETRO-UNICAMP, tendo como objetivo desenvolver uma metodologia de aplicação da espectroscopia por impedância em emulsões de água e petróleo a fim de identificar a quantidade de água na mistura que flui pelos dutos na produção.

Para isso, foi desenvolvida uma célula de testes que imita a geometria de um duto de escoamento real com dispositivos acoplados, como uma junta termopar, uma câmara de banho termoestático e uma manta térmica para a medição, manutenção e controle da temperatura respectivamente. O aparato de testes montado é mostrado na Figura 3.1.

Para a realização deste trabalho, a metodologia será dividida em duas partes: a primeira parte dirigida às emulsões água em óleo, que possuem uma característica dielétrica, e a segunda parte focada nas emulsões óleo em água, que têm características condutivas.

As emulsões testadas foram preparadas a partir de petróleo pesado que passou por um processo de desidratação, a fim de retirar toda a água presente em sua composição. O petróleo foi fornecido pelo Cenpes – Petrobrás. Depois de desidratado o petróleo foi emulsionado com uma quantidade conhecida de água em diferentes salinidades, através de um aparelho homogeneizador rotativo.

3.1 Descrição do Aparato Experimental

O aparato experimental conta com uma Ponte RLC (medidor de impedância complexa), a célula de testes com câmara para banho termoestático, uma junta termopar, uma manta térmica e um leitor e controlador de temperatura. Além de um aparelho homogeneizador e um cronômetro para o preparo das emulsões. O esquema do aparato experimental é mostrado na Figura 3.2.

FIGURA 3.1 – Aparato de testes

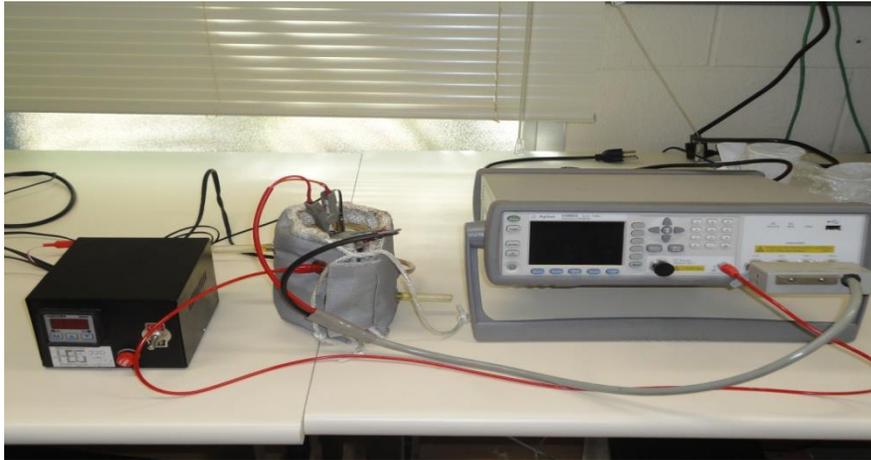
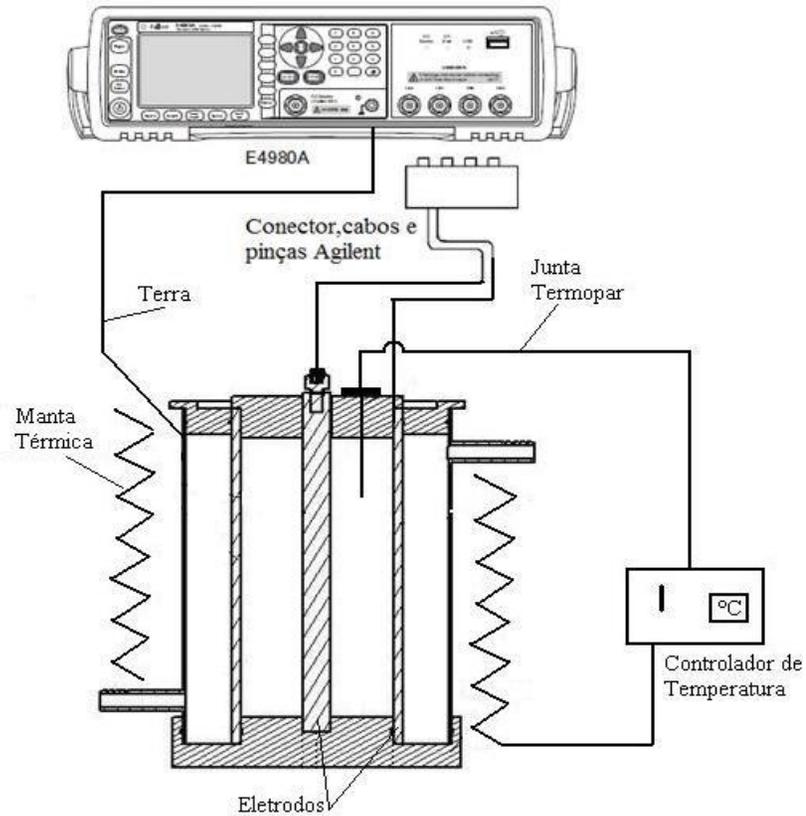


FIGURA 3.2 – Esquema do aparato experimental



A seguir são apresentados e detalhados todos os equipamentos presentes no preparo e análise das emulsões.

3.1.1 Aparelho Homogeneizador

As emulsões foram sintetizadas através de agitação mecânica, sendo utilizado um aparelho dispersor de alta velocidade. O aparelho em questão foi um homogeneizador rotativo da marca IKA Ultra Turrax modelo T18 Basic mostrado na figura 3.3.

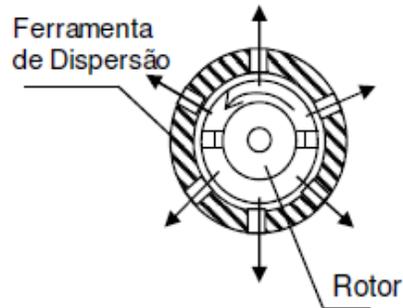
FIGURA 3.3 – Aparelho homogeneizador IKA



O aparelho dispersor, como é comumente chamado, é composto por uma ferramenta de dispersão e uma unidade de acionamento, esta por sua vez possui um seletor de velocidades, podendo operar entre 6000 e 24000rpm.

A ferramenta de dispersão é constituída por: tubo, haste, carcaça, apoio de teflon e rotor. A sua função básica é aspirar o fluído pelo rotor empurrando-o lateralmente através das fendas da carcaça. A carcaça e as irradiações do fluído ao sair agem como interruptores de corrente, como mostrado na figura 3.4.

FIGURA 3.4 – Detalhe de funcionamento do homogeneizador

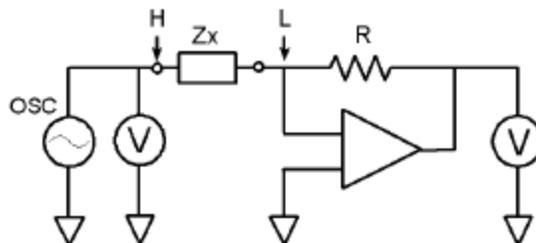


3.1.2 Ponte RLC

O *agilent E4980A* é um aparelho de funções gerais voltadas para medições de circuitos LRC como na inspeção de componentes, no controle de qualidade e para uso em laboratório. Ele é também muito utilizado para a análise de dispositivos semicondutores, materiais e componentes LRC dentro de uma grande faixa de frequências, que variam de 20Hz a 2MHz, e tensões entre 0,1mV.rms a 2V.rms com corrente de 50 μ A.rms a 20mA.rms.

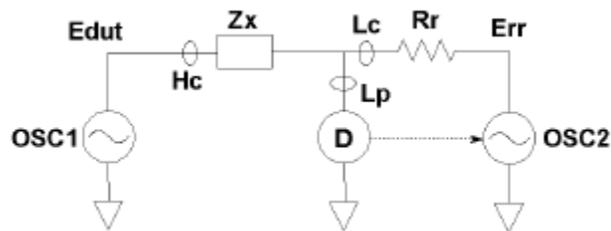
O *E4980A* utiliza o princípio da ponte de auto balanceamento para realizar as medições de impedância dos dispositivos a ele acoplados (Figura 3.5). Esse método se baseia no balanceamento das correntes que passam pela sua resistência interna R e pelo dispositivo acoplado Z_x , gerando um ponto nulo L .

FIGURA 3.5 – Ponte auto balanceada



Para gerar o balanceamento das correntes o sistema possui um dispositivo chamado medidor de nulo (D) que detecta quando uma diferença de corrente flui pelo ponto L. A partir do momento que o sistema detecta o desbalanceamento das correntes um dispositivo separador de fases separa as fases da corrente detectada em componentes vetoriais de 0° e 90° , realizando a modulação dos sinais das componentes para que a corrente resultante (OSC2) possa anular a corrente detectada proveniente de Z_x . Assim as correntes se anulam no ponto L.

FIGURA 3.6 – Esquemático conceitual da ponte E4980A



Como agora as correntes que fluem pela resistência interna do aparelho e pelo dispositivo acoplado Z_x se anulam no ponto L, o sistema realiza a medição do potencial (V) atuante em Z_x (E_{dut}) e em R_r (E_{rr}) (Figura 3.6). Através do balanceamento do circuito resulta-se na Equação 3.1:

$$\frac{E_{dut}}{Z_x} + \frac{E_{rr}}{R_r} = 0 \quad (3.0)$$

Com isto têm-se os dados de módulo e fase dos potenciais E_{dut} e E_{rr} e, também, o valor da resistência interna R_r pode-se calcular a impedância do dispositivo acoplado Z_x em componentes de vetor em módulo (0°) e fase (90°).

O *E4980A* possibilita a medição de capacitância C e fator de dissipação D com uma precisão básica de aproximadamente 0,05%(C) e 0,0005%(D) em todos os níveis de frequência com resolução de 7 dígitos (a resolução do fator de dissipação é de 1ppm) em toda a faixa. Com um comparador interno, o *E4980A* pode determinar o resultado de comparações através da classificação de até 10 componentes salvos na memória. Além disso, através da opção da

interface programável e da interface de scanner o aparelho pode ser facilmente combinado com um scanner e um sistema controlador tornando o processo de medição do componente totalmente automatizado, classificando e controlando a qualidade do processamento dos dados.

A função lista de varredura do *E4980A* permite o registro de até 201 frequências, testes de níveis de sinal ou pontos de nível de fluxo, podendo ser automaticamente medidos. As interfaces GP-IB/LAN/USB são interfaces padrões no *E4980A* e permitem a conexão automática dos dispositivos.

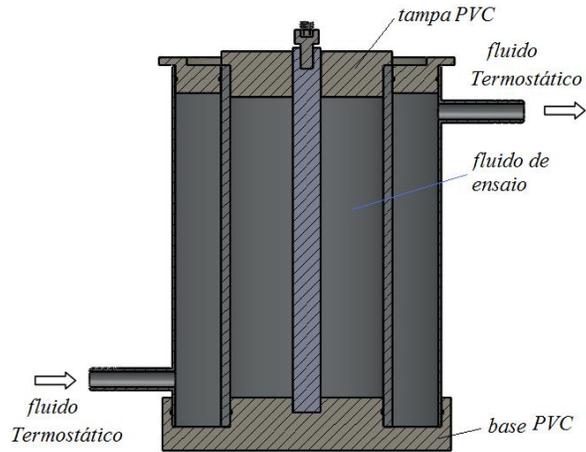
FIGURA 3.7 Ponte RLC E4980A



3.1.3 Cuba de Testes

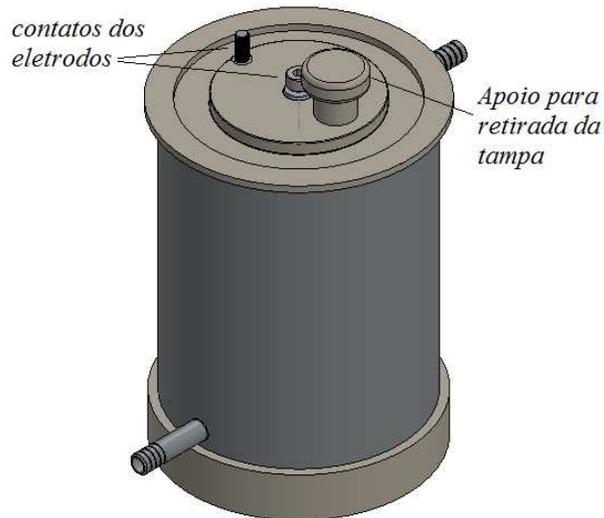
A cuba ou célula de testes foi construída a partir de três cilindros concêntricos. Os mais internos formam os eletrodos do dispositivo. O terceiro mais externo tem a dupla função de proporcionar isolamento elétrico e de formar uma câmara externa onde pode circular o fluido termostático para garantir ensaios à temperatura constante. As Figuras 3.8 e 3.9 descrevem visualmente a cuba.

FIGURA 3.8 – Cuba de testes em vista de corte



Os cilindros são apoiados em uma base confeccionada em PVC com o-rings que garantem a vedação do dispositivo. Na parte superior há um anel de PVC que fecha a câmara do fluido termostático e uma tampa que fecha o espaço por onde se insere o fluido sob teste.

FIGURA 3.9 – Cuba de testes em perspectiva



As dimensões são detalhadas nos desenhos técnicos nos anexos. A constante teórica da cuba foi calculada segundo suas dimensões e obteve um valor de $k_t = 0.032 \text{ cm}^{-1}$. Porém, a célula tem tolerâncias de fabricação e nem todas as medidas do projeto são obtidas com precisão na

confeção. Assim, foi utilizada neste trabalho a constante de célula medida experimentalmente com a célula em vazio, utilizando a permissividade do ar ε_0 .

A partir da Equação 10.40 e da medida da susceptância tomada da célula em vazio, encontrou-se a capacitância da cuba em vazio C_0 :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{Y}{j\omega C_0} \quad , \quad (3.1)$$

onde

$$\varepsilon' = \frac{B}{j\omega C_0} \quad (3.2)$$

Como, segundo a Equação 10.18, a constante dielétrica é a relação entre a permissividade do material analisado e a permissividade do ar. No caso do material analisado ser o próprio ar a constante dielétrica $\varepsilon' = 1$.

Com o valor da capacitância C_0 , utilizou-se a Equação 9.8 para encontrar a constante da célula:

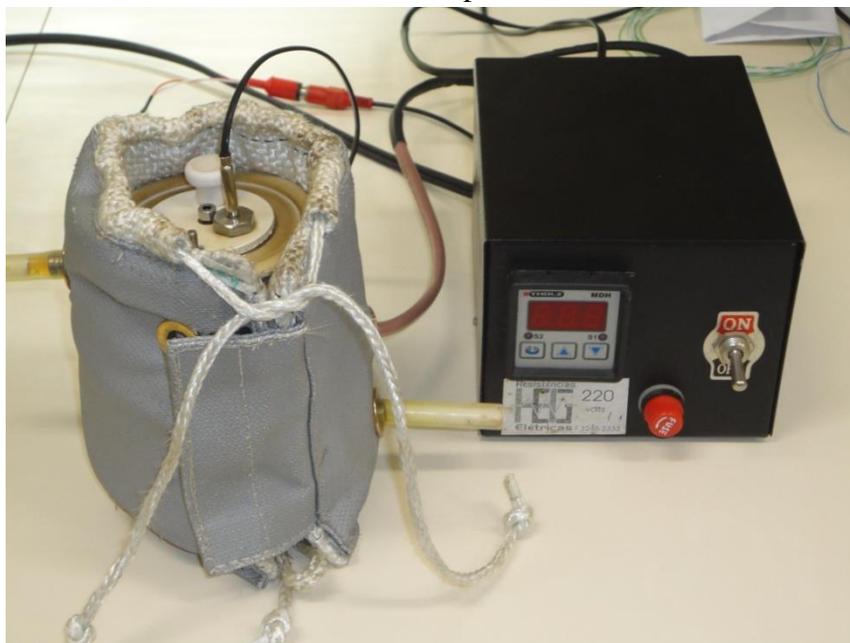
$$C_0 = \frac{2\pi L\varepsilon_0}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} = \frac{\varepsilon_0}{k} \quad (3.3)$$

Assim, a constante real da célula vale aproximadamente $k = 0.0311 \text{cm}^{-1}$.

3.1.4 Controlador de Temperatura

O controlador de temperatura é composto por uma junta termopar acoplada à tampa da célula, uma manta térmica responsável pela geração de calor e uma base controladora que, recebe as informações de temperatura do interior da cuba captadas pelo termopar e compara com a temperatura desejada para a análise. Assim o controlador decide se liga ou desliga a fonte de aquecimento da manta térmica. A precisão de leitura da temperatura é de uma unidade de grau Celsius. A Figura 3.10 mostra o aparato do controlador de temperatura.

FIGURA 3.10 – Controlador de temperatura



3.2 Procedimento Experimental

Como o trabalho foi dividido em duas partes, uma parte para as emulsões A/O e a outra parte para emulsões O/A, o procedimento experimental também é diferente para cada tipo de emulsão.

3.2.1 Emulsões Água em Óleo

Em primeiro lugar foram pesadas, em uma balança semianalítica, e separadas quantidades de água e de óleo necessárias para sintetizar emulsões com as seguintes proporções em volume de água: 13,1%, 19,8%, 26,8% e 41,1%. Depois de separadas, as partes de água e óleo foram misturadas e homogeneizadas em um Becker, através do aparelho homogeneizador IKA, por um período de tempo de 5 minutos para cada emulsão.

Também, para cada tipo de emulsão foram utilizados 3 tipos de água diferentes: água deionizada e com concentrações de 1Kg/m³ e 10Kg/m³ de Cloreto de Sódio (NaCl), a fim de medir a influência dos íons nos resultados. Assim, foram analisadas 12 variedades de emulsões água em óleo.

Depois de homogeneizada, uma amostra de cada emulsão foi analisada em um microscópio a fim de garantir uma distribuição uniforme das gotas de água dispersas no óleo. As imagens do microscópio foram capturadas por uma câmera, a Figura 3.11 mostra a imagem da microscopia da emulsão 26,8% de água.

Ao mesmo tempo em que as amostras eram analisadas no microscópio, a solução emulsionada era alocada na cuba de testes para o início da tomada de dados. Em cada emulsão diferente foram realizados 3 testes a fim de comprovar a precisão dos ensaios. Todos os testes foram realizados à temperatura de 25°C.

A coleta de dados foi realizada através da Ponte RLC E4980A que foi programada para, através de um sinal de 20mV, medir a resposta da impedância das emulsões analisadas. Foram medidos 201 pontos em uma escala logarítmica entre as frequências de 20Hz à 1MHz.

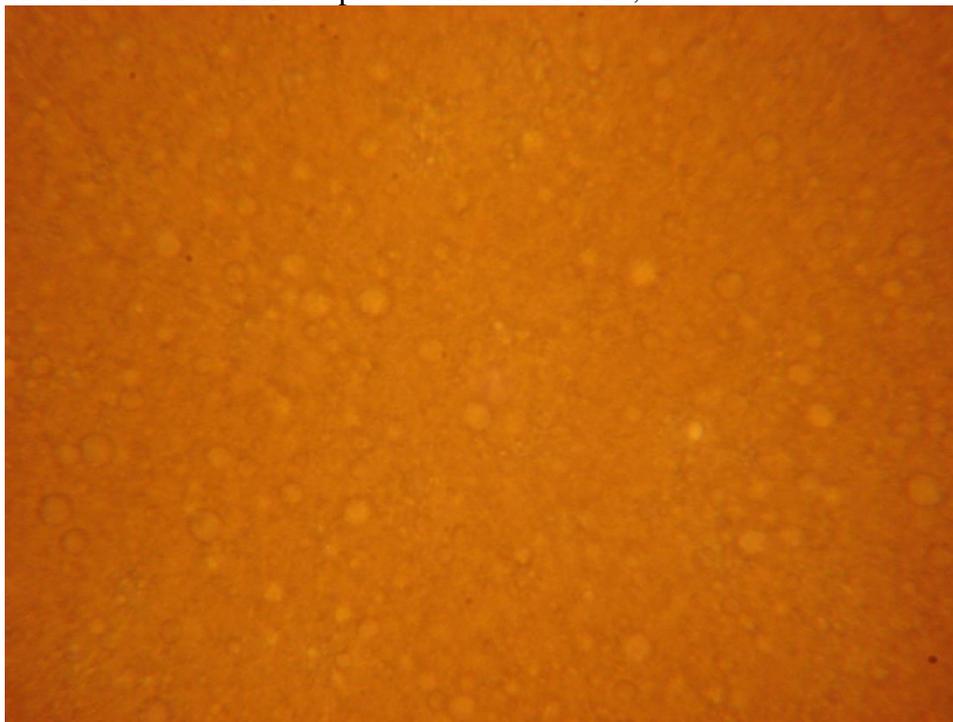
Uma segunda bateria de ensaios foi realizada com o objetivo de avaliar a influência da temperatura nos resultados obtidos. Para isso, foram sintetizadas emulsões de 19,8% e 26,8% de volume de água, preparadas com água deionizada e com água 10Kg/m³ de concentração de NaCl.

Também foram realizados testes com o óleo e a água deionizada para todas as temperaturas da tabela abaixo, além de 25°C. As temperaturas dos testes realizados são mostradas na Tabela 3.1:

TABELA 3.1 – Testes A/O variando a temperatura

	Temperatura do Ensaio (°C)			
19,8% água deionizada	40	44	55	62
19,8% água 10Kg/m³	42	44	55	62
26,8% água deionizada	40	44	54	61
26,8% água 10Kg/m³	42	45	54	60

FIGURA 3.11 – Microscopia da emulsão A/O 26,8%

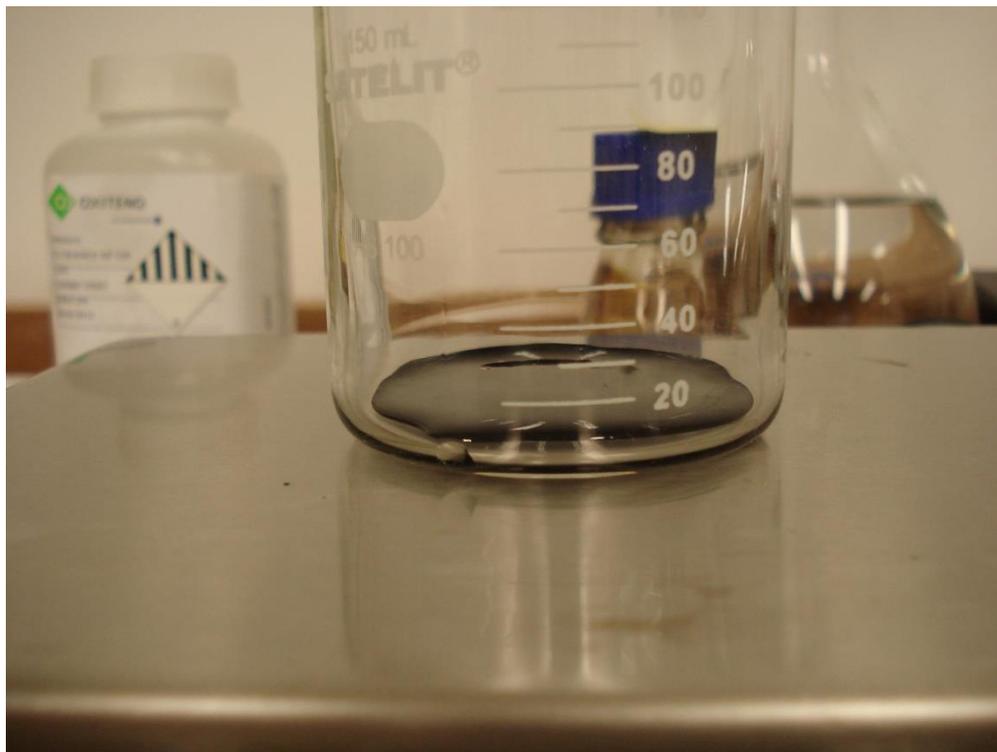


3.2.2 Emulsões Óleo em Água

As emulsões óleo em água tiveram seus componentes pesados e separados por uma balança semianalítica. As porcentagens volumétricas das emulsões O/A foram de 50%, 55% e 60% de

água. Assim como as emulsões A/O, as emulsões O/A também foram homogeneizadas através do aparelho homogeneizador IKA pelo mesmo período de 5 minutos.

FIGURA 3.12 – Processo de pesagem do óleo



Para a sintetização das emulsões O/A, foi utilizada água em duas concentrações salinas: 1Kg/m^3 e 10Kg/m^3 de NaCl. Nesse caso não foi utilizada a água deionizada pelo fato de que quando ela entrava em contato com o óleo, acabava absorvendo o sal presente no mesmo. Esse fenômeno acabava interferindo nos resultados por não se saber mais a concentração exata de sal na água.

Depois de homogeneizadas, também foram recolhidas amostras para o teste de microscopia para avaliar a homogeneidade da distribuição das gotículas de óleo (Figura 3.13).

FIGURA 3.13 – Microscopia da emulsão O/A 50%



A coleta de dados para as emulsões óleo em água também foi feita utilizando a ponte RLC E4980A, com a tomada de 201 pontos de impedância em uma escala logarítmica de frequência de 20Hz à 1MHz. O sinal foi de 20mV.

Como emulsões O/A possuem características condutivas, a influência da temperatura nos resultados é considerável. Assim, os testes foram realizados variando a temperatura em 1°C a cada ensaio. A faixa de temperatura abordada para cada tipo de emulsão é apresentada na Tabela 3.2.

Também foram feitos testes sob a variação de temperatura para a água 1Kg/m³ e para a água 10Kg/m³ de concentração salina. A faixa de temperatura medida foi de 25°C à 62°C realizando 1 ensaio por grau Celsius. Estes ensaios foram importantes para a compreensão do comportamento da condutividade das soluções salinas na faixa de frequências sob estudo.

FIGURA 2.14 – Homogeneização das fases água e óleo



TABELA 3.2 – Temperatura dos testes O/A

	Temperatura (°C)
Água 1Kg/m ³ 50%	34 a 39
Água 1Kg/m ³ 55%	34 a 41
Água 1Kg/m ³ 60%	34 a 41
Água 10Kg/m ³ 50%	33 a 41
Água 10Kg/m ³ 55%	33 a 41
Água 10Kg/m ³ 60%	34 a 41

3.3 Métodos

Como as emulsões A/O e O/A possuem características diferentes, dielétricas e condutivas respectivamente, o método de análise dos resultados também foi dividido em duas partes.

3.3.1 Emulsões Água em Óleo

As emulsões água em óleo são simplesmente gotículas de água dispersas em um meio de óleo. Pode-se dizer que as propriedades condutivas da água ficam isoladas pelo óleo que a envolve. Assim, as propriedades elétricas das emulsões A/O são exclusivamente dielétricas, onde praticamente não há a passagem de corrente pela solução. Porém, o campo elétrico permanece uniforme ao longo de toda extensão da célula de testes, atuando em cada porção do fluido analisado.

Como a passagem da corrente elétrica pelo fluido é minimizada pela enorme resistência do mesmo, a análise foi focada nas propriedades relacionadas ao campo elétrico. O campo elétrico que atua na célula tem influência nas moléculas, nos íons, nos átomos e até nos elétrons presentes na solução emulsionada. Essa influência é a polarização, que é a tendência das moléculas, íons, átomos e elétrons a se alinharem contrariamente ao campo. Isso gera um contracampo ou campo oposto que diminui a intensidade do campo elétrico que atua no fluido sob análise.

Cada tipo de polarização tem uma faixa frequência comum para acontecer, onde moléculas maiores necessitam de mais tempo para se polarizarem completamente ocorrendo assim em frequência mais baixas. Já íons, átomos e elétrons se organizam mais rapidamente e necessitam de tempos menores para a polarização, que pode ser observada em frequências bem altas.

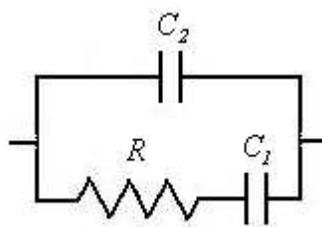
Outro fato importante sobre a polarização é a sua intensidade. A polarização de uma molécula, por exemplo, gera um efeito bem maior no campo elétrico comparada com a polarização de uma nuvem de elétrons.

Deste modo, com base na Figura 2.11 (que representa as frequências de resposta dos mecanismos de polarização), é possível determinar o tipo de polarização que é predominante em cada ponto de frequência analisada nos testes.

Existem inúmeros tipos de moléculas presentes na emulsão, porém a quantidade de moléculas de água e óleo se sobressai facilmente às outras. Como o objetivo do trabalho é determinar a quantidade de água presente na emulsão, o ponto chave do problema foi buscar a faixa de frequência onde a polarização das moléculas de água fosse a influência predominante que agia no campo elétrico. Segundo a Figura 2.11, essa faixa está entre 10^4Hz e 10^8Hz .

A partir do modelo de Debye (1929), que simplifica os fenômenos que ocorrem em um dielétrico sob atuação de um potencial elétrico em um circuito elétrico, pode-se examinar a resposta da solução. No capítulo 2.11 o modelo foi explicado onde R é a resistência do óleo, C_1 é a capacitância relativa à polarização das moléculas e C_2 é a capacitância relativa à polarização atômica e eletrônica. Este circuito resulta em uma capacitância equivalente para a polarização do óleo e da água.

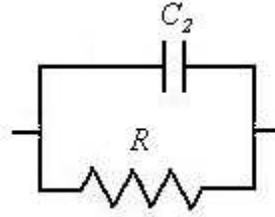
FIGURA 3.15 – Circuito de Debye



A partir das definições de Maxwell (MacDonald, et al 2014), para a adoção de um circuito elétrico equivalente leva-se em consideração a capacitância de polarização das moléculas da

solução como sendo um efeito que ocorre em paralelo com a resistência ao transporte de carga na mesma:

FIGURA 3.16 – Circuito elétrico equivalente



Este é o modelo para a solução em frequências acima de 10^4 Hz, abaixo desta frequência as medições são influenciadas pelos efeitos de dupla camada.

Como o circuito é composto por um resistor e um capacitor associados em paralelo, foram utilizadas as grandezas condutância e susceptância como dados medidos. Isso facilita os cálculos não havendo necessidade de transformações. Assim, a partir da Equação 10.34 obtém-se a admitância do sistema. As grandezas $G(\omega)$ e $B(\omega)$ foram medidas do sistema pela Ponte RLC E4980A.

$$Y(\omega) = \frac{I}{R(\omega) - jX_c(\omega)} = G(\omega) + jB(\omega) \quad (3.4)$$

Para analisar melhor os efeitos da polarização no campo elétrico, utilizamos a permissividade ou constante dielétrica do material. Com base nas Equações 6.4 e 6.5 do Capítulo 2.6, é possível observar a influência direta da polarização das moléculas no campo elétrico e sua relação com a constante dielétrica do material.

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} \quad (3.5)$$

A relação entre a admitância e a permissividade é dada pela Equação 9.11, a partir da integração do campo elétrico da face do eletrodo maior até a face do eletrodo menor:

$$Y(\omega) = G(\omega) + jB(\omega) = \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} (\sigma(\omega) + j\omega\varepsilon(\omega)) \quad (3.6)$$

A condutância $G(\omega)$ pode ser desconsiderada por ser muito pequena comparada com a susceptância $B(\omega)$. Isso ocorre pelo fato do meio contínuo ser o óleo e, assim, a resistência da emulsão à passagem de corrente elétrica é muito alta. Com o mesmo raciocínio, foi desconsiderada também a condutividade $\sigma(\omega)$ por ser diretamente proporcional à $G(\omega)$, como foi abordado pela Equação 9.10. Assim, foi considerada somente a parte real da constante dielétrica, $\varepsilon'(\omega)$, que é obtida relacionando as medições da susceptância $B(\omega)$ com a constante da célula K , onde $\varepsilon = \varepsilon' \cdot \varepsilon_0$.

$$\varepsilon' = \frac{B(\omega)K}{\omega\varepsilon_0} \quad (3.7)$$

Depois de analisado o espectro de frequências da constante dielétrica das emulsões, foram considerados 21 pontos que representam a faixa de frequência de 83kHz a 245kHz. Essa faixa foi escolhida por estar contida dentro da faixa de frequência onde a polarização da água é predominante e também, por mostrar uma boa constância dos dados, que foram considerados bons para análise.

Com os dados da constante dielétrica da emulsão, da água e do óleo, utilizou-se o modelo de Maxwell para soluções dispersas para comparar os resultados obtidos. O modelo de Maxwell é apresentado Equação 3.8 .

$$\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon'_c} = \frac{1 + 2\alpha \left(\frac{\varepsilon'_d - \varepsilon'_c}{\varepsilon'_d + 2\varepsilon'_c} \right)}{1 - \alpha \left(\frac{\varepsilon'_d - \varepsilon'_c}{\varepsilon'_d + 2\varepsilon'_c} \right)} \quad (3.8)$$

Onde ε'_m é a constante dielétrica da emulsão ou mistura, ε'_d é a constante dielétrica do meio disperso (água), ε'_c é a constante dielétrica do meio contínuo (óleo) e α é a porcentagem volumétrica de água na solução.

Nota-se que para cada temperatura analisada, todas as constantes dielétricas utilizadas no modelo foram relacionadas com a constante dielétrica à 25°C.

Para analisar a consistência dos dados da faixa de frequência analisada foi utilizada a metodologia de intervalo de confiança de *Student*. A margem de erro foi calculada a partir dos N= 21 pontos utilizados na faixa de frequência analisada em cada experimento realizado. Foram obtidos a média, \bar{x} , e o desvio padrão, S, amostrais dos pontos e, a partir deles, realizou-se o cálculo da margem de erro para um intervalo de confiança de 95%, implicando em um $t_{\text{student}} = 2,086$, seguindo a Equação 3.9:

$$\bar{x} - t.S < \mu < \bar{x} + t.S \quad (95\%) \quad (3.9)$$

O intervalo de confiança de *Student* também foi utilizado para encontrar o erro total da metodologia de medição utilizada para determinar a concentração de água nas emulsões água em óleo.

3.3.2 Emulsões Óleo em Água

As emulsões óleo em água, como visto no capítulo 2.1, são basicamente gotículas de óleo dispersas em um meio aquoso. As propriedades elétricas desta emulsão são determinadas pelas propriedades elétricas da água, que é o meio contínuo. Assim, a propriedade da condutividade ou transporte de carga prevalece sobre os efeitos capacitivos relacionados com a polarização das moléculas. A influência do óleo nas propriedades elétricas da mistura se limita a uma resistência à passagem das cargas, aumentando a resistência da solução e diminuindo a condutividade.

Como o efeito de polarização das moléculas, no caso de um fluido condutivo, é menor comparado ao efeito do transporte de carga, foi adotado como medida de análise a condutividade σ da solução. Neste caso, o campo elétrico também atua igualmente em todas as porções do fluido dentro da célula de testes, influenciando igualmente todos os íons da solução.

Deste modo, para as emulsões óleo em água também foi considerada a integração do campo elétrico entre os eletrodos, que resultou na Equação 9.11 do Capítulo 2.9:

$$Y(\omega) = G(\omega) + jB(\omega) = \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} (\sigma(\omega) + j\omega\varepsilon(\omega)) \quad (3.10)$$

Porém, para esse caso, como a característica predominante da emulsão agora é a condutância $G(\omega)$, devido ao fato de a água iônica ser o meio contínuo e, a condutância de um material condutivo ser bem maior do que os efeitos de polarização encontrados em $B(\omega)$, a susceptância foi desconsiderada da equação, assim como a permissividade elétrica $\varepsilon(\omega)$.

O resultado da condutividade então se resume, segundo a Equação 9.11, a uma relação entre a condutância $G(\omega)$ e a constante de célula K :

$$\sigma(\omega) = G(\omega)K \quad (3.11)$$

Assim, o modelo de Maxwell para as emulsões óleo em água é composto das condutividades dos meios contínuo e disperso, σ_c e σ_d , respectivamente. A equação do modelo resulta em:

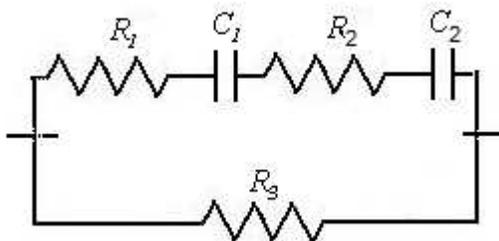
$$\frac{\sigma}{\sigma_c} = \frac{1 + 2\alpha \left(\frac{\sigma_d - \sigma_c}{\sigma_d + 2\sigma_c} \right)}{1 - \alpha \left(\frac{\sigma_d - \sigma_c}{\sigma_d + 2\sigma_c} \right)} \quad (3.12)$$

O transporte de carga na solução acontece devido ao processo de migração, onde os íons submetidos a uma diferença de potencial se movem para o polo contrário ao da sua carga. Esse fenômeno causa o aparecimento de um fluxo de corrente no sistema que depende da concentração salina da água. Ou seja, quanto maior a salinidade da água, maior será o número de íons na solução e, conseqüentemente, maior será sua condutância.

O óleo disperso no sistema também influencia na condutância medida onde, cada gotícula de óleo funciona como uma resistência à passagem dos íons. Esse efeito diminui a condutância do sistema. O foco da análise das propriedades elétricas de emulsões óleo em água é, justamente, relacionar a concentração de óleo da solução com a diminuição da condutância da mesma comparada com a condutância da água com mesma salinidade, porém sem óleo disperso.

Seguindo o mesmo raciocínio proposto e utilizado nas medições das emulsões água em óleo, pode-se chegar a um modelo para emulsões óleo em água, considerando a resistência da polarização das moléculas de água R_1 , o efeito da polarização das moléculas de água C_1 , o efeito da polarização das moléculas de óleo C_2 , a resistência à polarização das moléculas de óleo R_2 e, acrescentando agora, a resistência ao transporte de carga ou íons na solução R_3 . Assim, o modelo proposto ficaria conforme a Figura 3.17.

FIGURA 3.17 – Modelo inicial para emulsões O/A

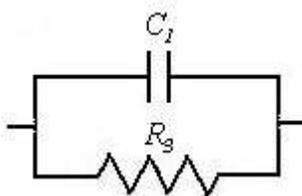


Como as resistências à polarização e as capacitâncias referentes à polarização das moléculas podem ser resumidas por uma capacitância equivalente, semelhante ao que foi proposto para as emulsões A/O, que é a capacitância C_1 .

Porém, a polarização das moléculas de água pelo campo elétrico ainda ocorre na faixa de frequência analisada e a capacitância C_1 não pode ser desconsiderada. Já a polarização das moléculas de óleo, como já foi explicado no capítulo 3.2.1, apresenta influência muito menor que a polarização da água, e pode ser desconsiderada.

O modelo final, adaptado às soluções e emulsões com características iônicas, está apresentado na Figura 3.18.

FIGURA 3.18 – Modelo equivalente para emulsões O/A

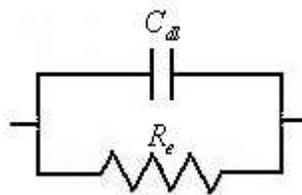


Como as emulsões óleo em água possuem o mesmo comportamento de soluções iônicas, outros efeitos elétricos além dos efeitos da solução acontecem. Um destes efeitos é o aparecimento da dupla camada na região dos eletrodos, como foi abordado no capítulo 2.8. Para identificar este efeito utilizamos a modelagem teórica de Cole-Davidson vista no capítulo 2.12, a partir da Equação 12.1 que, seguindo o mesmo raciocínio aplicado ao modelo de Debye no capítulo 2.11, obteve-se sua equação de impedância do circuito análogo:

$$Z = \frac{R_e}{(1 + j\omega R_e C_{dl})^{(1-\alpha)}} \quad , \quad (3.13)$$

onde o circuito equivalente é composto pela capacitância de dupla camada C_{dl} e pela resistência à reação química entre os íons da solução e o eletrodo R_e . A resistência do eletrodo R_e impede a troca de elétrons entre o eletrodo e a solução.

FIGURA 3.19 – Circuito equivalente da dupla camada



Um segundo efeito observado é o efeito da difusão que ocorre na região entre a dupla camada e a região da solução. Esse efeito acontece devido ao fato de que quando os íons se deslocam para formar a dupla camada, eles quebram o equilíbrio de forças iônicas na região. Os íons de carga oposta, antes em equilíbrio, agora formam um gradiente de concentração com início na dupla camada em direção à solução em equilíbrio.

Esse gradiente de concentração gera uma resistência ao transporte de carga induzido pelo potencial elétrico nessa região. Essa resistência é chamada de resistência de difusão R_d .

FIGURA 3.20 – Resistência de difusão



Esses dois efeitos citados anteriormente aparecem na maioria dos trabalhos voltados para a análise das características elétricas de soluções iônicas condutivas, como em Teruya (2008), dos Santos (2007) e Sardenberg (2001).

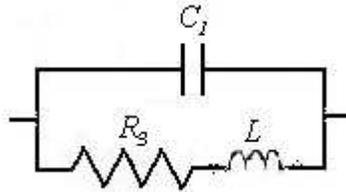
Como foi abordado no capítulo 2.10.2, quando existe o fluxo de corrente elétrica em algum material, o próprio movimento dos portadores de carga cria um campo eletromagnético que gera um fluxo magnético. Quando esses sistemas são expostos à corrente alternada, o fluxo magnético também se alterna. Assim, quando o sistema é percorrido por uma corrente variável, ele possui uma força eletromotriz (*fem*) induzida causada pela variação do campo magnético gerado. Como essa força é gerada pelo próprio sistema ela é denominada de *fem* auto-induzida. De acordo com a lei de Lenz, uma *fem* auto-induzida tende a se opor à variação de fluxo de corrente que a criou. Isso ocasiona uma dificuldade na variação da corrente, o que acaba gerando um atraso em fase com relação à tensão aplicada.

Assim, como as soluções analisadas apresentam o fenômeno de migração ou transporte de carga sob um regime alternado de corrente, pode-se propor que efeitos indutivos ocorram na mistura durante a aplicação do potencial elétrico. Adotando que esse fenômeno indutivo ocorre, um elemento indutor deve ser considerado no circuito para que a indutância gerada pela variação do fluxo de corrente seja avaliada.

Pelo fato do efeito indutivo ser causado pelo próprio movimento dos transportadores de carga, ele está ligado aos fenômenos do fluxo de corrente. Assim o indutor L deve ser posicionado em série com a resistência ao transporte de carga R_3 , visto que os dois fenômenos são gerados pelo mesmo efeito, a migração.

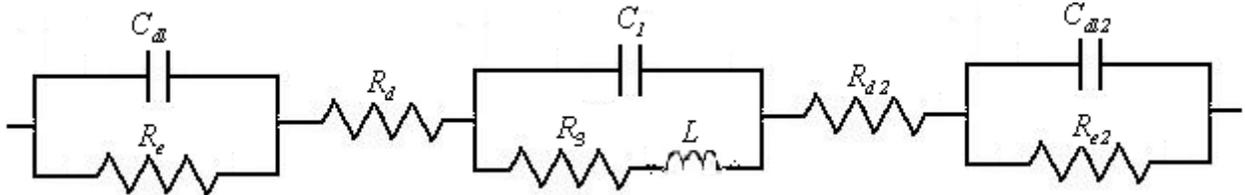
Assim, o circuito equivalente de emulsões O/A fica:

FIGURA 3.21 – Circuito equivalente de emulsões O/A



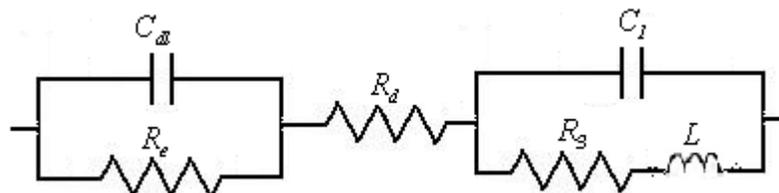
Depois de identificar todos os efeitos que aparecem durante a análise do espectro e impedância de soluções iônicas, agrupou-se todos os circuitos equivalentes aos fenômenos apresentados acima. Dessa união formou-se o circuito equivalente total da solução que é apresentado Figura 3.22, onde C_{dl1} , R_{e1} e R_{d1} são respectivamente a capacitância de dupla camada, a resistência do eletrodo e a resistência de difusão da região do eletrodo externo e, C_{dl2} , R_{e2} e R_{d2} são respectivamente a capacitância de dupla camada, a resistência do eletrodo e a resistência de difusão relacionados ao eletrodo interno.

FIGURA 3.22 – Circuito equivalente total da solução



Para facilitar os cálculos, o modelo total foi simplificado unindo os elementos de mesmo efeito que aparecem em ambos os lados, devido aos efeitos dos dois eletrodos. Assim o modelo total resulta em:

FIGURA 3.23 – Circuito equivalente total simplificado



A impedância equivalente do circuito da Figura 3.23 fica:

$$Z = \frac{R_e}{(1 + j\omega R_e C_{dl})^{(1-\alpha)}} + R_d + \frac{R_3 + j\omega L}{1 + j\omega R_3 C_1 - \omega^2 L C_1} \quad , \quad (3.14)$$

onde R_3 é a resistência real da solução analisada. Deste modo, foi preciso encontrar as resistências reais das soluções analisadas para toda a faixa de temperatura adotada nos testes.

Para isso tomamos como base os dados fornecidos pela Dow(2013) para as condutividades das águas 1Kg/m³ e 10Kg/m³ de NaCl que são, respectivamente, 2030μS/cm e 17610μS/cm. A partir desse ponto foi utilizado o método proposto pela fabricante de condutivímetros Jenway(2013) para a predição das condutividades nas demais temperaturas. A Equação 3.15 resume o método da Jenway(2013):

$$C_\theta = C_{25} + C_{25}(\theta - 25) \left(\frac{\alpha_\theta}{100} \right) \quad , \quad (3.15)$$

onde C_θ é a condutividade da solução à temperatura desejada, C_{25} é a condutividade da solução à 25°C, θ é o valor da temperatura desejada e α_θ é o coeficiente de variação.

Para uma maior precisão dos resultados, a Jenway(2013) realizou a medição das condutividades das águas 1Kg/m³ e 10Kg/m³ de NaCl, além de outras concentrações, em uma grande faixa de temperaturas e calculou o coeficiente de variação ideal para cada uma delas. A Tabela 3.3 mostra os coeficientes de variação utilizados.

Para calcular as resistências reais a partir das condutividades basta utilizar a Equação 3.16:

$$R = \frac{K}{C} \quad (3.16)$$

TABELA 3.3 – Coeficientes de variação de temperatura

Água 1Kg/m ³				Água 10Kg/m ³			
T(°C)	α_{θ}	T(°C)	α_{θ}	T(°C)	α_{θ}	T(°C)	α_{θ}
25	-	44	2.30	25	2.13	44	2.335
26	2.13	45	2.31	26	2.14	45	2.35
27	2.14	46	2.32	27	2.15	46	2.36
28	2.15	47	2.33	28	2.16	47	2.37
29	2.16	48	2.34	29	2.17	48	2.38
30	2.17	49	2.35	30	2.18	49	2.39
31	2.18	50	2.36	31	2.19	50	2.40
32	2.19	51	2.37	32	2.20	51	2.41
33	2.20	52	2.38	33	2.215	52	2.42
34	2.21	53	2.39	34	2.23	53	2.43
35	2.22	54	2.40	35	2.24	54	2.445
36	2.23	55	2.41	36	2.25	55	2.46
37	2.24	56	2.42	37	2.26	56	2.47
38	2.25	57	2.43	38	2.26	57	2.48
39	2.26	58	2.44	39	2.275	58	2.49
40	2.26	59	2.45	40	2.29	59	2.505
41	2.27	60	2.46	41	2.30	60	2.52
42	2.28	61	2.47	42	2.31	61	2.52
43	2.29	62	2.48	43	2.32	62	2.53

Depois de encontradas as resistências reais das águas 1Kg/m³ e 10Kg/m³ em todas as temperaturas analisadas, foram encontradas as resistências reais das emulsões. Para isso, foi utilizado o modelo de Maxwell para encontrar a relação ideal teórica entre as condutividades da emulsão e da água do meio contínuo $\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)$ para 50%, 55% e 60% de óleo. A relação ideal encontrada é mostrada pela Tabela 3.4.

TABELA 3.4 – Relação teórica do modelo de Maxwell

Concentração de Óleo (%)	$\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)$
50	0.4000
55	0.35298
60	0.30769

A partir da relação teórica $\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)$ e as condutividades reais das águas encontradas, foi possível prever as condutividades reais das emulsões em todas as temperaturas analisadas. Consequentemente, adotando mais uma vez a Equação 3.15 foi possível encontrar as resistências reais de todas as emulsões.

Como foi abordado no capítulo 2.9, os fabricantes de condutivímetros (aparelhos utilizados para medir a condutividade de soluções através da medição da condutância da amostra) utilizam uma frequência em torno de 10^5 Hz para obter os valores da condutância da solução. Como a propriedade analisada para emulsões O/A também foi a condutância, nesse trabalho também foi utilizada frequência em torno de 10^5 ou, mais precisamente, a média dos 3 pontos de maior amplitude do pico que se forma nessa faixa de frequência. Esse é o ponto que corresponde ao ponto de reatância zero no gráfico da reatância capacitiva, portanto essa região só é influenciada pela parte real da impedância.

Deste modo, isolando a parte real da impedância Z (Equação 3.17) e subtraindo as resistências reais das soluções analisadas, pode-se encontrar a impedância equivalente de erro total para cada solução analisada nas condições deste trabalho. Esta impedância equivalente de erro total que é a responsável pelos erros de medição dos líquidos analisados.

$$\frac{R_e X_{c_{dl}}^2}{R_c^2 + X_{c_{dl}}^2} + R_d + \frac{\frac{R_3}{R_3^2 + X_L^2}}{\left(\frac{R_3}{R_3^2 + X_L^2}\right)^2 + \left(\frac{1}{X_c} - \frac{X_L}{R_3^2 + X_L^2}\right)} \quad (3.17)$$

Foi mostrado na Tabela 9.1, que para cada faixa de condutividade existe uma constante de célula ideal para obter uma boa precisão dos resultados. Neste trabalho inicialmente foi utilizada para a medição da condutância a mesma cuba de testes que foi utilizada para medir a susceptância em emulsões A/O.

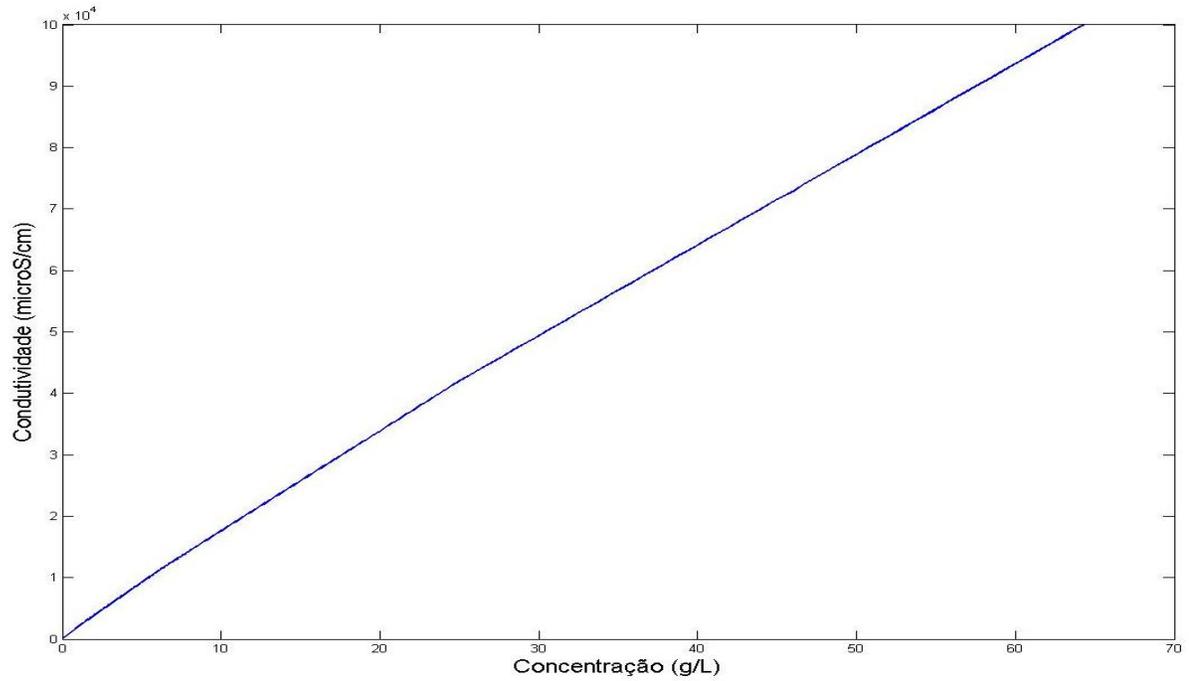
Esta cuba, como foi descrito no capítulo 3.1.3, apresenta uma constante de célula $k = 0.0311 \text{ cm}^{-1}$. Uma constante de célula desta ordem de grandeza é indicada, segundo ICControl(2005), para substâncias com condutividade entre uma faixa de aproximadamente 0 à $30 \mu\text{S}$. Segundo o relatório da Dow (2013) apresentado na Figura 3.19, as concentrações salinas utilizadas nos testes, 1 Kg/m^3 e 10 Kg/m^3 , apresentam uma condutividade na casa de $2030 \mu\text{S}$ e $17610 \mu\text{S}$, respectivamente.

Para essa faixa de condutividade, o fabricante de condutivímetros ICControl(2005) indica, para uma boa precisão dos resultados, uma constante de célula a partir de $k = 2 \text{ cm}^{-1}$. Comparada com a constante de célula da cuba de testes utilizadas, cuba cilíndrica, conclui-se que a mesma é 100 vezes menor ou, duas ordens de grandeza menor que a constante de célula mínima indicada para a faixa de condutividade analisada.

Por esse motivo, os valores encontrados não alcançam uma precisão adequada. Mas, por meio da modelagem dos fenômenos que ocorrem durante a aplicação do potencial elétrico na solução, pode ser possível em um trabalho futuro encontrar um fator de correção para esse problema.

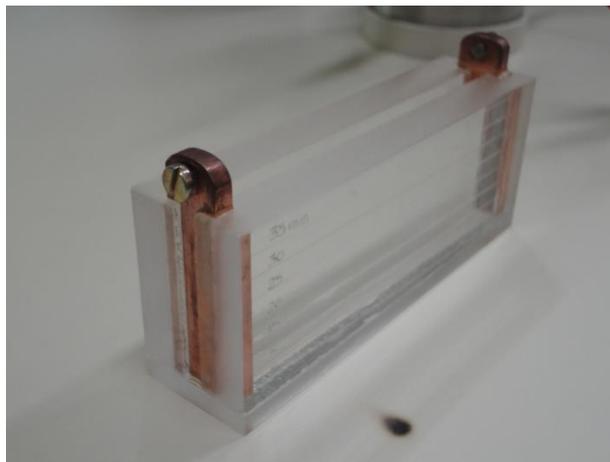
Por isso, também foram realizados testes com água 1 Kg/m^3 e 10 Kg/m^3 de salinidade na cuba de testes de placas paralelas. Esses testes foram realizados a fim de comparar a precisão do modelo utilizado nos ensaios feitos em célula com constante menor que a indicada com os resultados obtidos em células com constante ideal para este nível de condutividade.

FIGURA 3.24 – Gráfico Condutividade x Concentração de NaCl na água



Para os testes com a célula de placas paralelas foram utilizadas as constantes de célula de 5, 5.71, 6.66, 8, 10, 13.33, 20 e 40. Essa célula apresenta dimensões de 10cmx05cm e altura variável para obtenção de constantes diferentes. A temperatura dos ensaios foi de 25°C.

FIGURA 3.25 – Sensor de placas paralelas



Também foram realizados testes com as emulsões O/A 50%, 55% e 60% em volume de óleo na célula de placas paralelas. Foram utilizadas para esses ensaios duas constantes intermediárias dentro das possibilidades do sensor. Para as emulsões sintetizadas com água 1Kg/m³ de NaCl a constante de célula utilizada foi 8,5. Já para as emulsões com água 10Kg/m³ o valor da constante foi de 10.

Os ensaios foram realizados dentro da faixa de temperatura de 27°C à 39°C, conforme a Tabela 3.5, afim de analisar a influência da temperatura nos resultados.

TABELA 3.5 – Temperatura dos testes com sensor de placas paralelas

Água 1Kg/m ³			Água 10Kg/m ³		
T(°C)			T(°C)		
50%	55%	60%	50%	55%	60%
27	27	27	27	28	28
28	28	28	28	29	29
39	34	34	38	38	38
41	35	35	39	39	39

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos testes realizados nas emulsões de água e óleo. Para isso ele foi dividido em dois subtópicos: um para emulsões água em óleo e outro para emulsões óleo em água. Também foi adicionado um terceiro subtópico que aborda análise da constante da célula e qual a sua influência nas medições tanto de materiais condutivos como de materiais dielétricos.

Para as emulsões água em óleo foram analisados os resultados das medidas da constante dielétrica das soluções, assim como a determinação de uma faixa de frequência onde houvesse confiabilidade dos resultados. Também foram avaliadas as influências da variação da temperatura e da salinidade da água na constante dielétrica das emulsões analisadas.

Para as emulsões óleo em água foram analisados os resultados das medidas da condutividade das soluções, assim como a melhor faixa de frequência para a obtenção dos dados. Também foram avaliados os resultados dos testes de verificação da influência da variação da temperatura e da salinidade da água na condutividade do material.

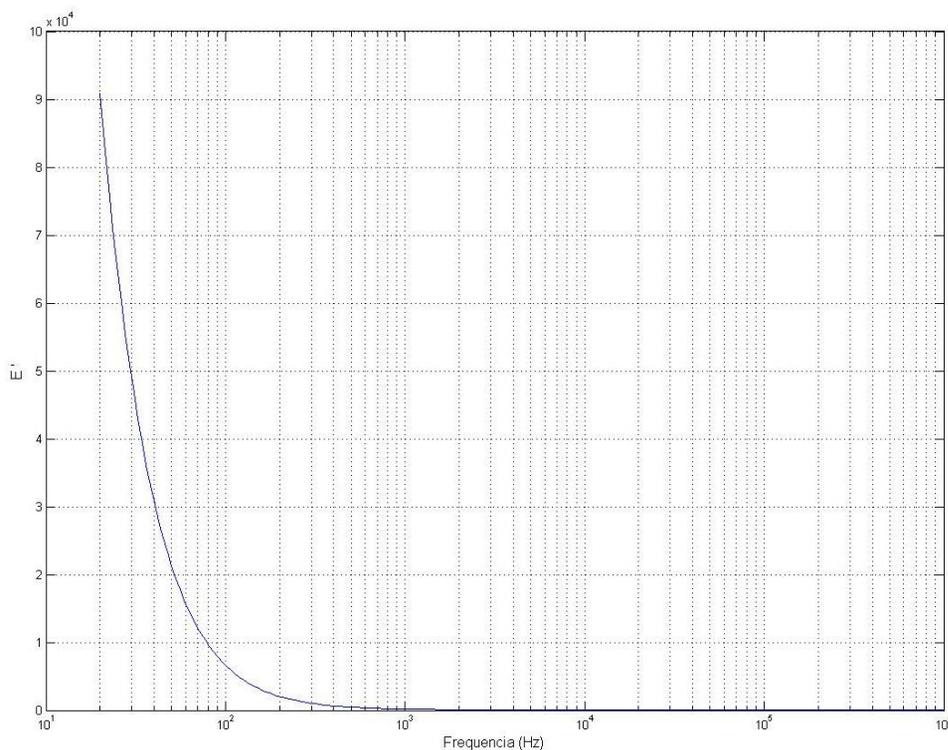
A constante ou geometria da célula mostrou ser um parâmetro fundamental para os cálculos realizados a fim de encontrar as propriedades condutivas e dielétricas dos materiais e, conseqüentemente, compara-los com a variação da quantidade de água nas misturas. Por isso, a influência da variação da constante da célula foi analisada e discutida, assim como a avaliação das melhores faixas de constantes de célula para cada material.

4.1 Emulsões Água em Óleo

Em primeiro lugar, para alimentar o modelo de Maxwell foram medidas as constantes dielétricas da água (meio disperso) e do óleo (meio contínuo), à temperatura 25°C. Os resultados da água deionizada para a faixa de frequência de 20Hz à 1MHz são mostrados pela Figura 4.1.

Como o foco do trabalho é determinar a quantidade de água presente em emulsões através da mediação da polarização das moléculas de água, foi utilizada a constante dielétrica da água deionizada para a construção do modelo de Maxwell. Isso foi feito com o objetivo de isolar o efeito da polarização das moléculas de água do efeito causado pelos íons de sal. Também, pela maior dificuldade de se determinar a constante dielétrica de soluções condutivas devido à grande influência do efeito de transporte de carga nas medidas. Assim, também foi utilizada a constante dielétrica da água deionizada para os modelos de todas as concentrações salinas analisadas, 1Kg/m³ e 10Kg/m³, e o efeito da salinidade foi analisado em separado aos efeitos da polarização.

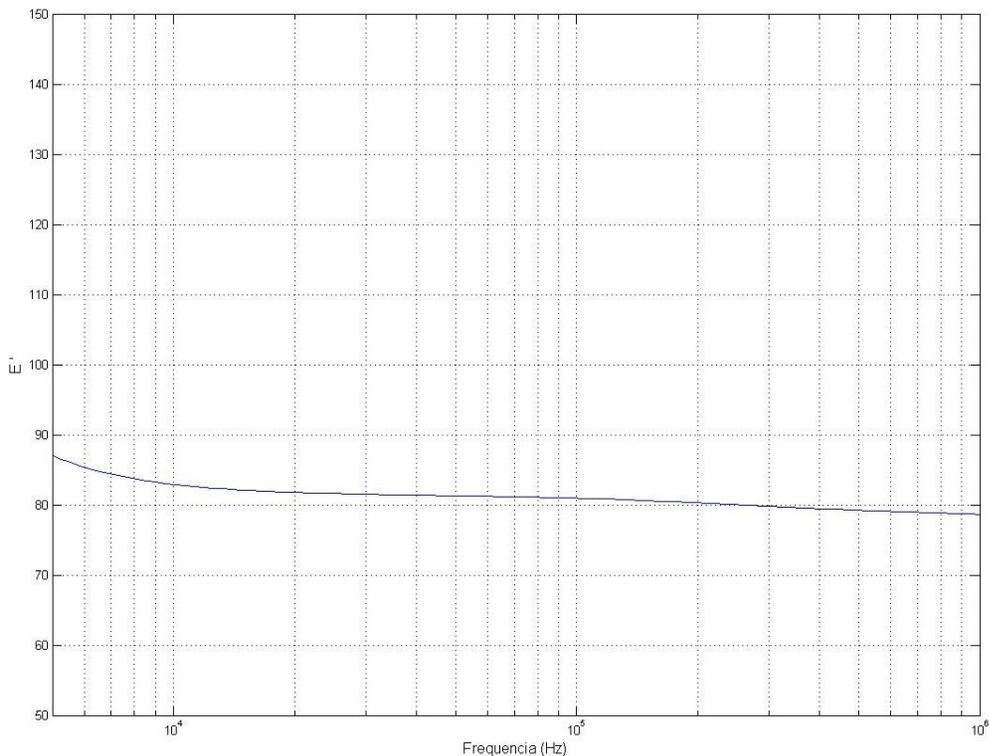
FIGURA 4.1 – Constante dielétrica da água deionizada



Pela figura 4.1 pode-se ver que a medida da constante dielétrica da água deionizada em baixa frequência apresenta valores muito elevados, que decrescem conforme a frequência aumenta. Isso ocorre pelo fato da água deionizada conter íons, tanto de sais por contaminação como provenientes da auto eletrólise da água. Esses íons tendem a se concentrarem na interface do eletrodo causando a polarização interfacial, efeito que tem uma maior influência no campo elétrico comparado com a polarização dipolar, o que acaba gerando valores muito maiores de constante dielétrica nessa região de baixa frequência.

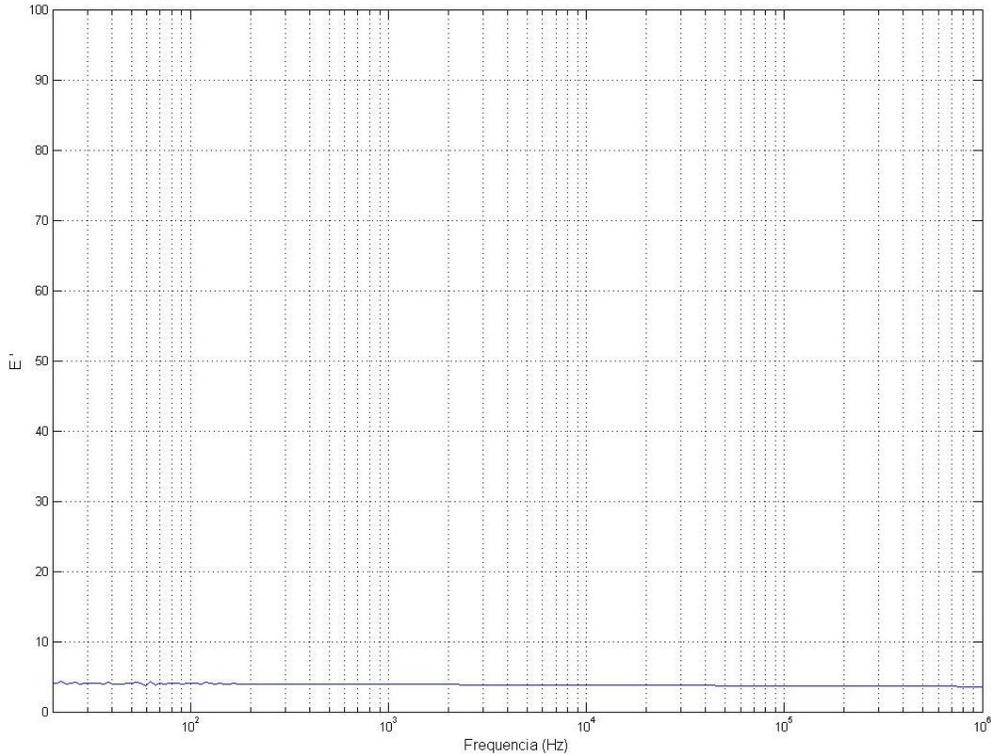
A partir de 10KHz esses efeitos começam a ser desconsiderados e a constante dielétrica tende a ser dependente somente dos efeitos da polarização das moléculas de água. Como pode ser visto na Figura 4.2, quando observada em detalhe a curva tende a alcançar um patamar a partir deste ponto.

FIGURA 4.2 – Constante dielétrica da água deionizada em altas frequências



Para o óleo analisado, os resultados de sua constante dielétrica também na faixa de frequência de 20Hz à 1MHz são mostrados pela Figura 4.3.

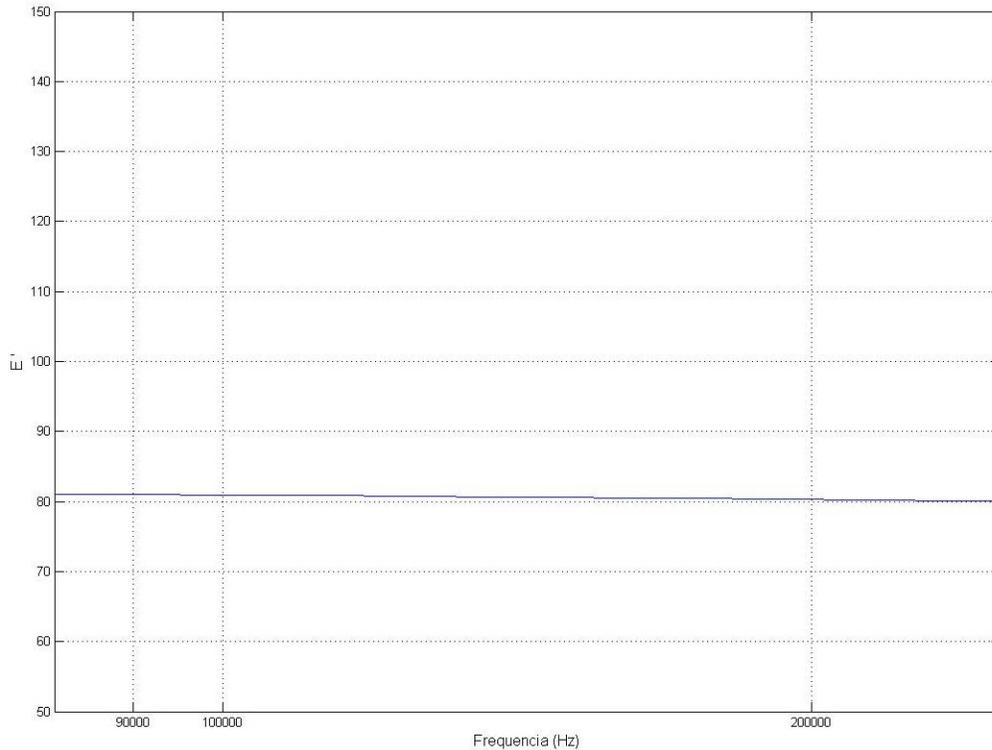
FIGURA 4.3 – Constante dielétrica do óleo



Como pode ser visto na figura, permanece praticamente constante durante todo o intervalo de frequência medido. Isso ocorre devido à alta resistência do óleo que impede o transporte de carga e, conseqüentemente, a formação da dupla camada no eletrodo. A constante dielétrica do óleo se deve ao efeito da polarização das moléculas que constituem o óleo em si. Como o mesmo passou por um processo de desidratação antes dos testes, pode-se dizer que não existe água em sua composição e, assim, não existem efeitos de polarização dipolar presentes na constante dielétrica do óleo.

Como foi dito no Capítulo 3, depois de analisar as curvas das constantes dielétricas foi adotada uma faixa de frequência constituída por 21 pontos entre 85KHz e 245KHz. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram os resultados nessa faixa de frequência.

FIGURA 4.4 – Constante dielétrica da água deionizada entre 85KHz e 245KHz

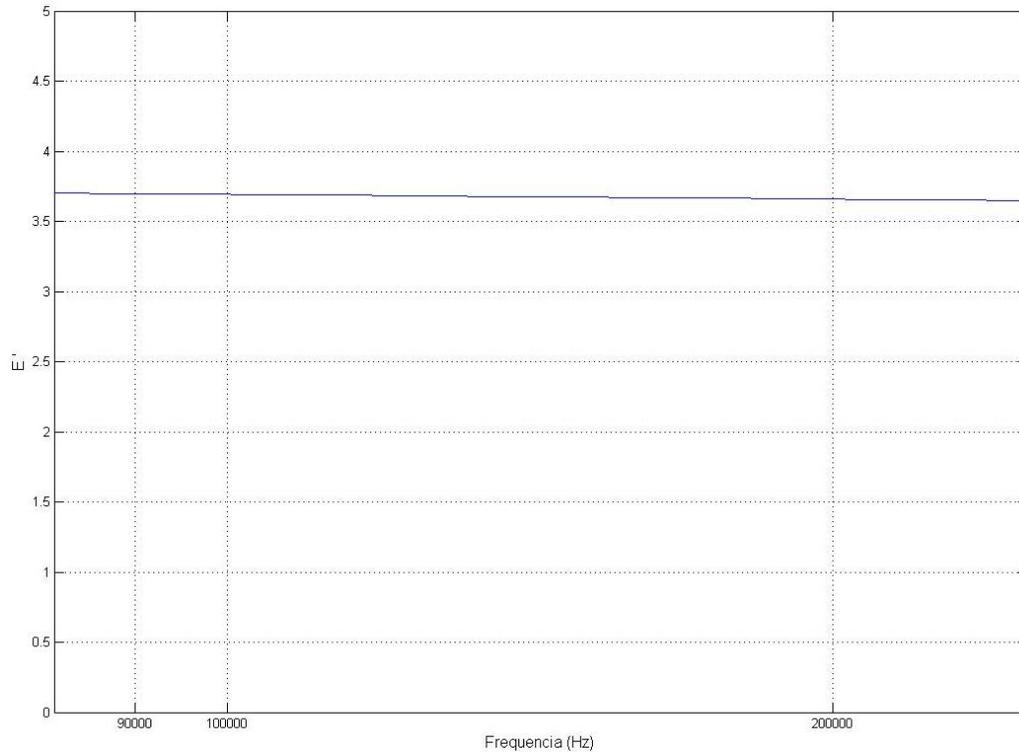


Como se pode ver no gráfico acima, a faixa de frequência adotada apresenta valores quase constantes, por isso a média dos 21 pontos da curva foi adotada como constante dielétrica da água deionizada ou meio disperso: $\epsilon'_d = 80,61$.

Para o óleo, como pode ser visto na Figura 4.5, a faixa de frequência adotada também mostrou valores com uma boa constância. Porém, observa-se que a constante dielétrica do óleo chega a ser mais de 20 vezes menor que a constante da água. Isso se deve a dificuldade da polarização das moléculas presentes no óleo comparado com a polarização das moléculas da água.

A partir da média dos 21 pontos obtidos nessa faixa de frequência foi encontrado o valor da constante dielétrica do óleo utilizado nos testes: $\epsilon'_o = 3,67$.

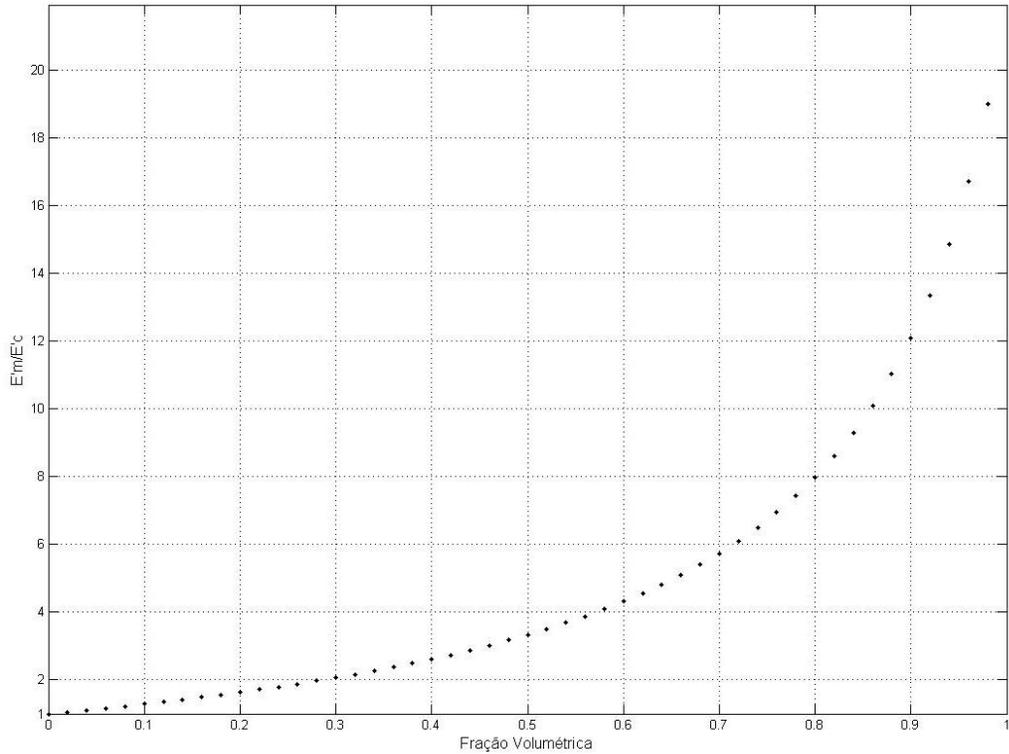
FIGURA 4.5– Constante dielétrica do óleo entre 85KHz e 245KHz



A partir dos dados das constantes dielétricas dos meios contínuo (óleo) e disperso (água) foi traçado o modelo de Maxwell para emulsões de água e óleo. Nota-se que a constante dielétrica do óleo pode variar conforme a composição do mesmo varia, portanto esse modelo tem uma maior precisão para o tipo de óleo utilizado neste trabalho.

Como pode ser visto na Figura 4.6, a relação entre a constante dielétrica da emulsão e a constante dielétrica do meio contínuo é igual a 1 no ponto onde a concentração de água é 0. E a relação vai crescendo conforme a curva até o ponto máximo de 21,93 onde a concentração de água seria próximo aos 100%.

FIGURA 4.6 – Modelo de Maxwell para emulsões água em óleo



Depois de obtido o modelo teórico de Maxwell foram realizados os testes nas emulsões de água em óleo. As Figura de 4.7 à 4.18 mostram os valores das constantes dielétricas, para a faixa de frequência adotada de 85KHz à 1MHz, das emulsões com 13,1%, 19,8%, 26,8% e 41,1% de concentração volumétrica de água deionizada, 1Kg/m³ e 10Kg/m³.

Da mesma maneira como se comportaram a água e o óleo, as constantes dielétricas das emulsões água em óleo também apresentaram uma constância dos dados para a faixa de frequência adotada. Existe somente um leve declive da curva que se deve ao fato de que conforme a frequência aumenta, cada vez menos moléculas de água conseguem acompanhar a velocidade de variação do campo elétrico e, assim, o efeito da polarização diminui suavemente acompanhando o aumento da frequência.

FIGURA 4.7 – Constante dielétrica da emulsão 10,1% de água deionizada

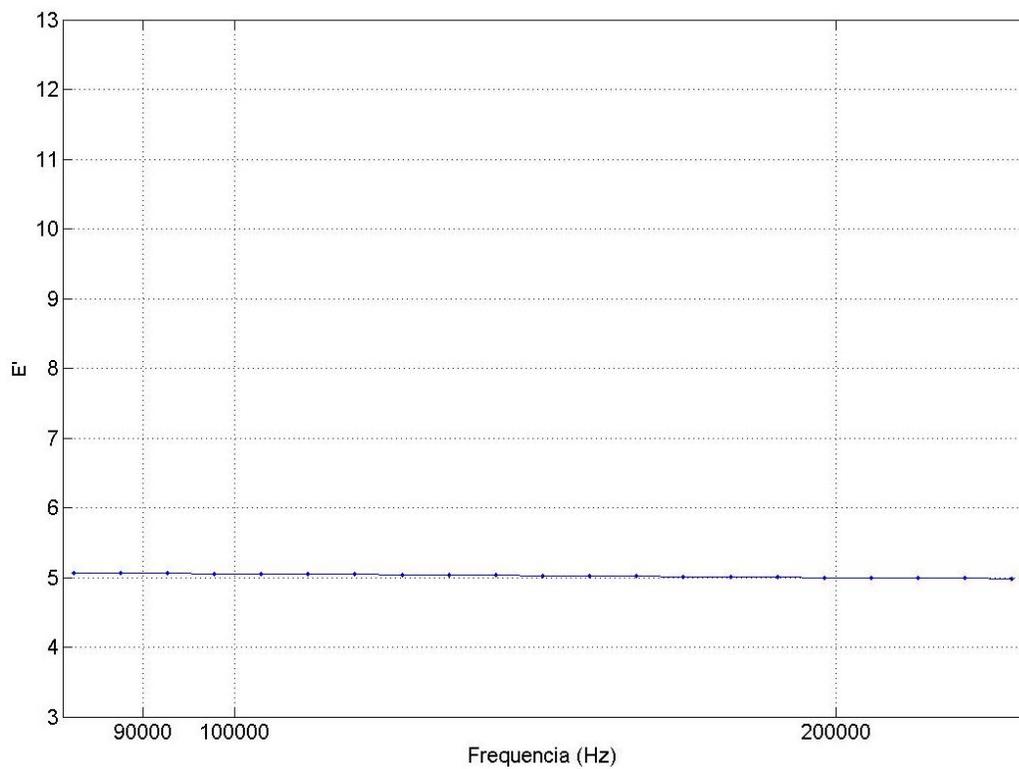


FIGURA 4.8 – Constante dielétrica da emulsão 19,8% de água deionizada

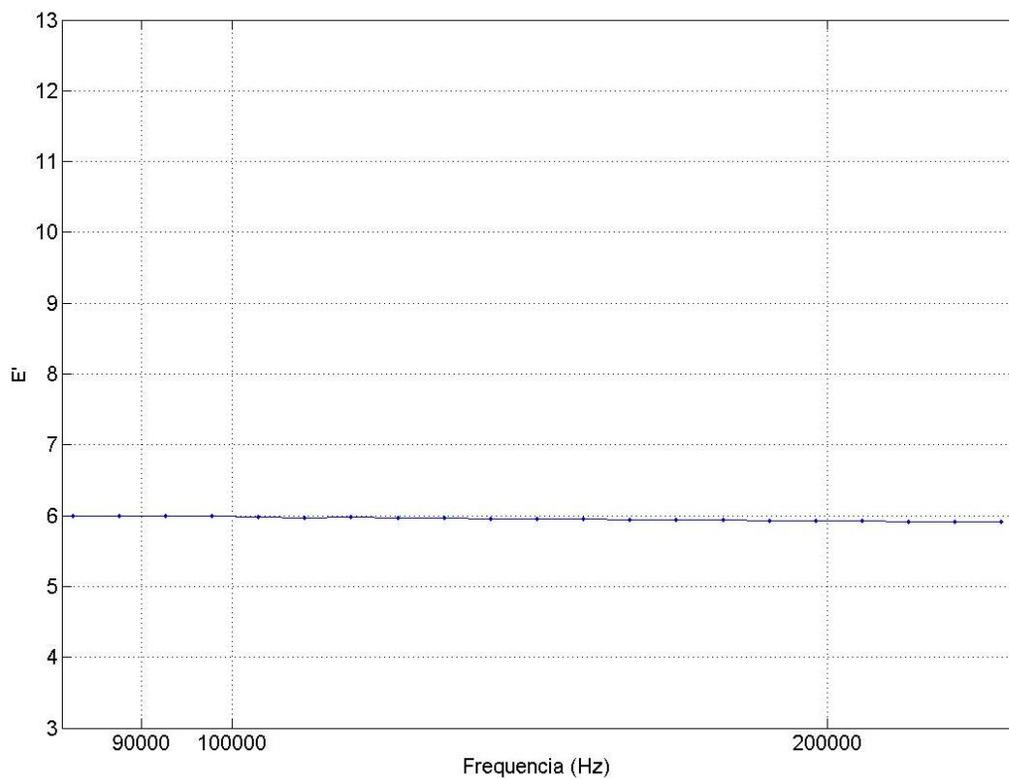


FIGURA 4.9 – Constante dielétrica da emulsão 26,8% de água deionizada

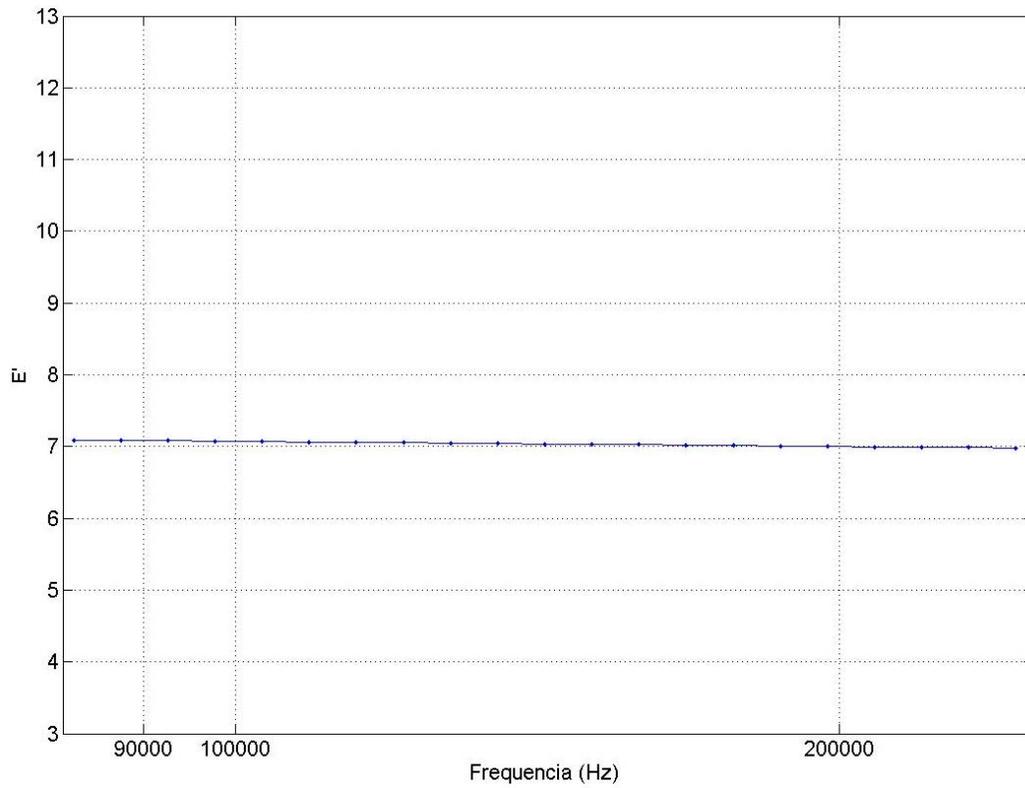
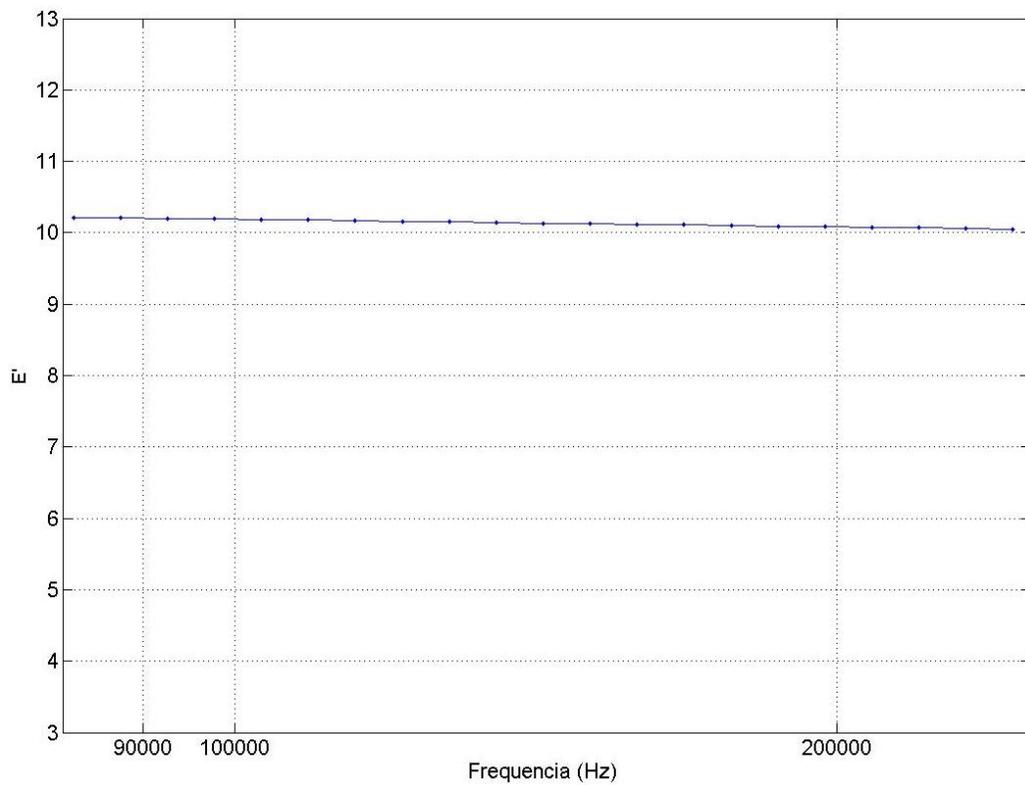


FIGURA 4.10 – Constante dielétrica da emulsão 41,1% de água deionizada



As Figuras de 4.7 à 4.10 mostradas acima apresentam os valores das constantes dielétricas das emulsões preparadas com água deionizada. Pode-se notar a partir delas que conforme a quantidade de água na emulsão aumenta, maior é a constante dielétrica medida. Isso acontece devido ao fato de que quanto maior presença de água maior também será a influência da polarização dipolar no campo elétrico. A partir desta conclusão, pode-se provar que a constante dielétrica das emulsões água em óleo tem relação direta com a quantidade de água dispersa no meio contínuo.

Com isso foi calculado a média dos 21 pontos para cada emulsão e obteve-se a constante dielétrica para cada concentração de água deionizada utilizada.

TABELA 4.1 – Constante dielétrica das emulsões de água deionizada

Concentração de Água Deionizada	Constante Dielétrica
13,1%	$\varepsilon' = 5,0246$
19,8%	$\varepsilon' = 5,9888$
26,8%	$\varepsilon' = 7,0362$
41,1%	$\varepsilon' = 10,1342$

Já as constantes dielétricas das emulsões produzidas a partir da água 1Kg/m³ de NaCl são mostradas nas Figuras 4.11 à 4.14. Como pode-se ver nas Figuras, a adição de componentes salino na água, o que gera íons na solução, não alterou o formato das curvas que mantiveram a característica de permanecerem praticamente constantes na faixa de frequência adotada.

Isso mostra que o meio contínuo (óleo), por possuir características dielétricas, isola os íons dentro das gotículas de água. Assim, eles são impedidos de se movimentarem pela solução e o transporte de carga é praticamente anulado. Com base nesta premissa, o único efeito gerado pelo potencial aplicado na solução é o efeito da polarização das moléculas, levando em consideração a faixa de frequência adotada.

FIGURA 4.11 – Constante dielétrica da emulsão 13,1% de água 1Kg/m³

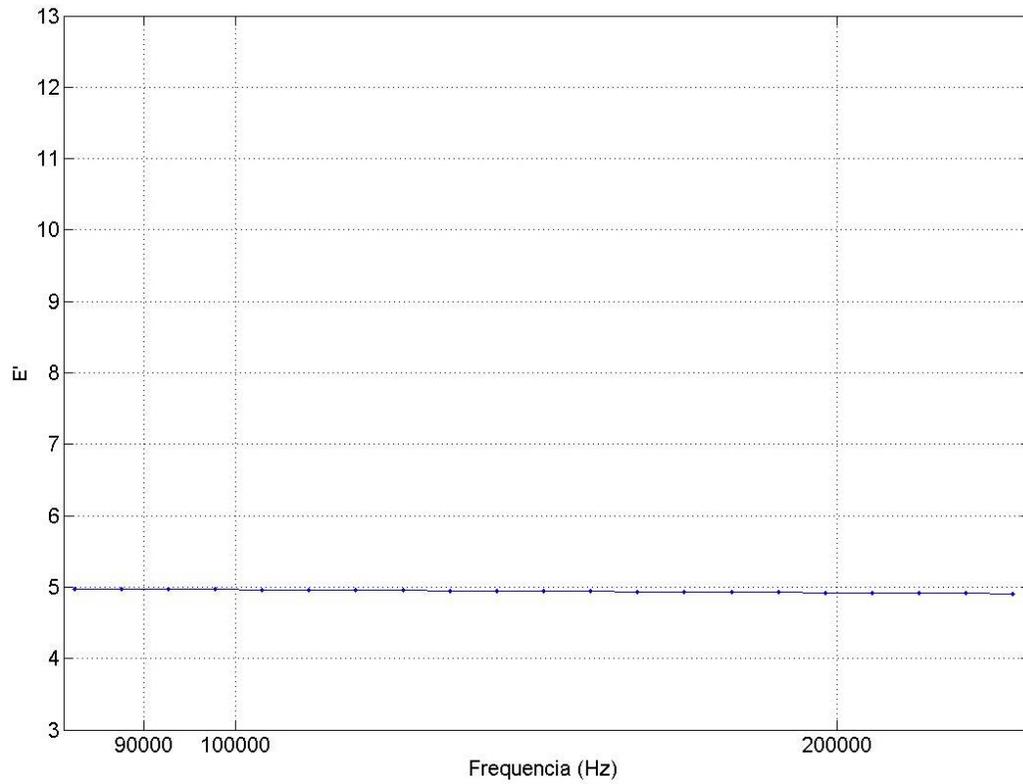


FIGURA 4.12 – Constante dielétrica da emulsão 19,8% de água 1Kg/m³

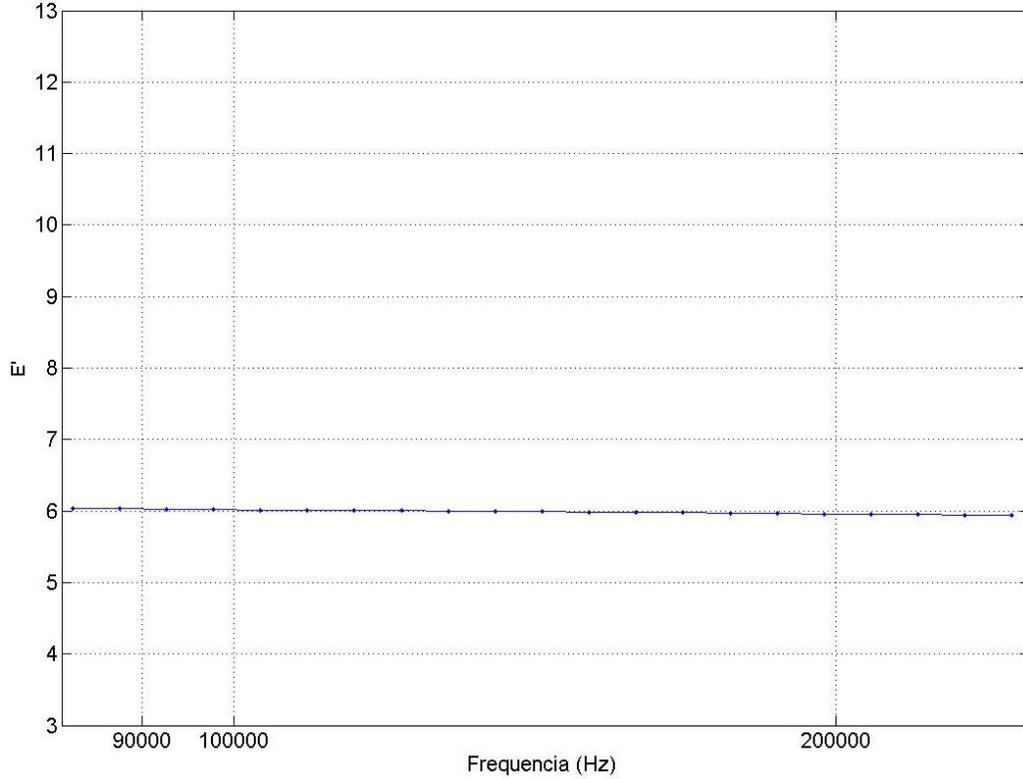


FIGURA 4.13 – Constante dielétrica da emulsão 26,8% de água 1Kg/m³

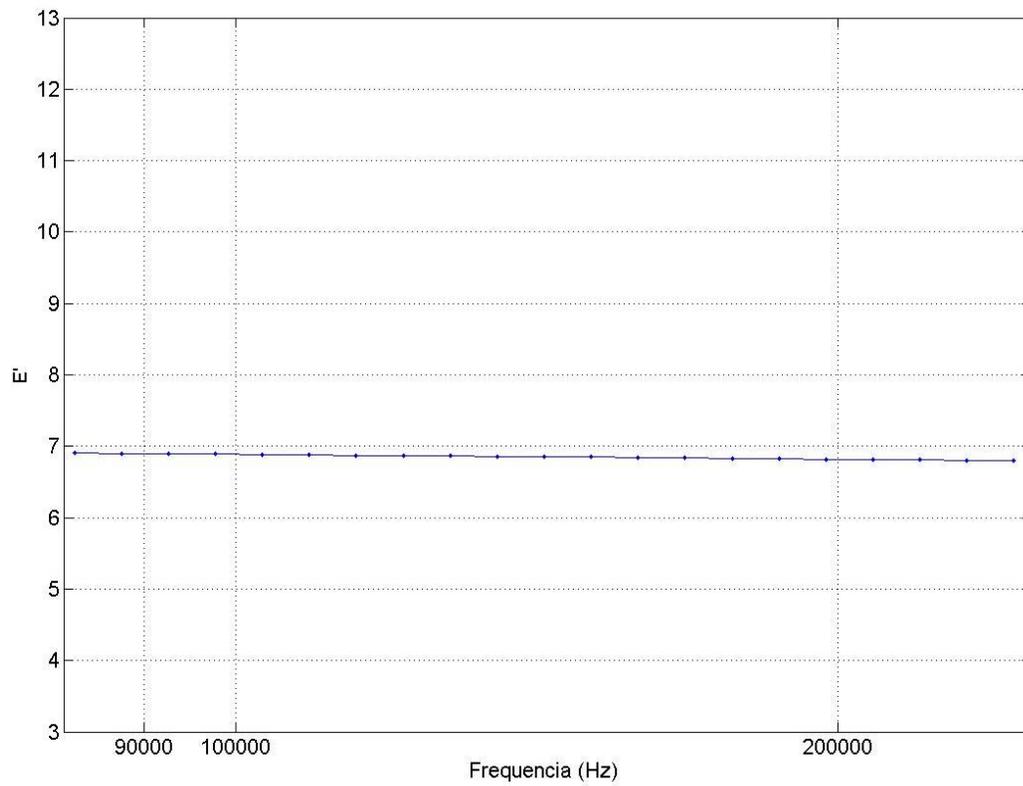
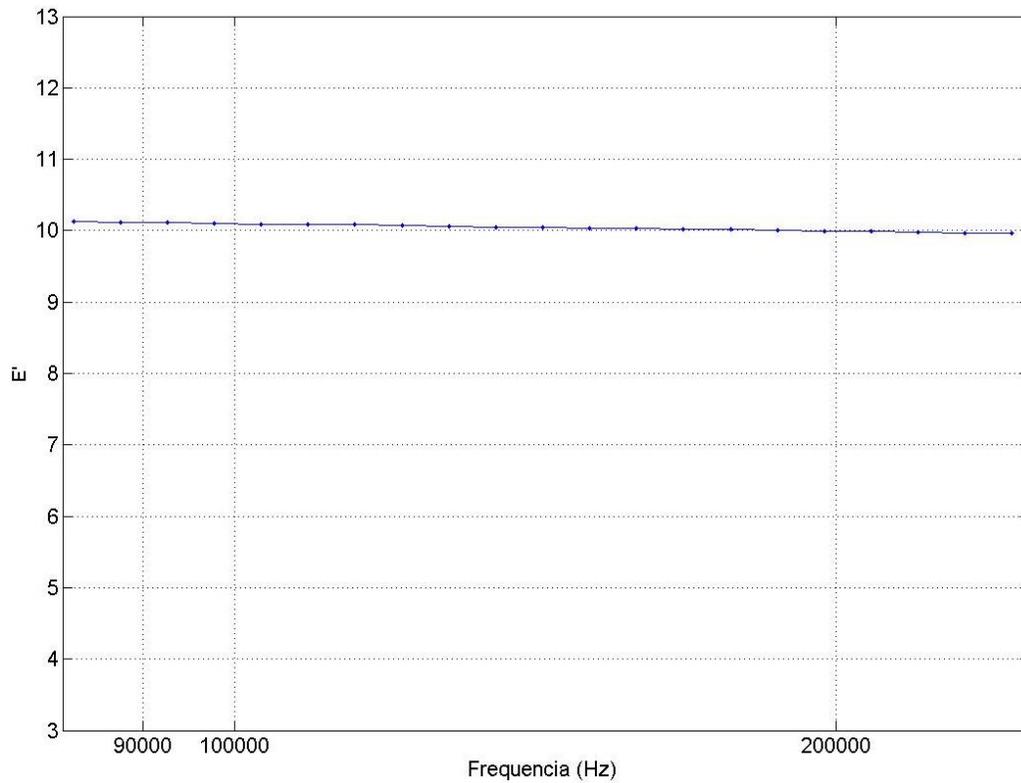


FIGURA 4.14 – Constante dielétrica da emulsão 41,1% de água 1Kg/m³



A partir da média dos 21 pontos, obteve-se também as constantes dielétricas das emulsões feitas com água com concentração salina de 1Kg/m³ de NaCl.

TABELA 4.2 – Constante dielétrica das emulsões de água 1Kg/m³

Concentração de Água 1Kg/m ³	Constante Dielétrica
13,1%	$\varepsilon' = 4,9423$
19,8%	$\varepsilon' = 5,9544$
26,8%	$\varepsilon' = 6,8523$
41,1%	$\varepsilon' = 10,0448$

As Figuras 4.15 à 4.18 mostram as constantes dielétricas medidas das emulsões produzidas com água 10Kg/m³ de NaCl na faixa de frequência adotada.

FIGURA 4.15 – Constante dielétrica da emulsão 13,1% de água 10Kg/m³

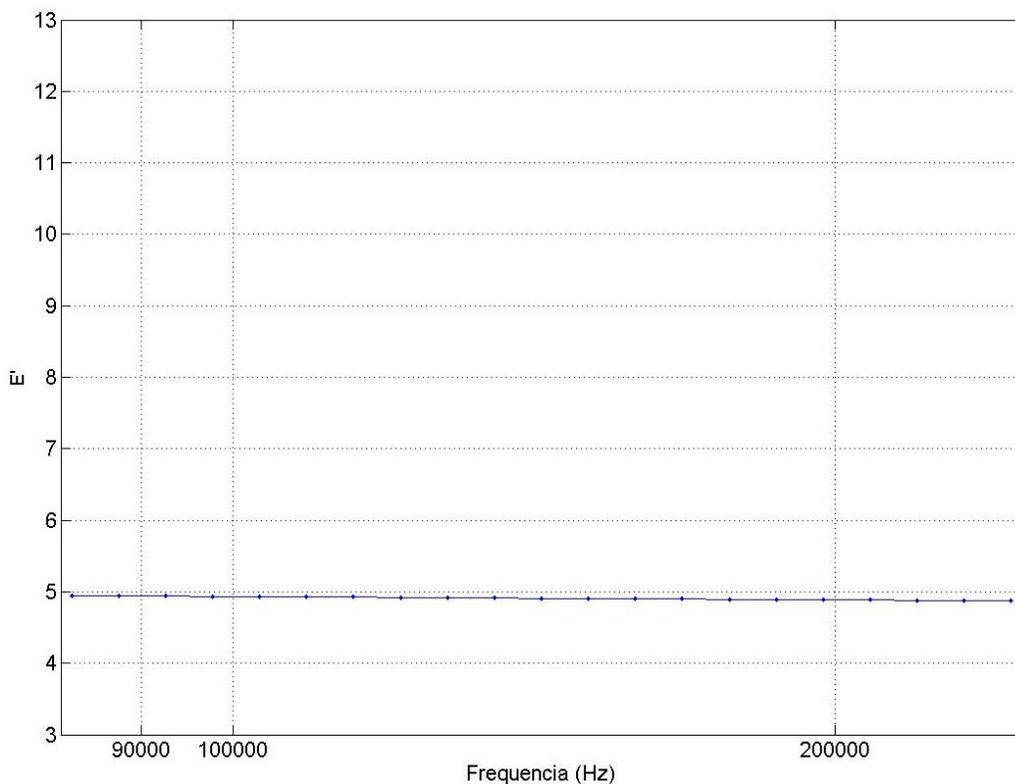


FIGURA 4.16 – Constante dielétrica da emulsão 19,8% de água 10Kg/m³

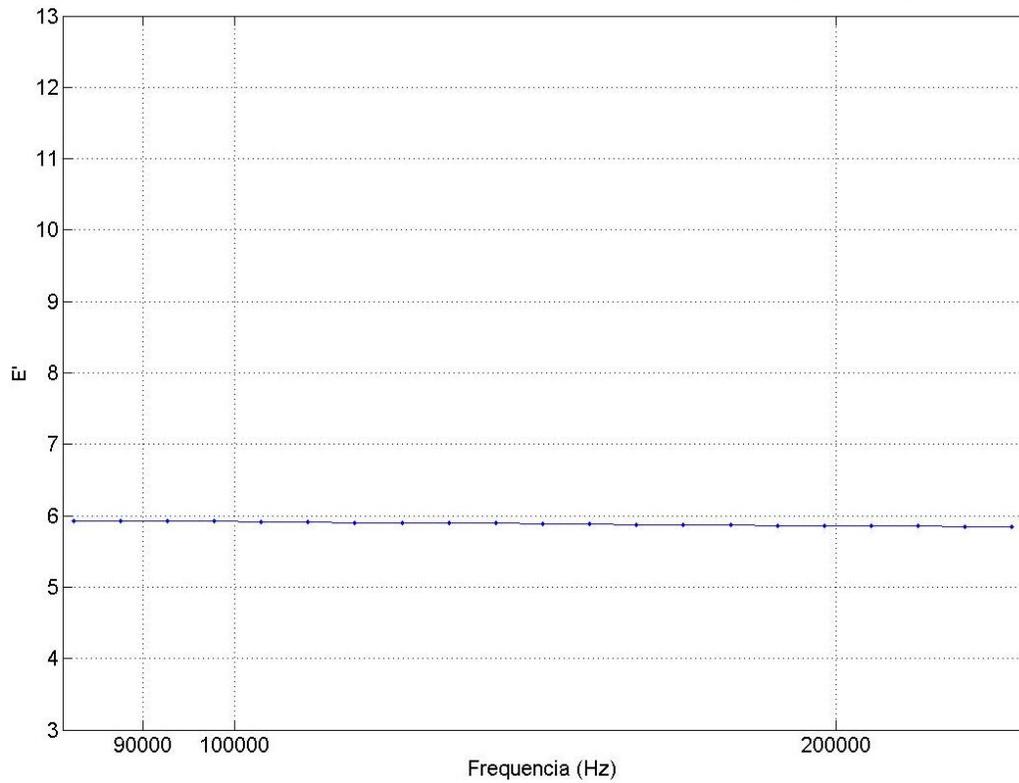


FIGURA 4.17 – Constante dielétrica da emulsão 26,8% de água 10Kg/m³

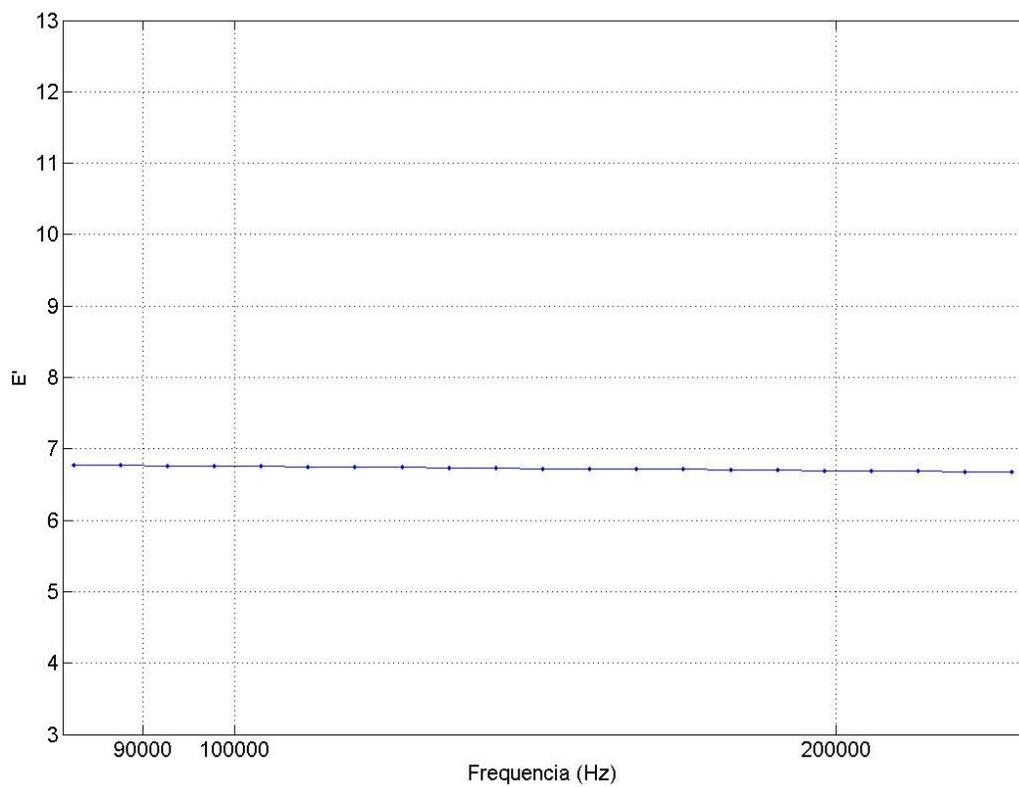
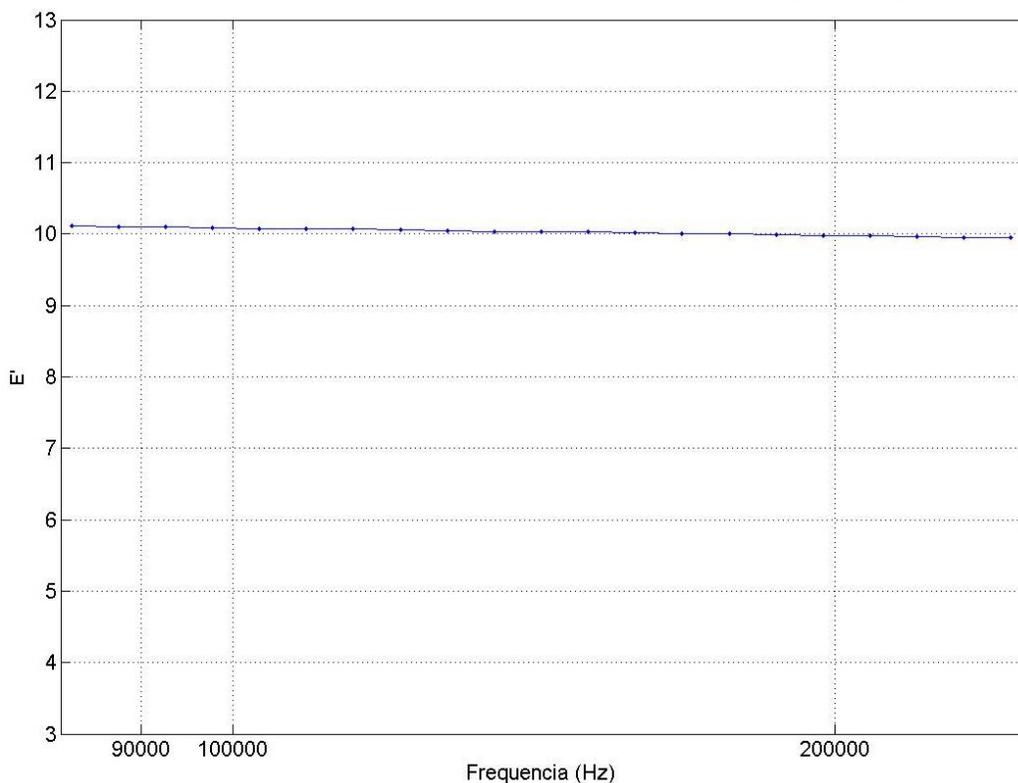


FIGURA 4.18 – Constante dielétrica da emulsão 41,1% de água 10Kg/m³



As Figuras acima comprovam que mesmo elevando a salinidade para a concentração de 10Kg/m³, a característica da curva se manteve, mostrando que a propriedade dielétrica das emulsões água em óleo acompanha a característica do meio contínuo, ou seja, o óleo. As constantes dielétricas das emulsões formadas por água 10Kg/m³ de NaCl, relativas a faixa de frequência adotada, foram também calculadas pelas médias dos 21 pontos e mostrados na Tabela 4.3.

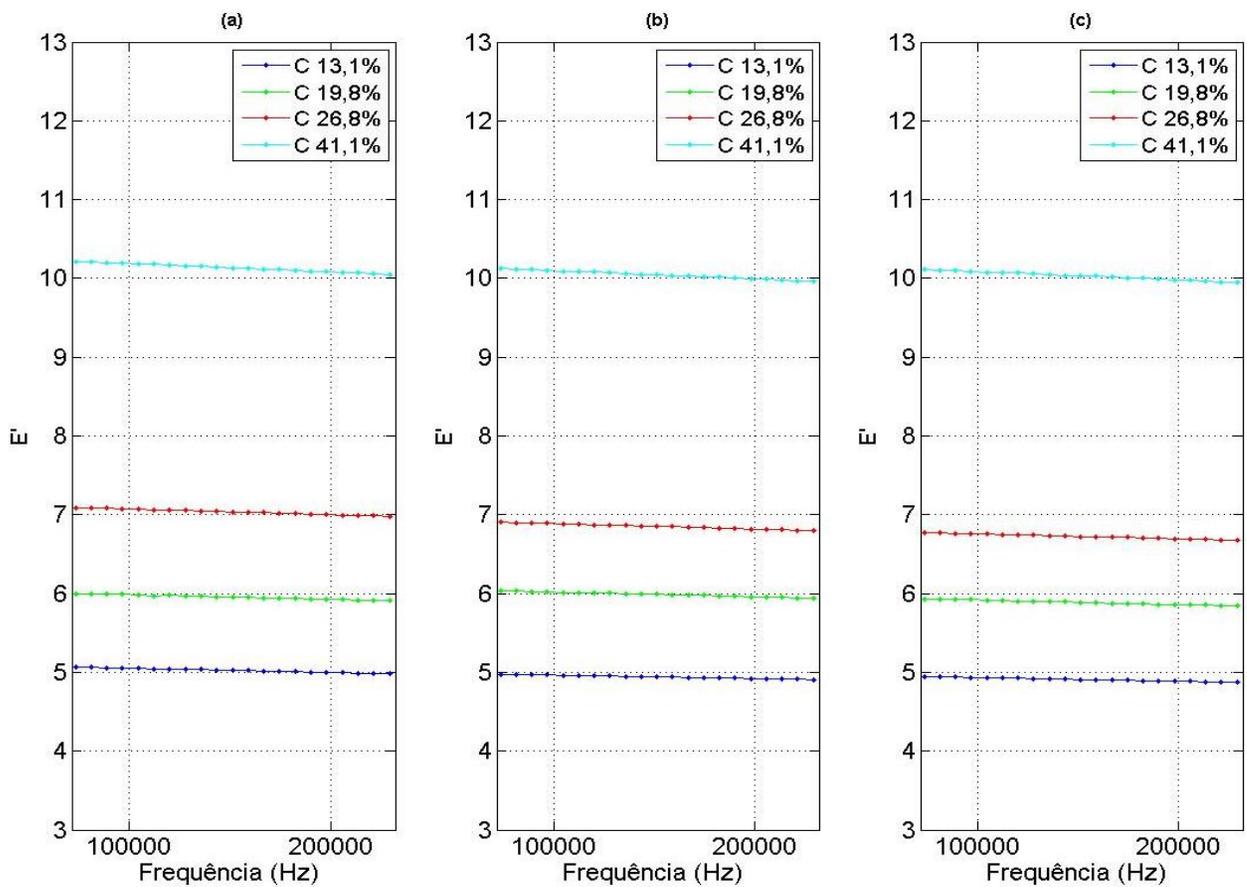
TABELA 4.3 – Constante dielétrica das emulsões de água 10Kg/m³

Concentração de Água 10Kg/m ³	Constante Dielétrica
13,1%	$\varepsilon' = 4,9100$
19,8%	$\varepsilon' = 5,8879$
26,8%	$\varepsilon' = 6,7240$
41,1%	$\varepsilon' = 10,0312$

Como pode ser visto a partir das Figuras acima, a variação da salinidade não alterou o comportamento dielétrico das emulsões assim como as características das curvas das constantes dielétricas medidas. Porém, com base nos valores de constante dielétrica encontrados para cada emulsão, nota-se que a mesma possui uma mínima tendência a diminuir conforme a concentração salina aumenta. A Figura 4.19 mostra esta leve diminuição da constante dielétrica das emulsões conforme a salinidade da água aumenta.

FIGURA 4.19 – Avaliação do efeito da salinidade:

- (a) Água deionizada
- (b) Água 1Kg/m³
- (c) Água 1Kg/m³



Esse efeito pode ser explicado pelo fenômeno de solvatação abordado no Capítulo 2.5. Quando os átomos de NaCl se dissociam na presença do solvente, a água, eles se tornam íons, que são elementos carregados positiva ou negativamente. Como as moléculas de água são dipolares, ou seja, basicamente possuem um lado positivo e um lado negativo, elas tendem a ser atraídas pelos íons tanto de sódio como de cloro. Desta forma, cada íon de sódio e de cloro consegue prender algumas moléculas de água ao seu redor, separando-as da cadeia de moléculas de água.

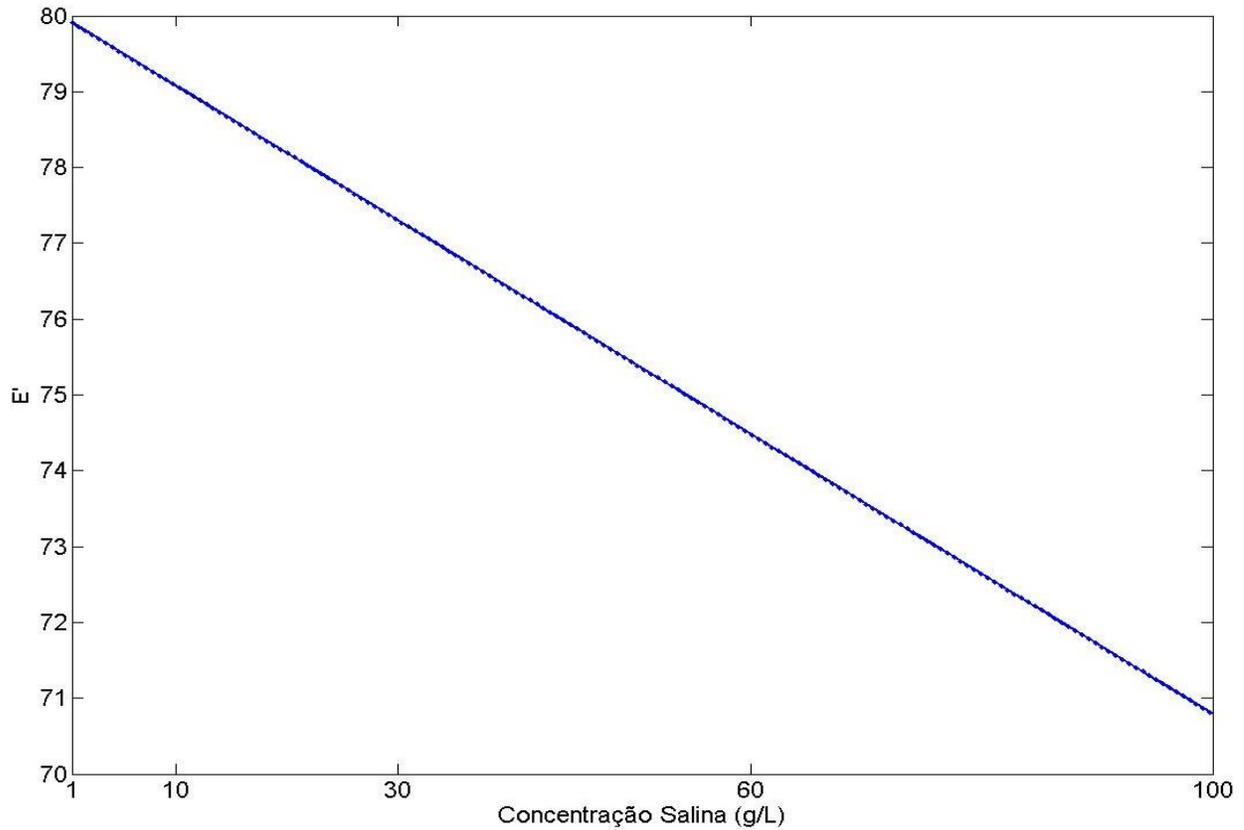
Quando o potencial elétrico é aplicado ao sistema, essas moléculas que se encontram presas nos íons de sódio e cloro são impedidas de se polarizarem pela força de atração das cargas dos íons. Com isso, somente as moléculas de água livre de solvatação que conseguem se alinhar ao campo elétrico. Assim, de um modo geral, quanto maior a concentração de íons presentes na água maior também será o número de moléculas de água envolvidas na solvatação e, conseqüentemente, menor será o número de moléculas dipolares que irão polarizar. Com menos dipolos polarizados, a medida da constante dielétrica diminui como se a solução sob análise estivesse com uma menor concentração de água em sua composição.

Bockris (2005) apresenta em seu livro um modelo para prever a variação da constante dielétrica da água com o aumento da concentração salina. Para isso ele estipula a constante dielétrica da água deionizada como a máxima constante possível, $\varepsilon'_{max} = 80$, e a constante dielétrica da água saturada como a mínima constante possível, $\varepsilon'_{min} = 6$. A partir deste pressuposto, Bockris (2005) apresenta a Equação 4.1:

$$\varepsilon' = 80 \left(\frac{55 - cn}{55} \right) + 6 \frac{cn}{55} \quad (4.1)$$

Onde c é a concentração iônica em mol/L e n é o número de hidratação do sal utilizado, no caso do cloreto de sódio $n = 4$. A Figura 4.20 mostra o resultado do modelo para uma faixa de concentração salina de 1Kg/m³ à 100Kg/m³.

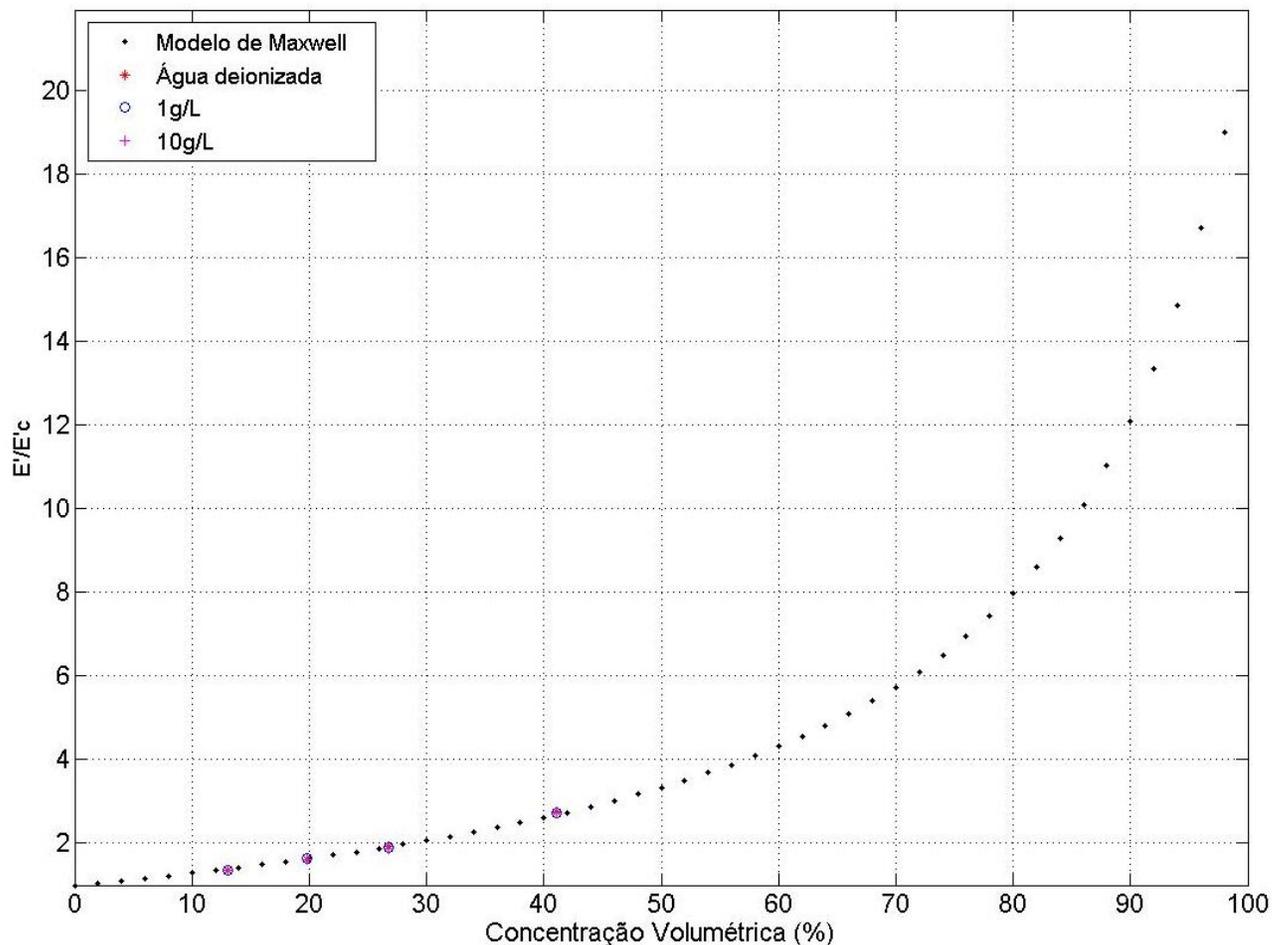
FIGURA 4.20 – Modelo de constante dielétrica para cloreto de sódio dissolvido em água



Pode-se perceber a partir do gráfico que a variação da constante dielétrica da água com o aumento da salinidade apresenta um comportamento linear, o que é mais fácil de ser previsto. Com base no modelo conclui-se que para cada aumento de 10Kg/m³ de salinidade a constante dielétrica diminui por volta de 1,15%. Deste modo, o modelo pode servir como base para calcular coeficientes de correção para serem utilizados quando a concentração salina da água for maior do que a concentração apresentada neste trabalho.

Depois de analisadas as constantes dielétricas das emulsões, elas foram todas comparadas com o modelo teórico de Maxwell para descobrir se é possível ou não medir a concentração de água através da medição da constante dielétrica das emulsões. Para isso a constante dielétrica de cada emulsão analisada foi dividida pela constante dielétrica do meio contínuo $\left(\frac{\epsilon'}{\epsilon'_c}\right)$ e alocada no gráfico de Maxwell na sua devida coordenada de concentração.

FIGURA 4.21 – Comparação entre dados calculados e medidos



A partir da Figura 4.21 pode-se notar que os pontos alocados no gráfico correspondem aos pontos calculados pelo modelo. E, para comprovar melhor a boa precisão dos resultados, a Tabela 4.4 mostra os erros encontrados para cada ponto alocado no gráfico.

Como é possível observar, o erro máximo apresentado dentre os 12 tipos diferentes de emulsão comparados com o modelo teórico de Maxwell foi de aproximadamente 3%.

TABELA 4.4 – Margem de erro entre resultados obtidos e modelo teórico

Concentração de água (%)	Salinidade	Erro (%)
13,1	Deion	2,07
13,1	1Kg/m ³	2,85
13,1	10Kg/m ³	3,05

Concentração de água (%)	Salinidade	Erro (%)
26,8	Deion	0,16
26,8	1Kg/m ³	1,92
26,8	10Kg/m ³	2,54

Concentração de água (%)	Salinidade	Erro (%)
19,8	Dein	0,09
19,8	1Kg/m ³	0,58
19,8	10Kg/m ³	1,58

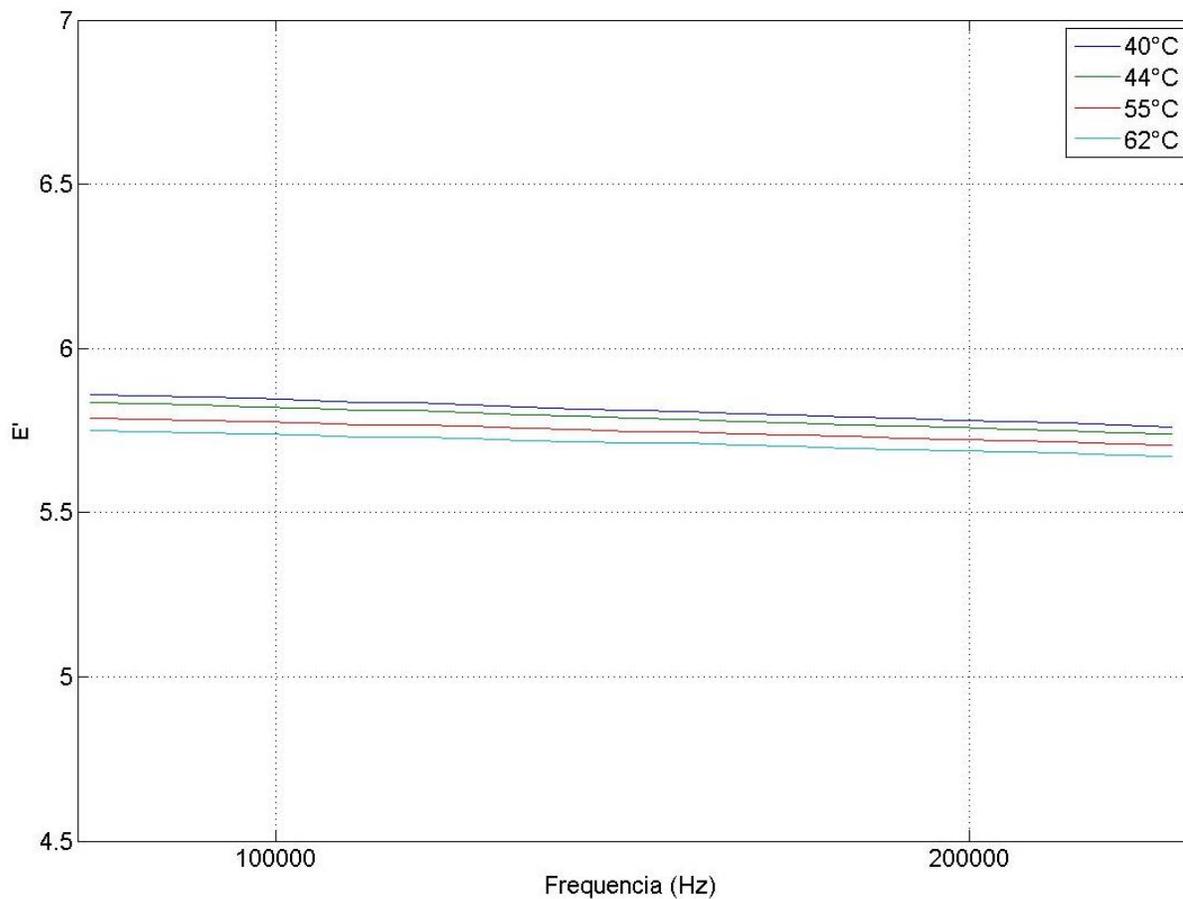
Concentração de água (%)	Salinidade	Erro (%)
41,1	Deion	2,71
41,1	1Kg/m ³	1,8
41,1	10Kg/m ³	1,7

A tabela 4.4 mostra agora em números, a precisão dos resultados comparados com o modelo teórico de Maxwell. Nota-se também a tendência do resultado em se afastar da curva conforme o aumento da salinidade da água, salvo a emulsão de 41,1% que, diferente das demais, mostrou a tendência de se alocar acima da curva. Por isso, conforme a salinidade aumenta a constante dielétrica tende a diminuir e se aproximar da curva cada vez mais, diminuindo o valor do erro.

Deste modo, mais uma vez fica evidente a influência da solvatação dos íons na constante dielétrica das emulsões.

Outra análise realizada foi a avaliação dos efeitos da variação da temperatura nos resultados das medições da constante dielétrica das emulsões. Os resultados para as emulsões analisadas nesse critério, 19,8% e 26,8% de água deionizada e 10Kg/m³, são mostrados nas Figuras 4.22 à 4.25.

FIGURA 4.22 – Constante dielétrica da emulsão 19,8% de água deionizada variando a temperatura



Como pode-se notar a partir da Figura 4.22, a constante dielétrica das emulsões tende a diminuir conforme a temperatura aumenta. Isso se deve ao fato de que com o aumento da temperatura, a agitação das moléculas aumenta e, com isso, a dificuldade de polarização aumenta também.

Comparando também a Figura 4.22 com a Figura 4.23 e a Figura 4.24 com a Figura 4.25, é possível observar que mais uma vez a constante dielétrica tende a diminuir conforme a salinidade da água dispersa aumenta. Reforçando o efeito da solvatação citado anteriormente.

FIGURA 4.23 - Constante dielétrica da emulsão 19,8% de água 10Kg/m³ variando a

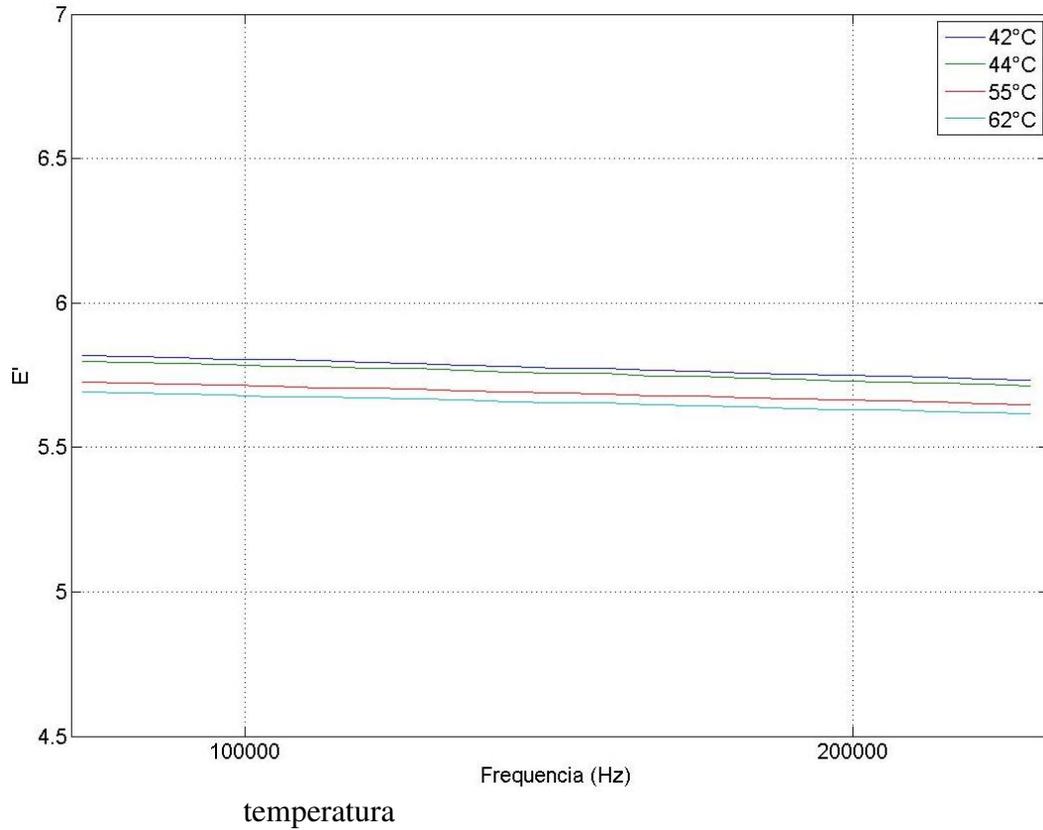


FIGURA 4.24 - Constante dielétrica da emulsão 26,8% de água deionizada variando a temperatura

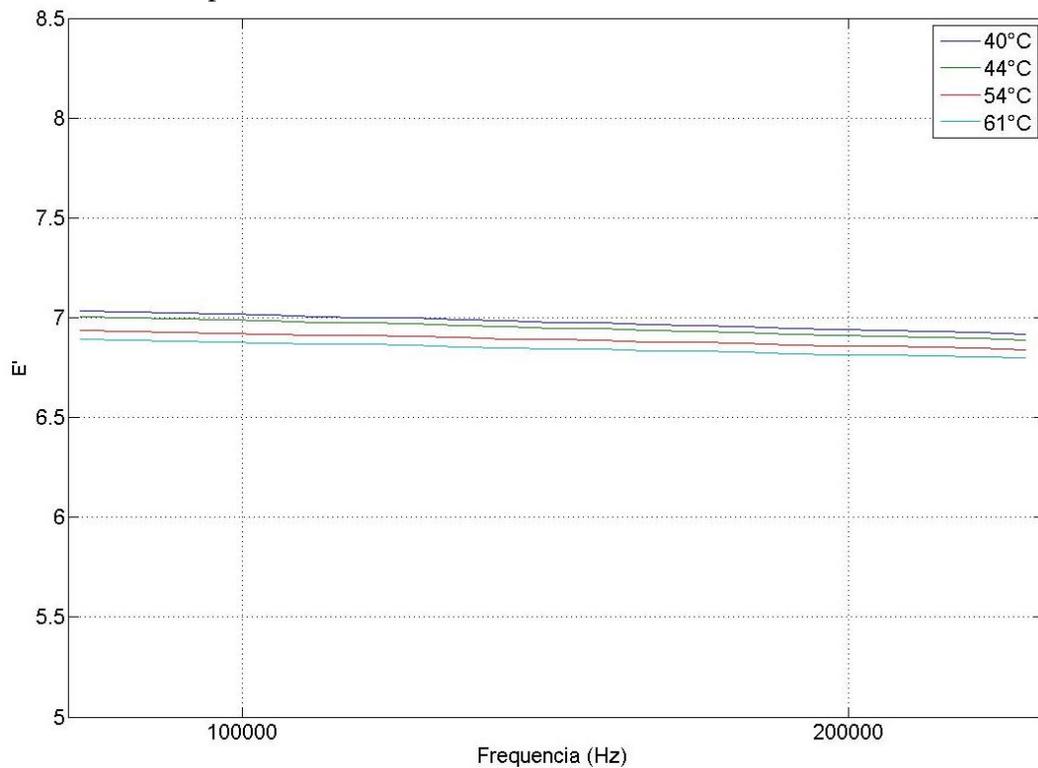
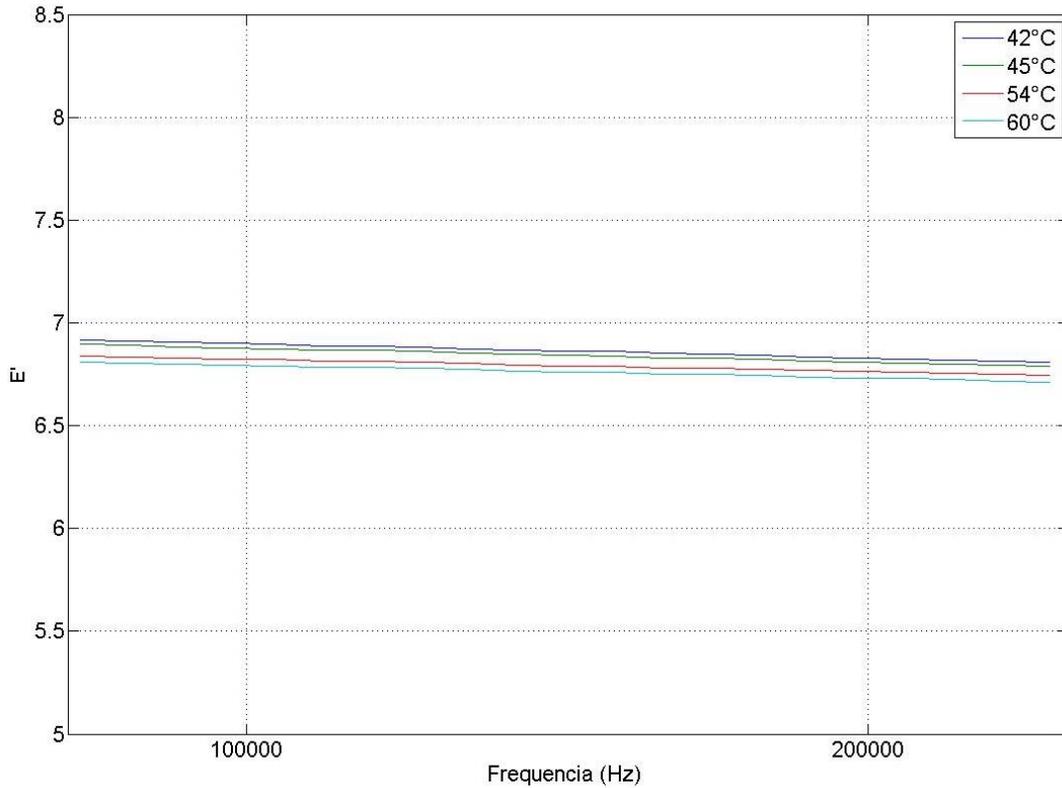


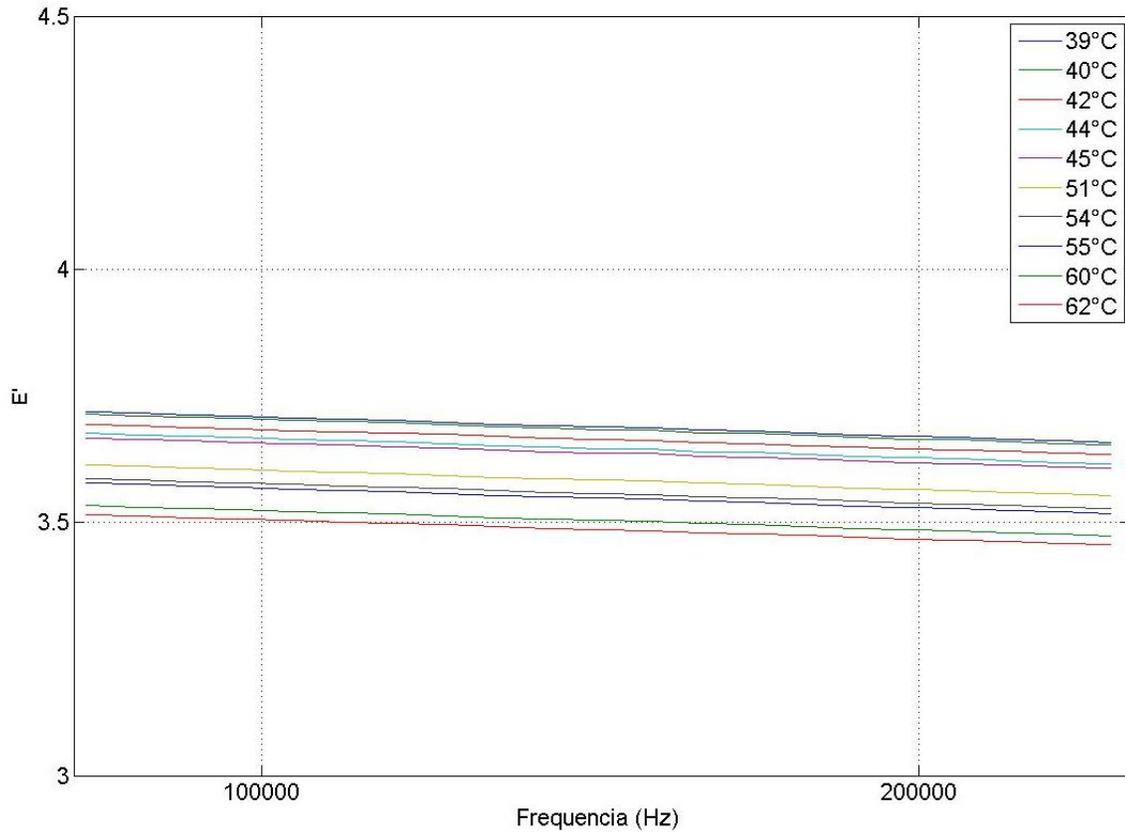
FIGURA 4.25 – Constante dielétrica da emulsão 26,8% de água 10Kg/m³ variando a temperatura



A partir dos gráficos observa-se uma influência da temperatura na constante dielétrica das emulsões que, mesmo pequena, gera uma variação dos dados obtidos. Porém, como os dados comparados com o modelo são relacionados com a constante dielétrica do meio contínuo $\left(\frac{\epsilon'}{\epsilon'_c}\right)$, é necessário também avaliar se a constante dielétrica do óleo se comporta da mesma maneira e, se ao relacionarmos as constantes dielétricas da emulsão e do óleo, a relação permanecerá constante qualquer temperatura.

De um modo geral, é preciso avaliar se a constante dielétrica da emulsão varia na mesma proporção da constante dielétrica do óleo sob uma variação de temperatura. Para isso o óleo foi analisado em todas as temperaturas em que as emulsões foram testadas e os resultados são mostrados na Figura 4.26.

FIGURA 4.26 – Constante dielétrica do óleo variando a temperatura



Como pode-se observar a partir da Figura 4.26, a constante dielétrica do óleo apresenta o mesmo comportamento da constante dielétrica das emulsões quando submetido à uma variação de temperatura.

E, a partir das Figuras 4.27 à 4.30 é possível notar que a relação entre a constante dielétrica das emulsões e a constante dielétrica do óleo $\left(\frac{\epsilon'}{\epsilon'_c}\right)$ não mostrou uma variação significativa. Isso se deve ao fato de as constantes dielétricas da emulsão e do óleo variarem na mesma proporção sob uma variação de temperatura e, desta forma, manterem a relação constante sob qualquer temperatura durante o teste.

FIGURA 4.27 – Emulsão 19,8% de água deionizada variando a temperatura

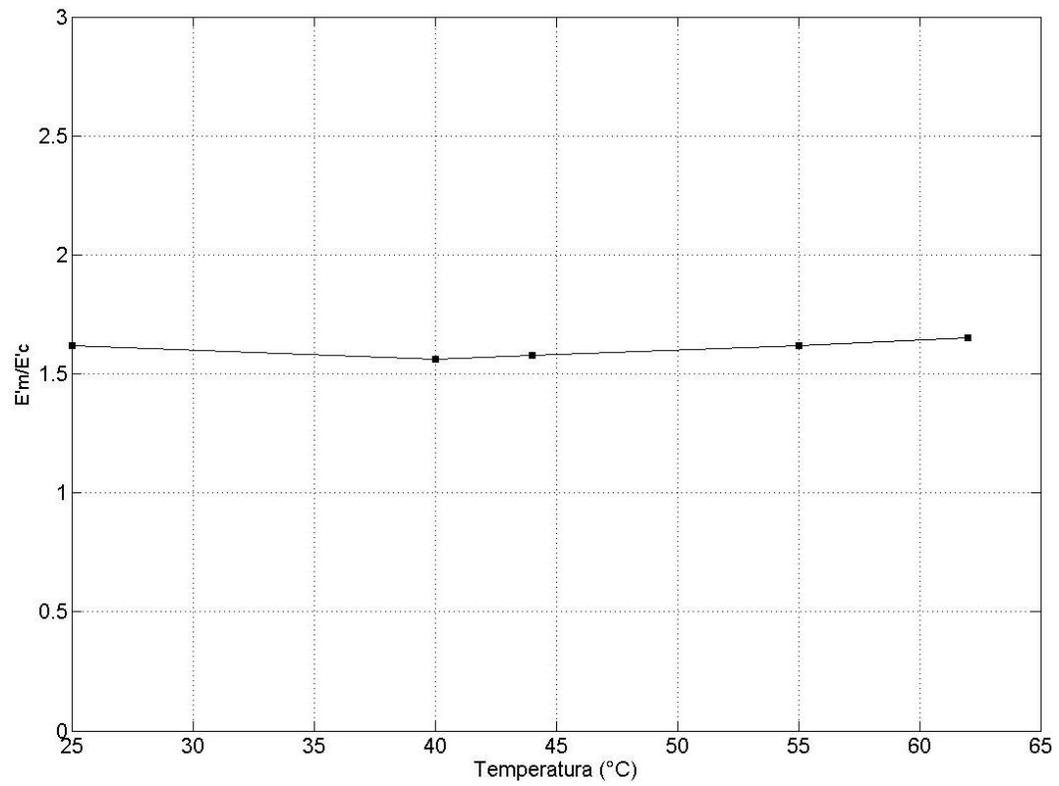


FIGURA 4.28 – Emulsão 19,8% de água 10Kg/m³ variando a temperatura

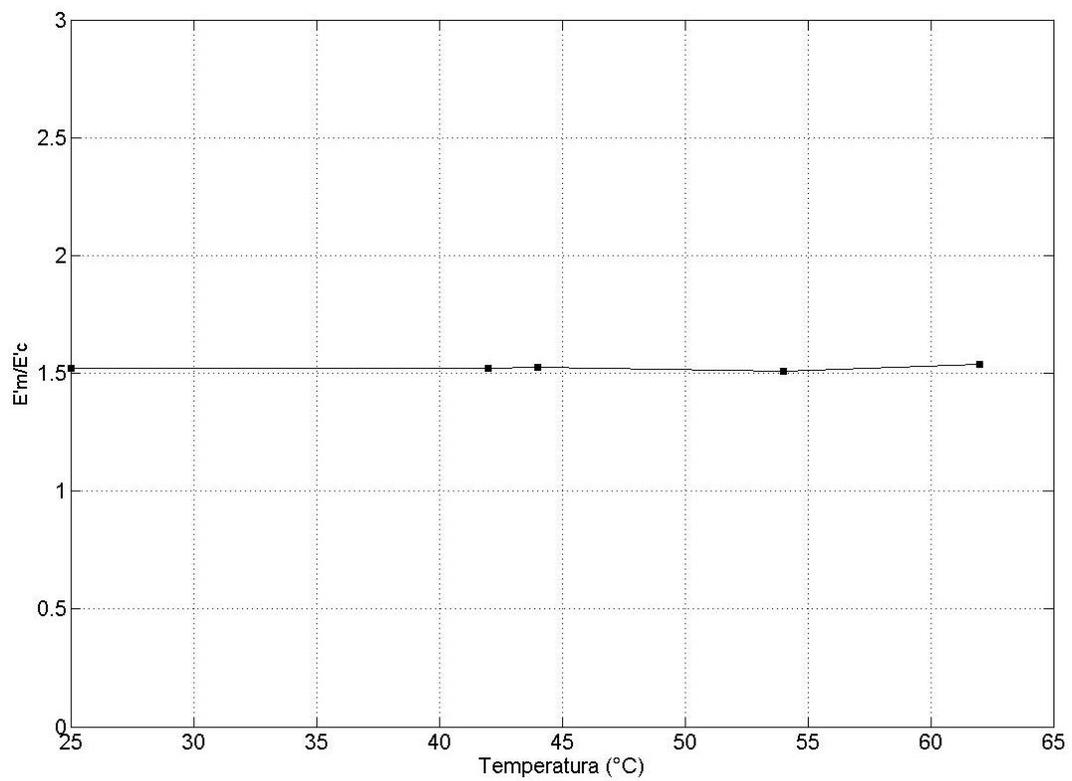


FIGURA 4.29 – Emulsão 26,8% de água deionizada variando a temperatura

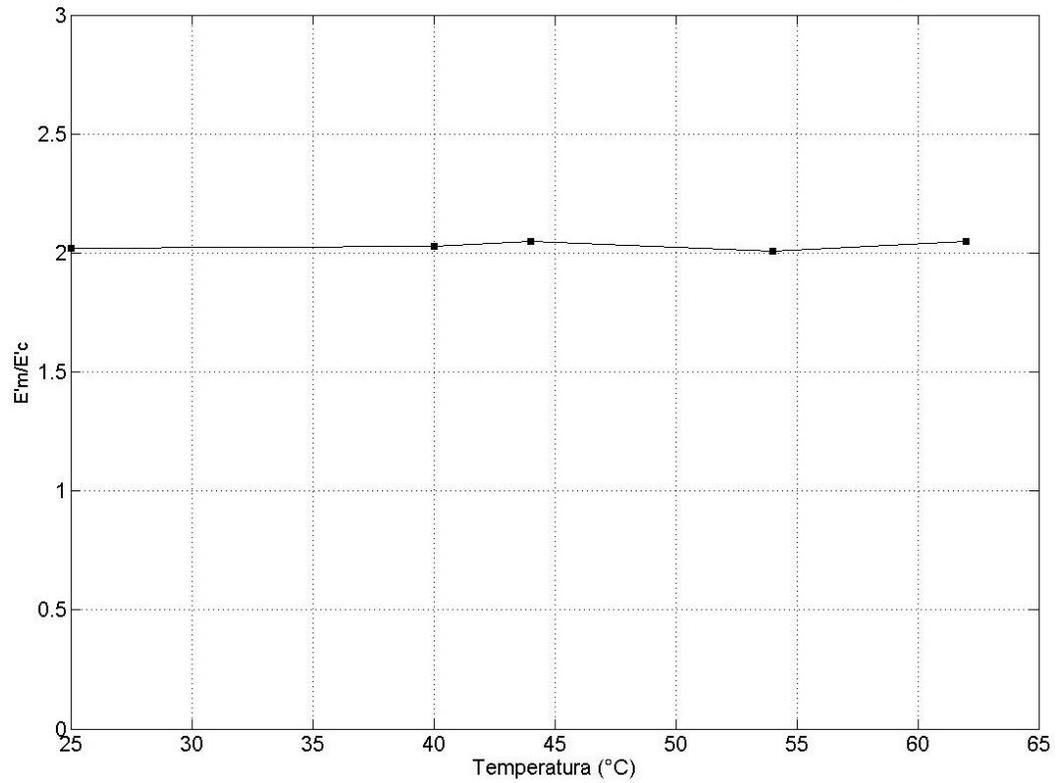
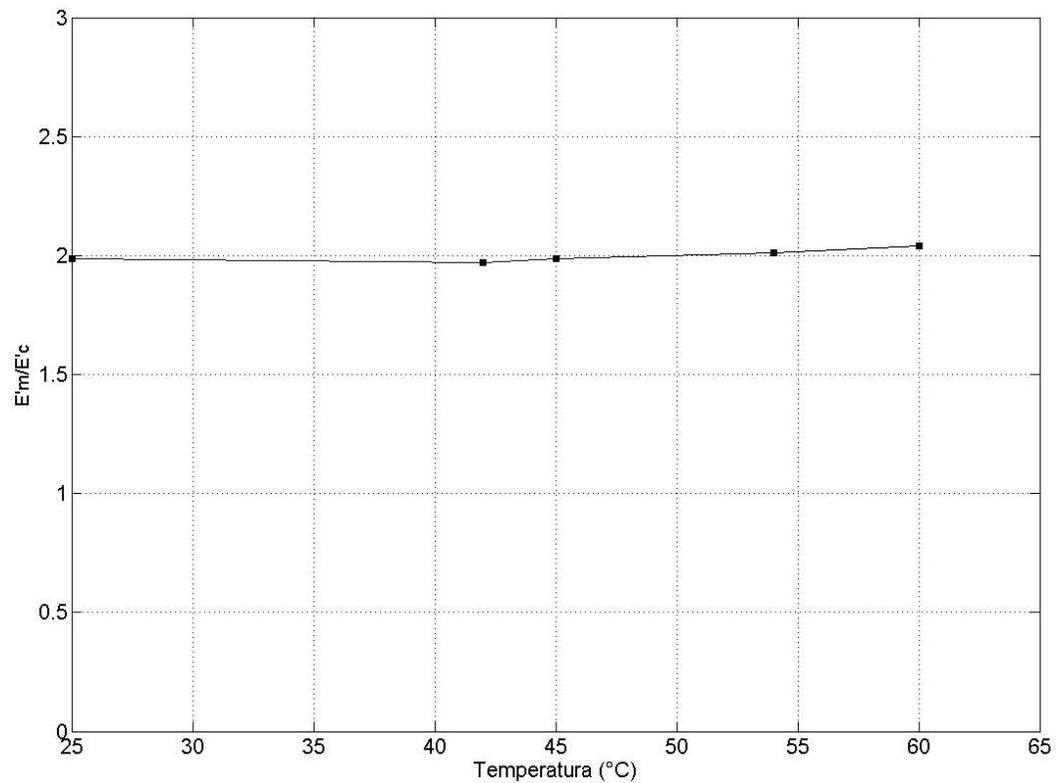


FIGURA 4.30 – Emulsão 26,8% de água 10Kg/m³ variando a temperatura



Para finalizar a parte de emulsões água em óleo, foram calculadas os erros para o método utilizado neste trabalho. Para isso foi utilizado o método da distribuição de *Student* como foi abordado no Capítulo 3.

Para o óleo puro desidratado foram analisados 5 ensaios diferentes que são mostrados pela Tabela 4.5.

TABELA 4.5 – Erros para o óleo puro desidratado

Confiança de 95% para Óleo Puro					
Ensaio	Salinidade	Média da Constante Dielétrica (E')	Desvio Padrão	Varição (\pm)	Erro (%)
1	Óleo Puro	3,6751	0,0164	0,0343	0,93
2	Óleo Puro	3,6749	0,0165	0,0343	0,93
3	Óleo Puro	3,6771	0,0165	0,0344	0,94
4	Óleo Puro	3,6762	0,0166	0,0346	0,94
5	Óleo Puro	3,6777	0,0166	0,0347	0,94

Como pode ser visto na Tabela 4.5, os resultados são concordantes para as médias encontradas, assim como para os desvios padrão o que mostra a constância de resultados obtida pelo método utilizado neste trabalho. Pode-se concluir também, a partir teoria de *Student*, que 95% das vezes qualquer ponto medido nesta faixa de frequência vai possuir um erro máximo de $\pm 0,94\%$ comparado com a média analisada. Ou seja, em qualquer frequência utilizada para medir a constante dielétrica do óleo, que esteja dentro da faixa de frequência adotada, vai apresentar um erro máximo de menos de 1%, para uma confiança de 95%.

Depois do óleo, foram analisados os resultados da emulsão 13,1% de água com a análise de 3 ensaios para cada faixa de salinidade. Os resultados da análise de incerteza é dado pela Tabela 4.6.

TABELA 4.6 – Erros para a emulsão 13,1%

Confiança de 95% para 13,1% volume de água					
Ensaio	Salinidade	Média da Constante Dielétrica (E')	Desvio Padrão	Varição (\pm)	Erro (%)
1	Água Deionizada	5,0246	0,0259	0,0541	1,08
2	Água Deionizada	5,0309	0,0262	0,0546	1,09
3	Água Deionizada	5,0340	0,0263	0,0549	1,09
1	Água 1Kg/m ³	4,9423	0,0214	0,0447	0,90
2	Água 1Kg/m ³	4,9483	0,0219	0,0457	0,92
3	Água 1Kg/m ³	4,9528	0,0222	0,0464	0,94
1	Água 10Kg/m ³	4,9108	0,0202	0,0421	0,86
2	Água 10Kg/m ³	4,9118	0,0208	0,0433	0,88
3	Água 10Kg/m ³	4,9115	0,0205	0,0427	0,87

Para as emulsões 13,1% de água, como pode ser visto na Tabela 4.6, as médias calculadas também mantiveram a uniformidade dentro de cada faixa de salinidade, assim como os desvios padrão. A variação nos resultados foi percebida mais claramente somente quando a salinidade muda, fato que foi explicado ocorrer devido à solvatação dos íons. E, assim como o óleo puro, a emulsão de 13,1% de água apresentou uma pequena margem de erro onde para 95% das vezes, qualquer ponto medido dentro da faixa de frequência analisada apresentará um erro máximo de 1,09%.

Após as emulsões 13,1%, foram analisadas as emulsões 19,8% de água onde foram avaliados 2 ensaios para cada faixa de salinidade. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

TABELA 4.7 – Erros para a emulsão 19,8%

Confiança de 95% para 19,8% volume de água					
Ensaio	Salinidade	Média da Constante Dielétrica (E')	Desvio Padrão	Variação (\pm)	Erro (%)
1	Água Deionizada	5,9888	0,0289	0,0604	1,01
2	Água Deionizada	5,9798	0,0293	0,0611	1,02
1	Água 1Kg/m ³	5,9544	0,0287	0,0599	1,01
2	Água 1Kg/m ³	5,9518	0,0293	0,0610	1,02
1	Água 10Kg/m ³	5,8879	0,0283	0,0589	1,00
2	Água 10Kg/m ³	5,8802	0,0291	0,0607	1,03

A partir da Tabela 4.7 pode-se notar que as médias e desvios padrão mostraram mais uma vez resultados muito próximos quando comparados na mesma salinidade. E, também, mostraram a pequena variação que ocorre quando a salinidade varia devido à solvatação. Para a análise de erros, os resultados apresentaram uma confiança de 95% de que qualquer ponto analisado dentro da faixa de frequência adotada irá mostrar no máximo um erro de 1,03%.

Assim como para as emulsões de 13,1% e 19,8%, foram analisadas também as emulsões de 26,8% de água com um número de 2 ensaios para cada faixa de salinidade. Os resultados são apresentados pela Tabela 4.8 e discutidos a seguir.

Como pode ser visto na Tabela 4.8, a constância dos dados foi mais uma vez observada, onde a média e o desvio padrão calculados para ensaio não mostraram variações significativas dentro da mesma faixa de salinidade. Exceto quando a salinidade da água muda, o que influencia em uma pequena mudança na constante dielétrica das emulsões, como foi visto anteriormente.

Para as emulsões 26,8% pode-se dizer que, em 95% das vezes em que for medida a constante dielétrica em uma frequência contida na faixa de frequências adotada, os resultados apresentarão um erro máximo 1,03%.

TABELA 4.8 – Erros para a emulsão 26,8%

Confiança de 95% para 26,8% volume de água					
Ensaio	Salinidade	Média da Constante Dielétrica (E')	Desvio Padrão	Varição (\pm)	Erro (%)
1	Água Deionizada	7,0362	0,0348	0,0726	1,03
2	Água Deionizada	7,0252	0,0349	0,0727	1,03
1	Água 1Kg/m ³	6,8523	0,0329	0,0687	1,00
2	Água 1Kg/m ³	6,8468	0,0332	0,0693	1,01
1	Água 10Kg/m ³	6,7240	0,0312	0,0651	0,97
2	Água 10Kg/m ³	6,7146	0,0319	0,0666	0,99

E, por último, foram calculadas os erros para a emulsão de 41,1% de água onde foram analisados 2 ensaios para cada faixa de salinidade. A Tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos.

TABELA 4.9 – Erros para a emulsão 41,1%

Confiança de 95% para 41,1% volume de água					
Ensaio	Salinidade	Média da Constante Dielétrica (E')	Desvio Padrão	Varição (\pm)	Erro (%)
1	Água Deionizada	10,1342	0,0510	0,1064	1,05
2	Água Deionizada	10,1515	0,0511	0,1065	1,05
1	Água 1Kg/m ³	10,0448	0,0522	0,1088	1,08
2	Água 1Kg/m ³	10,0560	0,0524	0,1093	1,09
1	Água 10Kg/m ³	10,0312	0,0518	0,1081	1,08
2	Água 10Kg/m ³	9,9901	0,0526	0,1097	1,10

A partir da Figura 4.9 pode-se ver novamente que a média e desvio padrão de cada ensaio apresentam pouca variação dentro da mesma faixa de salinidade, tendo uma mudança mais acentuada quando a salinidade da água varia.

A análise de erros para emulsão de 41,1% e água mostrou que para 95% das vezes quando a constante dielétrica for medida dentro da faixa de frequências adotada, o erro máximo encontrado nos resultados será de 1,1%.

Para finalizar, a partir dos dados encontrados para os erros de todas as emulsões, foram calculadas as piores condições de cada emulsão. Assim, acrescentou-se a margem de erro máxima encontrada para cada tipo de emulsão de modo que a constante dielétrica se afastasse da curva teórica o máximo possível.

Deste modo, os dados das piores condições encontradas pela análise de erros foram comparados com o modelo teórico de Maxwell e, assim, foram encontrados os erros totais do método utilizado, com base na confiança de 95% adotada anteriormente. As Tabelas 4.10 à 4.13 mostram os resultados dos erros totais encontrados.

TABELA 4.10 – Erro total para a emulsão 13,1% de água

Ensaio	Salinidade	Constante Dielétrica (Em)	Erro (%)
1	Água Deionizada	4,9703	3,04
2	Água Deionizada	4,9766	2,92
3	Água Deionizada	4,9796	2,86
1	Água 1Kg/m ³	4,9370	3,39
2	Água 1Kg/m ³	4,9385	3,36
3	Água 1Kg/m ³	4,9389	3,36
1	Água 10Kg/m ³	4,8681	3,92
2	Água 10Kg/m ³	4,8690	3,93
3	Água 10Kg/m ³	4,8687	3,93

Com base na Tabela 4.10 pode-se notar que o erro, levando em consideração as piores condições encontradas pela análise de erros, aumentou cerca de 1% comparado com o erro encontrado ao comparar a média dos 21 pontos ao modelo teórico. Deste modo é possível dizer que, para as emulsões de 13,1%, em 95% das vezes que forem efetuadas medições da constante dielétrica comparando os resultados com o modelo teórico, o erro máximo encontrado para determinar concentração de água, sem levar em consideração a influência da salinidade, será de 3,93%.

Também foram calculadas as piores condições para as emulsões de 19,8% de água e os resultados são mostrados na Tabela 4.11.

TABELA 4.11 – Erro total para a emulsão 19,8% de água

Ensaio	Salinidade	Constante Dielétrica (Em)	Erro (%)
1	Água Deionizada	5,9283	0,94
2	Água Deionizada	5,9194	1,09
1	Água 1Kg/m ³	5,8943	1,51
2	Água 1Kg/m ³	5,8917	1,55
1	Água 10Kg/m ³	5,8284	2,61
2	Água 10Kg/m ³	5,8208	2,73

A partir da Tabela 4.11 é possível observar que a margem de erro também aumentou por volta de 1% ao comparar com os valores obtidos comparando a média da constante dielétrica com o modelo teórico. Assim, é possível afirmar que em 95% das vezes ao comparar a constante dielétrica medida pelo método utilizado neste trabalho com o modelo teórico, o erro máximo encontrado para a obtenção da concentração de água na emulsão será de 2,73%.

Assim como para as emulsões 13,1% e 19,8%, os dados das piores condições também foram calculados para as emulsões de 26,8% e são mostrados na Tabela 4.12.

TABELA 4.12 – Erro total para a emulsão 26,8% de água

Ensaio	Salinidade	Constante Dielétrica (Em)	Erro (%)
1	Água Deionizada	6,9637	1,12
2	Água Deionizada	6,9528	1,28
1	Água 1Kg/m ³	6,7838	3,08
2	Água 1Kg/m ³	6,7783	3,06
1	Água 10Kg/m ³	6,6581	3,92
2	Água 10Kg/m ³	6,6481	3,94

Como pode ser visto na Tabela 4.12, o valor do erro considerando as piores condições calculadas aumentou pouco mais de 1% comparado com o valor do erro encontrado comparando a média dos 21 pontos medidos com o modelo teórico. Para as emulsões de 26,8% de água pode-se dizer que em 95% das vezes em que se medir a constante dielétrica, dentro da faixa de frequência adotada neste trabalho, e compara-la com o modelo teórico para encontrar a concentração de água na mistura, o erro máximo obtido será de 3,94%.

Por fim, para as emulsões de 41,1% de volume de água o erro obtido pela comparação das piores situações calculadas com o modelo teórico é mostrado na Tabela 4.13.

TABELA 4.13 – Erro total para a emulsão 41,1% de água

Ensaio	Salinidade	Constante Dielétrica (Em)	Erro (%)
1	Água Deionizada	10,2406	3,83
2	Água Deionizada	10,2571	4,00
1	Água 1Kg/m ³	10,1533	2,95
2	Água 1Kg/m ³	10,1646	3,06
1	Água 10Kg/m ³	10,1405	2,82
2	Água 10Kg/m ³	10,1000	2,41

A partir da Tabela 4.13 é possível notar que o erro obtido foi cerca de mais de 1% a mais do que o erro encontrado ao comparar a média da constante dielétrica com o modelo teórico de Maxwell. E também, pode-se dizer que em 95% das vezes em que a constante dielétrica, medida em uma frequência dentro da faixa de frequências adotada, for comparada com o modelo teórico a fim de prever a concentração de água na emulsão, o maior erro encontrado, sem levar em consideração a variação da salinidade, será de 4%.

Desta maneira, levando em consideração todas as emulsões analisadas, pode-se afirmar que para qualquer frequência utilizada para medir a constante dielétrica que esteja dentro da faixa de frequências adotada neste trabalho (83KHz à 245Khz), o máximo erro encontrado ao comparar a o resultado da medição com a curva teórica foi de 4%. Ou seja, em 95% das vezes o maior erro encontrado ao prever a concentração de água em emulsões água em óleo será de 4%.

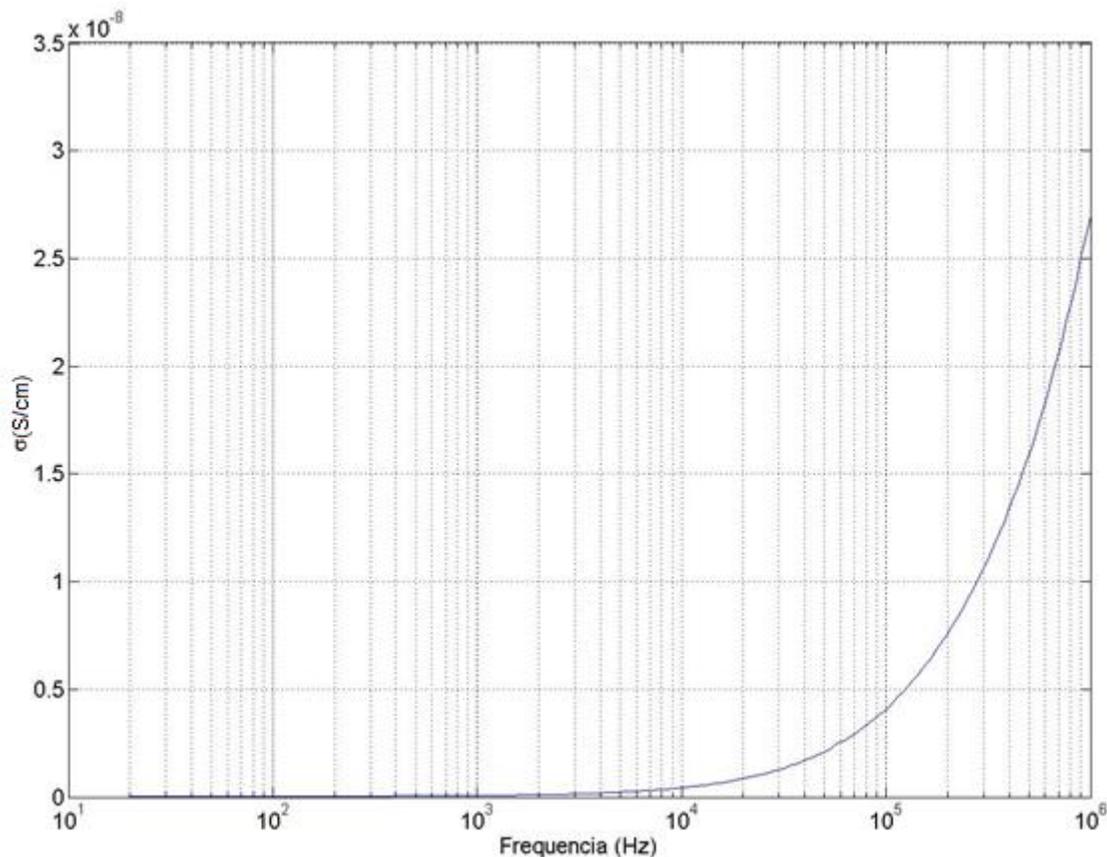
Observa-se ainda que o erro máximo obtido não leva em consideração a influência da variação da salinidade. Assim, pode-se dizer que o efeito da salinidade, levando em consideração a faixa de 0 (deionizada) à 10Kg/m³, não mostrou influência significativa nos resultados. Portanto, desde que apareça em pequenas faixas de variação, como a faixa abordada neste trabalho, a influência da salinidade pode ser desconsiderada dos cálculos.

4.2 Emulsões Óleo em Água

No caso das emulsões água em óleo, a grandeza utilizada para a predição da fração volumétrica de água foi a constante dielétrica, pelo fato das mesmas possuírem características dielétricas provenientes do óleo, como vimos anteriormente. Já para as emulsões óleo em água, como a água é o meio contínuo e, pode-se dizer que sempre que ela estiver em contato com o óleo irá possuir íons livres, um comportamento condutivo será observado, visto que a emulsão segue as propriedades do meio contínuo. Esse comportamento se dá devido ao transporte de carga ou migração dos íons presentes na água sob a ação de um potencial elétrico.

Assim, em primeiro lugar foram realizadas medidas das condutividades do óleo puro desidratado e da água 1Kg/m³ e 10Kg/m³. Os resultados do óleo são apresentados pela Figura 4.31:

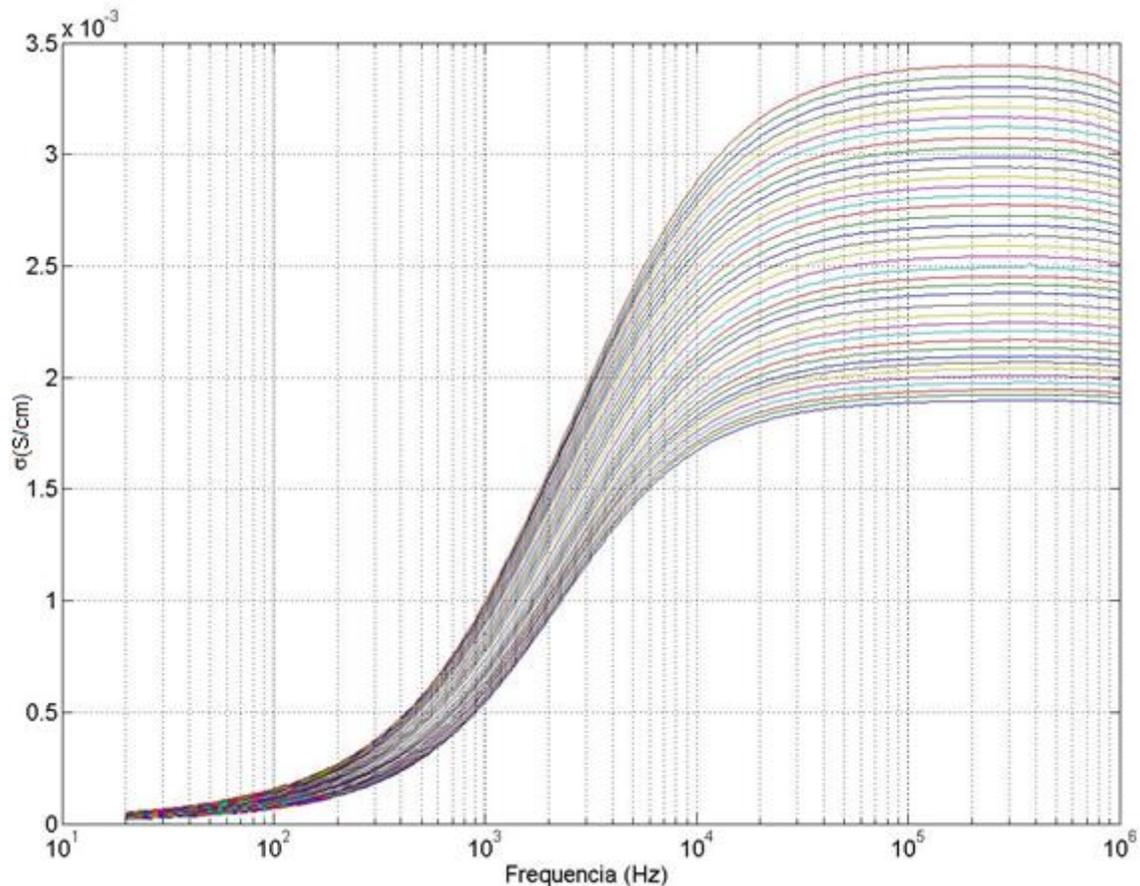
FIGURA 4.31 – Condutividade do óleo puro



Como pode ser visto na Figura 4.31, a condutividade do óleo puro se encontra na casa de 10^{-8} S/cm, o que é considerada muito baixa. Isso ocorre pelo fato do óleo ser um material dielétrico e possuir uma alta resistência à passagem de corrente elétrica. Por isso, como a condutividade do óleo é cerca de 100000 vezes menor que a condutividade da água mostrada nas tabelas abaixo, a mesma foi desconsiderada para a alimentação do modelo de Maxwell pelo fato de não possuir influência alguma nos resultados do modelo. Assim, a condutividade do óleo não precisou ser medida em mais de uma temperatura.

Já para o caso da água foram medidas as condutividades para cada grau Celsius em uma faixa de 25°C até 62°C . Os resultados são mostrados pelas Figuras 4.32 e 4.33, onde cada curva representa 1°C , com a mais baixa representando 25°C e a mais alta representando 62°C , visto que a condutividade tende a aumentar com o aumento da temperatura.

FIGURA 4.32 – Condutividade da água 1Kg/m^3 de NaCl



Como pode ser visto na Figura 4.32, a condutividade apresenta valores muito baixos nas faixas de baixa frequência. Isso se deve à formação da dupla camada na superfície dos eletrodos, que acaba bloqueando o potencial de agir na região mais interna da solução. Conforme a frequência aumenta, se torna cada vez mais difícil a alocação de íons na superfície dos eletrodos e os efeitos da dupla camada tendem a diminuir.

Outro efeito que também participa da diminuição da condutividade é a resistência de difusão. A resistência de difusão, assim como a dupla camada, ocorre com maior intensidade nas faixas de baixa frequência e tende a diminuir conforme a frequência aumenta. Isso ocorre pelo fato da região de difusão ser gerada como resultado da movimentação dos íons para formar a dupla camada no eletrodo. Assim, como a alocação de íons no eletrodo diminui conforme a frequência aumenta, é normal que a região de difusão também diminua sua intensidade.

Com a minimização dos efeitos secundários, a partir de aproximadamente 10^5 Hz o efeito relacionado com o transporte de carga ou migração dos íons se torna predominante. Observa-se que nessa região a curva tem a tendência de formar um patamar e, é nessa região que as medidas da condutividade da solução devem ser tomadas.

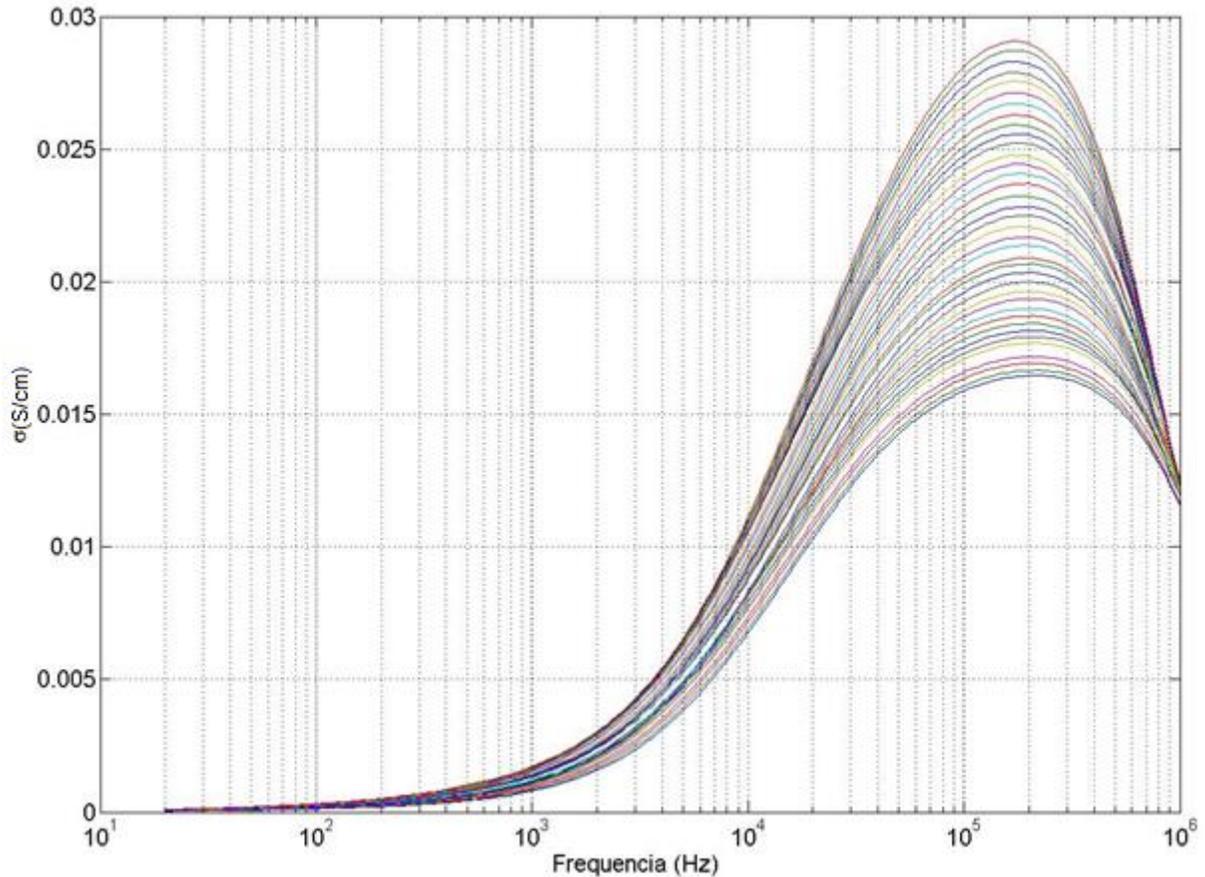
Após alcançar um pico, pode-se notar que a tendência da curva de condutividade é cair novamente, região por volta de 1 MHz. Essa queda se deve ao aumento da influência da indutância causada pelo transporte de carga. O efeito da indutância tende a aumentar conforme a frequência aumenta, assim ele começa a mostrar influência em faixas mais altas de frequências.

O mesmo comportamento das curvas da água 1 Kg/m^3 foi observado nas curvas da água 10 Kg/m^3 mostradas na Figura 4.33, salvo algumas alterações que serão explicadas abaixo.

Pode-se observar que para a água 10 Kg/m^3 a região de baixa frequência apresentou valores mais próximos de zero comparado com os valores da água 1 Kg/m^3 . Isso ocorre pelo fato do aumento da concentração de íons na solução que leva a uma maior disponibilidade dos mesmos próximo à região do eletrodo. Assim, o número de íons alocados na superfície do eletrodo aumenta, aumentando também a influência da dupla camada no potencial elétrico. Deste modo a

dupla camada anula uma maior porção do potencial aplicado e a resposta da solução na forma da condutividade tende a ser muito pequena, devido a esse bloqueio do potencial elétrico na região mais interna de solução.

FIGURA 4.33 – Condutividade da água 10Kg/m³ de NaCl



Como a dupla camada aumenta sua força devido a maior alocação de íons na superfície do eletrodo, o também maior movimento dos íons para esta região gera uma região de difusão maior. Assim, conforme o aumento da concentração salina a influência da resistência de difusão no potencial elétrico também tende a aumentar, colaborando para diminuir a condutividade na faixa de frequência inicial.

Porém esse aumento dos efeitos secundários devido ao aumento da concentração iônica gerou um atraso para os mesmo começarem a diminuir, que iniciou a partir de 10³Hz para a água 10Kg/m³. Já na água 1Kg/m³ essa diminuição começou a ser notada a partir de 10²Hz.

Já a taxa de aumento da condutividade pareceu manter-se constante, como pode ser observado nas figuras, onde o ângulo das curvas tende a ficar por volta de 45° .

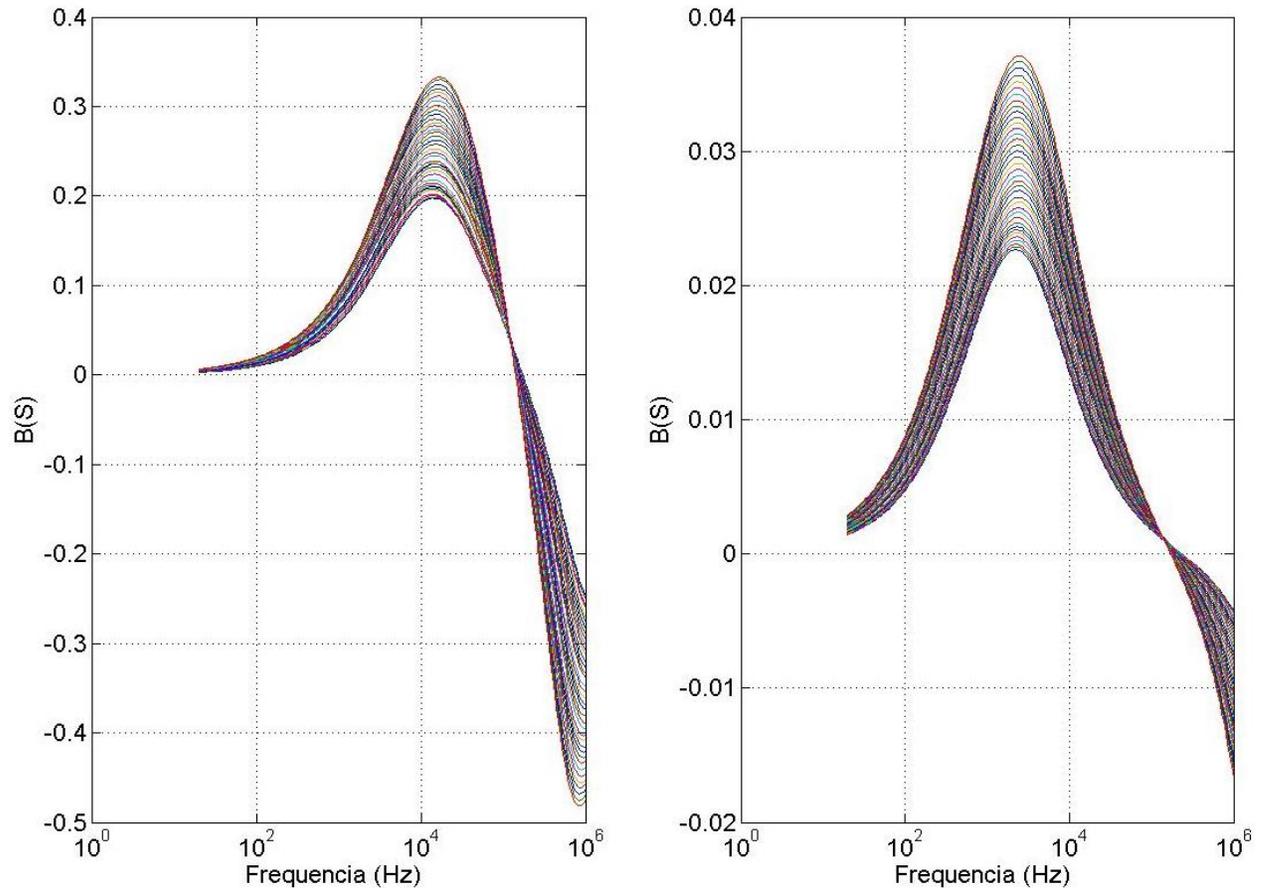
Na região a partir de 10^5 Hz, onde as curvas tenderam a alcançar seu ponto máximo, nota-se uma região com um pico mais acentuado comparado com as curvas da água 1Kg/m^3 . Isso ocorre pela também maior influência da indutância causada pelo transporte dos íons, onde quanto maior o número de íons fluindo, maior será a indutância gerada por eles.

Assim, como os efeitos secundários de baixa frequência (dupla camada e difusão) e os efeitos de alta frequência (indutância) aumentaram, sobra menos espaço para que a condutividade exerça predominância no sistema. Deste modo, a faixa ideal para medir a condutividade desta solução seria na região de pico, que se encontra entre 10^5Hz e $2 \times 10^5\text{Hz}$.

FIGURA 4.34 – Susceptância da água:

(a) 10Kg/m^3

(b) 1Kg/m^3



A Figura 4.34 explica os efeitos secundários abordados anteriormente como dupla camada, polarização e indutância.

Como a distância entre as camadas e a área do eletrodo são as mesmas em ambas as soluções de água, o que faz com que a capacitância da dupla camada mude entre elas é justamente a quantidade de carga alocada. Como a solução com concentração de 10Kg/m^3 apresenta maior quantidade de carga na dupla camada, maior também será a susceptância resultante comparado com a água de 1Kg/m^3 de sal. Tal aspecto pode ser visto claramente no gráfico, onde a susceptância da água 10Kg/m^3 é cerca de 10 vezes maior que a susceptância da água 1Kg/m^3 .

Assim, acompanhando o comportamento da curva pode-se dizer a partir de 20Hz , onde a reatância capacitiva da dupla camada apresenta um valor máximo tende a diminuir conforme a frequência aumenta, devido a maior dificuldade da alocação dos íons próximo ao eletrodo. Lembrando que a reatância capacitiva X_c apresenta comportamento oposto a susceptância B . Deste modo, quando B alcança seu valor máximo significa que a reatância capacitiva está em seu valor mínimo.

Este também é o ponto onde a indutância começa a agir no sistema. Isso ocorre porque como os efeitos de bloqueio da dupla camada já são muito pequenos, o potencial elétrico começa a agir no interior da célula o que inicia o transporte de carga. Uma vez que os íons estão fluindo sob a variação do campo elétrico, o que segundo a teoria gera uma indutância.

Como a reatância indutiva tende a aumentar conforme a frequência aumenta, a susceptância B tende a cair até chegar ao valor zero, que significa que os valores de reatância indutiva e capacitiva chegaram a um valor de igualdade. A frequência deste ponto corresponde à frequência do ponto máximo do gráfico da condutividade. Por isso o ponto de máximo é o melhor ponto para se medir a condutividade do sistema, uma vez que os efeitos indutivos e capacitivos estão se anulando.

Logo após esse ponto os efeitos indutivos tende a superar os efeitos capacitivos e o sistema começa a apresentar um comportamento indutivo. Esse efeito pode ser visto na Figura 4.34 quando a curva da susceptância começa a apresentar valores negativos. O aumento da reatância indutiva do sistema explica também a queda da condutividade após alcançar o pico.

Depois de analisadas as curvas, foram calculadas as condutividades para cada concentração de solução salina a partir da média dos 3 pontos de maior valor na curva. Os resultados são apresentados nas Tabelas 4.14 e 4.15.

TABELA 4.14 – Condutividade para a água 1Kg/m³

Temperatura (°C)	Condutividade (μS/cm)	Temperatura (°C)	Condutividade (μS/cm)
25	1898	44	2590
26	1924	45	2637
27	1946	46	2683
28	1977	47	2726
29	2008	48	2774
30	2041	49	2815
31	2068	50	2858
32	2096	51	2899
33	2133	52	2943
34	2168	53	2988
35	2209	54	3030
36	2245	55	3074
37	2284	56	3123
38	2329	57	3168
39	2379	58	3213
40	2417	59	3259
41	2453	60	3304
42	2499	61	3349
43	2543	62	3398

Como pode ser visto na Tabela 4.14, a condutividade da água 1Kg/m³ variou de 1898μS/cm à 25°C até 3398 μS/cm à 62°C. Comparando o resultado da medição à 25°C com a condutividade encontrada no relatório da Dow (2013) para a água 1Kg/m³ de NaCl, observou-se uma discrepância de valores. Para a Dow(2013) a condutividade da água 1Kg/m³ à 25°C deve ser de 2030 μS/cm, o que resulta em um erro de medição de aproximadamente 7%.

Os dados da tabela foram utilizados para alimentar a Figura 4.35, onde é possível notar a característica de linearidade do aumento da condutividade conforme a temperatura aumenta.

FIGURA – 4.35 – Condutividade x Temperatura da água 1Kg/m³

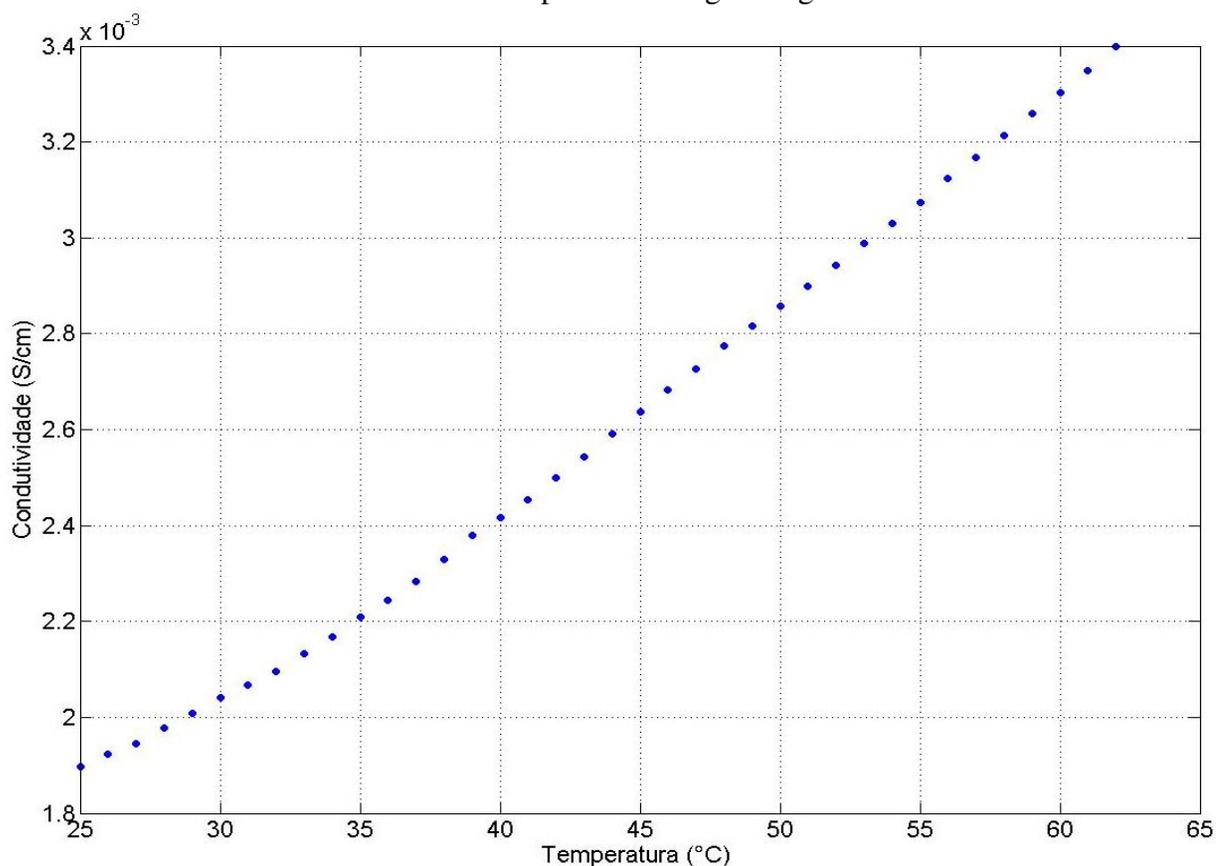


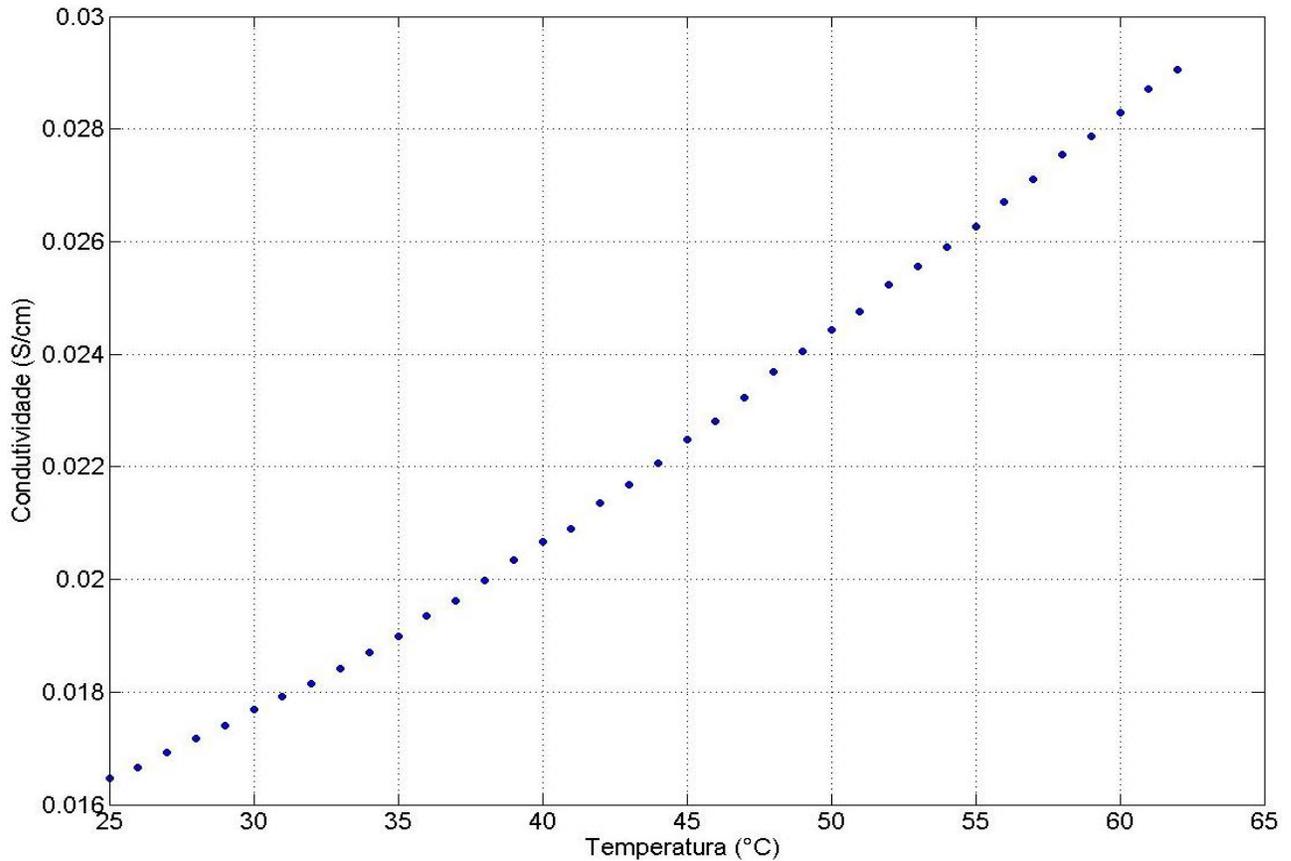
TABELA 4.15 – Condutividade para a água 10Kg/m³

Temperatura (°C)	Condutividade (μS/cm)	Temperatura (°C)	Condutividade (μS/cm)
25	16465	44	22060
26	16655	45	22487
27	16921	46	22811
28	17170	47	23225
29	17400	48	23689
30	17690	49	24057
31	17914	50	24431
32	18149	51	24753
33	18420	52	25230
34	18697	53	25553
35	18983	54	25898
36	19350	55	26273
37	19624	56	26709
38	19983	57	27115
39	20338	58	27546
40	20663	59	27877
41	20894	60	28295
42	21364	61	28717
43	21674	62	29046

Para a água 10Kg/m³ a Tabela 4.15 mostra que a condutividade varia de 16465μS/cm à 25°C até 19046μS/cm à 62°C e, também apresenta o mesmo comportamento de linearidade no aumento da condutividade resultante do aumento da temperatura da solução, conforme a Figura 4.36.

Já de acordo com a Dow(2013) a condutividade da água 10Kg/m³ de NaCl à 25°C deveria ser de 17610 μS/cm enquanto que o valor medido foi de 16465 μS/cm, o que resulta em um erro de medição de também cerca de 7%.

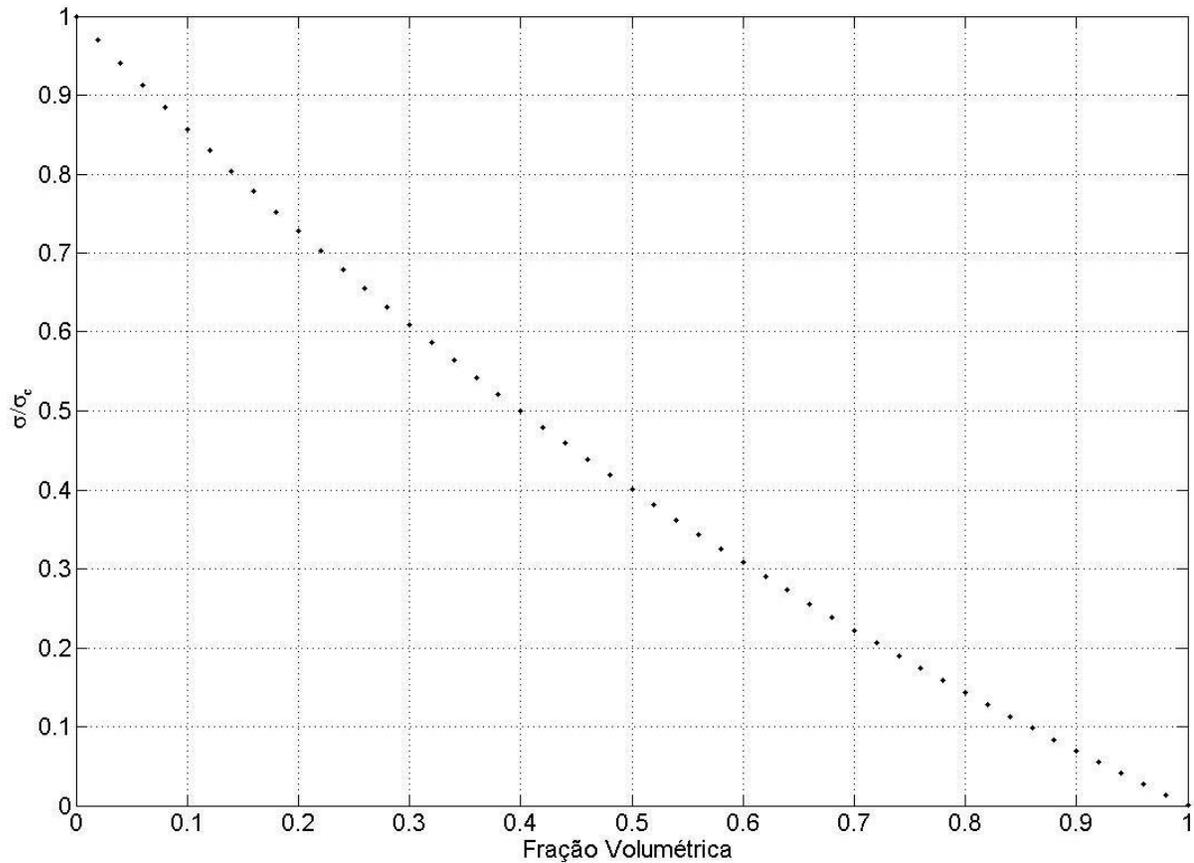
FIGURA 4.36 – Condutividade x Temperatura da água 10Kg/m³



A partir dos dados da condutividade das águas 1Kg/m³ e 10Kg/m³ foi possível alimentar o modelo de Maxwell para qualquer temperatura dentro da faixa de temperaturas analisadas. Uma vez que a condutividade do óleo foi desconsiderada por ser muito pequena comparada com a condutividade da água, o modelo para um exemplo de 34°C e água 1Kg/m³ foi mostrado pela Figura 4.37. Lembrando que para cada temperatura analisada pelo modelo de Maxwell deve-se utilizar os dados da condutividade da água referente à mesma temperatura e salinidade.

Nota-se que, a partir da Figura 4.37, que conforme a concentração de óleo aumenta a condutividade da emulsão diminui. Isso é esperado, uma vez que a presença do óleo tende a aumentar a resistência da solução devido suas características dielétricas.

FIGURA 4.37 – Modelo de Maxwell para água 1Kg/m³ à 34°C



Como o modelo de Maxwell já foi obtido, faltam agora os dados das emulsões para analisar a relevância do método para emulsões óleo em água. Em primeiro lugar, foram medidas as condutividades das emulsões óleo em água 1Kg/m³. A Figura 4.38 apresenta os dados obtidos: para as emulsões 50% a faixa de temperatura foi de 34°C à 39°C e para as emulsões de 55% e 60% de óleo a faixa foi de 34°C à 41°C.

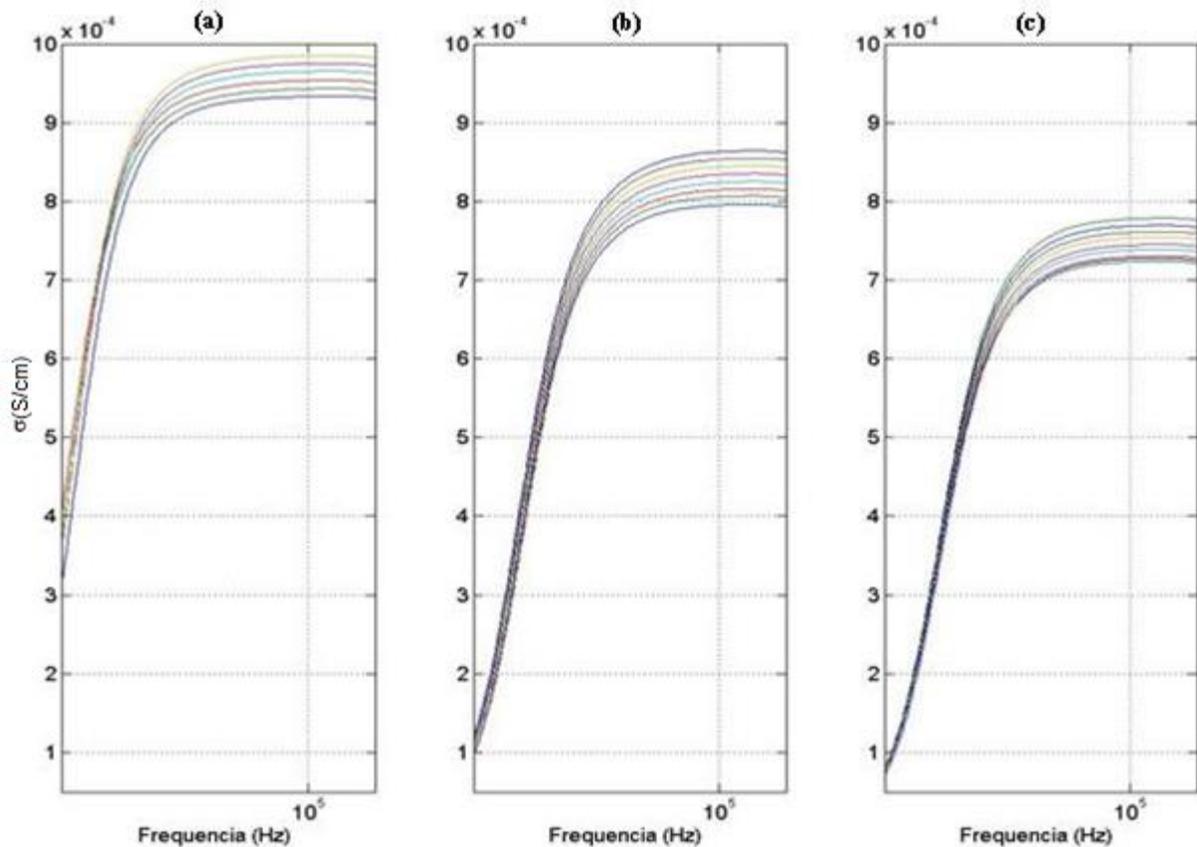
Assim, a partir dos dados obtidos pode-se notar que a constante dielétrica apresentou a tendência a diminuir conforme a concentração de óleo aumenta, conforme premissa do modelo de Maxwell. Também foi possível observar um comportamento das curvas semelhante ao comportamento das curvas de água, o que reforça a tese de que as emulsões seguem a propriedade do meio contínuo.

FIGURA 4.38 – Condutividade das emulsões óleo em água 1Kg/m³

(a) 50% de óleo

(b) 55% de óleo

(c) 60% de óleo



Com base nas curvas da Figura 4.38 e utilizando o mesmo método usado para encontrar as condutividades da água, foram encontradas as condutividades das emulsões mostradas na Tabela 4.16 .

Assim como para as emulsões de água 1Kg/m³, as curvas das emulsões óleo em água 10Kg/m³ também foram medidas. Os resultados são mostrados pela Figura 4.39 onde para as emulsões de 50%, 55% e 60 de óleo a faixa de temperatura analisada foi de 33°C à 41°C.

TABELA 4.16 – Dados da condutividade das emulsões óleo em água 1Kg/m³

50% de óleo		55% de óleo		60% de óleo	
T (°C)	Condutividade (μS/cm)	T (°C)	Condutividade (μS/cm)	T (°C)	Condutividade (μS/cm)
34	934	34	796	34	724
35	943	35	807	35	730
36	954	36	816	36	739
37	965	37	825	37	745
38	975	38	835	38	754
39	985	39	845	39	761
40	-	40	855	40	770
41	-	41	864	41	779

Como pode ser visto na Figura 4.39 o comportamento das emulsões com água 10Kg/m³ apresentou a mesma tendência das emulsões com água 1Kg/m³, onde a condutividade diminui conforme a concentração de óleo aumenta. Ou seja, para as emulsões 10Kg/m³ também vale o conceito do modelo de Maxwell. Também foi observado o mesmo comportamento das curvas da água 10Kg/m³ que reforça a tese que a propriedade da emulsão segue a propriedade do meio contínuo.

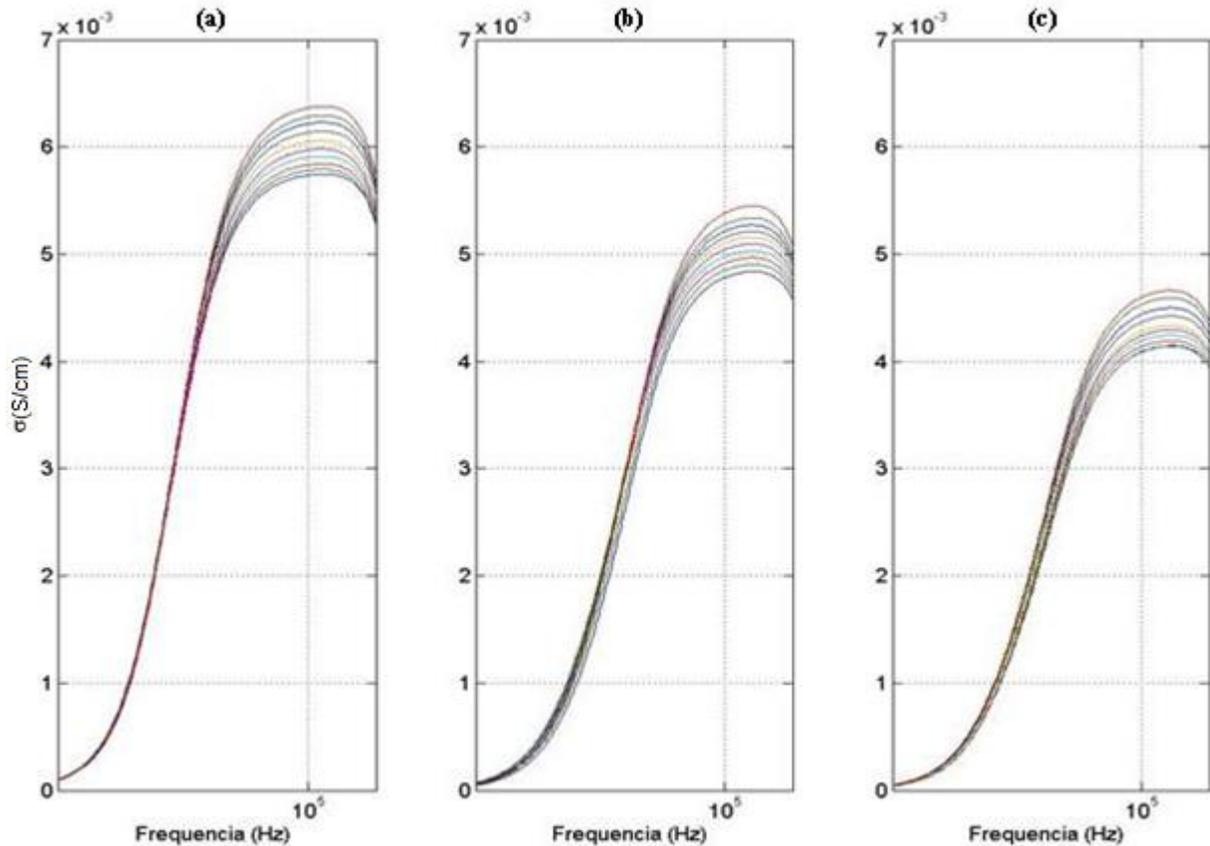
Através do método utilizado para encontrar a condutividade na melhor faixa de frequência, foram encontradas as condutividades das emulsões óleo em água 10Kg/m³, que são mostradas pela Tabela 4.17.

FIGURA 4.39 – Condutividade das emulsões óleo em água 10Kg/m³

(a) 50% de óleo

(b) 55% de óleo

(c) 60% de óleo



Depois de medir as condutividades das emulsões e das águas utilizadas como meio contínuo, tem-se agora todos os dados necessários para a comparação com o modelo teórico de Maxwell. Lembrando que para comparar um ponto com o modelo teórico é necessário utilizar a relação entre a condutividade da emulsão e a condutividade do meio contínuo $\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)$, conforme a Equação 3.9. E, para cada temperatura analisada utiliza-se os dados das condutividades correspondentes àquela temperatura.

Os resultados da comparação entre os dados medidos e o modelo teórico de Maxwell são mostrados pelas Figuras 4.40 à 4.42.

TABELA 4.17 – Dados da condutividade das emulsões óleo em água 10Kg/m³

50% de óleo		55% de óleo		60% de óleo	
T (°C)	Condutividade (μS/cm)	T (°C)	Condutividade (μS/cm)	T (°C)	Condutividade (μS/cm)
33	5746	33	4700	33	4040
34	5790	34	4761	34	4037
35	5843	35	4819	35	4082
36	5911	36	4876	36	4131
37	5980	37	4936	37	4177
38	6057	38	4990	38	4213
39	6145	39	5039	39	4295
40	6229	40	5093	40	4363
41	6292	41	5156	41	4448

FIGURA 4.40 – Comparação dos dados calculados e medidos para:

(a) 34°C

(b) 35°C

(c) 36°C

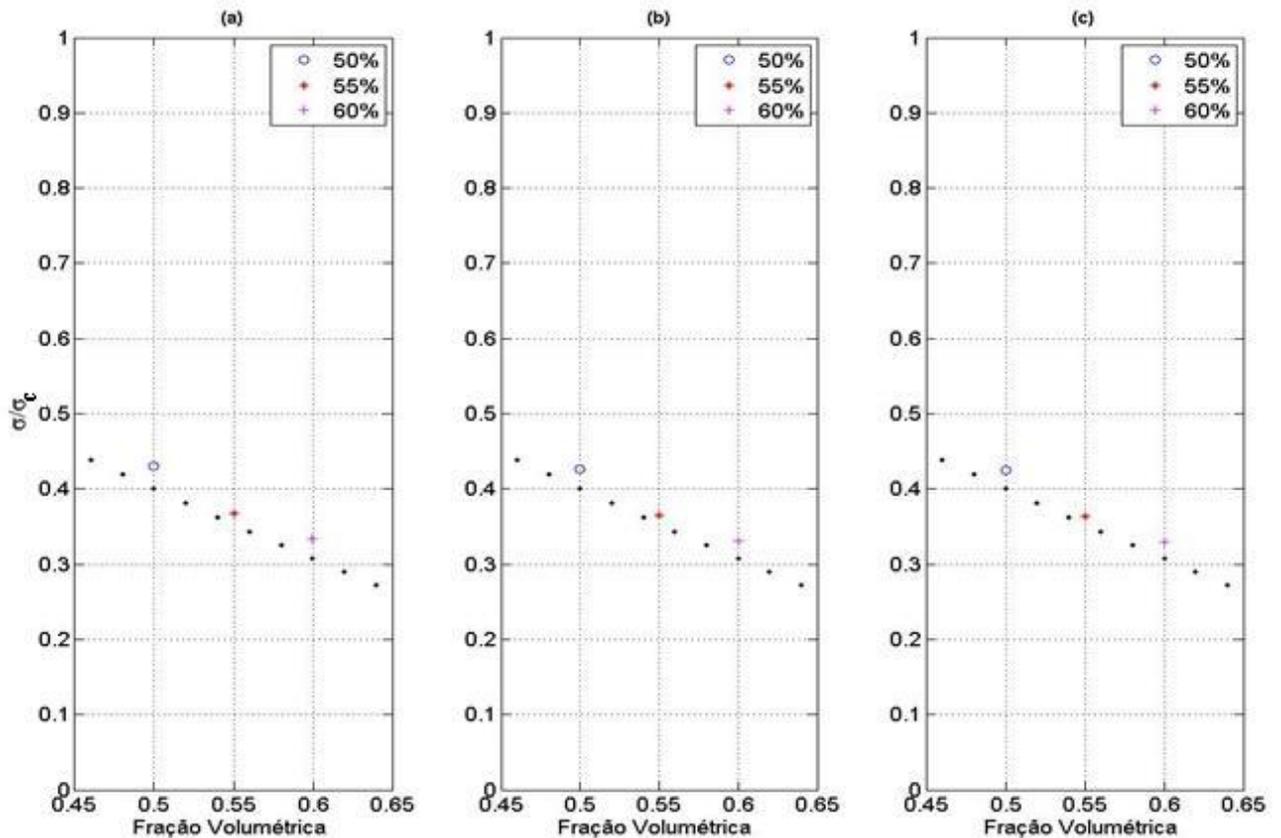
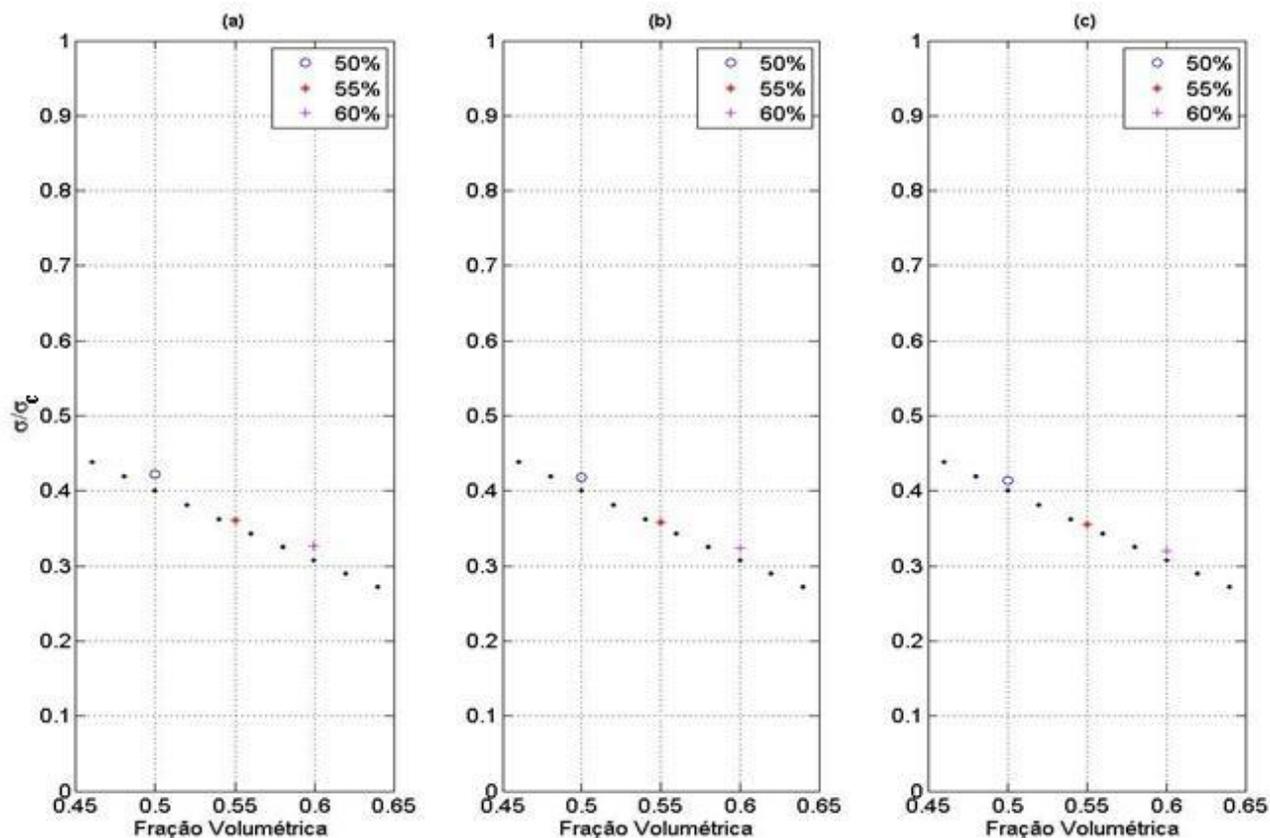


FIGURA 4.41– Comparação dos dados calculados e medidos para:

(a) 37°C

(b) 38°C

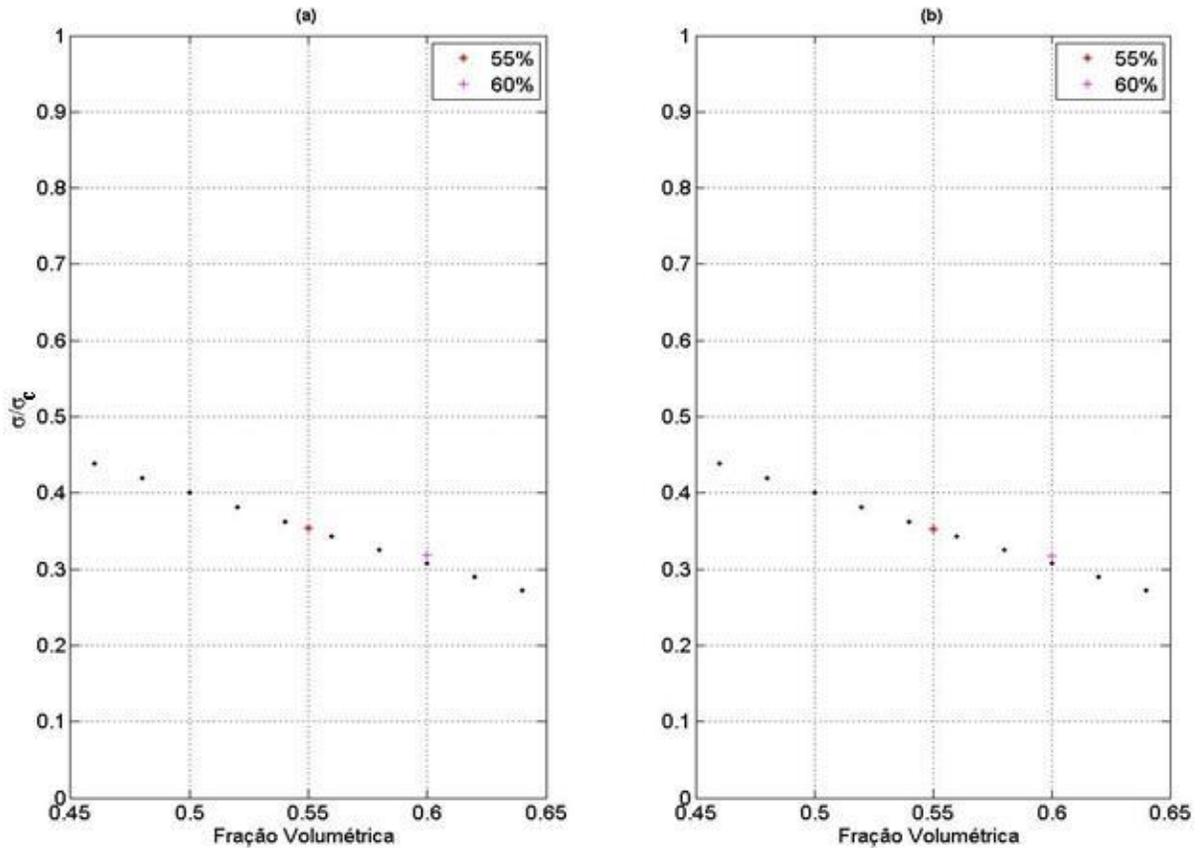
(c) 39°C



Como pode ser visto a partir das Figuras 4.40 à 4.42, os resultados da condutividade calculada $\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)$ das emulsões com água 1Kg/m³ apresentou um desvio do modelo teórico de Maxwell. Os pontos correspondentes às emulsões de 50%, 55% e 60% se alocaram acima da curva do modelo, o que significa que os erros da medição afetaram em proporções diferentes a condutividade da água e a condutividade da emulsão.

Os erros eram esperados na medição das emulsões de óleo em água pelo fato da constante de célula utilizada ser muito inferior à constante indicada, como pode ser visto na Tabela 9.1 (ICControls, 2005). Uma explicação mais detalhada sobre os erros causados pela constante da célula não adequada será dada mais a frente.

FIGURA 4.42 – Comparação entre os dados calculados e medidos para
 (a) 40°C
 (b) 41°C



Os erros calculados para as emulsões com água 1Kg/m³ são apresentados pela Tabela 4.18.

TABELA 4.18 – Erros para as emulsões óleo em água 1Kg/m³

50% de óleo		55% de óleo		60% de óleo	
T(°C)	Erro(%)	T(°C)	Erro(%)	T(°C)	Erro(%)
34	7,11	34	3,85	34	7,83
35	6,31	35	3,35	35	6,92
36	5,83	36	2,86	36	6,50
37	5,35	37	2,29	37	5,69
38	4,47	38	1,60	38	5,00
39	3,41	39	0,65	39	3,86
40	-	40	0,19	40	3,35
41	-	41	0,20	41	3,06

Como pode ser visto os erros encontrados foram considerados altos, chegando a um máximo de 8%.

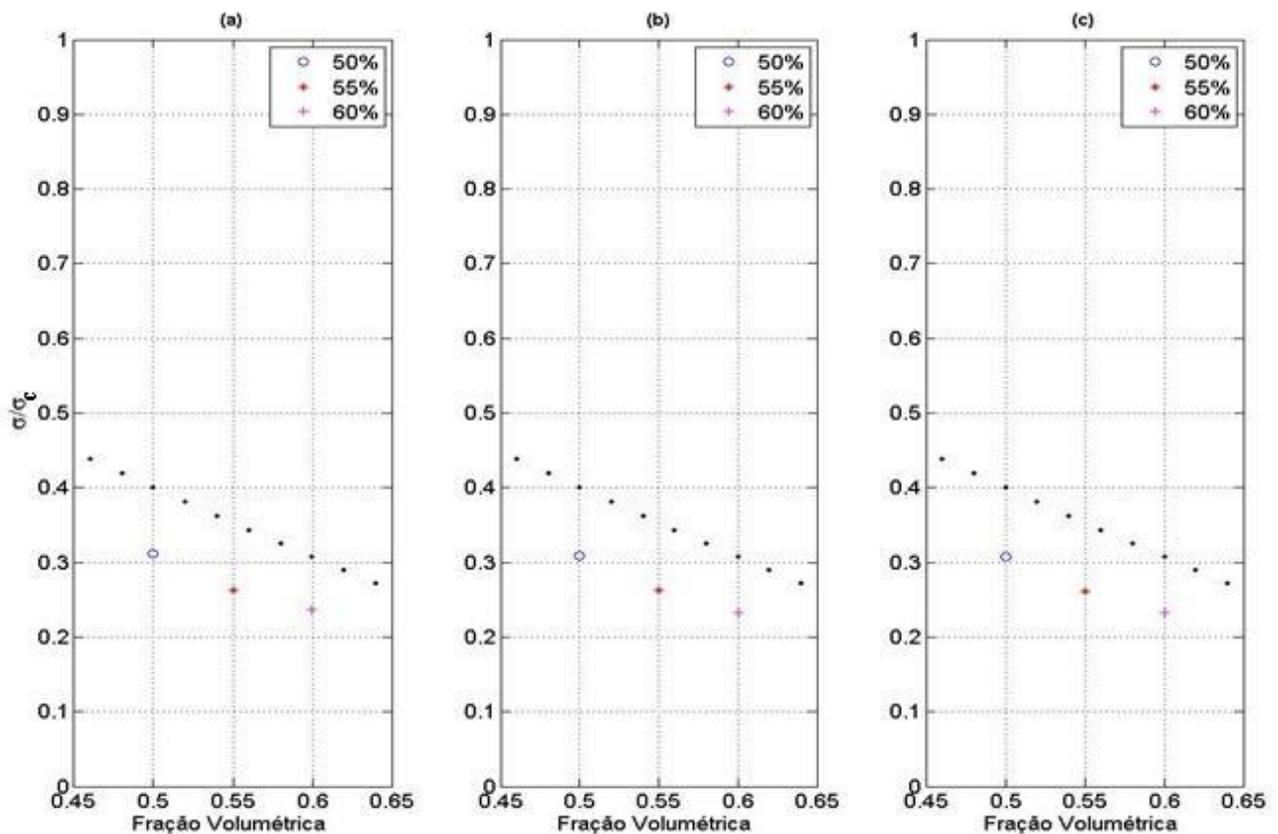
Por fim, os dados das emulsões óleo em água 10Kg/m^3 foram comparados com o modelo teórico de Maxwell. As Figuras 4.43 à 4.44 mostram os resultados dessa comparação.

FIGURA 4.43 – Comparação entre os dados calculados e medidos para:

(a) 33°C

(b) 34°C

(c) 35°C



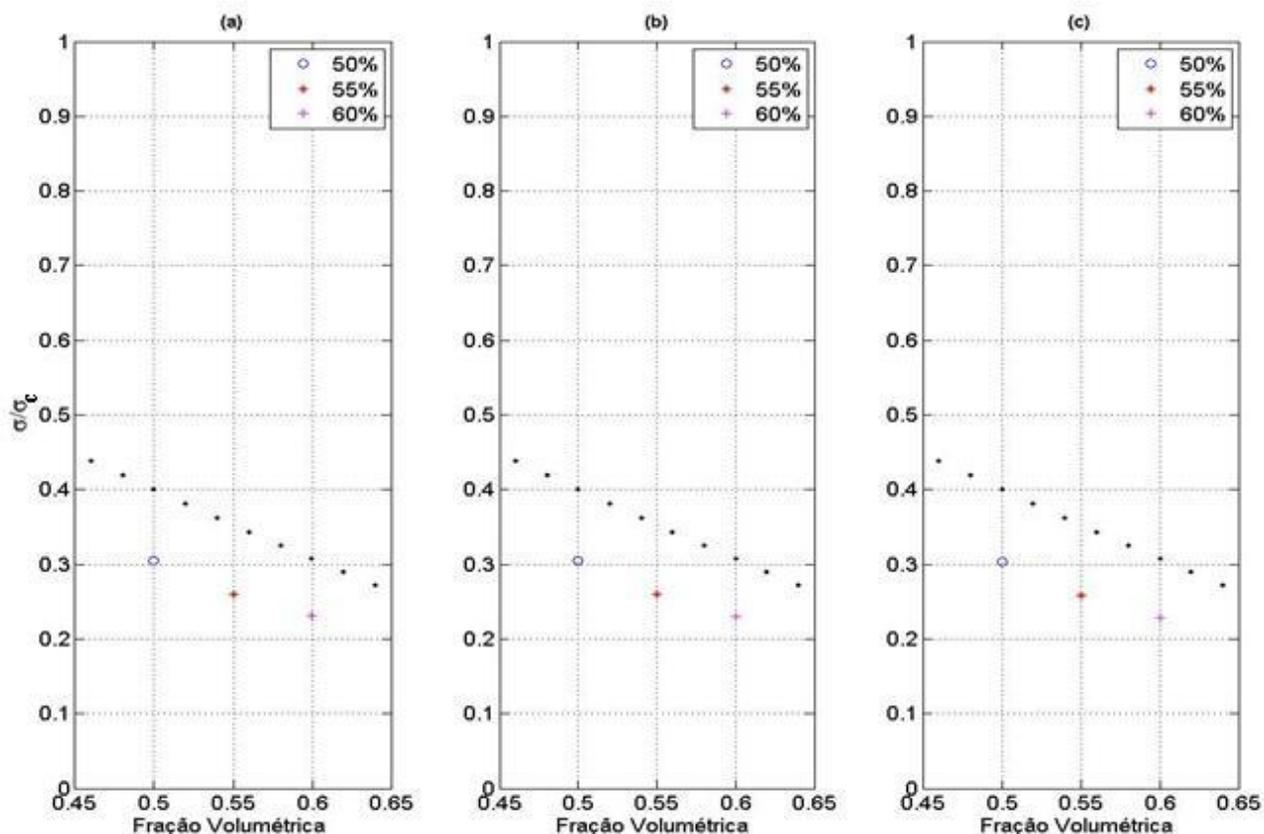
Em um primeiro momento pode-se notar que os dados das curvas das emulsões de 10Kg/m^3 se alocaram mais distantemente do modelo de Maxwell, comparado com os dados das emulsões de 1Kg/m^3 .

FIGURA 4.44 - Comparação entre os dados calculados e medidos para:

(a) 36°C

(b) 37°C

(c) 38°C



Esse maior erro encontrado nas comparações das emulsões 10Kg/m³ se deve a maior condutividade apresentada por essas soluções. Foi observado na Figura 9.1, conforme a condutividade da solução analisada aumenta uma constante de célula maior é exigida para uma boa precisão dos resultados. Deste modo, como as emulsões de água 10Kg/m³ apresentam uma maior condutividade, é possível dizer que o erro encontrado para essas soluções tende a ser maior também, considerando que a constante da célula foi mantida igual.

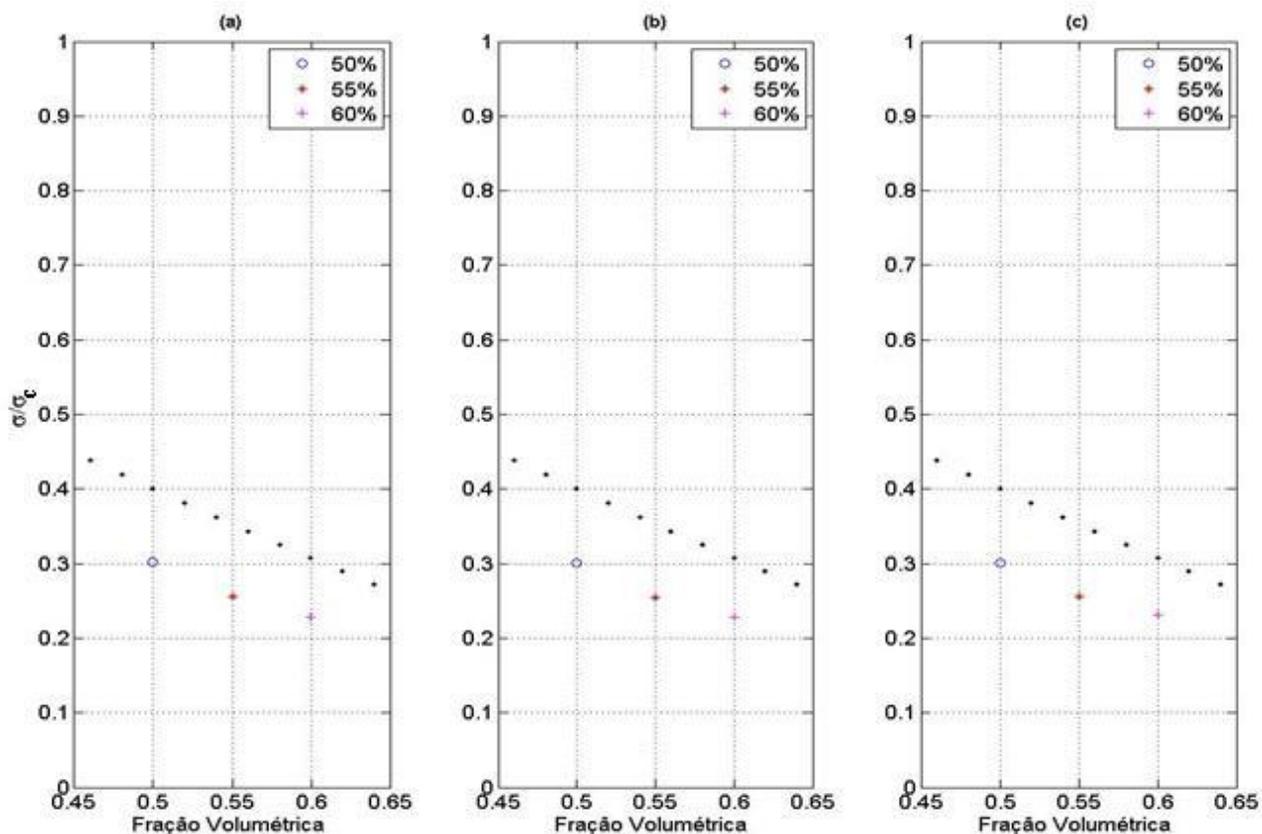
Assim como nas emulsões com água 1Kg/m³, também pode-se dizer que o erro encontrado para as medidas da condutividade da água foram diferentes dos erros encontrados para as medidas das emulsões. Caso contrário era esperado que os pontos se alocassem na curva conforme o modelo de Maxwell.

FIGURA 4.45 - Comparação entre os dados calculados e medidos para:

(a) 39°C

(b) 40°C

(c) 41°C



Os erros calculados para as emulsões com água 10Kg/m³ são mostrados na Tabela 4.19.

TABELA 4.19 – Erros para as emulsões óleo em água 10Kg/m³

50% de óleo		55% de óleo		60% de óleo	
T(°C)	Erro(%)	T(°C)	Erro(%)	T(°C)	Erro(%)
33	28,27	33	34,48	33	29,93
34	29,21	34	34,66	34	32,01
35	29,99	35	34,98	35	32,48
36	30,98	36	35,86	36	33,36
37	31,31	37	36,00	37	33,64
38	32,02	38	36,86	38	34,86
39	32,42	39	37,82	39	34,47
40	32,74	40	38,42	40	34,33
41	32,88	41	38,26	41	33,07

É possível observar que o erro máximo para as emulsões com água 10Kg/m³ chega a aproximadamente 38%, o que tornaria a predição da concentração de água impossível.

Como foi visto nos resultados acima o erro aproximado das condutividades medidas das águas 1Kg/m³ e 10Kg/m³ de NaCl manteve-se na casa dos 7%, onde essa inexatidão é causada pelos efeitos secundários que ocorrem na solução durante a análise. Isso acontece porque os efeitos reativos são aumentados quando se utiliza uma constante de célula pequena, assunto que será explicado mais à frente.

Porém, quando a relação condutividade da emulsão pela condutividade da água $\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)$ era calculada, o erro encontrado foi de até 8% para as emulsão de água 1Kg/m³ e de cerca de 38% para as emulsões de água 10Kg/m³. Isso prova, como já foi dito anteriormente, que o erro obtido nas medições das emulsões é diferente do erro encontrado nas medições da água.

Essa diferença na margem de erro da medição pode ser explicada pela adição do óleo ao sistema. Como o óleo não é um material condutivo e praticamente não apresenta efeitos de reatância expressivos, seu papel em uma emulsão como meio disperso é simplesmente dificultar a movimentação dos íons. Deste modo a influência do óleo nas medições de impedância elétrica é notada somente na parte real, como pode ser visto simplifcadamente na Equação 4.1:

$$\frac{R_e}{R_a} = \frac{R_a + R_o}{R_a} \quad , \quad (4.1)$$

onde R_e representa a resistência da emulsão, R_a representa a resistência da água e R_o representa a resistência do óleo. A partir da equação, ao aumentar a resistência da água R_a devido ao erro de medição e manter a resistência do óleo no mesmo valor, pois ele está livre de efeitos secundários, conclui-se que o denominador da equação sofreu um aumento relativo maior que o numerador.

Como a condutividade é inversamente proporcional à resistência, pode-se dizer que a condutividade da emulsão (numerador) sofreu uma diminuição menor que a condutividade da

água (denominador). Assim explica-se o fato dos pontos das emulsões de água 1Kg/m^3 aparecerem acima da curva do modelo de Maxwell.

Já os pontos da água 10Kg/m^3 ficaram alocados abaixo da curva de Maxwell, o que presume que a condutividade da emulsão diminuiu mais que a condutividade da água. Esse fato ocorre porque ao mesmo tempo em que a resistência das emulsões diminuiu devido ao aumento do número de íons, esse mesmo aumento provoca uma dupla camada mais intensa e, conseqüentemente uma maior região de difusão, além do aumento da indutância. Assim, com o aumento dos efeitos secundários (impedância de erro) e a diminuição da resistência real da solução, o aumento da salinidade provoca também um grande aumento do erro da medição.

Para poder avaliar melhor os efeitos atuantes na solução durante a análise, com o objetivo de avaliar a possibilidade do desenvolvimento de um fator de correção que permitisse o uso de um sensor, com uma constante de célula relativamente baixa (similar à utilizada neste trabalho), para a predição da concentração de água em emulsões óleo em água com uma boa precisão, foi desenvolvido um modelo, abordado no Capítulo 3, que reproduzisse todas as características das curvas experimentais encontradas.

Para isso foi necessário encontrar as resistências reais de todas as soluções analisadas para serem alimentadas ao modelo. As resistências reais encontradas são mostradas pelas Tabelas 4.20 e 4.21.

Com as resistências reais encontradas, os outros elementos modelo de impedância criado foram estimados até que as curvas experimental e teórica coincidissem. Para isso foram comparadas as curvas da resistência, da reatância capacitiva, da condutância e da susceptância das soluções analisadas, de modo que quando todas elas apresentaram uma condição de igualdade com as curvas teóricas simultaneamente, os valores da indutância, capacitância da água, capacitância da dupla camada, resistência da dupla camada e resistência de difusão foram tomados como condizentes com os valores reais dos mesmos durante os ensaios.

TABELA 4.20 – Resistências reais das águas 1Kg/m³ e 10Kg/m³ de NaCl

Água 1Kg/m ³				Água 10Kg/m ³			
T(°C)	R(Ohm)	T(°C)	R(Ohm)	T(°C)	R(Ohm)	T(°C)	R(Ohm)
25	15,320	44	10,661	25	1,766	44	1,226
26	15,001	45	10,479	26	1,729	45	1,204
27	14,691	46	10,301	27	1,694	46	1,183
28	14,392	47	10,128	28	1,659	47	1,163
29	14,102	48	9,960	29	1,626	48	1,143
30	13,821	49	9,796	30	1,593	49	1,124
31	13,548	50	9,635	31	1,562	50	1,106
32	13,284	51	9,479	32	1,531	51	1,088
33	13,027	52	9,327	33	1,502	52	1,070
34	12,779	53	9,178	34	1,473	53	1,053
35	12,537	54	9,033	35	1,444	54	1,036
36	12,302	55	8,892	36	1,417	55	1,019
37	12,075	56	8,753	37	1,391	56	1,002
38	11,853	57	8,619	38	1,365	57	0,986
39	11,638	58	8,487	39	1,342	58	0,971
40	11,442	59	8,358	40	1,317	59	0,956
41	11,238	60	8,232	41	1,293	60	0,941
42	11,041	61	8,109	42	1,270	61	0,926
43	10,849	62	7,989	43	1,247	62	0,914

O modelo criado foi aplicado e comparado com os dados das águas 1Kg/m³ e 10Kg/m³ em todas as temperaturas analisadas, além das emulsões 50%, 55% e 60% de óleo, também em todas as temperaturas. Foram apresentados os resultados de resistência (*R*), reatância capacitiva (*X_c*), condutância (*G*) e susceptância (*B*) somente para a água 1Kg/m³ à 25°C, a fim de comprovar a relevância da modelagem com os dados reais medidos.

TABELA 4.21 – Resistências reais para as emulsões de água 1Kg/m³ e 10Kg/m³ de NaCl

Água 1Kg/m ³				Água 10Kg/m ³			
Concentração de Óleo	50%	55%	60%	Concentração de Óleo	50%	55%	60%
T(°C)	R(Ohm)			T(°C)	R(Ohm)		
34	31,946	36,206	39,983	33	3,754	4,255	4,255
35	31,343	35,522	39,242	34	3,681	4,172	4,172
36	30,756	34,857	38,523	35	3,610	4,091	4,091
37	30,186	34,211	37,823	36	3,542	4,015	4,015
38	29,633	33,584	37,185	37	3,477	3,940	3,940
39	29,095	32,974	36,525	38	3,413	3,868	3,868
40	-	32,418	35,883	39	3,354	3,801	3,801
41	-	31,842	35,258	40	3,292	3,731	3,731
				41	3,231	3,662	3,662

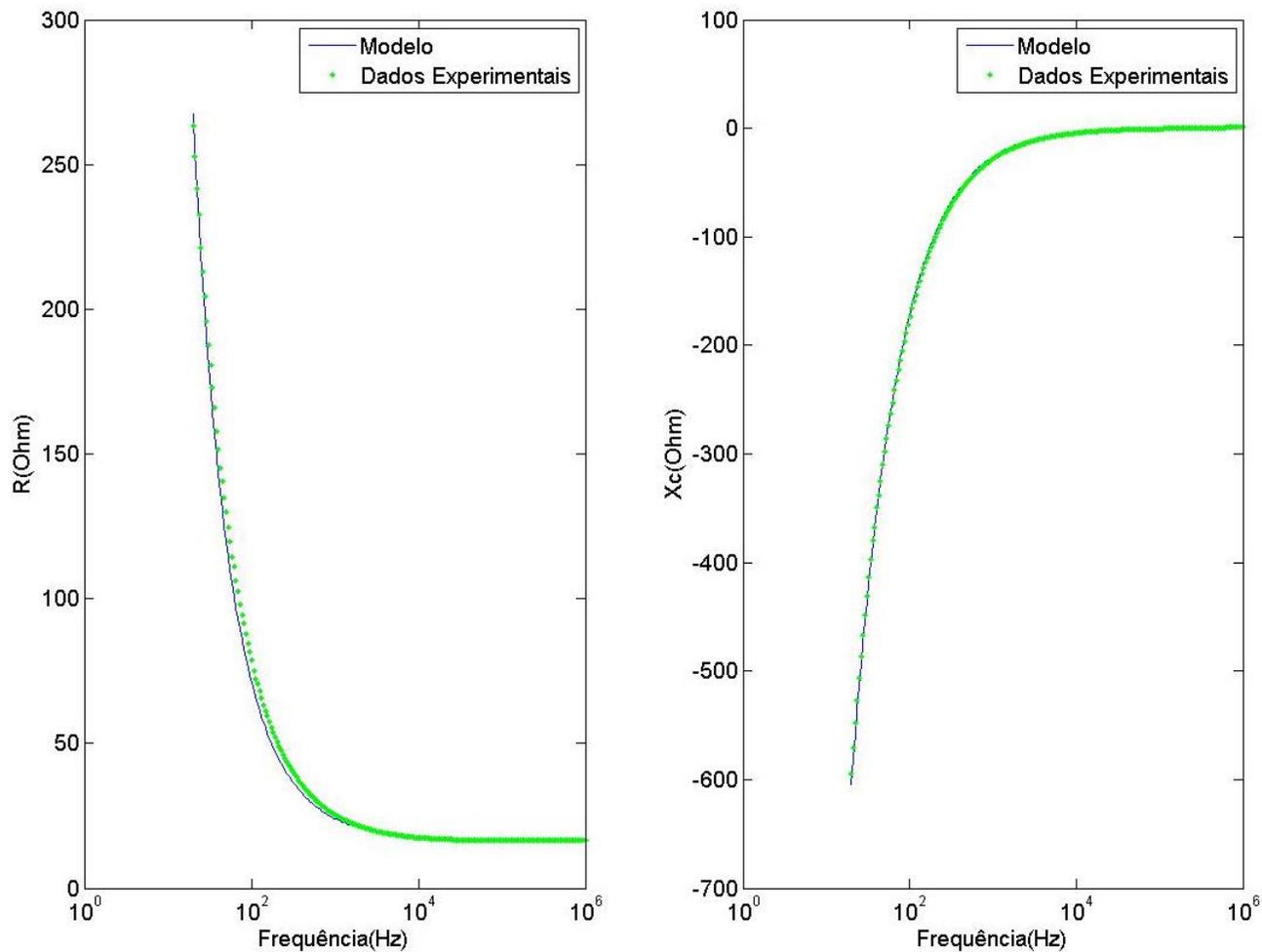
A Figura 4.46 apresenta os resultados de R e X_c do modelo de impedância comparados com os pontos da medição para a água 1Kg/m³ de NaCl à 25°C.

Como pode ser visto a partir da Figura 4.46, os pontos medidos no procedimento experimental se posicionaram no gráfico quase que perfeitamente no mesmo local onde passa a curva do modelo teórico. Ou seja, para as curvas de resistência e reatância capacitiva o modelo teórico mostrou prever com propriedade o comportamento real da solução durante o andamento do teste.

Depois de analisados R e X_c da solução, agora é a vez de analisarmos as curvas de condutância e susceptância e verificar se o modelo também mostrou a precisão vista nas curvas de resistência e reatância capacitiva.

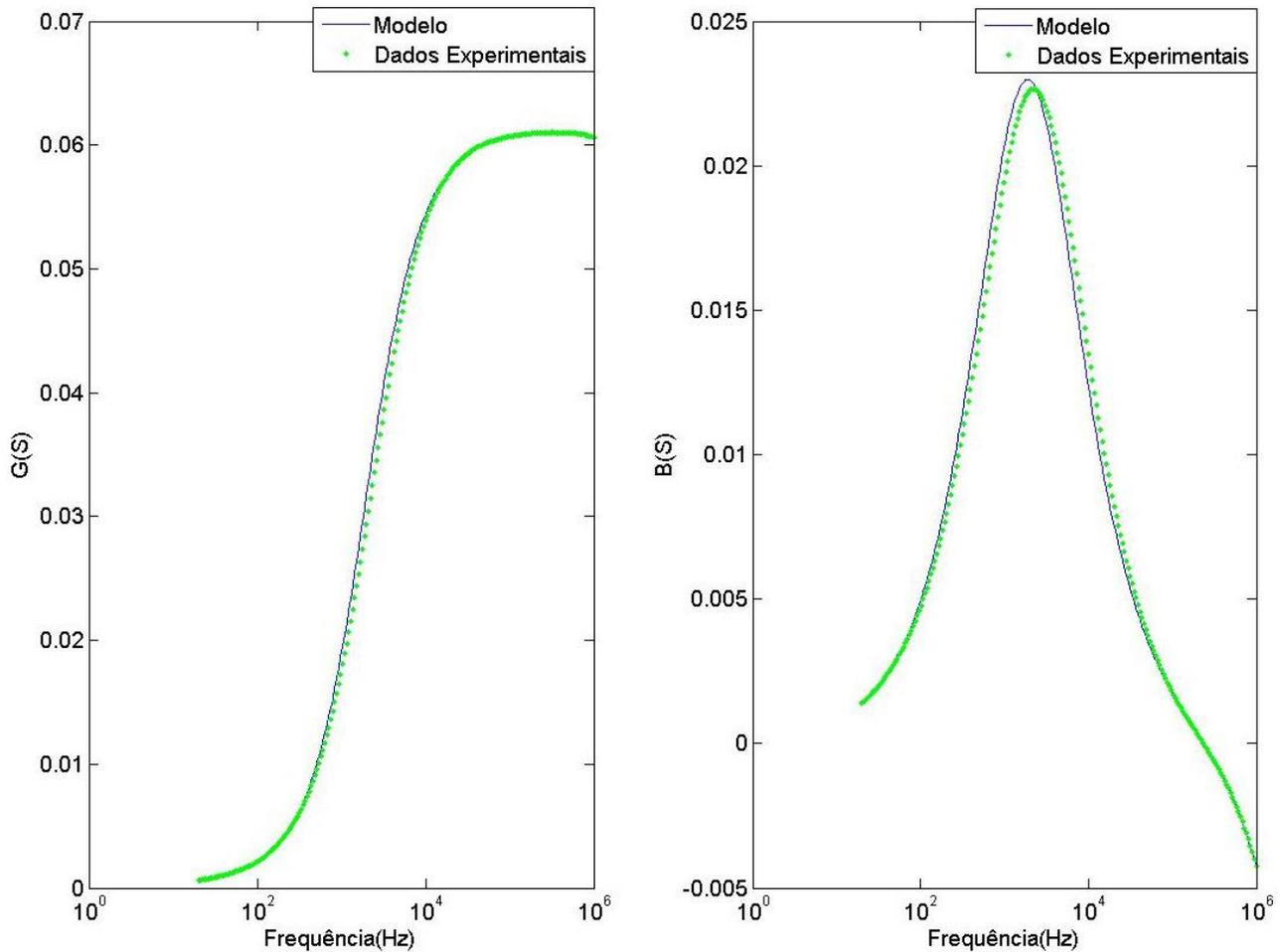
A Figura 4.47 mostra a comparação do modelo teórico com as curvas de susceptância e condutância dos dados experimentais.

FIGURA 4.46 – Modelo de impedância para a água 1Kg/m³ à 25°C (R e X_c)



Como pode ser visto a partir da Figura 4.47, o modelo de impedância se encaixa com os dados medidos experimentalmente da condutância G e da susceptância B . Com base nesta análise, pode-se dizer que o modelo de impedância criado consegue prever o comportamento real de substâncias condutivas mantidas sob uma variação de potencial elétrico em uma determinada faixa de frequências.

FIGURA 4.47 – Modelo de impedância para a água 1Kg/m³ à 25°C (*G* e *B*)



Depois de feitas as comparações de todas as curvas experimentais com o modelo de impedância teórico, foi possível obter os valores de todas as indutâncias, capacitâncias da água, capacitâncias da dupla camada, resistências da dupla camada e resistências de difusão envolvidos em todas as análises.

A partir dos valores elementos encontrados pelo modelo de impedância foi possível isolar a parte real da impedância e encontrar a impedância equivalente de erro para cada solução analisada. As Tabelas 4.22 e 4.23 mostram as impedâncias equivalentes para as água 1Kg/m³ e 10Kg/m³ de NaCl.

TABELA 4.22 – Impedância de erro para a água 1Kg/m³

T(°C)	Zerro(Ohm)	Zerro(%)	T(°C)	Zerro(Ohm)	Zerro(%)
25	1,0693	6,98	44	1,3455	12,62
26	1,1659	7,77	45	1,3134	12,53
27	1,2916	8,79	46	1,2910	12,53
28	1,3363	9,29	47	1,2789	12,63
29	1,3861	9,83	48	1,2499	12,55
30	1,4178	10,26	49	1,2506	12,77
31	1,4884	10,99	50	1,2458	12,93
32	1,5542	11,70	51	1,2475	13,16
33	1,5543	11,93	52	1,2422	13,32
34	1,5651	12,25	53	1,2318	13,42
35	1,5391	12,28	54	1,2305	13,62
36	1,5488	12,59	55	1,2259	13,79
37	1,5414	12,77	56	1,2039	13,75
38	1,5018	12,67	57	1,1999	13,92
39	1,4360	12,34	58	1,1922	14,05
40	1,4256	12,46	59	1,1848	14,18
41	1,4395	12,81	60	1,1809	14,34
42	1,4047	12,72	61	1,1759	14,50
43	1,3823	12,74	62	1,1630	14,56

Conforme o modelo, a impedância de erro (%) tende a aumentar conforme a temperatura aumenta, o que prova que a temperatura influencia nos efeitos de dupla camada e de difusão. Quanto maior a temperatura maior será também a influência da dupla camada, da resistência de difusão e da indutância. Isso pode ser explicado devido a viscosidade da água tende a abaixar o que facilita o deslocamento dos íons e, deste modo, facilita a movimentação e alocação dos íons na dupla camada e também, aumenta a região de difusão.

TABELA 4.23 - Impedância de erro para a água 10Kg/m³

T(°C)	Zerro(Ohm)	Zerro(%)	T(°C)	Zerro(Ohm)	Zerro(%)
25	0,1228	6,95	44	0,1840	15,01
26	0,1381	7,99	45	0,1792	14,89
27	0,1444	8,53	46	0,1809	15,30
28	0,1523	9,18	47	0,1766	15,19
29	0,1618	9,95	48	0,1699	14,86
30	0,1649	10,35	49	0,1687	15,01
31	0,1743	11,16	50	0,1675	15,15
32	0,1823	11,90	51	0,1690	15,54
33	0,1866	12,43	52	0,1628	15,22
34	0,1909	12,96	53	0,1644	15,62
35	0,1943	13,46	54	0,1649	15,92
36	0,1903	13,43	55	0,1650	16,20
37	0,1942	13,97	56	0,1625	16,22
38	0,1913	14,01	57	0,1606	16,28
39	0,1876	13,98	58	0,1578	16,25
40	0,1884	14,31	59	0,1592	16,65
41	0,1960	15,16	60	0,1581	16,80
42	0,1861	14,66	61	0,1570	16,95
43	0,1875	15,03	62	0,1568	17,16

Depois da água foram calculadas as impedâncias equivalentes de erro para as emulsões. As Tabelas 4.24 e 4.25 mostram os resultados obtidos.

Como pode ser visto as emulsões tendem a seguir o mesmo comportamento da água sob o aumento de temperatura. O que prova mais uma vez conforme a temperatura aumenta, os efeitos de dupla camada, resistência de difusão e indutância também tendem a crescerem. Porém, os erros apresentados para as emulsões de 10Kg/m³ foram altíssimos chegando a aproximadamente 65% no pior dos casos.

TABELA 4.24 - Impedância de erro para as emulsões 1Kg/m³

Concentração de Óleo	50%		55%		60%	
	Zerro(Ohm)	Zerro(%)	Zerro(Ohm)	Zerro(%)	Zerro(Ohm)	Zerro(%)
T(°C)						
34	1,5721	4,26	2,8633	7,91	0,7139	1,72
35	1,6252	5,19	3,0173	8,49	0,2965	0,73
36	1,8504	6,02	3,2584	9,35	0,0033	0,01
37	2,0313	6,73	3,4779	10,17	0,4018	1,02
38	2,2591	7,62	3,6430	10,85	0,6466	1,68
39	2,4744	8,5	3,8214	11,59	0,9817	2,6
40	-	-	3,9641	12,23	1,2089	3,25
41	-	-	4,1437	12,79	1,4211	3,89

TABELA 4.25 - Impedância de erro para as emulsões 10Kg/m³

Concentração de Óleo	50%		55%		60%	
	Zerro(Ohm)	Zerro(%)	Zerro(Ohm)	Zerro(%)	Zerro(Ohm)	Zerro(%)
T(°C)						
34	1,6902	45,91	2,3598	56,56	2,5334	52,94
35	1,7127	47,44	2,3625	57,74	2,5450	54,23
36	1,7190	48,53	2,3640	58,88	2,5474	55,32
37	1,7246	49,61	2,3605	59,91	2,5534	56,5
38	1,7223	50,47	2,3644	61,13	2,5764	58,08
39	1,7071	50,9	2,3705	62,36	2,5188	57,77
40	1,7010	51,67	2,3757	63,68	2,4919	58,23
41	1,7119	52,98	2,3695	64,71	2,4417	58,13

Pode ser notado também que, conforme foi dito anteriormente, para as emulsões 1Kg/m³ de NaCl a porcentagem de erro foi menor que a porcentagem de erro da água, o faz com que os pontos referentes as mesmas se encontrem acima da curva teórica de Maxwell. Já para as emulsões 10Kg/m³ a impedância de erro encontrada (%) se mostrou maior que a encontrada para a água, fato este que fez os pontos correspondentes à essas emulsões se encontrarem abaixo da curva de Maxwell.

Essa similaridade entre a conclusão obtida a partir dos dados experimentais e a conclusão obtida pelos dados calculados a partir do modelo de impedância reforça ainda mais a sua relevância do mesmo para a avaliação de soluções condutivas, modelando muito bem os efeitos resultantes nos ensaios.

Também fica claro que a intensidade dos efeitos varia um pouco com a concentração do óleo, onde pôde ser visto que as faixas de erro para cada concentração de óleo eram um pouco diferentes, levando em consideração a mesma concentração salina.

Sem falar que quando a salinidade da água foi alterada, os erros para as emulsões mudaram drasticamente. Como já foi dito anteriormente, o aumento do número de íons na solução gera um grande aumento dos efeitos secundários, que causam a impedância de erro, além de diminuírem a resistência da emulsão, o que aumenta ainda mais a relação entre a impedância de erro e a resistência real da mesma. Ou seja, o erro é intensificado duplamente.

Deste modo, foi provado que a condutividade da emulsão medida em uma célula com constante geométrica muito abaixo da recomendada sofre um erro muito grande. Isso porque os resultados finais são fortemente influenciados pelos efeitos de dupla camada, difusão e indutância que aparecem durante o ensaio.

Pode-se dizer também que o aumento da salinidade contribui para o aumento do erro, ou seja, a variação da concentração iônica da solução é outro fator que afeta consideravelmente os resultados das medições.

Em geral, levando em conta que os pontos tendem a acompanhar a direção da curva de Maxwell porém alocados abaixo ou acima dela, pode-se dizer, reforçando o comentário dito acima, que a concentração de óleo influencia pouco no erro das medições. Mas, de outro lado, a salinidade mostrou ter um papel fundamental na variação da margem de erro das medidas.

Assim, é possível sugerir que, a partir do conhecimento da salinidade da fase contínua da emulsão (água) é possível elaborar um coeficiente de correção que pode ser usado para diminuir

os erros encontrados, mas os mesmos ainda seriam altos comparados com os erros obtidos para as emulsões água em óleo. Ainda, para cada constante de célula diferente seria necessário encontrar um coeficiente apropriado, devido a também grande influência da constante da célula no resultados da condutividade medida, como será visto a frente.

Deste modo, o desenvolvimento de um fator de correção para a minimização dos efeitos secundários e, conseqüentemente do erro nos resultados, poderia ser uma solução para o problema porém, como foi visto acima, o fator dependeria da salinidade da água e da constante da célula, além de que seriam necessários inúmeros ensaios afim de determinar o erro em uma grande faixa de salinidade. Sem falar de que ainda existiriam erros causados pela influência do óleo nos efeitos secundários.

4.3 Constante da Célula

A constante de célula, como foi dito no capítulo 2.9, é a constante que representa a geometria do sensor nos cálculos de condutividade e permissividade dielétrica das soluções. Basicamente ela consiste na relação entre o comprimento entre os eletrodos l e a área dos mesmos A .

No capítulo 2.10 foram apresentadas as definições de resistência, capacitância e indutância de onde foram tiradas as equações abaixo:

$$R = \frac{l}{\sigma A} \quad , \quad (4.2)$$

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{A}{d} \quad e \quad (4.3)$$

$$L = \frac{\phi N}{i} \quad (4.4)$$

Para o caso da resistência da dupla camada, conforme a área aumenta a resistência diminui. Porém a resistência à passagem de um elétron para o eletrodo é tão grande que, mesmo alterando a área ela permanece muito maior que as demais impedâncias do sistema.

Para a resistência de difusão, A também simboliza a área do eletrodo e l representa o comprimento da região de difusão. Conforme a intensidade da movimentação de íons aumenta, o comprimento de difusão também aumenta o que leva a um crescimento da sua impedância. Assim, o comprimento da região de difusão está relacionado com a salinidade da água. Porém, conforme a área do eletrodo aumenta, a resistência de difusão tende a diminuir devido á maior área para a corrente fluir.

Já a resistência da solução está exclusivamente relacionada com a geometria do sensor. Conforme o comprimento entre os eletrodos l aumenta, a resistência da solução tende a aumentar e, quando a área dos eletrodos diminui, o aumento da resistência também é notado.

A capacitância da água, que ocorre devido a polarização das moléculas dipolares, apresenta a área A relacionada com a área dos eletrodos e d a distância entre os centros de carga. Deste modo, conforme a área aumenta a influência da polarização das moléculas de água tende a aumentar no sistema.

A capacitância de dupla camada possui a distância entre o eletrodo e a camada de íons d e a área dos eletrodos A . A distância d é constante desde que o tipo de íon não seja alterado e, conforme a área aumenta, a capacitância de dupla camada tende a aumentar também os seus efeitos. Isso porque quanto maior a área do eletrodo maior será a camada formada sobre ele.

E a indutância que, como pode ser visto, não possui ligação com a geometria do sensor mas somente com o fluxo de íons. Ou seja, quanto maior a movimentação de íons maior a indutância causada, resultado do aumento da salinidade ou aumento da temperatura.

Assim, conforme se diminui a constante da célula, que pode ser feito basicamente de 3 modos:

- Aumentando a área dos eletrodos e mantendo a distância entre eles constante;
- Diminuindo a distância entre os eletrodos e mantendo a área constante e;
- Aumentando a área e diminuindo a distância simultaneamente,

a impedância da solução Z referente aos efeitos principais abordados no trabalho, que são a polarização e condutividade do meio contínuo, tendem a mudar onde a parte real tende a diminuir e a parte imaginária tende a aumentar.

$$Z = \downarrow R - jXc \downarrow \quad (4.5)$$

O inverso ocorre com a admitância onde a condutância tende a aumentar assim como a susceptância.

$$Y = \uparrow G + jB \uparrow \quad (4.6)$$

Então, para o caso das emulsões água em óleo, como a resistência do óleo era muito alta, mesmo com um comprimento l pequeno e uma área grande ela permaneceu alta resultando em uma condutância muito baixa. Já a reatância capacitiva resultante da polarização também diminuiu devido à área grande dos eletrodos o que resultou em uma susceptância relativamente maior que a condutância. Assim, os efeitos da condutância não interferiram nas medições da susceptância.

Deste modo, adotando agora as emulsões óleo em água, para uma constante de célula pequena como a utilizada neste trabalho com uma área grande dos eletrodos e uma distância pequena entre eles, a resistência da solução tende a ser muito baixa enquanto que a resistência de dupla camada continua alta e a resistência à difusão acaba ficando alta relativamente. Isso porque a resistência de difusão diminui somente com o aumento da área e a resistência da solução diminui tanto com o aumento da área como com a diminuição do comprimento.

Já a capacitância da dupla camada tende a aumentar devido o aumento da área. Assim, a impedância referente condutividade do meio contínuo R acaba ficando muito baixa de modo que os outros efeitos da solução não podem ser desconsiderados. A partir da parte real da impedância da solução pode-se ver melhor o que acontece.

$$\frac{R_e X_{c_{dl}}^2}{R_c^2 + X_{c_{dl}}^2} + R_d + \frac{\frac{R_3}{R_3^2 + X_L^2}}{\left(\frac{R_3}{R_3^2 + X_L^2}\right)^2 + \left(\frac{1}{X_{c_i}} - \frac{X_L}{R_3^2 + X_L^2}\right)} \quad (4.7)$$

Por isso, como o R_3 referente a solução diminui muito devido a baixa constante de célula ele não é mais predominante no sistema. A indutância, a polarização da água, a resistência de difusão, a dupla camada e a resistência da dupla camada como pode ser visto na equação também influenciam no resultado final da resistência da solução. Essa influência foi modelada e os resultados já foram apresentados anteriormente.

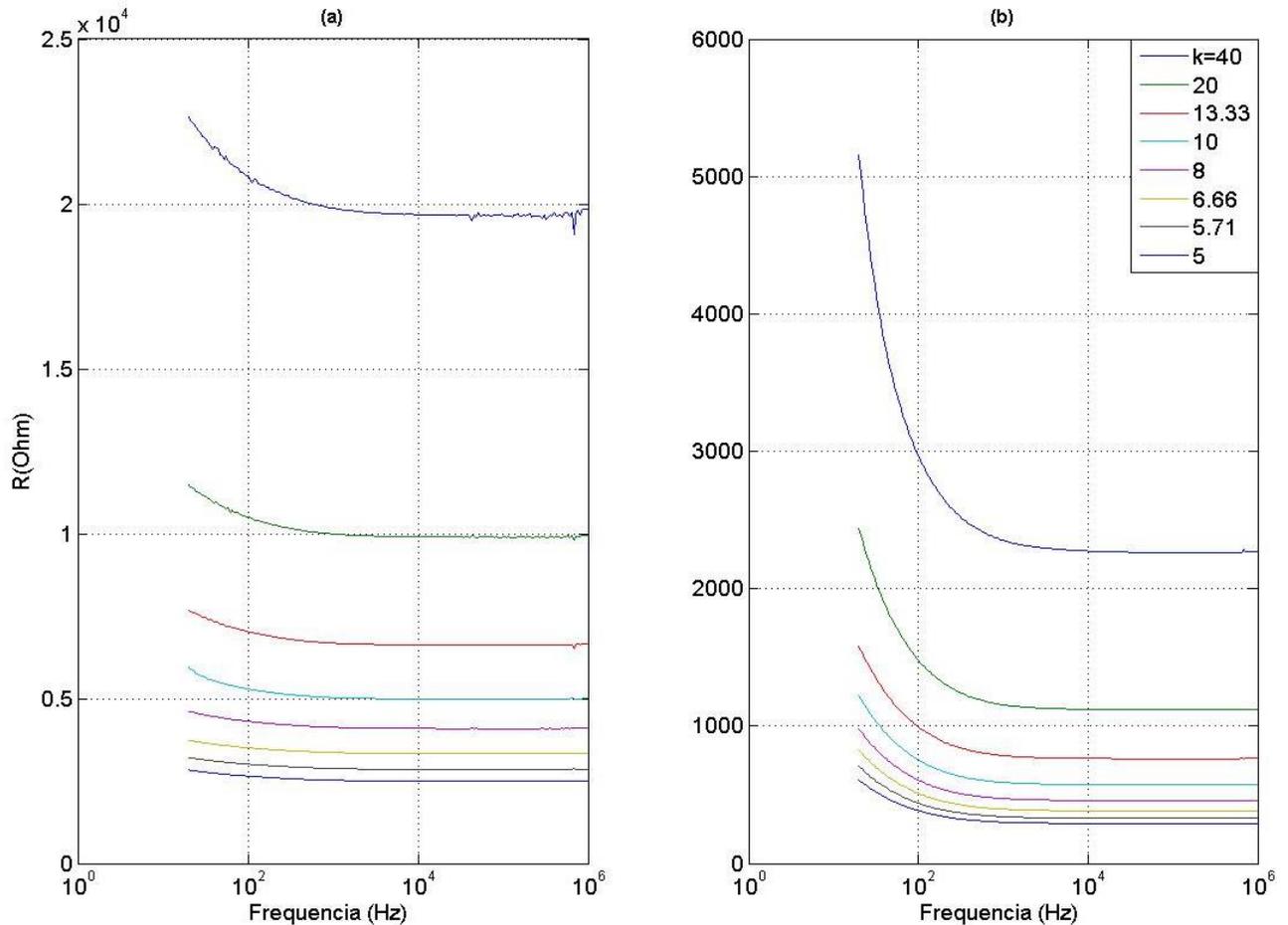
A partir deste fato, e também reforçando o que os fabricantes de condutivímetros aconselham, uma constante de célula maior pode ser a solução mais fácil para o problema das emulsões óleo em água.

Com uma constante de célula, principalmente aumentando o comprimento entre os eletrodos e diminuindo a área, é possível aumentar consideravelmente a resistência da solução R_3 e, também, diminuir os efeitos referentes à polarização, dupla camada, resistência de difusão e resistência de dupla camada.

Deste modo foram realizados ensaios com um sensor com 5 constantes de célula diferentes: 5, 5.71, 6.66, 8, 10, 13.33, 20 e 40. A Figura 4.48 mostra os resultados encontrados para a resistência das água 1Kg/m^3 e 10Kg/m^3 de NaCl.

FIGURA 4.48 – Resistências das águas em células com altas constantes geométricas:

- (a) 1Kg/m³
 (b) 10Kg/m³



Como pode ser visto a partir da Figura 4.48, as resistências das águas 1Kg/m³ ficaram entre aproximadamente 2500 e 25000Ohms o que é bem maior comparado com os cerca de 15Ohms encontrados na célula anterior. Já para a água 10Kg/m³ a resistência ficou entre aproximadamente 300 e 2300Ohms que também é bem maior do que os cerca de 1,7Ohms encontrados com a cuba de testes.

Com isso para provar que o aumento da resistência minimizou os demais efeitos secundários foi obtida a condutância e susceptância das águas. As Figuras 4.49 e 4.50 apresentam os resultados.

FIGURA 4.49 – Condutância (a) e susceptância (b) da água 1Kg/m³

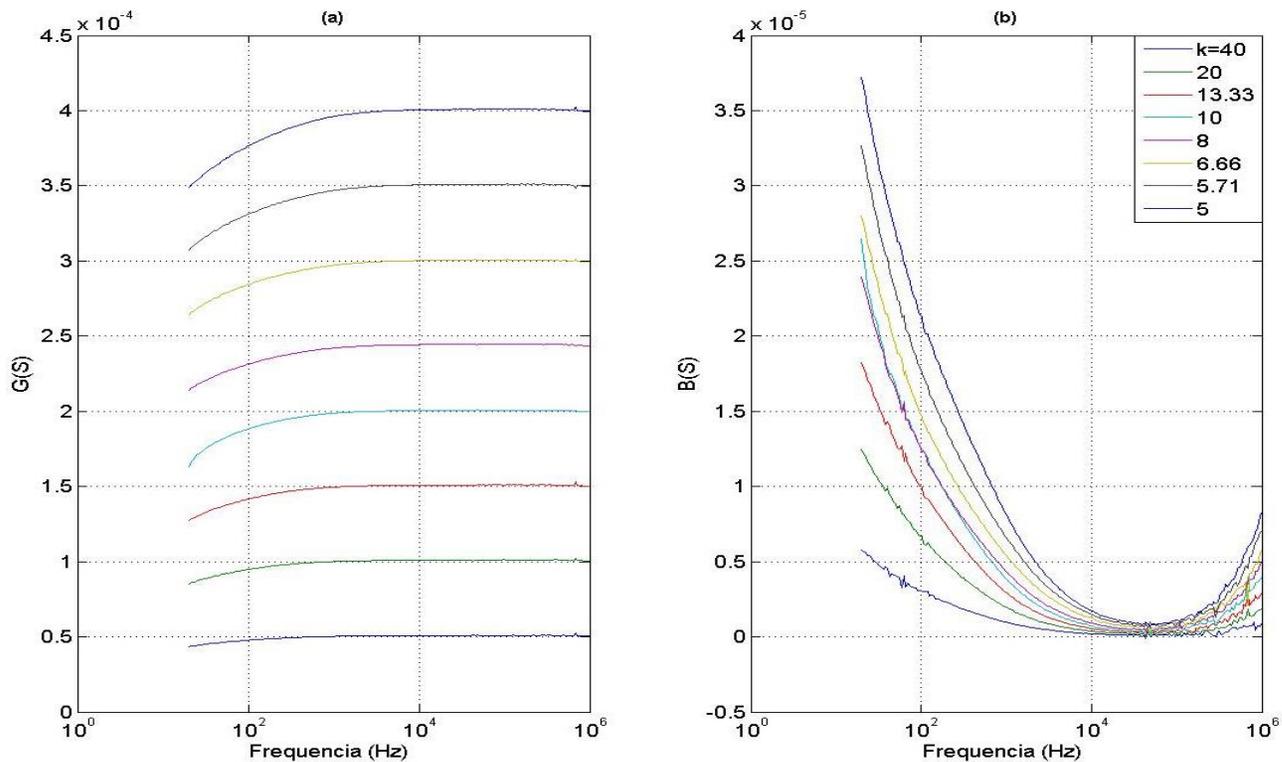
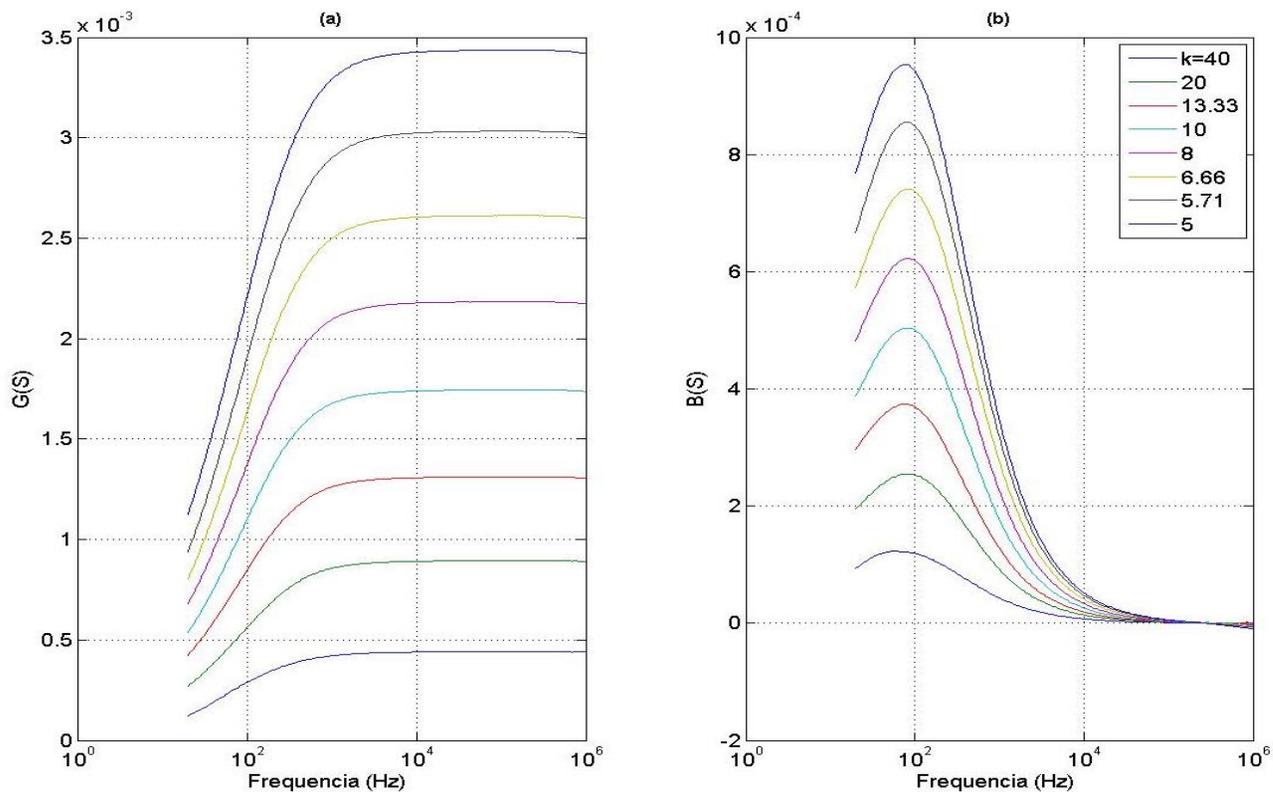


FIGURA 4.50- Condutância (a) e susceptância (b) da água 10Kg/m³



Como pode ser visto a condutância é cerca de 100 vezes maior que a susceptância na faixa de frequência analisada, além de formar um patamar em altas frequências. Isso prova que a influência dos reativos diminuiu bastante. A condutividade encontrada foi dada pelas Figuras 4.51 e 5.52.

FIGURA 4.51 – Condutividade da água 1Kg/m³ variando a geometria da célula

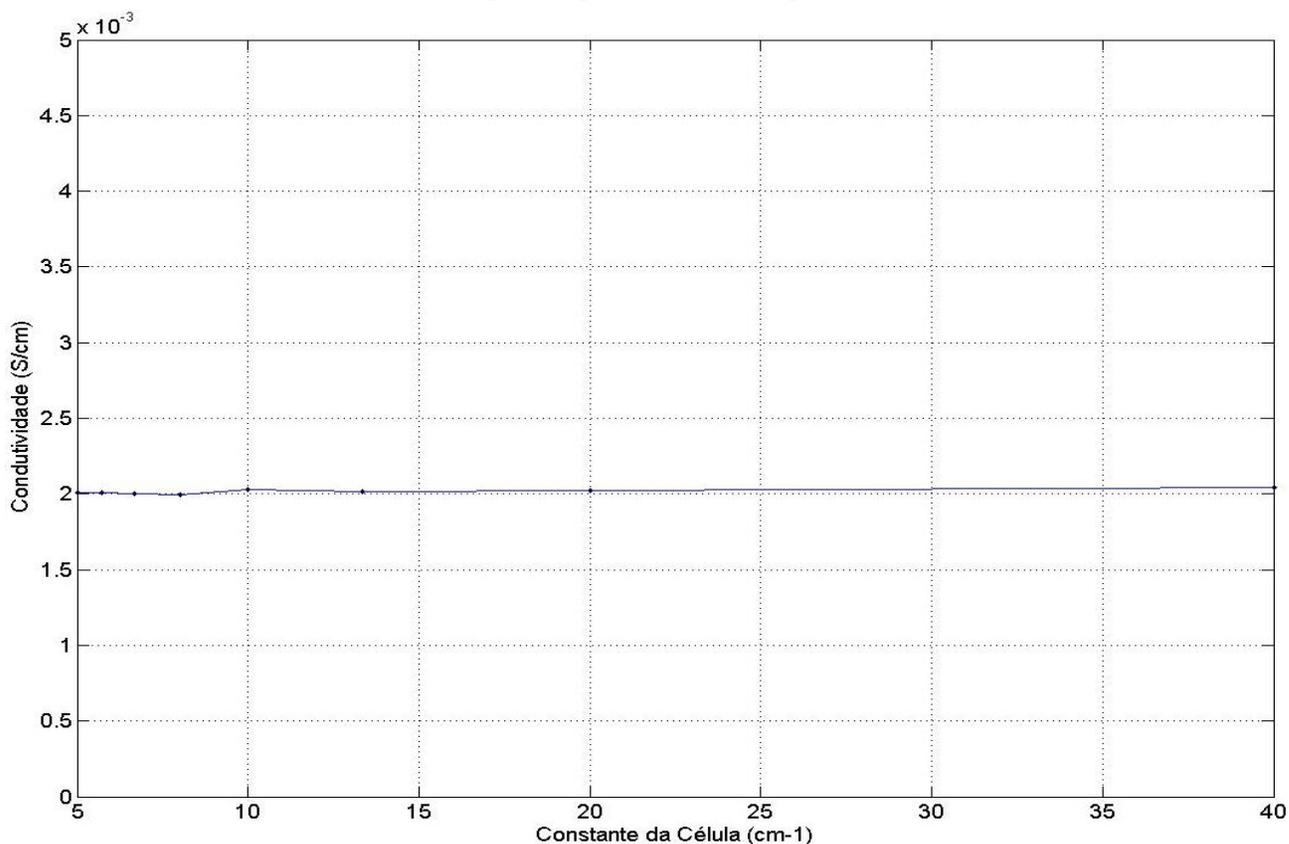
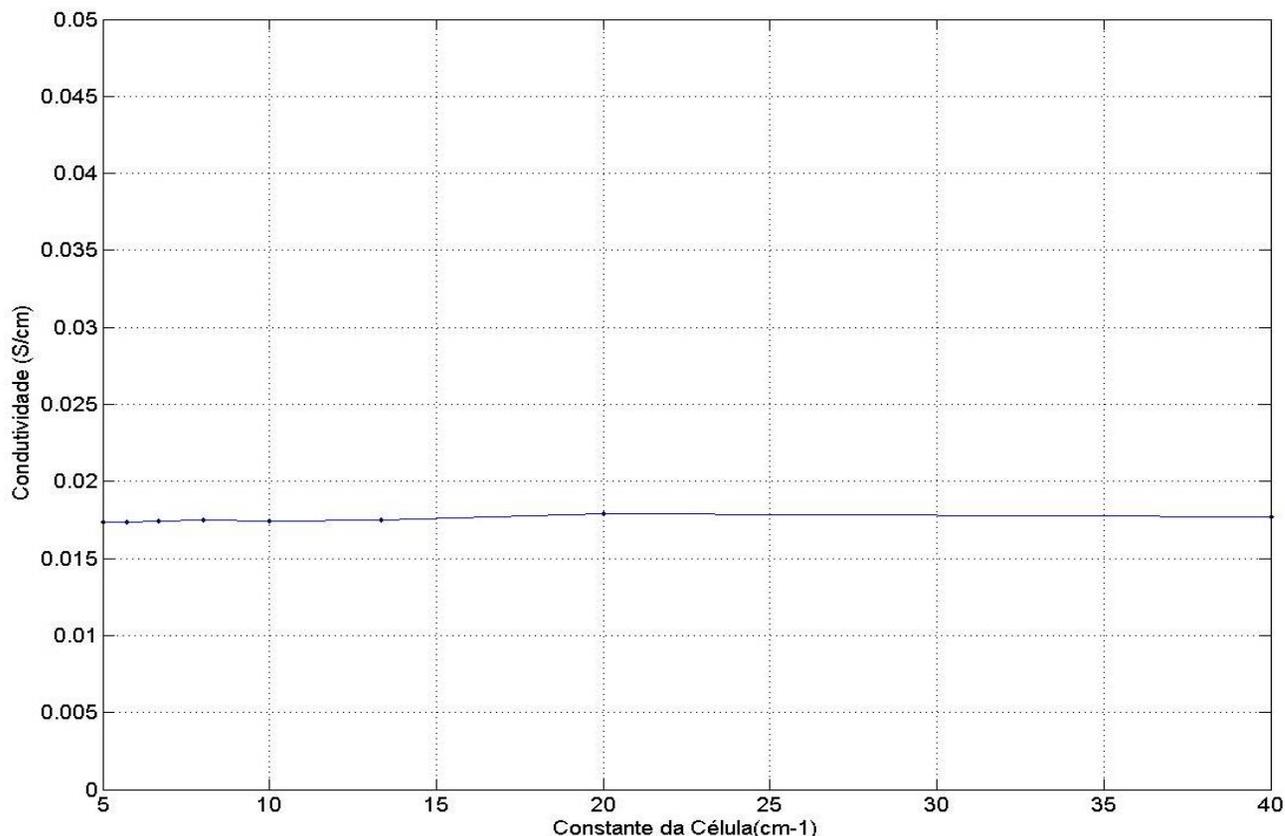


TABELA 4.26 – Resultados da condutividade para altas constantes de célula

Água 1Kg/m ³			Água 10Kg/m ³		
K(cm-1)	σ(μS)	Erro (%)	K(cm-1)	σ(μS)	Erro (%)
40	2029	0,05	40	17701	0,52
20	2024	0,31	20	17705	0,54
13,333	2015	0,72	13,333	17490	0,68
10	2027	0,15	10	17454	0,88
8	2002	1,66	8	17472	0,78
6.666	2005	1,24	6.666	17415	1,11
5.714	2007	1,15	5.714	17331	1,58
5	2006	1,20	5	17378	1,32

FIGURA 4.52 – Condutividade da água 1Kg/m³ variando a geometria da célula



Como pode ser visto, a condutividade obtida com um sensor com alta constante de célula aumentou relativamente a resistência da solução minimizando os efeitos secundários, que interferiam muito nos resultados quando o sensor utilizado possuía uma baixa relação geométrica.

Os erros encontrados são de no máximo 1,6% e podem ser atribuídos também às tolerâncias de fabricação do sensor e ao erro da pipeta utilizada para medir o volume da solução a ser analisada.

Deste modo fica provado que uma constante de célula maior é a solução mais viável e fácil para a medição da condutividade de soluções condutivas. Além de que, a partir de todo conhecimento sobre as soluções obtido nesse trabalho, muito provavelmente o erro para as emulsões irá cair para próximo de zero também. Deste modo, o método para a predição da concentração da água funcionaria, necessitando somente da temperatura e salinidade da água como base.

4.4 Emulsões óleo em água em sensor de placas paralelas

As emulsões óleo em água foram testadas no sensor de placas paralelas de modo a, conforme as conclusões tiradas no capítulo anterior, aumentar a resistência da solução e minimizar os efeitos secundários que influenciavam os resultados.

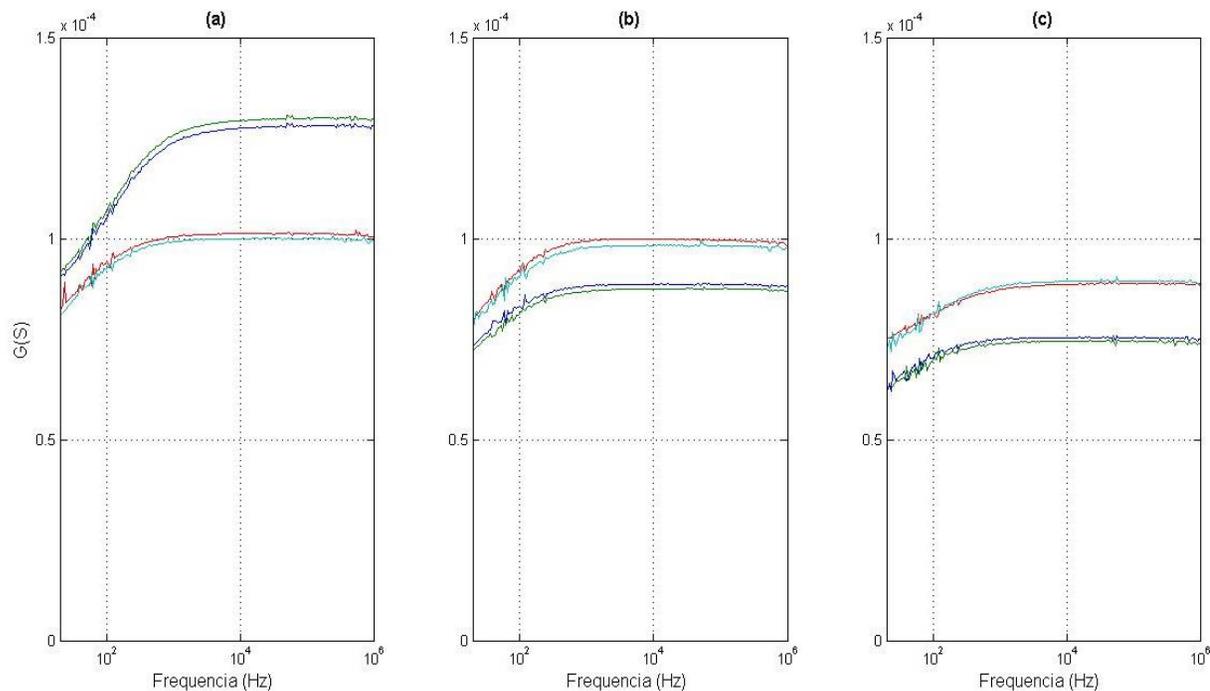
As emulsões com água 1Kg/m^3 foram analisadas e mantiveram o comportamento da condutância e susceptância vista nos dados da água 1Kg/m^3 . Assim, a condutância tende a formar uma região constante em frequências maiores o que facilita a adoção de uma faixa de frequência para a análise dos dados. E a susceptância mostrou uma queda em frequências altas, o que é resultado da diminuição dos efeitos secundários e aumento predominância da resistência da amostra. Os resultados da condutância das emulsões 1Kg/m^3 são mostrados pela Figura 4.53.

FIGURA 4.53 – Condutância das emulsões com água 1Kg/m^3

(a) 50%

(b) 55%

(c) 60%



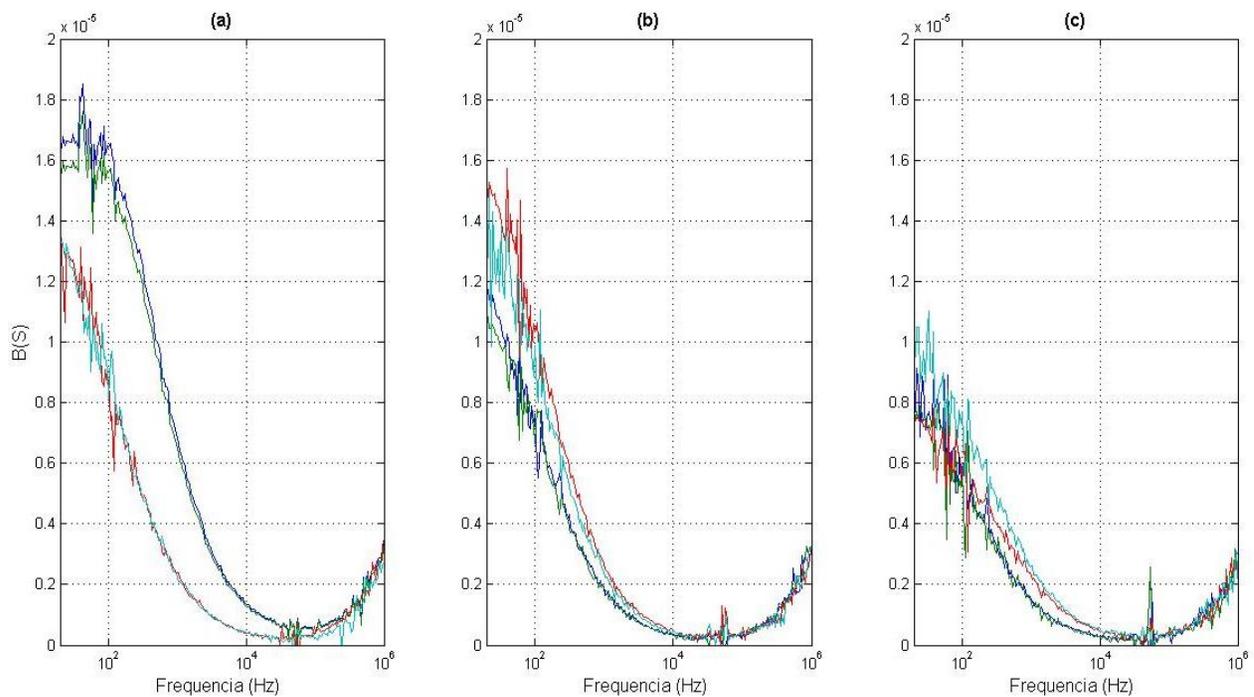
Como pode ser visto a partir da Figura 4.54, a susceptância das emulsões mostrou um valor aproximadamente 100 vezes menor que a condutância. Este dado comprova mais uma vez predominância dos efeitos de transportes de carga nesta faixa de frequência o que minimiza os efeitos da dupla camada, da difusão e da indutância da solução.

FIGURA 4.54 – Susceptância das emulsões com água 1Kg/m³

(a) 50%

(b) 55%

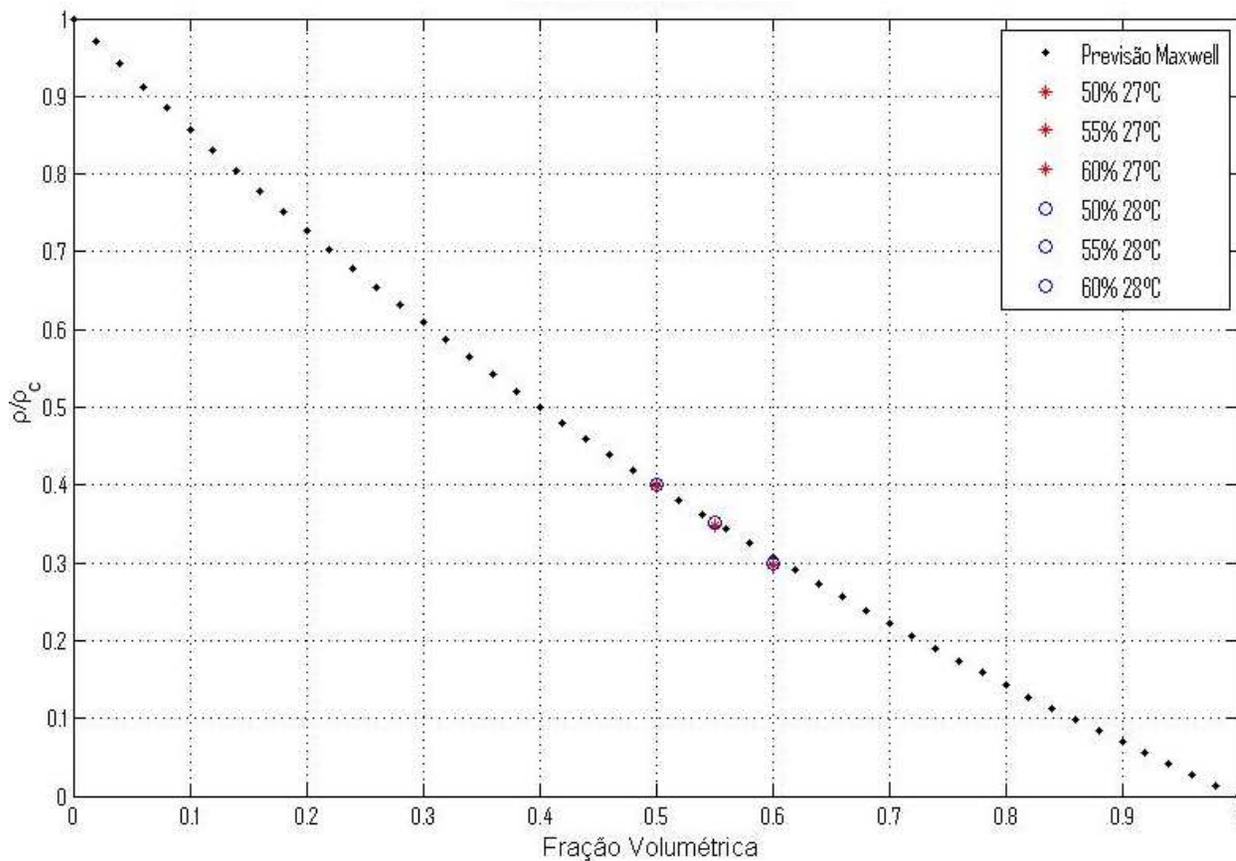
(c) 60%



Deste modo, afim de comprovar os conceitos citados acima, os dados foram comparados com o modelo teórico de Maxwell de modo a considerar a média dos 12 pontos de condutividade entre 63KHz e 114KHz. Conforme a equação do modelo a condutividade da emulsão deve ser relacionada com a condutividade da água com a mesma concentração salina e medida na mesma temperatura (σ / σ_c).

Os resultados encontrados foram mostrados pelas Figuras 4.55 e 4.56 onde as temperaturas de cada solução foram mostradas na legenda da mesma.

FIGURA 4.55 – Modelo de Maxwell para emulsões 1Kg/m³ em baixa temperatura

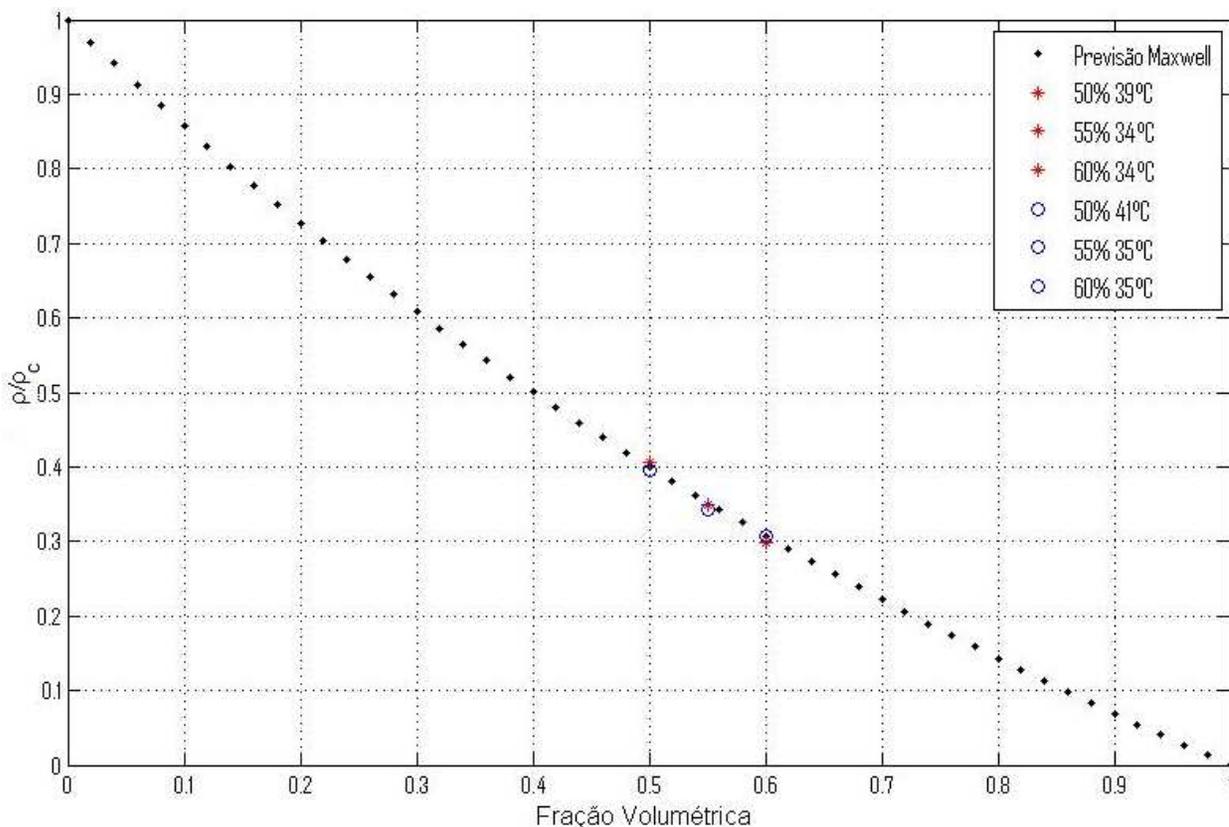


Como pode ser visto, os dados acompanharam muito bem o modelo de Maxwell de modo a apresentarem um erro máximo de 3,6%. Os demais erros são mostrados pela Tabela 4.27.

TABELA 4.27 – Erros para as emulsões com água 1Kg/m³

Emulsões 1Kg/m ³		
50%	55%	60%
0,48	1,26	3,66
0,39	0,47	2,86
1,76	0,80	2,93
1,33	2,81	0,44

FIGURA 4.56 - Modelo de Maxwell para emulsões 1Kg/m³ em alta temperatura



Para as emulsões sintetizadas com água 10Kg/m³ as medidas de condutância e susceptância seguiram o mesmo padrão. Através da Figura 4.57 é possível ver a região de patamar formada em faixas de alta frequência de modo a comprovar mais uma vez que a resistência da solução prevalece comparada com as reatâncias.

Do mesmo modo, é possível observar a partir da Figura 4.58 que a susceptância das amostras cai bruscamente em altas frequências, colaborando ainda mais para que a condutância da mistura seja composta quase que totalmente por efeitos de transporte de carga.

Assim, os dados das condutividades das soluções também foram comparadas com o modelo teórico de Maxwell de modo a relacionar a condutividade da amostra com a condutividade do meio contínuo na mesma concentração salina e temperatura (ρ/ρ_c).

FIGURA 4.57 – Condutância das emulsões com água 10Kg/m³

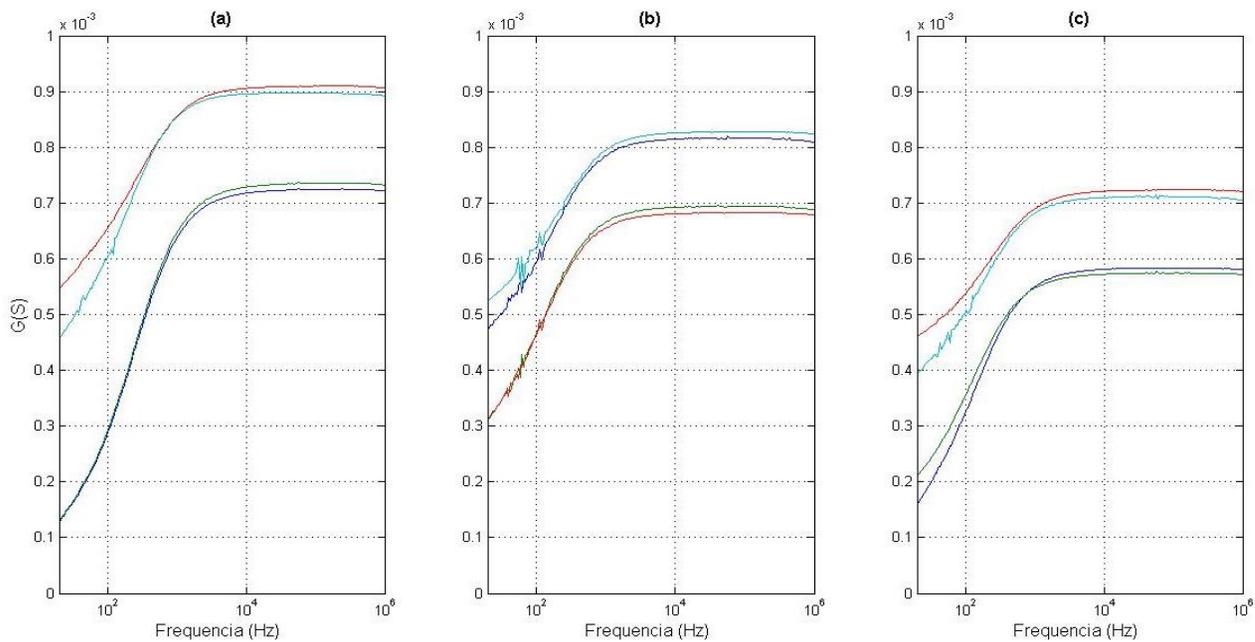
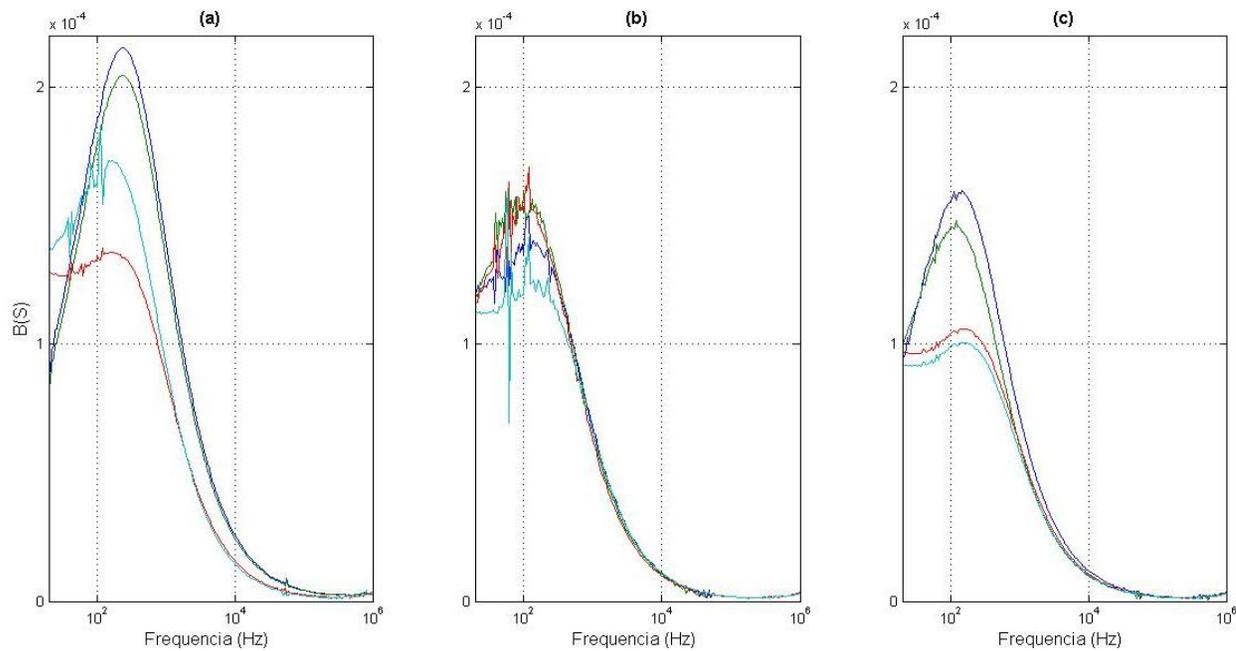
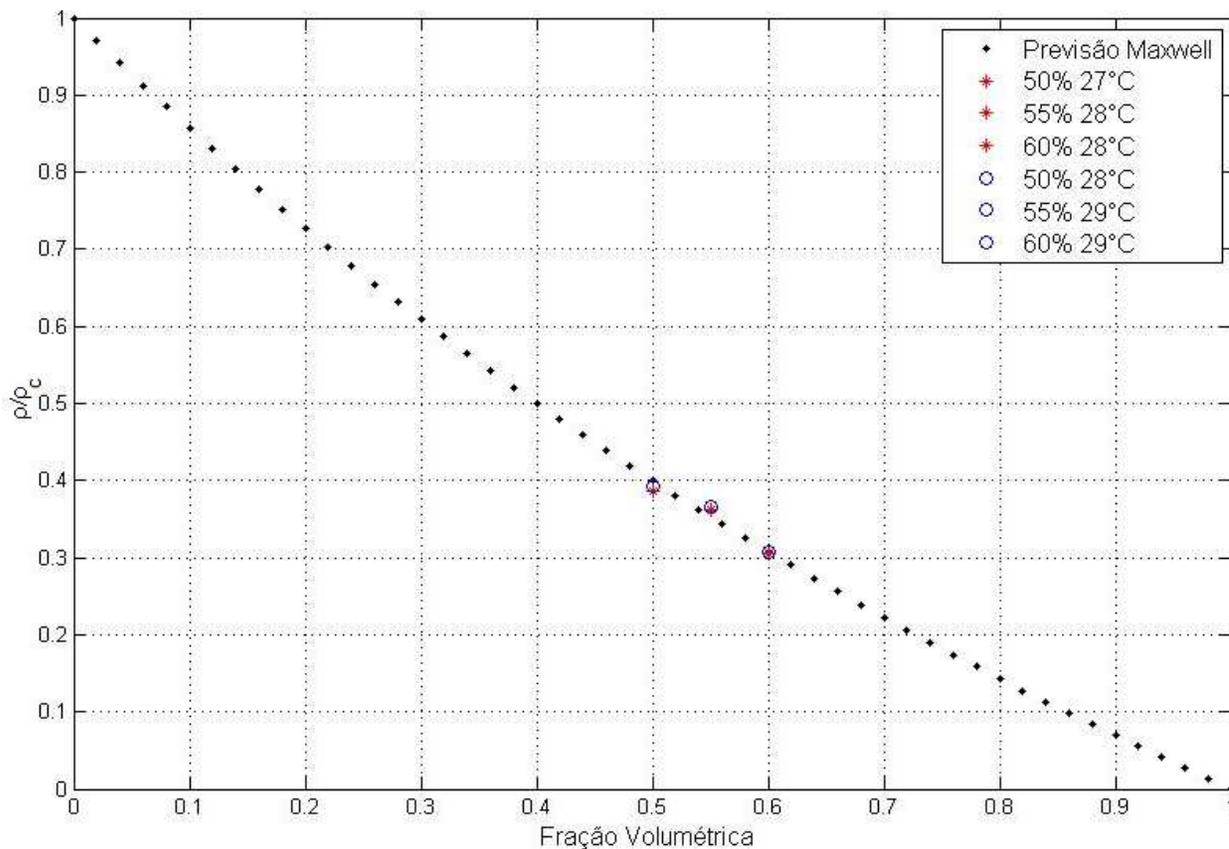


FIGURA 4.58 – Susceptância das emulsões com água 10Kg/m³



Os resultados foram mostrados pelas Figuras 4.59 e 4.60 onde as temperaturas também foram mostradas na legenda.

FIGURA 4.59 - Modelo de Maxwell para emulsões 10Kg/m³ em baixa temperatura



Como pode ser visto os resultados para as emulsões 10Kg/m³ também acompanharam muito bem o modelo teórico alcançando um erro máximo de 3,8%. Os demais erros foram apresentados pela Tabela 4.28.

Assim, fica provado mais uma vez que a geometria da célula influencia bastante nos resultados das medições de modo a ser mais apropriado o uso de uma constante de célula alta para a medição das condutividades de soluções condutivas.

FIGURA 4.60 - Modelo de Maxwell para emulsões 10Kg/m³ em alta temperatura

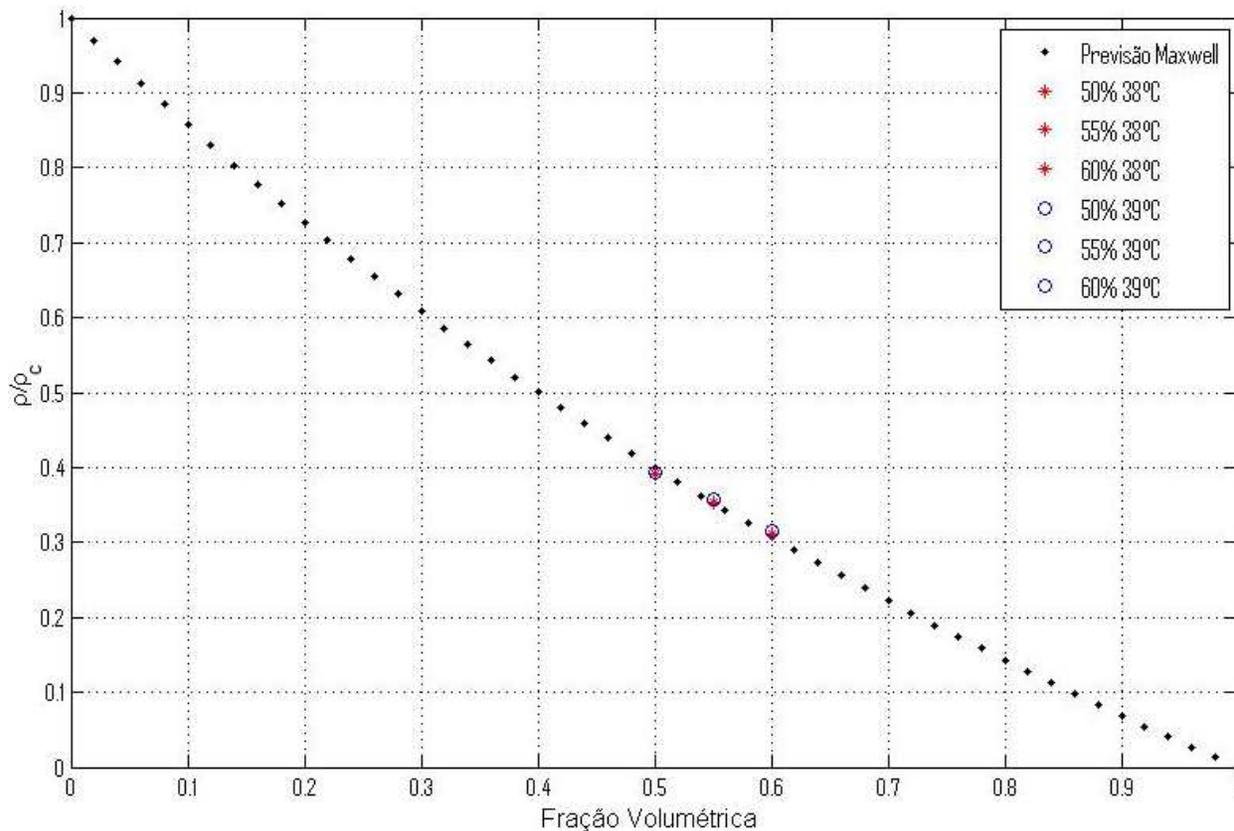


TABELA 4.28 – Erros para as emulsões com água 10Kg/m³

Emulsões 10Kg/m ³		
50%	55%	60%
3,40	2,81	0,88
1,96	3,86	0,43
1,90	0,16	1,42
1,57	1,47	2,55

5 CONCLUSÕES

Conforme discutido anteriormente é possível concluir que, para as emulsões água em óleo o método apresentado foi validado. O maior erro encontrado foi de 4% considerando os piores casos calculados pela análise de erros para uma confiança de 95%. Isso foi possível devido à baixa constante de célula do sensor utilizado que aumentou relativamente os efeitos reativos da solução, ou seja, aumentou a influência da polarização das moléculas e permitiu que as medições fossem feitas com maior precisão. Também foi observado que a salinidade da água e a temperatura das amostras não mostram influência nos resultados.

Já para as emulsões óleo em água, a utilização do mesmo sensor com uma baixa constante de célula mostrou não funcionar corretamente para as medições de condutividade. Isso porque a baixa relação geométrica aumentou os efeitos reativos e diminuiu a resistência da solução e, deste modo colaborou para uma maior influência de efeitos indesejados que distorceram os resultados. Porém, com o aumento da constante da célula foi possível obter uma precisão muito boa nos resultados. Isso porque aumentando a relação geométrica aumenta-se também a resistência da solução que, neste caso passa a ser predominante sobre os demais efeitos. Deste modo foi obtido também um erro máximo de aproximadamente 4% considerando a faixa de frequência adotada. Porém, neste caso, a influência da temperatura e da salinidade foi observada e deve ser considerada para a análise dos resultados.

Em geral foi possível observar que um dos mais importantes conceitos que se deve levar em consideração ao aplicar o método de espectroscopia por impedância em algum material, é encontrar a geometria correta do sensor levando em consideração quais efeitos serão analisados: reativos ou resistivos.

Pode-se observar também, a partir da análise da água iônica em um sensor com baixa constante de célula, a presença do efeito indutivo causado pelo movimento de íons sob a ação de um potencial elétrico alternado. O aparecimento desse efeito em soluções iônicas não foi encontrado na literatura que aborda a medição de condutividade e também não aparece em

nenhum modelo para soluções condutivas. Assim, foi possível concluir até o momento que a partir dos experimentos realizados neste trabalho foi possível incluir o efeito da indutância no modelo de impedância elétrica para soluções iônicas.

6 BIBLIOGRAFIA

- Adamson, A. W; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley & Sons, Inc: 762p. 1997.
- Atkins, P; de Paula, J. *Physical Chemistry*. Oxford University Press Inc. New York. 2006.
- Becher, P. *Emulsion Theory and Practice*. Reinhold Publishing Corporation. 1965.
- Bockris, J.M; Reddy, A.N. *Modern Electrochemistry I*. New York: Kluwer Academic Publishers. 769p. 2002.
- Bockris, J. M; Devanathan, M. A. V; Müller, K. *On Structure of the Charged Interfaces*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. vol. 274 no. 1356 55-79. 1963.
- Bolt, G. H. *Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer*. Journal of Colloid Science. Volume 10, Issue 2, April, Pages 206–218. Elsevier. 1955.
- Boyd, J., C. Parkinson, and P. Sherman, J. *Factors Affecting Emulsion Stability, and the HLB Concept*. Journal of Colloid and Interface Science. 41, 359-370. 1972.
- Brett, A. M. O; Brett, C. M. A. *Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Oxford University Press Inc, New York. 1996.
- Chahine, R., & Bose, T. K. *Measurement of Small Dielectric Loss by Time-Domain Spectroscopy: Application to Water/Oil Emulsions*. IEEE Transaction on Instrumentation and Measurement, Vol. Im-32, N. 2, IEEE: p.360-363. June, 1983.
- Dibofori-Orji, A.N. *Critical Processes Involved in Formulation of Water-in-Oil Fuel Emulsions, Combustion Efficiency of the Emulsified Fuels and Their Possible Environmental Impacts*. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology 3(8): 701-706, 2011.
- Dikarev, B; Romanets, R; Bolshakov, V; Karasev. G. *Influence of Emulsion Water on Conduction in Dielectric Liquids*. 14° International Conference on Dielectric Liquids. Austria. 2002.
- Djuve, J., Yang, X., Fjellanger, I. J., Sjoblom, J., & Pelizzetti, E. *Chemical Destabilization of Crude Oil Based Emulsions and Asphaltene Stabilized Emulsions*. Colloid Polym Sci 279: p.232-239. 2001.
- dos Santos, A. R. *Análise por Impedância Eletroquímica “on-line” de Conjuntos Eletrodo/Membrana (MEA) de Células a Combustível a Membrana Polimérica (PEMFC)*. Tese de Doutorado, IPEN São Paulo. 2007.

- Down, R. D. and Lehr, J. H. Environmental Instrumentation and Analysis Handbook. John Wiley and Sons. New Jersey.1068p. 2005.
- Drazin, P.G. Introduction to Hydrodynamic Stability. Cambridge University Press, United Kingdom. 258p. 2002.
- Elshafie, A.M.G. and S.K. Khalid, *QSPR for HLB of non ionic surfactant based polyoxyethylene group*. J. Dispersion Sci. Technol., 29: 940-947. 2008.
- Edminister, J. A. Eletromagnetismo. Coleção Schaum. McGraw-Hill, São Paulo. 1980.
- Emerson. Theory and Application of Conductivity. Application Data Sheet. Retirado de:<http://www2.emersonprocess.com/siteadmincenter/PM%20Rosemount%20Analytical%20Documents/Liq_ADS_43-018.pdf> em 20 de Janeiro de 2013. 2010.
- Fabijan, D. *Experimental Methods in Dielectric Spectroscopy*. Seminar. Oddelek za fiziko, Ljubljana. 2012.
- Feldman, Y; Puzenko, A and Ryabov, Y. Dielectric Relaxation Phenomena in Complex Materials. In: Coffey, W. T. and Kalmykov, Y. P. Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems, Advances in Chemical Physics, Part A, Volume 133. John Wiley & Sons, Inc. 2006.
- Galembeck, F. *Química Aplicada, Curso de Química Aplicada, Universidade Estadual de Campinas*,. Fonte: <http://www.fgq.iqm.unicamp.br/quimicaplic.htm>: Capturado em 28 de Novembro de 2012: 62p. 2001.
- Garis, E. J., Giordan, L. A., Magallane, C., Daruich, Y., Fornles, A., & Catenaccio, A. Cell for the Measurement of the, Percentage of Polar Component in Polar-Nonpolar Emulsions. IEEE Transaction on Instrumentation and Measurement, Vol. 4.5, N. 4, IEEE: p. 815-817. August, 1996.
- Gomes, D. M. *Estudo dos Mecanismos de Relaxações Dielétrica e Mecânica na Borracha Natural*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2008.
- Haifeng, G., & Ye, P. Polarization Characteristic of Droplet of Water-in-Oil Emulsion in a High Uniform Electric Field. *International Workshop on Modelling, Simulation and Optimization*, IEEE: p. 139-142. 2008.
- Holto, J., Berg, G., & Lundgaard, L. E. *Electrocoalescence of Drops in a Water-in-Oil Emulsion*. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Trondheim, IEEE: p. 196-199. 2009.
- Iida, P. H., Scheer, A. P., Weinschutz, R., & Santos, B. M. (2007). Estudo do Efeito da Água em Emulsões de Petróleo. *4º PDPETRO*, Campinas, ABPG: p. 21-24. 2007.

- ICControl. Conductivity Theory and Measurement. Technical Notes, Issue 4-1. 2005. Retirado de: <<http://www.iccontrols.com/files/4-1.pdf>> em 20 de janeiro de 2013.
- Jenway. The effect of temperature on conductivity measurement. Application note: A02-001A. Retirado de: <www.jenway.com> em 10 de outubro de 2013.
- Johnson, D. E.; Hilburn, J.L.; Johnson, J.R. Fundamentos de Análise de Circuitos Elétricos. Editora LTC, 4ª Edição. 1994.
- Karcher, V. *Determinação Experimental da Energia Interfacial de Emulsões de Água em Óleo Pesado*. Dissertação de Mestrado: Departamento de Engenharia do Petróleo, Unicamp: 95p. 2008.
- Kowalski, E. L. *Estudo da Borracha Natural por Meio de Técnicas de Caracterização de Dielétricos*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2006.
- Krizaj, B; Pecar, B. *Analysis of impedance measurements of a suspension of microcapsules using a variable length impedance measurement cell*. Journal of Electrical Bioimpedance. vol. 3, pp. 42–50. 2012.
- Lima, E. R. A. *Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann*. Tese de Doutorado. universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Lvovich, V.F. *Exemples of Ideal Equivalent Circuit Models*. John Wiley & Sons, Inc. 2012.
- Macdonald, J Ross e Johnson, Willian B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. [A. do livro] Evgenij Barsoukov. *Impedance Spectroscopy*. New Jersey : Wiley, 2005.
- Melo, E. M. *Estabilidade de Emulsões de Petróleo em Sistemas Pressurizados*. Aracajú: Universidade de Tiradentes - UNIT: 83p. 2007. 2008.
- Michov, B. M. *A quantitative Theory of the Stern Electric Double Layer*. Electrophoresis, 9, 201-202. Willey, Weinheim. 1988.
- Oliveira, R. C. *Influência do tipo de Emulsão Sobre o Escoamento e o Processo de Deposição Orgânica de Petróleo*. Rio de Janeiro: Centro de Pesquisa CENPES: P.153-159. 1998.
- Radiometer Analytical. 2013. Conductivity Theory and Practice. Retirado de <http://www.analytical-chemistry.uoc.gr/files/items/6/618/agwgimometria_2.pdf> em 20 de Janeiro de 2013.
- Robert, R. *Teoria fenomenológica do processo de relaxação dielétrica*. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 26, n. 3, p. 237 - 240. 2004.

- Rosen, M. J. *Surfactantes and Interfacial Phenomena*. New Jersey: A JOHN WILEY & SONS: 443p. 2004.
- Sadoway, D. R; Rhoads, K. G; Fried, N. A and Schiefelbein, S. L. *High Accuracy Calibration-free Electrical Parameters Measurements Using Differential Measurement with Respect to Immersion Depth*. United States Patent, nº 5.489.849. 1996.
- Sardenberg, R. B. *Princípios Físicos da Impedância de uma Célula Eletroquímica e sua Aplicação na Determinação da Condutividade de Soluções de Moléculas de Fulerenol*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2011.
- Santos, R. G., *Formulação e Propriedades Reológicas e Coloidais de Emulsões Óleo em Água para Aplicação de Escoamento de Óleos Pesados*. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. 2007.
- Schiefelbein, S. L; Fried, N. A; Rhoads, K. G and Sadoway, D. R. *A high-accuracy, calibration-free technique for measuring the electrical conductivity of liquids*. Review of Science Instruments, vol. 69, n. 9. p. 3308-3313. 1998.
- Schramm, L. L. *Emulsions, Foams and Suspensions - Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co: 448p. 2005.
- Shaw, D. J. *Colloid and Surface Chemistry*. Oxford: Elsevier Science Ltd: 306p. 2003.
- Sjblom, J. *Emulsions and Emulsion Stability*. Boca Raton: Taylor & Francis Group: 662p. 2006.
- Souza, T. A. *Inversão de Emulsões de Petróleo Usando Partículas Sólidas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná: 96p. 2009.
- Teruya, M.Y. *Espectroscopia de Impedância em Soluções Iônicas e Misturas de Etanol/Água*. Tese de Doutorado, Unesp, Presidente Prudente. 2008.
- van der Ploeg, J. P. M; Mandel, M. *A Low Frequency Relative Permittivity Meter for Electrically Conducting Liquids*. Meas. Sci. Technol. United Kingdom: 389-395. 1991.
- Williams, G. and Thomas, D. K. *Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials*. Application Note Dielectrics 3, Novocontrol GmbH. 1998.
- Young, H. D; Freedman, R. A. *Física III Eletromagnetismo*. Person Education do Brasil, 12ªed. São Paulo. 2009.
- Yu, D; Xu, H; Deng, M; Lin, Y; Jiang, L; Huang, J; Wang, Y. *Effects of Inorganic and Organic Salts on Aggregation Behavior of Cationic Gemini Surfactants*. J. Phys. Chem. B, 114, 14955–14964. American Chemical Society. 2010.

