

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**MODELAGEM MATEMÁTICA BASEADA EM REDES NEURAIAS
ARTIFICIAIS PARA MONITORAMENTO DA ESTABILIDADE DE
EMULSÕES DE PETRÓLEO**

Autor: Ayslan Santos Pereira da Costa

Orientadores: Prof^a. Manuela Souza Leite, D.Sc.

Prof. Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

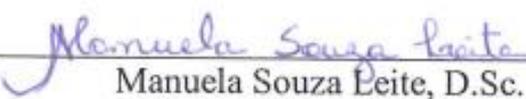
MARÇO DE 2016

MODELAGEM MATEMÁTICA BASEADA EM REDES NEURAS ARTIFICIAIS PARA
MONITORAMENTO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE PETRÓLEO

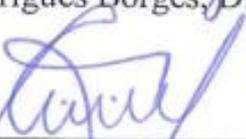
Ayslan Santos Pereira da Costa

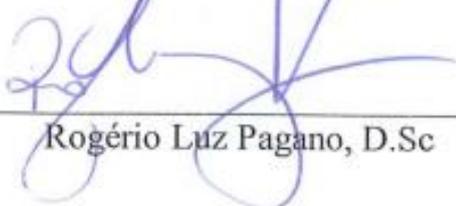
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:


Manuela Souza Leite, D.Sc.


Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.


Elton Franceschi, D.Sc.


Rogério Luz Pagano, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

MARÇO DE 2016

Costa, Ayslan Santos Pereira da
C837m Modelagem matemática baseada em redes neurais artificiais
para monitoramento da estabilidade de emulsões de
petróleo / Ayslan Santos Pereira da Costa ; orientação
[de] Manuela Souza Leite.-- Aracaju, SE: UNIT, 2016.

79 p.: il.; 30 cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade
Tiradentes, 2016.

Inclui bibliografia

1. Petróleo. 2. Emulsão. 3. Modelagem matemática.
4. Redes neurais artificiais. 5. Modelos computacionais.
I. Leite, Manuela Souza. II. Universidade Tiradentes.
III. Título.

CDU 519.22/.23:665.622

*“Ele nunca permitirá que seu pé escorregue. Aquele que guarda você nunca
ficará sonolento.”*
Salmos 121:3

Agradecimentos

Essa conquista teve grandes contribuições e dentre elas a mais importante foi a força do amor de DEUS. Em primeiro lugar devo agradecer a nosso Senhor, Pai Jeová que sempre esteve ao meu lado, e a Quem devoto toda a minha fé. OBRIGADO!

Agradeço também a minha família por me ensinar o valor da educação. Aos meus avós, tios e tias, que acreditaram e acreditam em mim. A minha irmã, que vejo sempre em seus olhos, todo amor, carinho e certeza de que seu irmão irá conseguir. A minha mãe a quem tenho uma eterna gratidão e reconhecimento. Ela desempenhou e ainda desempenha um papel indispensável para que hoje eu possa estar disfrutando dessa vitória. Meu muito obrigado a esta mulher que é para mim um exemplo de cidadã, um espelho que sempre vou seguir.

Essa conquista foi obtida com muito esforço e dedicação, mas sempre tive ao meu lado pessoas incríveis, que me deram forças, a exemplo da minha namorada Paloma Faustino Silva, a quem escolhi para dividir sonhos, objetivos e uma vida. Obrigado por todo amor, compreensão e apoio.

Aos meus amigos irmãos que me acompanham durante muito tempo a minha dedicação: Elvis, Márcio e Marcos. E a grandes amigos, companheiros de estudos e de laboratório que me ajudaram e deram muita força e incentivo.

Para trilhar esse caminho teve a contribuição de vários mentores que me ajudaram a construir uma base sólida, não só de conhecimento, como também me exemplificaram como ser um bom profissional. Tive a satisfação de ter bons professores em todas as etapas do meu desenvolvimento, desde a educação infantil, ensino fundamental, médio e superior. Na pós-graduação não foi diferente. Tive a oportunidade de estudar com professores excepcionais, e enfim, conhecer a tão sonhada área de ensino e pesquisa, a qual tenho como meta construir uma carreira profissional. Obrigado professores! Saibam que para mim todos vocês são mais que professores, são educadores, são amigos!

É com grande satisfação, agradeço aos meus orientadores Prof.^a D.Sc Manuela Souza Leite e Prof. D.Sc Gustavo Rodrigues Borges pela dedicação, por compartilhar o conhecimento. Por fim, agradeço a Universidade Tiradentes (UNIT) pelo apoio financeiro, ao NUESC/ITP por toda estrutura.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

MODELAGEM MATEMÁTICA BASEADO EM REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS PARA MONITORAMENTO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE PETRÓLEO

Ayslan Santos Pereira da Costa

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um modelo matemático baseado na aplicação de redes neurais artificiais para prever o percentual de separação de água em emulsões de petróleo do tipo água-óleo (A/O), permitindo assim aferir sobre a estabilidade destes sistemas. As emulsões foram geradas em laboratório empregando dois petróleos com diferentes características físico-químicas. As propriedades destas emulsões como densidade API, fração S.A.R.A, viscosidade, teor de água e distribuição de tamanho das gotículas foram empregadas como variável de entrada para o modelo matemático. Desenvolveu-se uma rede *preceptron Multi-layer* com arquitetura *feedforward back-propagation*, variando o algoritmo de treinamento (Levenberg-Marquardt, gradiente conjugado, gradiente descendente, gradiente descendente com momentum e gradiente descendente com taxa adaptativa.), as funções de ativação (linear, tangente hiperbólica) e o número de neurônios (2 a 15). Foram testadas diferentes arquiteturas, onde contemplaram um modelo para cada tipo de óleo estudado e outros modelos construídos com o banco de dados completo. Observou-se que o melhor modelo foi definido na configuração 4-15-2 com algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt e funções de ativação tangente hiperbólica nas duas camadas obtendo sucesso em seu poder de predição e generalização. Essa nova arquitetura teve a capacidade de prever o percentual de separação de água do óleo e também a viscosidade do fluido em função de 4 parâmetros (°API, TA, DTG e tempo).

Palavras-chave: Petróleo, emulsão, modelagem matemática, modelos computacionais, redes neurais artificiais.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc)

MATHEMATICAL MODELING BASED ON ARTIFICIAL NEURAL NETWORK FOR OIL EMULSION STABILITY MONITORING

Ayslan Santos Pereira da Costa

This paper has as a main purpose to develop a mathematical model based on the application of artificial neural network to foresee the percentage of water separation in water-oil petroleum emulsions type (W/O), allowing the measurement of emulsion stability of these systems. The emulsions were generated in a lab, applying two oils with different physical-chemical characteristics. The properties of these emulsions as such density API, S.A.R.A. fraction, viscosity, water content and water droplets size distribution were applied as inlet variable for the mathematical model. It was developed a *preceptron Multi-layer* network with *feedforward back-propagation* architecture, varying the training algorithm (Levenberg-Marquardt, conjugate gradient, gradient descent, gradient descent with momentum and gradient descent with adaptive rate), the activation functions (linear, hyperbolic tangent) and the number of neurons (2 to 15). It was tested different architectures, where a model for each type of oil was studied and other models constructed with complete database. The best model was defined in the configuration 4-15-2 with training algorithm Levenberg-Marquardt and hyperbolic activations functions in the two layers, having success in the power of prediction and generalization. This new architecture had the capacity of predicting the percentage of water oil separation and also the fluid viscosity based in 4 parameters ($^{\circ}$ API, WC, DSD and time).

Keywords: oil, emulsion, mathematical modeling, computational models, artificial neural networks.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	2
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO	4
2.2. EMULSÃO.....	7
2.2.1. Tipos de emulsões.....	7
2.2.2 Agentes emulsionantes ou surfactantes.....	8
2.2.3. Agentes de Estabilização das emulsões	10
2.2.4. Fatores que afetam a estabilidade das emulsões	11
Teor de Água.....	12
Distribuição do tamanho de gotas – (DTG)	13
Viscosidade.....	16
2.3. TÉCNICAS PARA MONITORAMENTO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES – ESTADO DA ARTE	17
2.4. MODELAGEM MATEMÁTICA	20
2.4.1 Redes Neurais Artificiais	21
2.4.1.1 Neurônio Artificial.....	21
2.4.1.2 Funções de Ativação.....	24
2.4.1.3 Principais Arquiteturas de Redes.....	25
2.4.1.4 O Perceptron.....	26
Algoritmo de treinamento	27
2.4.1.5 Aplicação das RNA's.	28
3. MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	30
3.1 MATERIAL	30
3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	31
3.3 SÍNTESES DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO	32
3.4 CARACTERIZAÇÕES DAS EMULSÕES.....	33
3.4.1. Análise do Teor de Água.....	33
3.4.2 Análise da distribuição de tamanho de gota (DTG)	33
3.4.3 Análise da viscosidade das emulsões.....	34
3.5. TESTE DE SEPARAÇÃO POR CENTRÍFUGA.....	35
3.6. CONSTRUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO.	35
3.6.1 Confeção da RNA.....	36
3.6.2 Tratamento Estatístico para validação do modelo.	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1 SÍNTESE DE EMULSÕES DE PETRÓLEO	40
4.2 ANÁLISE DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES	42
4.3 CONSTRUÇÃO DOS MODELOS.....	47
4.3.1 Divisão do banco de dados.....	47
4.3.2 Definição da topologia.....	48
4.3.2.1. Definição do número de neurônios.....	48
4.3.2.2. Topologia para modelo do óleo I.....	49
4.3.2.3. Topologia para o modelo do óleo II	52
4.3.2.4. Topologia para o modelo III.....	53
4.3.3. Performance dos modelos neurais.....	56
4.3.4. Desempenho dos modelos neurais na predição de percentuais de separação.....	65
4.3.5. Modelo Final.....	67
5 CONCLUSÕES.....	78
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: PETRÓLEOS PESADOS E EXTRAPESADOS, E BETUMEM VERSUS VISCOSIDADE E °API (ADAPTADO DE HOSHYARGAR ET AL., 2013).....	6
FIGURA 2: TIPOS DE EMULSÕES ENCONTRADAS EM SISTEMAS A/O (ADAPTADO DE MELO, 2008; SANTOS, 2015).	8
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO DO CARÁTER ANFIFÍLICO DE SURFACTANTES ENCONTRADOS EM EMULSÕES DO TIPO ÁGUA/ÓLEO E ÓLEO/ÁGUA.....	9
FIGURA 4: CLASSIFICAÇÃO DA EMULSÃO QUANTO AO TAMANHO MÉDIO DE GOTA (ADAPTADO DE KOKAL, 2002. SOUZA 2014).	14
FIGURA 5: ESTRUTURA DO NEURÔNIO ARTIFICIAL (KUNDU ET AL., 2015 ADAPTADA).....	22
FIGURA 6: ILUSTRAÇÃO DA REDE PERCEPTRON MULTICAMADAS	26
FIGURA 7: FLUXOGRAMA DA CONSTRUÇÃO DE RNA	38
FIGURA 8: GRÁFICO COMPARATIVO ENTRE OS E NÍVEIS DE DTG.	41
FIGURA 9: CURVA CINÉTICA DE SEPARAÇÃO PARA EMULSÕES FORMADAS COM O ÓLEO I COM TEORES DE ÁGUA DE APROXIMADAMENTE: (A) 10%; (B) 25% E (C) 40%.	44
FIGURA 10: CINÉTICA DE SEPARAÇÃO PARA EMULSÕES FORMADAS COM O ÓLEO II COM TEORES DE ÁGUA DE APROXIMADAMENTE: (A)10%; (B) 25% E (C) 40%.	46
FIGURA 11: CINÉTICA DE COMPARAÇÃO ENTRE O ÓLEO I COM TA= 24,84 E DTG = 10,7 E O ÓLEO II COM TA= 25,68 E DTG= 11,44).	47
FIGURA 12: VARIAÇÃO DO MSE SOBRE A INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE NEURÔNIO E DIFERENTES FUNÇÕES DE TREINAMENTO.....	50
FIGURA 13: VARIAÇÃO DO MSE SOBRE A INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE NEURÔNIO E DIFERENTES FUNÇÕES DE TREINAMENTO.....	52
FIGURA 14: GRÁFICO DE DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE NEURÔNIOS NA PRIMEIRA CAMADA ESCONDIDA.....	54
FIGURA 15: GRÁFICO DE DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE NEURÔNIOS NA SEGUNDA CAMADA ESCONDIDA.....	55
FIGURA 16: ARQUITETURA ESTRUTURAL DA RNA OTIMIZADA (9-10-8-1).	56
FIGURA 17: PERFORMANCE DO MODELO RNA PARA O ÓLEO I (4-8-1) ANALISANDO O MSE EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ÉPOCAS NA FASE DE TREINAMENTO.	57
FIGURA 18: PERFORMANCE DO MODELO RNA PARA O ÓLEO II (4-10-1) ANALISANDO O MSE EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ÉPOCAS NA FASE DE TREINAMENTO	58
FIGURA 19: PERFORMANCE DO MODELO RNA PARA OS 2 TIPOS DE ÓLEO (9-10-8-1) ANALISANDO O MSE EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ÉPOCAS NA FASE DE TREINAMENTO.....	59

FIGURA 20: COEFICIENTES DE REGRESSÕES LINEARES DOS DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES SIMULADOS PELO MODELO I DE RNA (4-8-1) PARA OS SUBCONJUNTOS DE TREINAMENTO, VALIDAÇÃO, TESTE, E TODOS OS DADOS.....	60
FIGURA 21: COEFICIENTE DE REGRESSÕES LINEARES PARA OS DADOS DE TREINAMENTO, VALIDAÇÃO, TESTE E GLOBAL OBTIDOS PARA O MODELO CONSTRUÍDO COM O ÓLEO II (4-10-1). .	61
FIGURA 22: COEFICIENTE DE REGRESSÕES LINEARES PARA OS DADOS DE TREINAMENTO, VALIDAÇÃO, TESTE E GLOBAL OBTIDOS PARA O MODELO CONSTRUÍDO COM OS 2 TIPOS DE ÓLEO.	62
FIGURA 23: GRÁFICO DE CINÉTICA DOS PONTOS EXPERIMENTAIS E VALORES PREDITOS PELO MODELO COM O ÓLEO I.....	66
FIGURA 24: GRÁFICO DE CINÉTICA DOS PONTOS EXPERIMENTAIS E VALORES PREDITOS PELO MODELO CONSTRUÍDO COM O ÓLEO II.....	66
FIGURA 25: VALORES PREDITOS E EXPERIMENTAIS COMPREENDIDOS ENTRE OS DOIS TIPOS DE ÓLEO	67
FIGURA 26: GRÁFICO DE DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE NEURÔNIOS PARA O MODELO FINAL .	69
FIGURA 27: ARQUITETURA PARA O MODELO NEURAL IV (4-15-2).....	70
FIGURA 28: PERFORMANCE DO MODELO FINAL DE RNA(4-15-2) ANALISANDO O MSE EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ÉPOCAS NA FASE DE TREINAMENTO.	70
FIGURA 29: COEFICIENTE DE REGRESSÕES LINEARES PARA OS DADOS DE TREINAMENTO, VALIDAÇÃO, TESTE E GLOBAL OBTIDOS PARA O MODELO IV.....	71
FIGURA 30: CURVA CINÉTICA PREDITA PELO MODELO NEURAL SOBRE OS PONTOS EXPERIMENTAIS DO ÓLEO I.....	72
FIGURA 31: CURVA CINÉTICA PREDITA PELO MODELO NEURAL SOBRE OS PONTOS EXPERIMENTAIS DO ÓLEO II	73
FIGURA 32: VALORES DE VISCOSIDADE (◻) PREDITOS PELO MODELO E EXPERIMENTAIS DO O (X) ÓLEO I E (○)ÓLEO II.....	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PETRÓLEOS BRASILEIROS (THOMAS, 2004).....	4
TABELA 2: CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO SEGUNDO °API (THOMAS 2004).	5
TABELA 3: CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS.	30
TABELA 4: VARIÁVEIS DESCODIFICADAS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.	31
TABELA 5: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL- VARIÁVEIS CODIFICADAS.....	32
TABELA 6: VALORES EXPERIMENTAIS REFERENTES AO TA, DTG (D[0,5]), VISCOSIDADE E PERCENTUAL DE SEPARAÇÃO FINAL EM 30 MINUTOS PARA O ÓLEO.I.....	42
TABELA 7: VALORES EXPERIMENTAIS REFERENTES AO TA, DTG (D[0,5]), VISCOSIDADE E PERCENTUAL DE SEPARAÇÃO FINAL EM 30 MINUTOS PARA O ÓLEO II.	43
TABELA 8: NÍVEIS MÁXIMOS E MÍNIMOS PARA CADA VARIÁVEL NOS DOIS TIPOS DE ÓLEO.	48
TABELA 9: CÁLCULO DO ERRO EM FUNÇÃO DAS FUNÇÕES DE ATIVAÇÃO PARA ARQUITETURA 4-8-1	51
TABELA 10: CÁLCULO DO ERRO EM FUNÇÃO DAS FUNÇÕES DE ATIVAÇÃO PARA ARQUITETURA 4-10-1.	53
TABELA 11: MATRIZ DE PESOS PARA O MODELO DO ÓLEO I, ONDE W1 SÃO PESOS ENTRE OS NEURÔNIOS DE ENTRADA E A CAMADAS OCULTAS E W2 SÃO PESOS ENTRE A CAMADA OCULTA E SAÍDA.....	63
TABELA 12: MATRIZ DE PESOS PARA O MODELO DO ÓLEO II, ONDE W1 SÃO PESOS ENTRE OS NEURÔNIOS DE ENTRADA E A CAMADAS OCULTAS E W2 SÃO PESOS ENTRE A CAMADA OCULTA E SAÍDA.....	63
TABELA 13: MATRIZ DE PESOS PARA O MODELO III CONFECCIONADO COM OS DOIS TIPOS DE ÓLEO.	64
TABELA 14: VALORES EXPERIMENTAIS E PREDITOS DE VISCOSIDADE PARA OS DOIS TIPOS DE ÓLEO EM TODAS AS CONDIÇÕES DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	74
TABELA 15: MATRIZ DE PESOS E BIAS PARA O MODELO FINAL.	75
TABELA 16: COMPARAÇÃO DA PERFORMANCE NA CONSTRUÇÃO DOS MODELOS DE RNA.....	76
TABELA 17: COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DO MODELO OBTIDO NESTE TRABALHO COM MODELOS RELATADOS NA LITERATURA.	76

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

Sistemas emulsionados de água e óleo são facilmente encontrados na indústria petrolífera. Esses sistemas são responsáveis por vários problemas em diferentes etapas da produção de petróleo bruto, tais como o aumento da viscosidade do óleo durante a produção, maior custo de transporte e armazenamento, corrosão nos equipamentos de refino e o envenenamento de catalisadores durante o refino (THOMAS, 2004; MAIA FILHO *et al.*, 2012).

As emulsões de água em óleo são formadas devido à imiscibilidade entre as duas fases líquidas, ao cisalhamento imposto aos fluidos durante o fluxo de produção e à existência de agentes tensoativos naturais presentes na composição do petróleo (SJOBLOM *et al.*, 2007; MAIA FILHO *et al.*, 2012). Assim, a intensidade da agitação e a presença dos tensoativos ou emulsificantes são parâmetros críticos para a formação de uma emulsão (BORGES, 2011).

Durante o processamento do petróleo cru é de fundamental importância o monitoramento das propriedades das emulsões para identificar ou prever a sua estabilidade. Com isso, alguns pesquisadores buscam desenvolver ferramentas ou aprimorar aparelhos existentes para facilitar o processo de caracterização destas emulsões, e assim colaborar para a otimização do processo de separação entre as fases água e óleo. Neste sentido, os modelos matemáticos vêm sendo empregados em vários estudos na área petrolífera (MOUSAVICHOUBEH *et al.*, 2011; GRIMES, 2012; MOHAMMAD *et al.*, 2012, 2013) pois a modelagem matemática é uma ferramenta muito útil para predição ou avaliação de diferentes sistemas.

Esse esforço em conhecer o comportamento de sistemas emulsionados é devido a problemas gerados na indústria, bem como, a otimização e rapidez nas análises dessas emulsões. Desta forma, a aplicação em simulação de comportamento desses sistemas através de modelos fenomenológicos e computacionais é bastante útil no estudo das emulsões (SARGOLZAEI *et al.*, 2011; GRIMES *et al.*, 2012; MOHAMMADI *et al.*, 2012; TALEBI *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2015; YETILMEZSOY *et al.*, 2011).

A modelagem computacional vem sendo utilizada frequentemente na resolução de sistemas complexos para estudo de comportamento, controle e predições em processos industriais. Devido à complexidade encontrada em todo o processo de produção do petróleo, alguns autores utilizam ferramentas de modelagens para um estudo completo dos sistemas

para predição de viscosidade, estudo de reservatórios, precipitação de asfaltenos e emulsões (CHANG *et al.*, 1995; CUNHA *et al.*, 2008; AİFA, 2014; ZENDEHBOUDI *et al.*, 2014).

De acordo com TEODORO *et al.* (2011), os computadores são ferramentas inevitáveis no avanço do conhecimento. Assim, modelos matemáticos surgem como uma alternativa atraente, pois uma vez ajustados, são capazes de prover diferentes informações sobre a estabilidade das emulsões de maneira rápida e econômica. Deste modo, uma das formas de construir uma ferramenta robusta suficiente para monitorar a estabilidade das emulsões de petróleo, onde será necessário o uso de cálculos complexos, são as redes neurais artificiais (RNA).

Na atualidade técnicas baseadas em inteligências artificiais (IA), a exemplo das redes neurais artificiais (RNA), vem sendo estudadas em diversas áreas na indústria petroquímica tais como: a predição de viscosidade, estudo de reservatórios, precipitação de asfaltenos e emulsões (NANDI *et al.*, 2010; AİFA, 2014; AMIRIAN *et al.*, 2015). Isso é decorrente da eficiência no tocante à modelagem em sistemas não lineares. Em geral, as técnicas de IA como essa agem com um algoritmo eficiente para estimar qualquer função relacionando os vetores de entrada aos vetores de saída (ZENDEHBOUDI *et al.*, 2014).

Neste sentido, busca-se desenvolver neste trabalho um modelo matemático baseado em redes neurais artificiais capaz de prever a estabilidade de emulsões a partir de parâmetros de fácil obtenção, podendo assim auxiliar na otimização do processo de quebra e separação das emulsões do tipo água-óleo.

1.1 - Objetivo geral

Desenvolver modelo(s) matemático(s) com auxílio das Redes Neurais Artificiais para predição da estabilidade de emulsões de petróleo do tipo água em óleo.

1.2 - Objetivos específicos

- Definir uma metodologia para a síntese de emulsões do tipo água em óleo variando o tipo de óleo, teor de água e distribuição de tamanho de gota visando compor um banco de dados para treinamento/validação do modelo matemático;

- Elaborar um planejamento experimental para otimizar a quantidade de experimentos e avaliar a influência dessas variáveis sobre a estabilidade das emulsões;
- Levantar curvas de cinética de separação para os diferentes tipos de emulsões estabelecidos no planejamento experimental;
- Desenvolver modelos matemáticos baseados em redes neurais via software Matlab, e avaliar seu desempenho utilizando diferentes ferramentas estatísticas;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Apesar da grande busca por fontes de energias renováveis e menos poluentes, o petróleo ainda se destaca como principal e a mais importante fonte de energia na economia global. Esta matéria prima apresenta-se como importante produto no desenvolvimento socioeconômico mundial, mesmo com a grande preocupação com os problemas ambientais devido à combustão dessa matéria prima (BORGES *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015).

2.1. Definição e classificação do petróleo

O petróleo bruto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, com pequenas quantidades de enxofre, oxigênio e nitrogênio. Além desses compostos, o óleo pode conter substâncias metálicas, em particular o vanádio, níquel, ferro e cobre (AUFLEM, 2002). PASQUINI *et al.* (2007) também define o petróleo como uma mistura complexa de hidrocarbonetos, formado principalmente de componentes como alcanos normais, isoalcanos, cicloalcanos e aromáticos. A Tabela 1 apresenta a composição química típica dos petróleos normalmente encontrados nas jazidas brasileiras.

Tabela 1: Composição química dos petróleos brasileiros (THOMAS, 2004).

Composição química	Percentual
Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Naftênicos	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

Em função dos diferentes tipos de petróleo existentes, eles podem ser convenientemente classificados de acordo com suas propriedades físico-químicas, tais como o seu peso específico, ponto de ebulição verdadeiro (TBP- do inglês: *true boiling point*), densidade ou

ainda grau API (do inglês: *American Petroleum Institute*) que é uma unidade adimensional que fornece a densidade relativa dos líquidos derivados do petróleo por meio da equação 1.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad \text{Eq.1}$$

sendo d a densidade do óleo ou de algum derivado a 60 °F, em relação a temperatura da água na mesma temperatura. A Tabela 2 apresenta a classificação dos diferentes tipos de petróleo de acordo com seu grau API.

Tabela 2: Classificação do petróleo segundo °API (THOMAS 2004).

°API	Classificação do petróleo
<15	Asfático
15-19	Extrapesado
19-27	Pesados
27-33	Médios
33-40	Leves
40-45	Extra-leves
>45	Condensados

Em termos de unidades adimensionais é possível observar na Figura 1 a relação existente entre a densidade em função da viscosidade para demonstrar como resposta o tipo do petróleo. De uma forma geral, quanto menor for a densidade maior será o °API.

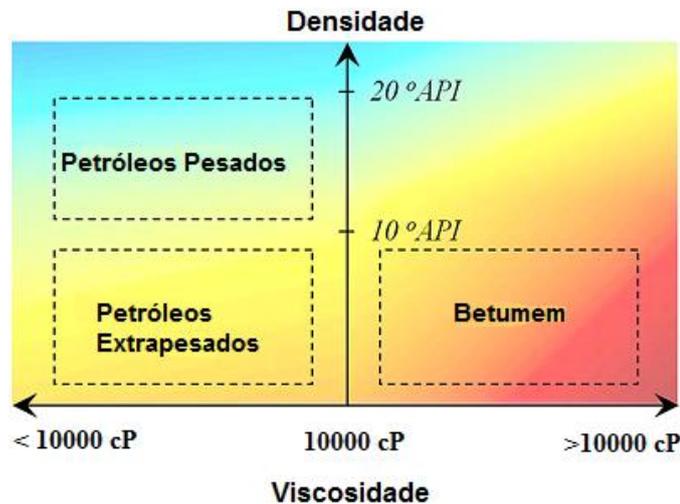


Figura 1: Petróleos pesados e extrapesados, e betumem versus viscosidade e °API (adaptado de HOSHYARGAR *et al.*, 2013).

O óleo bruto muitas vezes é encontrado no interior do reservatório juntamente com um percentual de água livre e gás natural, constituindo um sistema trifásico. Essa água encontrada nos poços pode ser oriunda de uma conexão entre o reservatório e a rocha saturada com água que é chamada de aquífero, ou lençóis freáticos próximos (CURBELO, 2006).

Na fase de extração do reservatório o poço é perfurado causando uma diferença de pressão fazendo com que o óleo seja explorado. Essa diferença de pressão e as densidades próximas causa o deslocamento não só do óleo como também a água, que acabam se misturando devido ao escoamento por meios porosos, bombeamento e válvulas. (MOUSAVICHOUBEH *et al.*, 2011). Porém, com a diminuição da pressão existe a necessidade de buscar alternativas que aumentem a capacidade de produção, incluindo estratégias de recuperação secundária, geralmente com base na injeção de água ou de gás no reservatório para manter ou aumentar a pressão do reservatório (BORGES *et al.*, 2015).

Além dessas alternativas, há necessidade de uma recuperação mais efetiva, quando o reservatório apresenta óleos com elevada viscosidade ou grande quantidade de frações pesadas a exemplo do betumem. Nestes casos são aplicadas técnicas que alteram as propriedades físico-químicas do óleo para facilitar o escoamento. Por exemplo, a injeção de vapor pressurizado dentro da cavidade superior se propagando no reservatório reduzindo a viscosidade de óleos pesados (AMIRIAM *et al.*, 2014).

2.2. Emulsão

Emulsão é a mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Essas misturas heterogêneas são compostas por gotículas de uma fase dispersa em um meio contínuo (CHEN *et al.*, 2011). Para que ocorra a formação de emulsão são necessários dois líquidos imiscíveis e uma agitação vigorosa para cisalhar os líquidos e promover a dispersão de gotas de um líquido em uma fase contínua (outro líquido). Além disso, faz-se necessário a presença de agentes químicos anfifílicos, ou seja, substâncias que possuam características hidrofílicas e hidrofóbicas na mesma molécula. A presença desses agentes químicos (ou agentes emulsificantes), a intensidade da agitação e o cisalhamento das gotas de água são parâmetros críticos para a formação de uma emulsão (LYSSANT, 1974; LEE *et al.*, 1999; BORGES *et al.*, 2015).

2.2.1. Tipos de emulsões

De uma forma geral água e óleo não se misturam com facilidade, porém é comum encontrar sistemas emulsionados em toda a indústria, como a alimentícia, a farmacêutica e a energética. Em toda linha de produção e refino do óleo sistemas emulsionados de água e óleo se apresentam como um desafio para a indústria petrolífera, pois muitas vezes essas emulsões são de difícil separação.

As emulsões podem ser caracterizadas de duas formas: emulsões simples ou múltiplas. Dentro das emulsões simples encontramos emulsões de água-em-óleo (a/o) ou óleo-em-água (o/a) onde a fase contínua da emulsão pode ser de água (em emulsão do tipo o/a) ou de óleo (em emulsão a/o). Já as emulsões múltiplas podem ser compostas de gotículas de água, que são difundidas no interior de gotas oleosas e estas gotas oleosas são dispersas numa fase aquosa externa. Também encontramos emulsões múltiplas onde gotas de óleo, dispersas em gotas de água, dispersas em fase oleosa (GROSSIORD e SELLIER, 2001; BOUYER *et al.*, 2012). A Figura 2 ilustra os diferentes tipos de emulsões encontradas na indústria petrolífera.

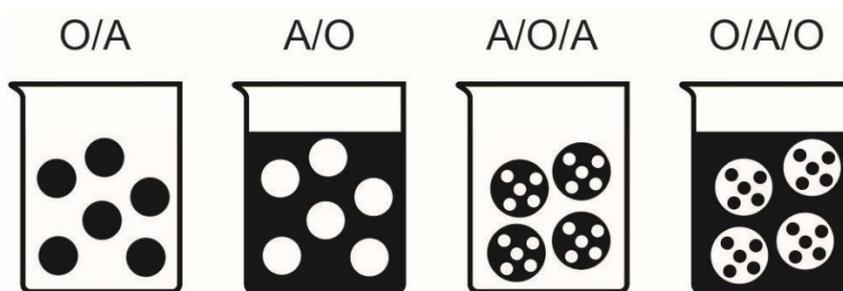


Figura 2: Tipos de emulsões encontradas em sistemas a/o (Adaptado de MELO, 2008; SANTOS, 2015).

Geralmente, estes tipos de emulsões são indesejáveis na indústria do petróleo, porque as especificações comerciais para venda são rígidas, sendo exigidas em percentuais inferiores a 1% para evitar problemas de corrosão de equipamentos, devido à presença de sais, lodo e areia dissolvidos na fase aquosa. Além do que, o teor de água superior a 1% pode reduzir o grau API, que é um dos principais parâmetros comerciais utilizados para determinar a qualidade de um óleo bruto (MARFISI e SALAGER, 2004; CARPIO *et al.*, 2014). É necessário ter um bom conhecimento da estabilidade de emulsão a/o para controlar e melhorar os processos de quebra e separação das emulsões, tendo em vista que técnicas aplicadas nesse processo resultam em gastos excessivos para indústria.

2.2.2 Agentes emulsionantes ou surfactantes

Os surfactantes possuem uma estrutura química com característica anfifílica, conforme apresentada na Figura 3, ou seja, uma parte polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica). É devido a essa característica que os surfactantes facilitam a emulsificação pela diminuição da tensão interfacial e pela formação de um filme rígido na interface entre a água e o óleo, dificultando a floculação e coalescência das gotículas. Os asfaltenos, parafinas, resinas, bases, ácidos orgânicos, compostos de enxofre e os fenóis são os principais surfactantes presentes no petróleo (SCHRAMM, 1992; LEE *et al.*, 1999; CUNHA 2007).

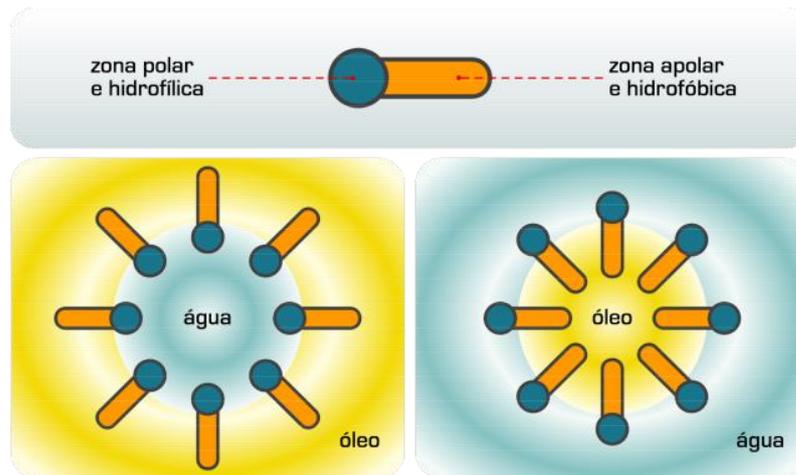


Figura 3: Representação do caráter anfifílico de surfactantes encontrados em emulsões do tipo água/óleo e óleo/água

Entre os componentes surfactantes encontrados no petróleo, destacam-se os asfaltenos, que de fato são as maiores moléculas que atuam na interface do sistema. Mesmo na ausência de quaisquer outros compostos sinérgicos, tais como resinas, os asfaltenos são capazes de formar filmes rígidos e elásticos, que são os agentes primários na estabilização de emulsões de óleo em água (SPIECKER *et al.*, 2003; FINGAS *et al.*, 2012).

Desta maneira é de fácil compreensão saber que emulsões de água em óleo são comuns na indústria de petróleo, pois desde a sua extração, passando pelo transporte até seu refino, encontramos vários fatores que contribuem para cisalhamento da água. (BORGES *et al.*, 2015).

As emulsões podem ser encontradas em várias áreas de estudo, desde a indústria alimentícia até em poços de petróleo. Na indústria petrolífera essa emulsão pode ser, em alguns casos, desejada, por exemplo, para facilitar o escoamento de óleos muito viscosos evitando acúmulo e obstruções nas tubulações e válvulas, no processo de recuperação avançada de petróleo através da injeção de água e na dessalinização do petróleo onde a água é emulsionada propositalmente visando a retirada dos sais presentes no óleo (EVDOKIMOV e LOSEV, 2014).

Entretanto as emulsões também podem ser um problema, pois a quantidade de água encontrada na emulsão pode contribuir no processo de corrosão de equipamentos, devido a pequenas quantidades de sais encontrados na água emulsionada. Além da corrosão, também ocorre, incrustação e, conseqüentemente, entupimento de válvulas e tubulações, e a desativação do catalisador no equipamento de refinaria (ARAÚJO *et al.*, 2008). Ademais, a mistura de água-óleo eleva a viscosidade, diminuindo o valor agregado do petróleo,

ocasionando dificuldades no transporte e alto custo de processamento. Assim as refinarias exigem um percentual abaixo de 1% ($m.m^{-1}$) de água emulsionada (CARPIO *et al.*, 2014).

COUTINHO (2005) em seus estudos também reforça os prejuízos causados por emulsões na indústria petrolífera, afirmando que a indústria de petróleo tem interesse específico na desestabilização de emulsões de água em petróleos, em consequência, sua desejada separação de fases, para evitar problemas associados à custo de transporte de volumes excessivos de água. Assim, é de fundamental importância o tratamento da mesma, que pode causar prejuízos em grande parte do processo de extração e refino do óleo bruto (CARPIO *et al.*, 2014; ALI *et al.*, 2015).

2.2.3. Agentes que Estabilizam as emulsões

É de fundamental importância conhecer e entender os principais mecanismos que promovem a estabilização das emulsões, pois a partir delas é possível avaliar como manipular as principais variáveis e com isso provocar a desestabilização dessas emulsões. Dentre os principais agentes de estabilização podemos destacar:

Asfaltenos

As emulsões podem encontrar sua estabilidade devido a algumas variáveis que atuam diretamente na sua formação e estabilização. Por exemplo, os asfaltenos possuem maior tendência a adsorver na interface óleo-água constituindo um filme interfacial mais forte no seu limite de solubilidade, caso contrário, eles ficariam em solução. Desta forma, o estado de agregação dos asfaltenos é um tópico importante na estabilidade da emulsão, pois os mesmos podem estabilizar as gotas de água por interações estéricas e eletrostáticas, ou por formação de película rígida (SJÖBLOM, 1996; SJÖBLOM, 2001; SPIECKER *et al.*, 2003, FINGAS *et al.*, 2012).

Sólidos

Pequenos sólidos também adsorvem na interface dos fluidos formando uma camada densa de partículas. Para que isso ocorra o tamanho da partícula de sólido deve ser muito menor do que o tamanho da gota. Desta forma essas partículas adsorvem na interface juntamente com as resinas e asfaltenos contribuindo, de forma estérica, para que as gotas não coalesçam. Estas partículas podem ser constituídas de sílica hidrofílica, sílica hidrofóbica, argila, sulfato de bário, carbonato de cálcio e dependendo da sua molhabilidade podem

contribuir na estabilidade de uma emulsão (BORGES, 2011; LAREDJ-BOUREZG *et al.*, 2012; SANTOS, 2013; SOUZA 2014).

Estabilização estérica

A estabilização estérica impede que as gotas de água se aproximem por meio de impedimento físico devido à existência de uma barreira que impede a coalescência entre as gotas de água. Essa barreira é construída, em geral, por moléculas de surfactantes adsorvidos na interface das gotas. (MARTÍNEZ-BOZA *et al.*, 1999 COUTINHO, 2005; DICHARRY *et al.*, 2006, OLIVEIRA, 2010).

Estabilização eletroestática

A repulsão eletroestática ocorre quando o material adsorvido se encontra energeticamente mais favorável em interagir com a fase contínua, promovendo uma força maior do que a força de coalescência entre as gotas. A aproximação das gotas pode gerar uma repulsão eletrostática mantendo a emulsão estável, em função da presença de emulsificantes iônicos na interface (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; OLIVEIRA, 2010).

Efeito de Gibbs-Marangoni

O efeito de Gibbs-Marangoni demonstra o efeito elástico existente na interface água-óleo quando há aproximação entre as gotas no momento de floculação. Segundo OLIVEIRA (2010), quando duas interfaces, em aproximação, possuem moléculas adsorvidas com atividade interfacial, ela é alongada formando um gradiente de tensão interfacial. SOUZA (2014) afirma que a principal função das moléculas adsorvidas na interface não é a redução da tensão interfacial, mas a sua presença pode levar a gradientes de tensão interfacial capazes de resistir às tensões tangenciais.

2.2.4. Fatores que afetam a estabilidade das emulsões

Tendo em vista os fatos relacionados no tópico anterior, é possível perceber que alguns fatores são fundamentais para que os mecanismos de estabilização atuem no sistema, por exemplo, o tipo de óleo e conseqüentemente a quantidade de substâncias surfactantes presentes. Além disso, outros fatores são importantes para a estabilidade das emulsões como o teor de água emulsionada (TA), ou seja, o percentual de água que ficará em contato com o óleo, a distribuição de tamanho de gotas (DTG) da emulsão e a viscosidade (ALI *et al.*, 2015). Esses fatores serão discutidos detalhadamente a seguir.

Teor de Água

O percentual de água pode variar de acordo com o reservatório e a necessidade existente no mesmo. Em campos maduros, por exemplo, onde se empregam processos de recuperação avançada de petróleo por injeção de água, a quantidade de água que acompanha a produção do petróleo bruto é muito maior do que em campos pouco explorados (EVIVDOKIMOV e LOSEV, 2014). Analisando somente o efeito do TA mantendo fixo o tipo de óleo é possível perceber que quanto maior for o percentual de água presente, maiores serão os gastos na etapa de separação água/óleo, devido ao elevado tempo que emulsões com elevadas concentrações de água têm em separar. Ou seja, quanto maior for o teor de água na emulsão, maior será o tempo de separação (SOUZA *et al.*, 2014).

A água também pode ser injetada nos poços em forma de vapor, para recuperação de óleos mais pesados, para facilitar o escoamento de óleos muito viscosos, ou durante as operações de dessalinização (EVIVDOKIMOV e LOSEV, 2014). Essas estratégias evidenciam a formação de emulsões do tipo água-em-óleo (a/o), bem como sua estabilização (KOKAL 2005; BORGES *et al.*, 2015).

É evidente que a eficiência do processo de separação é crucial para atingir baixos níveis de água no óleo após o tratamento. Além disso, é importante assegurar a recuperação de água para fins de reinjeção, e para garantir ganhos de produtividade (BORGES *et al.*, 2015). Por isso, vários trabalhos discutem técnicas para garantir o maior índice de separação combinado com o menor tempo e menor custo para realização desse processo (BERNEWITZ *et al.*, 2014; BINNER *et al.*, 2014; LING *et al.*, 2014; LIANG 2015).

Este processo de separação água-óleo é geralmente baseado na separação gravitacional, onde as gotas de água formam agregados e coalescem. No entanto, a cinética deste processo é muito complexa porque a coalescência é fortemente influenciada pela temperatura e pela presença de várias espécies adsorvidas e partículas sólidas no interior do petróleo bruto. Assim, maior eficiência na separação poderia ser obtida na aplicação de processos físicos, químicos, ou na combinação de ambos. Os métodos tradicionais de quebra das emulsões de petróleo (desemulsão) incluem a utilização intensiva de compostos químicos, calor, e aplicação de campo eletrostático. Geralmente, esses métodos são caros e, além disso, aditivos químicos podem poluir os fluxos de águas residuais (EVIVDOKIMOV e LOSEV, 2014; ANTES *et al.*, 2015; MALMAZET *et al.*, 2015).

Para estabelecer um controle sobre o percentual de água encontrado no óleo, faz-se necessário o uso de técnicas consagradas na literatura. Por exemplo, o método Karl Fisher que

se baseia na reação da titulação e consiste na oxidação de enxofre por iodo na presença de água. Seus procedimentos estão fundamentados de acordo com a norma ASTM D4377 e detalhadas no item 3.4 do Capítulo 3.

Distribuição do tamanho de gotas – (DTG)

O tamanho das gotas da fase dispersa do petróleo é um fator muito importante para a estabilidade da emulsão, pois o processo de separação água-óleo é geralmente baseado na separação gravitacional, onde as gotas de água formam agregados (processo de floculação), coalescem e sedimentam. Desta forma os efeitos de coalescência e floculação (difusão de gotas na fase contínua) podem ser afetados de acordo com o tamanho em que apresentam essas gotas no sistema, tendo em vista que a velocidade de sedimentação da água (em uma relação determinada pela força de arrasto, dado pela lei de Stokes, com a força de empuxo) é diretamente proporcional ao diâmetro da gota ao quadrado (DTG^2) indicando valores extremamente pequenos para as pequenas gotículas. Além disso, a DTG exerce influência em outras propriedades da emulsão como: estabilidade, resistência a coalescência e sedimentação, viscosidade, textura e na aparência óptica (JURADO *et al.*, 2007; MURADI *et al.*, 2011; HELLESØ *et al.*, 2015; MALMAZET *et al.*, 2015).

De acordo com DEBNATH *et al.* (2015) podemos classificar a estabilidade da emulsão em função da DTG, em três níveis de estabilidade: macro-emulsão, micro-emulsão e nano-emulsão. Níveis estes que discuto a seguir:

- As Macro-emulsões são as mais encontradas e possuem coloração opaca com gotas maiores do que 400 nm (0,4 μ m). O tamanho de partícula da fase dispersa é maior, e, conseqüentemente, a superfície interfacial por unidade de volume é menor quando comparado com os outros tipos de emulsão.

- As micro-emulsões são formas termodinamicamente estáveis, tais como água e óleo, estabilizadas por uma película interfacial de moléculas de surfactante. A energia de formação dessas emulsões depende da extensão para a qual o agente tensoativo diminui a tensão superficial da interface água-óleo. A emulsão parece uma solução semi-opaca branca azulada. Os tamanhos das partículas encontram-se entre 100 e 400 nm (0,1 - 0,4 μ m).

- As nano-emulsões são geralmente transparentes e cineticamente estáveis. O tamanho de partícula é inferior a 100 nm (0,1 μ m). Ao contrário das micro-emulsões (que requerem uma elevada quantidade de tensoativo), nano-emulsões podem ser preparadas com concentrações de tensoativo razoáveis (menos de 10%). Por causa de seus tamanhos de gotas

minúsculas e alta estabilidade cinética, elas são encontradas em diversas aplicações industriais, tais como higiene pessoal e cosmética, cuidados de saúde e agroquímicos.

Os parâmetros tipicamente empregados para caracterização da DTG de uma emulsão são: $D(4,3)$ que se refere ao diâmetro médio volumétrico (corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema) e o $D(0,5)$ que é o diâmetro da mediana (divide a distribuição obtida exatamente na metade, ou seja, 50% do volume total das partículas encontram-se abaixo deste valor e 50% encontram-se acima). (SOUZA, 2014).

No caso das emulsões de petróleo as DTG tipicamente encontradas nas indústrias petrolíferas estão na faixa de 0,1 a 100 μm (LESS e VILAGINES, 2013). De uma maneira geral pode-se associar a DTG das emulsões de petróleo com sua estabilidade de acordo com a Figura 4, onde são classificados três níveis de estabilidade, quanto maior for a DTG menor será o nível de estabilidade dessas emulsões.

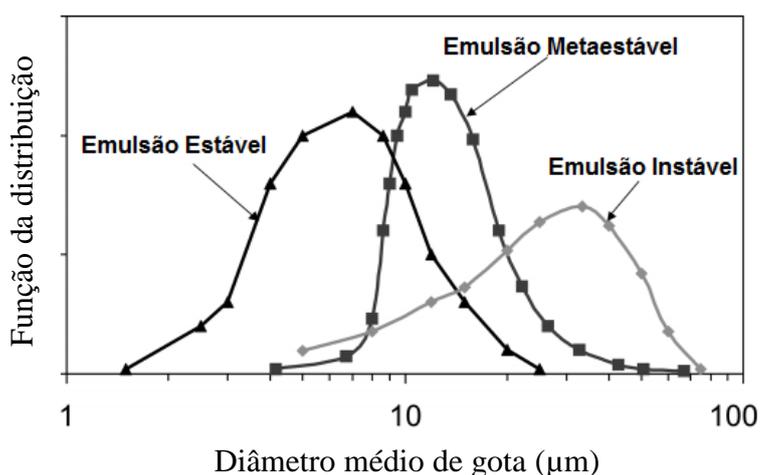


Figura 4: Classificação da emulsão quanto ao tamanho médio de gota (adaptado de KOKAL, 2002. SOUZA 2014).

Naturalmente o conhecimento da DTG das emulsões torna-se fundamental para se inferir sobre a estabilidade destes sistemas. Sendo assim, diferentes técnicas têm sido utilizadas para acessar a DTG das emulsões. Dentro dessas técnicas podemos destacar a difração à laser e a vídeo microscopia ótica (FORTUNY *et al.*, 2007; OLIVEIRA 2010; MORADI *et al.*, 2010; BAMPI *et al.*, 2013; SOUZA, 2014; AICHELE *et al.*, 2014).

Técnicas por difração a laser são baseadas no espalhamento de luz, cujo processo físico baseia-se nas formas de radiação que são forçadas a se desviar de sua trajetória por alguma barreira física encontrada ao longo do seu percurso. Dentre essas barreiras que forçam o desvio da luz, estão às partículas, bolhas, gotas, defeitos em sólidos cristalinos, e células em

organismo. Após sofrer desvio, a luz chega ao detector, onde será analisado a intensidade de chegada e os desvios angulares que a luz sofreu ao passar pela amostra, e absorção sofrida. (OLIVEIRA, 2010; BERNEWITZ *et al.*, 2014).

Técnicas por difração a laser possuem algumas vantagens como a facilidade de manuseio, rápida obtenção de dados, e ampla faixa de operação. Porém, essa técnica sofre desvantagem devido a limitações quando se estuda baixos teores de água e sistemas escuros (ARAÚJO *et al.*, 2008; BERNEWITZ *et al.*, 2014).

Outra forma comumente utilizada na avaliação de DTG é a microscopia ótica acoplada a um equipamento de aquisição de imagens, além do software específico para tratamento dessas imagens. Desta forma é possível medir tamanhos de partículas diretamente e de forma individual, que podem ser somados para se obter uma distribuição de tamanho desde que um número mínimo de partículas seja medido (SJÖBLOM *et al.*, 1997)

As vantagens de utilizar essa ferramenta na medição de DTG é a capacidade de informar em que formas (geometrias) as gotas se apresentam, além da sua dispersão no meio, interações existentes entre as gotas, medição de emulsões múltiplas, e acompanhamento através de vídeo os fenômenos de floculação e coalescência (SJÖBLOM *et al.*, 1997; SJÖBLOM *et al.*, 2003; BORGES 2011). Porém, essa técnica pode ser cansativa e tendenciosa, pelo fato que a medição ocorre de forma manual e pela grande quantidade de amostra a ser analisadas, necessitando assim de um maior tempo de dedicação ao processo.

Outra técnica que surge na literatura como ferramenta de análises de DTG é a ressonância magnética nuclear (RMN). Uma técnica muito diversificada, não destrutiva, que pode ser aplicada desde análise de microimagens até caracterização de materiais por espectroscopia. Essa técnica pode ser combinada à técnica de gradiente de campo pulsado que mede o deslocamento espacial das moléculas. Essas ferramentas surgem como alternativa para detecção de DTG para emulsões simples e múltiplas (BERNEWITZ *et al.*, 2014; LING *et al.*, 2014).

Para estudo de DTG em emulsões múltiplas, além de aplicações da ressonância magnética nuclear RMN, foi utilizado por BERNEWITZ *et al.* (2014), a microscopia confocal de varredura à laser (MCVL - do inglês: *Confocal Laser Scanning Microscopy*). Essa metodologia foi aplicada devido às dificuldades existente quando é feita análises de DTG por meio de técnicas de difração a laser ou microscopia. Essa dificuldade existe na limitação da técnica para resolução em três para detectar estruturas de emulsões múltiplas. Assim foi observado que a MCVL combinada com análise de imagem estatística pode ser usado para determinar a DTG interior e exterior em sistemas o/a/o.

Viscosidade

Viscosidade é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento. Essa propriedade do óleo cru é uma propriedade física importante que influencia o fluxo de petróleo através dos poros do reservatório ou de tubulações. A alta viscosidade contribui na necessidade de aumentar a pressão necessária para bombear o óleo por um duto, criando assim muitas dificuldades na extração de petróleo e dificultando o transporte do óleo. Desta forma, a redução da viscosidade é de fundamental interesse para indústria petrolífera (ABEDINI *et al.*, 2010; GHORBANI, 2014; TAO e TANG, 2014).

Alguns parâmetros contribuem para a variação dessa propriedade física, dentre eles a salinidade, onde estudos mostram que o aumento da salinidade causa um aumento na viscosidade da emulsão (AHMED *et al.*, 1999; ASHRAFIZADEH *et al.*, 2010; AZODI e NAZAR, 2013). Outro parâmetro que afeta a viscosidade do óleo cru é a temperatura, onde à medida que eleva seu valor a viscosidade de líquidos decresce (SANTOS *et al.*, 2015).

SOUZA (2013) relaciona a viscosidade de um fluido com a velocidade que um sólido leva para percorrer o meio líquido através da lei de Stokes para sistema sólido-líquido. Onde a velocidade de sedimentação é inversamente proporcional à viscosidade do fluido, ou seja, quanto maior for a viscosidade menor será o tempo que o sólido leva para sedimentar. Elevada viscosidade do óleo torna difícil transportar e separar a emulsão (MOUSAVICHOUBEH *et al* 2011; BALSAMO *et al.*, 2014)

Para análises de sistema líquido-líquido HADAMARD e RYBCZYNSKI (1911) corrigiram a equação de Stokes, mantendo a relação entre viscosidade e velocidade de sedimentação. A relação inversa existente na velocidade de sedimentação pode ser explicada pela relação existente entre a viscosidade da fase contínua, e o coeficiente de difusão das gotas. Desta forma, quanto maior a viscosidade da fase contínua menor será o coeficiente de difusão das gotas (D), dado pela Equação 2 de Stokes-Einstein (BORGES, 2011).

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde, μ representa a viscosidade da fase contínua, k é a constante de Boltzman, T é a temperatura e r o raio da gota.

Existe uma relação direta entre o aumento da concentração do óleo e o número de gotículas de óleo, que, de fato, aumenta a viscosidade da emulsão (AZODI e NAZAR, 2013).

Um pouco de água (normalmente menos do que cerca de 10%) pode ser retido pelo óleo, especialmente em óleo viscoso. Água arrastada (tipicamente 30-40%) pode persistir em óleos viscosos por um período de várias horas. Esta classe 'arrastado' tem uma extensão de vida curta, mas a água residual, normalmente cerca de 10%, pode persistir por um longo tempo (FINGAS e FIELDHOUSE, 2004).

Analisando a equação 2 é possível perceber que o tamanho de gotas pequenas encontradas em emulsões podem elevar a viscosidade do fluido, que por sua vez afeta a velocidade de sedimentação durante a separação de fases. Desta forma o aumento da estabilidade pode ser atribuído em alguns casos as elevadas viscosidades encontradas em emulsões com tamanhos de gotas pequenas (BECKER, 1997; HELLESØ *et al.*, 2015)

Os instrumentos que servem para medir viscosidade de fluidos são chamados de viscosímetros ou viscosímetros, para líquidos Newtonianos, ou reômetros, que são adequados a todos os tipos de fluido. Tratando-se do funcionamento, os reômetros dividem-se em medição por princípio de escoamento ou por cisalhamento, a exemplo do viscosímetro oscilatório que consiste de um pistão metálico que se move dentro de uma câmara cheia de fluido, sob a influência de um campo eletromagnético oscilante. Em consequência disso, o período da oscilação do pistão é proporcional à viscosidade para uma dada intensidade do campo.

Outro tipo de reômetro é o viscosímetro rotativo onde seu funcionamento consiste em um disco ou cilindro que gira em velocidade constante, movido por um motor síncrono de precisão, dentro de um reservatório cilíndrico. A faixa de medição típica vai de 5 a 400000 cP. Uma observação importante a ser ressaltada é que o reservatório deve ser largo o suficiente para não sofrer influência das paredes.

2.3. Técnicas para monitoramento da estabilidade de emulsões – Estado da arte

Na atualidade é discutido muito sobre técnicas e/ou métodos para monitorar a estabilidade das emulsões encontradas em todas as fases de produção do petróleo. O conhecimento das principais propriedades das emulsões a/o, ou seja, teor de água, DTG e viscosidade, se faz necessário para controlar e melhorar avaliação da performance de sistemas de tratamento dessas emulsões bem como, nos processos de desemulsificação para escolha do tipo e da melhor concentração do desemulsificante (BORGES 2011; EVIVDOKIMOV *et al.* 2014).

Alguns trabalhos mostram o esforço em se estudar a estabilidade das emulsões com técnicas que analisam o sistema como um todo, ao invés de estudar casos específicos separadamente. Por exemplo, BINNER *et al.*, (2014), observaram melhorias na separação de emulsões do tipo a/o utilizando aquecimento por micro-onda, mostrando que o aquecimento via micro-ondas afeta diretamente na viscosidade e na tensão interfacial da interface gotícula / óleo. BALSAMO *et al.*, (2014), utilizaram técnicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC - do inglês: *Differential Scanning Calorimetry*) e o espalhamento de luz infravermelho próximo (NIR - do inglês: *Near Infrared*) para analisar a estabilidade de emulsões. O DSC foi utilizado para determinar o tipo de emulsão e para quantificar a quantidade de água livre e emulsionada, em seguida o NIR foi aplicado no monitoramento da estabilidade da emulsão. Os resultados mostram que a comparação do tamanho da gota e os valores de potencial *zeta* indicaram que a estabilidade deste tipo de emulsões resultados a partir de um balanço dos mecanismos estéricos e electrostáticas.

Testes de garrafa são comumente usados na indústria para monitorar o comportamento de emulsão (Schramm, 2000). Estes são fáceis de executar, mas pode levar um longo tempo para esperar por separação total e estão sujeitos ao julgamento do experimentador, que mede a compartimentação das fases e, em alguns casos, a sua opacidade relativa. BALSAMO *et al.* (2014).

Mesmo com estudos desenvolvidos acerca da caracterização das emulsões com intuito de aferir a sua estabilidade, faz-se necessário também uma ferramenta de avaliação não destrutíveis evitando problemas inerentes à amostragem de emulsões, ou seja, uma ferramenta que avalie rapidamente a estabilidade de uma amostra que seja totalmente representativa, pois, uma amostra coletada em campo pode separar parcial ou totalmente até a sua chegada no laboratório (BORGES, 2011 WILLIAMS e KOKAL, 2006).

Dentro dessa perspectiva FILGUEIRAS *et al.*, (2014) estudaram a possibilidade de predição da gravidade API, viscosidade cinemática e teor de água em petróleos médio e pesados. Para este fim foi aplicado a transformada de Fourier com espectroscopia de infravermelho com reflectância total atenuada (FT-IR / ATR - do inglês: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy/ Attenuated Total Reflectance*). Além disso, foi utilizado a regressão por vetor suporte (RVS) para calibração multivariada não linear e regressão parcial por mínimos quadrados (PLS - do inglês: *Partial Least Squares*) como o procedimento linear. Como resultado foi observado que o modelo de RVS produziu melhores resultados do que o de PLS para determinação da densidade API, sendo que para viscosidade cinemática e teor de água dos dois métodos foram equivalentes. Adicionalmente, foi observado um

comportamento não linear, através do método PLS para viscosidade cinemática e teor de água. Os modelos obtidos obtiveram baixos erros de predição obtendo um teste F de 95% de confiança.

BORGES *et al.* (2015), também avaliaram a aplicabilidade da ferramenta NIR para monitorar DTG e teor de água em emulsões do tipo a/o em sistemas pressurizados a 30 bar. Neste trabalho foi demonstrado que a microscopia juntamente com técnicas de calibração multivariada PLS podem ser combinados para a calibração do NIR. Esse modelo de calibração para predição de DTG e TA foi validado e aplicado para o monitoramento em linha mostrando ser capaz de prever teores de água até 17% e DTG numa faixa de 6 a 40 μ m. Alguns modelos matemáticos vêm sendo estudados para se obter uma maior compreensão sobre sistemas emulsionados. O maior foco vem sendo a utilização de ferramentas para quebra e/ou desestabilização dessas emulsões.

MAIA FILHO *et al* (2012) avaliaram a relação entre a estabilidade das emulsões e seu envelhecimento com intuito de aferir a contribuição de certas variáveis tais como o teor de asfalto e a variação no tamanho das gotículas de água na emulsão, bem como a viscosidade dinâmica das fases oleosas e emulsões. As emulsões foram sintetizadas com diferentes tipos de óleo, variando a quantidade de asfaltos, composição da fase oleosa (tolueno e óleo mineral) com teor de água fixo em 40%. As emulsões foram avaliadas imediatamente após a preparação e a cada 15 dias durante um período de 60 dias. Os resultados mostraram que o principal fator que afetava na variação da distribuição de tamanho de gotas e na estabilidade das emulsões é o teor de asfalto, tendo casos em que a DTG diminuía em emulsões com alto teor de asfalto. Em outros casos o envelhecimento das emulsões causou um aumento pouco significativo na DTG. Isso contribuiu na pouca variação do TA devido ao aumento da viscosidade ao longo do tempo.

É possível perceber que há uma busca constante em metodologias e/ou técnicas para estudar o comportamento das emulsões, ou melhorar a eficiência na quebra desses sistemas. Isso decorre que a característica mais importante de uma mistura de água-em-óleo é a sua estabilidade (YETILMEZSOY *et al.*, 2011). Tendo em vista que as técnicas atuais exigem, gastos excessivos para indústria e elevado tempo para análise da estabilidade das emulsões. Uma alternativa para otimizar o processo de análise de estabilidade, é a aplicação de uma modelagem matemática eficiente, que consiga prever informações necessárias e confiáveis para avaliar a estabilidade das emulsões em curto prazo de tempo.

No entanto, a modelagem da formação da emulsão de óleo-em-água é muito difícil por causa da complexidade em que elas se apresentam devido a diferentes tipos de óleos que leva

a diferentes condições de estabilidade, e às suas interações físicas de um sistema de mistura de água-em-óleo altamente não-lineares. Assim, no próximo tópico será apresentada uma proposta para obter um modelo com alto poder de predição.

2.4. Modelagem matemática

Observa-se que a indústria vem mostrando uma necessidade de manipular e controlar variáveis intrínsecas aos processos de transformação das matérias primas. Com isso, os gestores pretendem otimizar os custos operacionais, diminuindo perdas ou erros durante a operação. Assim, percebe-se que o aumento das necessidades e sofisticções nas atividades humanas tem propiciado o trabalho com sistemas cada vez mais complexos, apresentando características não lineares e caráter multivariável (CUNHA *et al.*, 2008; ABEYNAIKE *et al.*, 2012; NETO, 2013).

Modelos matemáticos são construídos através de análises e observação de sistemas em estudo, utilizando uma equação matemática que modela a situação. Dentro do contexto petrolífero, modelos computacionais surgem para explicar comportamentos específicos em todo processo de produção do petróleo (SARGOLZAEI *et al.*, 2011; YETILMEZSOY *et al.*, 2011; GRIMES *et al.*, 2012; MOHAMNADI *et al.*, 2012; TALEBI *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2015;).

Devido à complexidade do estudo de emulsões do tipo a/o, alguns autores elaboram estudos de casos para entender o comportamento dessas emulsões. Deste modo, equações matemáticas vêm sendo elaboradas no intuito de análises detalhadas na indústria petrolífera, sendo que grande parte desses modelos faz estudo de emulsões de forma particular. Por exemplo, YETILMEZSOY *et al.* (2011) elaboraram um modelo matemático na observação de sistemas emulsionantes, esse modelo serve para predição na formação dessas emulsões, bem como sua estabilidade. Outro exemplo de modelagem computacional é o modelo hidrodinâmico 2d e o uso de algoritmos numéricos para volume de fluidos, simulando a deformidade de uma gota de água em óleo parafínico à temperatura ambiente (LEKHLIFI *et al.*, 2010).

MOHAMMADI *et al.* (2012), estudaram a coalescência de duas gotas de água, simulando através da fluidodinâmica computacional (CFD – do inglês: *Computational Fluid Dynamics*), aplicando o método de volumes finitos para resolver a equação de Navier-Stokes. Os parâmetros analisados foram velocidade de coalisão, o parâmetro de colisão fora do

centro, à viscosidade do óleo e a tensão interfacial água-óleo no tempo coalescência. Posteriormente os autores propuseram um estudo numérico de emulsões de água em óleo sobre ação de um campo eletro estático. Modelos matemáticos disponíveis para força dipolo-dipolo foram apresentados na primeira parte do modelo e em segundo plano um estudo sobre o volume do fluido. Assim, percebeu-se que a viscosidade do óleo e a distância entre as gotas de água influenciam na eletrocoalescência das gotas, assim como o ângulo de inclinação do campo elétrico (MOHAMMADI *et al.*, 2012, 2013).

Dentro desse contexto, as Redes Neurais estão sendo aplicadas com sucesso em várias áreas para modelar matematicamente uma função de aproximação, processamento de dados e reconhecimento de padrões em diferentes campos científicos, aplicando em situações diversas como medicina, finanças, engenharia, geologia e física. Dentro dessas áreas as redes neurais podem contribuir na solução de problemas de dinâmica complexa e previsão do comportamento complexo, classificação ou controle (GHAFFARIAN *et al.*, 2014; TAHAR, 2014).

2.4.1 Redes Neurais Artificiais

Redes Neurais Artificiais (RNA) surge como alternativa para suprir a necessidade de obter uma ferramenta ou mecanismo autônomo, capaz de escolhas e tomada de decisão com respostas confiáveis em processos de alta complexidade.

SILVA (2010) define a RNA como modelos computacionais inspirados no sistema nervoso de seres vivos. Completando a ideia de Silva, MATSUNAGA (2012), afirma que as RNA's são formadas por um conjunto de neurônios artificiais que interagem entre si, semelhantes ao funcionamento dos neurônios biológicos ou no procedimento como o cérebro aprende.

As RNA's estão inseridas dentro da área conhecida como sistemas inteligentes (conexionistas) ou inteligência computacional. Além das redes neurais artificiais, a área de sistemas inteligentes é composta de várias outras ferramentas, tais como os sistemas *fuzzy*, computação evolutiva, inteligência coletiva, sistemas imunológicos artificiais e agentes inteligentes (SILVA, 2010).

2.4.1.1 Neurônio Artificial

O neurônio artificial é uma estrutura lógico-matemática que simula de forma simplificada o comportamento e as funções de um neurônio biológico (GUYON 1991; AGUIAR 2010). Desta forma, define-se RNAs como estruturas de processadores distribuídos

em paralelo, constituídas de inúmeras unidades de processamento simples, chamadas neurônios, desenvolvidas com base no sistema nervoso biológico.

O cérebro humano processa suas informações com processadores biológicos que operam em paralelo, a célula elementar para o sistema nervoso é justamente o neurônio, que é dividido em dendritos, corpo celular e axônio. Os dendritos são responsáveis por captar a informação vinda de diversos outros neurônios ou de ambientes externos. Depois de recebida, a informação é processada no corpo celular a fim de produzir um potencial de ativação, responsável pelo impulso elétrico ao longo do axônio, por onde é conduzida a informação.

Um neurônio, na sua forma mais simples, apresenta-se de acordo com a Figura 5, onde tem sua forma baseada na estrutura de um neurônio biológico. Estes neurônios artificiais têm características não lineares, realizam funções simples como coletar informação através de suas entradas, agregá-las de acordo com sua função operacional e consequentemente produzir uma resposta, tendo como base sua função de ativação.

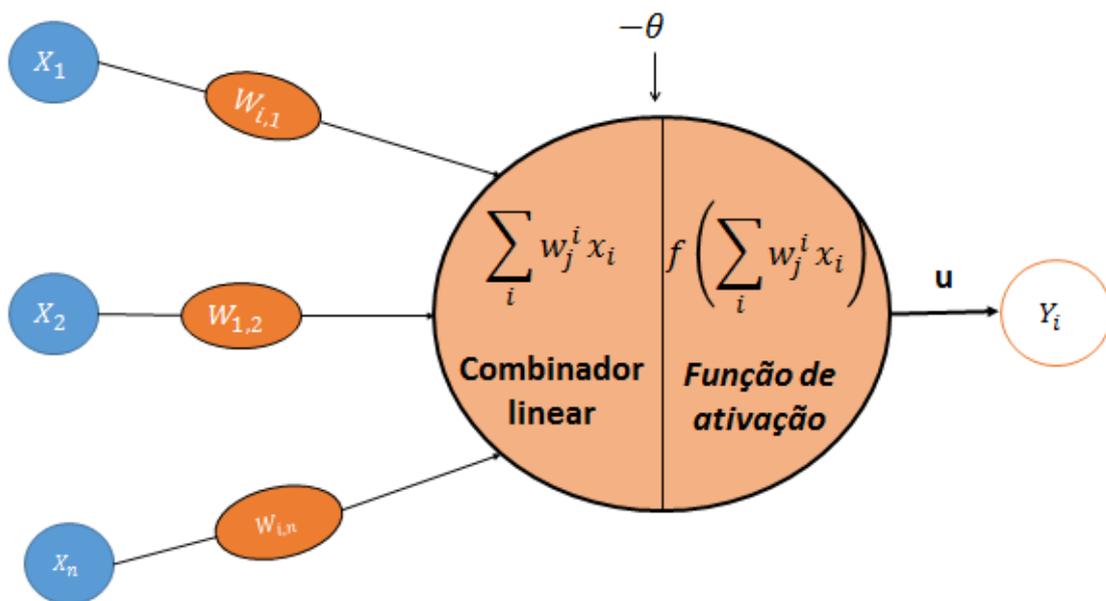


Figura 5: Estrutura do neurônio artificial (Kundu *et al.*, 2015 adaptada)

Ao observar a Figura 5 percebe-se que o neurônio artificial é constituído de sete elementos básicos:

- a. Sinais de entrada (x_1, x_2, \dots, x_n): São valores advindos do meio externo, referentes às variáveis estudadas nos processos. Os sinais de entrada são usualmente normalizados para melhorar a eficiência computacional dos algoritmos de aprendizagem;

- b. Pesos sinápticos (w_1, w_2, \dots, w_n): São os valores que servirão para ponderar cada uma das variáveis de entrada da rede, permitindo quantificar suas relevâncias em relação à funcionalidade do respectivo neurônio;
- c. Combinador linear (Σ): Sua função é agregar todos os sinais de entrada que foram ponderados pelos respectivos pesos sinápticos a fim de produzir um valor de potencial de ativação;
- d. Limiar de ativação (θ): É uma variável que especifica qual será o patamar apropriado para o resultado produzido pelo combinador linear, que possa gerar um valor de disparo em direção à saída do neurônio;
- e. Potencial de ativação (u): É o resultado produzido pela diferença do valor produzido entre o combinador linear e o limiar de ativação. Se tal valor é positivo, ou seja, se $u \geq \theta$ então o neurônio produz um potencial excitatório; caso contrário, o potencial será inibitório;
- f. Função de ativação (f): Seu objetivo é limitar a saída do neurônio dentro de um intervalo de valores razoáveis a serem assumidos pela sua própria imagem funcional;
- g. Sinal de saída (y): Consiste do valor final produzido pelo neurônio em relação a um determinado conjunto de sinais de entrada, podendo ser também utilizado por outros neurônios que estão sequencialmente interligados.

De uma forma sintética é possível expressar, através da Equação 3, uma função que modela a resposta y do neurônio artificial.

$$y = f(u) \tag{Eq. (3)}$$

Sendo que,

$$u = \sum_{i=1}^n w_i \cdot x_i - \theta \tag{Eq. (4)}$$

Algumas características são importantes na criação de uma rede neural artificial. Por exemplo, a robustez e tolerância a falhas, onde eliminação de alguns neurônios não afeta substancialmente o seu desempenho global. A RNA também é flexível ao ponto de se ajustar a novos ambientes por meio de um processo de aprendizagem, sendo capazes de aprender novas ações com base na informação contida nos dados de treinamento. Além disso, mesmo

que a informação esteja incompleta ou afetada de alguma forma, a rede consegue obter um raciocínio correto. Por fim, os neurônios podem ser ativos ao mesmo tempo simulando o paralelismo de processamento (HAYKIN 2001; SILVA *et al.*, 2010).

2.4.1.2 Funções de Ativação

Levando em consideração o domínio de definição para as funções de ativação, SILVA (2010) divide essas funções em dois grupos: funções parcialmente diferenciáveis e funções totalmente diferenciáveis.

As funções parcialmente diferenciáveis são aquelas em que a derivada de primeira ordem não existe em algum ponto do seu domínio. Por exemplo, a função degrau descrita pela Equação 5, função sinal (Equação 6), função rampa simétrica (Equação 7).

$$f(u) = \begin{cases} 1, & \text{se } u \geq 0 \\ 0, & \text{se } u < 0 \end{cases} \quad \text{Eq. (5)}$$

$$f(u) = \begin{cases} 1, & \text{se } u \geq 0 \\ -1, & \text{se } u < 0 \end{cases} \quad \text{Eq. (6)}$$

$$f(u) = \begin{cases} a, & \text{se } u > 0 \\ u, & \text{se } -a \leq u \leq a \\ a, & \text{se } u < 0 \end{cases} \quad \text{Eq. (7)}$$

As funções totalmente diferenciáveis são aquela em que o operador diferencial existe em qualquer valor do domínio da função, a exemplo temos a função logística (Equação 8), onde y ou $f(u)$ expressa valores entre zero e um. A tangente hiperbólica (Equação 9) é a função onde seus resultados são valores reais entre -1 e 1. Ainda podemos citar a função gaussiana (Equação 10) e a função linear, em que uma nos fornece resultados que estejam dispostas a uma mesma distância da média dos valores de entrada u , e a outra retorna os valores de $f(u) = u$, respectivamente.

$$f(u) = \frac{1}{1 + e^{-\beta \cdot u}} \quad \text{Eq. (8)}$$

$$f(u) = \frac{1 - e^{-\beta \cdot u}}{1 + e^{-\beta \cdot u}} \quad \text{Eq. (9)}$$

$$f(u) = e^{-\frac{(u-c)^2}{2\sigma^2}} \quad \text{Eq.(10)}$$

2.4.1.3 Principais Arquiteturas de Redes

A arquitetura de uma rede neural artificial define a forma como os seus diversos neurônios estão arranjados, ou dispostos, uns em relação aos outros. A maneira pela qual os neurônios de uma rede neural estão estruturados está intimamente ligada com o algoritmo de aprendizagem usado para treinar a rede. Existem duas categorias principais de arquiteturas de redes: as redes acíclicas ou redes de alimentação direta (*feedforward*) e as redes cíclicas ou redes recorrentes (HAYKIN 2001; HRUSSEL e NORVIG 2004; SILVA *et al.*, 2010).

A principal diferença entre essas estruturas de redes é que uma rede *feedforward* representa uma função de sua entrada atual, assim, ela não possui nenhum estado interno além dos pesos propriamente dito. Já a estrutura cíclica, utiliza sua saída para alimentar suas próprias entradas (realimentação), mostrando com isso que as redes cíclicas, diferem das *feedforward* por apresentarem memória de curto prazo. Além disso, redes estruturadas por *feedforward* possuem uma ou mais camadas ocultas (HAYKIN 2001; HRUSSEL e NORVIG 2004).

Redes neurais artificiais estruturadas por arquitetura *feedforward* com camada única indica que os neurônios estão organizados na forma de camada, dividida em camada de entrada que se projeta na camada de saída e fluxo unidirecional (da camada de entrada para de saída). Desta forma, percebe-se que a quantidade de neurônios da camada de saída sempre coincide com a quantidade de neurônios na camada de entrada. No tocante a arquitetura *feedforward* com múltiplas camadas, faz presente a utilização de neurônios ocultos, ou unidades (camadas) ocultas, onde a função deste é intervir entre a camada de entrada e a saída da rede.

A vantagem de adicionar camadas ocultas é possibilitar que a rede seja capaz de realizar tratamentos estatísticos. Desta forma a RNA é capaz de adquirir uma perspectiva global devido a um conjunto extra de conexões sinápticas e da dimensão extra de interações entre os neurônios (CHURCHLAND e SEJNOWSKI, 1992; HAYKIN, 2001).

2.4.1.4 O Perceptron

HAYKIN (2001) define *perceptron* como a forma mais simples de uma rede neural usada para classificação de padrões, basicamente ele consiste de um único neurônio com pesos sinápticos ajustáveis e bias, construído de um neurônio não-linear.

De acordo com PIMENTEL (2005) considera-se um neurônio arbitrário da camada de saída de um *perceptron* com vetores de entrada x' e de pesos w' , com ativação igual ao produto interno de w e x , $\sum w_i x_i$, isto é, o ângulo g entre w e x . Fundamentado na arquitetura *feedforward* de camada única, tem como funções de ativação mais comum a função degrau ou a função sinal.

Através de uma visão matemática, podemos analisar a resposta do *perceptron* considerando como ativação a função sinal (Equação 3). Desta forma verifica-se:

$$y = \begin{cases} 1, & \text{se } \sum w_i \cdot x_i - \theta \geq 0 \\ -1, & \text{se } \sum w_i \cdot x_i - \theta < 0 \end{cases} \quad \text{Eq. (11)}$$

Quando há necessidade de mais de uma camada na arquitetura da rede, partimos para o conceito do *perceptron* de múltiplas camadas (MLP – do inglês: *Multilayer Perceptron*) onde sua estrutura está representada na Figura 6. Esse tipo de RNA consiste de um conjunto de unidades sensoriais que constituem a camada de entrada, uma ou mais camadas ocultas e uma camada de saída, as quais representam uma generalização do *perceptron* de camada única.

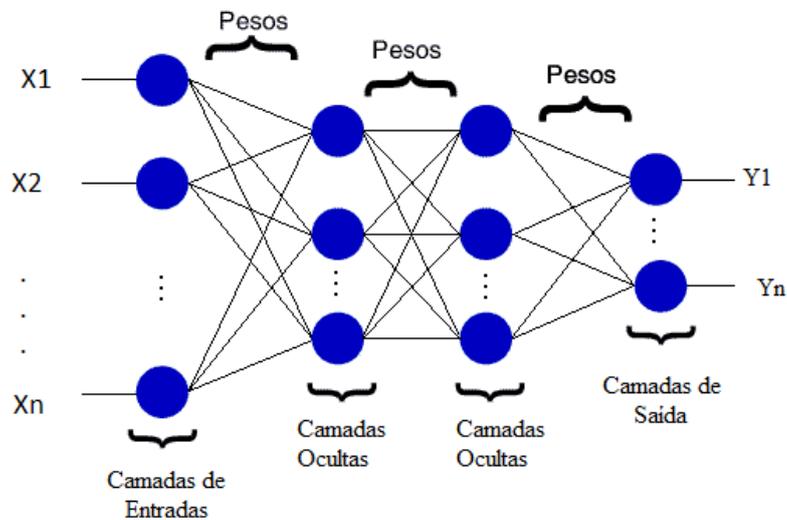


Figura 6: Ilustração da rede Perceptron multicamadas

O processo de treinamento do MLP baseia-se no algoritmo de correção de erro (HAYKIN, 2001). Além disso, o processo de treinamento é feito de forma supervisionada com um algoritmo *backpropagation* denominado de propagação reversa. É nessa etapa que todos os ajustes dos pesos sinápticos e limiares de todos os neurônios da rede são executados

Algoritmo de treinamento

Para obter uma boa resposta através da MLP, é necessário um bom treinamento, que consiste na busca de valores adequados para os pesos sinápticos w . Durante o treinamento com o algoritmo *backpropagation*, a rede opera em uma sequência de dois passos. O primeiro passo consiste em que um padrão é apresentado à camada de entrada da rede fazendo com que atividade resultante se propague através da rede, camada por camada, até que a resposta seja produzida pela camada de saída.

No segundo passo, a saída obtida é comparada à saída desejada para esse padrão particular, se esta não estiver correta, o erro é calculado. O erro é propagado a partir da camada de saída até a camada de entrada, e os pesos das conexões sinápticas das unidades das camadas internas vão sendo modificados conforme o erro é retropropagado.

Desta forma espera-se que o erro acumulado seja minimizado ao ponto em que a resposta da rede chegue o mais próximo possível ao valor desejado. Para que isso ocorra necessita-se, além dos dados de treinamento, da função-objetivo, que pode ser o somatório dos quadrados dos erros (SQE) dado pela equação 12.

$$SQE = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^P \sum_{k=1}^{ns} (\hat{y} - y)^2 \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde P é o número total de treinamentos, \hat{y} é a resposta dada pela rede e y é a resposta desejada. Para a obtenção de todos os valores possíveis que servirá de ajuste aos valores de w , faz-se uso do vetor gradiente que é a derivação da função-objeto. Deste modo, o vetor gradiente seria a composição de todas as derivadas parciais da função SQE em relação à w , ou seja, $\frac{\partial(SQE)}{\partial w_{i,j}}$, organizadas de forma arbitrária (VILLANUEVA, 2011).

Esses ajustes de pesos requer um algoritmo de otimização não linear irrestrita, onde o mais básico emprega a primeira derivada (vetor gradiente da função-objetivo) e corresponde ao método do gradiente. Além disso, Métodos que empregam matriz hessiana ou

aproximações da sua inversa podem ser utilizados com sucesso na otimização da busca do vetor gradiente dos pesos sinápticos (BATTITI, 1992; VILLANUEVA, 2011).

Dentro dos algoritmos de otimização cita-se a inclusão do termo de momentum (μ) no algoritmo *backpropagation* fazendo com que a equação de atualização dos pesos sinápticos que tem como objetivo reduzir a tendência de oscilação e, assim, agir no sentido de aumentar a velocidade de convergência do treinamento. Além desse, verifica-se a eficiência do algoritmo de *Levenberg-Marquardt* (HAGAN, 1994; VILLANUEVA, 2011), o qual é baseado no método de Newton, onde o método encontra o ponto mínimo de uma função quadrática em apenas um passo, mostrando ser um algoritmo notavelmente superior àquele obtido via técnicas baseadas em gradiente simples.

O algoritmo Levenberg-Marquardt adotado para treinamento da rede e é um algoritmo único de alto desempenho que podem convergir de uma a duas ordens de grandeza mais rápido do que os algoritmos *backpropagation* tradicionais (gradiente descendente, e gradiente descendente com momento) (HAGAN e MENHAJ, 1994; SETOODEH *et al.*, 2012).

2.4.1.5 Aplicação das RNA's.

Os métodos baseados em redes neurais artificiais têm sido usados com sucesso em várias áreas do conhecimento para modelagem. Dentre estas se evidencia na literatura a área de petróleo. Uma série de modelos RNA foi proposto por AMIRIAN *et al.*, (2014) para prever o desempenho de drenagem gravitacional assistida por vapor (SAGD – do inglês: *Steam-Assisted Gravity Drainage*) em reservatórios heterogêneos. Ademais, um método de RNA com base em dados de ensaio para identificar reservatórios de gás condensado foi usado por GHAFFARIAN *et al.* (2014). Segundo TAHAR (2014), diversos tipos de reservatórios de gás condensado foram identificados através da aplicação da abordagem RNA.

Para estudo de emulsão, NANDI *et al.* (2010) fizeram um comparativo entre RNA e modelos de bloqueio de poro convencionais, para avaliar tratamento de águas residuais oleosas utilizando membrana cerâmica de baixo custo. Os resultados mostraram que a RNA obteve boas resposta na predição em todas as avaliações estatísticas, chegando a obter índices de $R^2= 0,999$. Dentro da mesma perspectiva, KUNDU *et al.*, (2015) estudaram a potencialidade da aplicação de um algoritmo genético (GA) juntamente com a RNAs back-propagação feed-forward (BPANN) e metodologia de superfície de resposta (RSM) com base no design Box-Behnken (BBD) para prever a estabilidade da formação de emulsões do tipo o/a, tendo como parâmetros de entrada a concentração de óleo, concentração de tensoativos,

velocidade e tempo de agitação. Ambos os trabalhos obtiveram modelos com bom poder de predição.

Com relação à predição da estabilidade de emulsões por RNA são raros os trabalhos na literatura. Um dos poucos relatos encontrados foram os trabalhos de YETILMEZSOY *et.al.* (2011 e 2012) que estabeleceram um modelo com redes neurais acoplado com sistemas de lógica *fuzzy*, formando assim um sistema de interferência *neuro-fuzzy* (ANFIS) para estudo de previsão de estabilidade de emulsões do tipo a/o. Seguindo a estrutura do *preceptron* baseada no algoritmo *backpropagation*, estabelecendo as variáveis de entradas tais componentes como densidade, viscosidade e percentagens de SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Desta forma obtiveram na saída da arquitetura uma avaliação da estabilidade de emulsões com modelos matemáticos que desempenham um coeficiente de correlação $R^2 = 0.967$, indicando que apenas 3,3% do total de variações não foram explicados na predição do modelo ANFIS. O sistema *neuro-fuzzy* utilizado nesse trabalho, é um tipo de sistema híbrido incorporado constituído pela combinação de duas técnicas de modelagem conhecidas como (RNA) e lógica *fuzzy* (FL). Desta forma, diferentes arquiteturas de ANFIS vêm sendo pesquisadas em diversas áreas de aplicação, especialmente no controle de Processos.

Comparando a proposta de YETILMEZSOY (2011,2012) com o estudo proposto nesse trabalho, os autores citados fizeram uso da ferramenta de RNA para prever a formação de emulsão a partir de características intrínsecas do óleo. Já Nesse estudo pretende-se desenvolver um modelo de RNA que permita acessar a estabilidade da emulsão com base na previsão do percentual de separação da água do óleo. Para este fim, leva-se em consideração, além das propriedades estudadas por YETILMEZSOY *et al.*, (2011 e 2012), o efeito do percentual de água emulsionada (T.A.), distribuição média de tamanho de gota (DTG) e o tempo, sabendo a quebra da emulsão sofre influência dessas variáveis.

3. MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Esta seção relata sobre os materiais e métodos estudados e executados para sintetizar e caracterizar as emulsões em laboratório com a finalidade de gerar dados para desenvolvimento do modelo matemático através de RNA. Além disso, estão esquematizadas as etapas necessárias para construção do modelo de RNA. As análises de teor de água, distribuição média de tamanho de gotas e viscosidade foram realizadas no Núcleo de Estudos e Sistemas Coloidais (NUESC), localizado no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) da Universidade Tiradentes (UNIT).

3.1 Material

Os petróleos brutos empregados neste estudo são chamados convenientemente de Óleo I e Óleo II, e foram disponibilizados e caracterizados pela Petrobras. As principais características físico-químicas destes petróleos estão sumarizadas na Tabela 3. Os petróleos foram selecionados com base em suas características visando contemplar diferentes classes de petróleo como os leves (representados pelo Óleo II, API 28,5) e médios (representados pelo Óleo I, API 21).

Tabela 3: Caracterização dos Petróleos.

Características	Óleo I	Óleo II
Densidade API	21	28,4
Densidade relativa a 20/4°C (unidade)	0,9242	0,8808
Viscosidade cinemática a 20°C (mm ² /s)	523,5	46,03
Saturados (SARA) (% m/m)	38,2	52,6
Aromáticos (SARA) (% m/m)	27,4	27,2
Resinas (SARA) (% m/m)	29,66	19,87
Asfaltenos (SARA) (% m/m)	4,74	0,33
BSW	0,40%	0,04%

Para formação das emulsões incorporou-se salmoura, produzida com água destilada e cloreto de sódio (NaCl) em uma proporção de 50 g/l, aos diferentes óleos. Esta concentração de sal é tipicamente encontrada em emulsões reais de petróleo (MAIA FILHO *et al.* 2012).

Para as análises do teor de água via titulação potenciométrica utilizou-se o reagente de Karl Fischer Sigma Aldrich. Já na análise de DTG utilizou-se um óleo mineral transparente (EMCA 70®, 19,3 cP, 25 °C) para diluição das amostras.

3.2 Planejamento Experimental

Visando otimizar o número de experimentos necessários para o treinamento dos modelos aplicou-se um planejamento experimental fatorial rotacional completo 2^2 com pontos axiais e quadruplicata no ponto central. Desta forma, pretende-se obter um maior range de variação para as variáveis de interesse e, conseqüentemente, um modelo matemático com maior capacidade de predição devido à ampla variação dos dados apresentados na etapa de treinamento.

As variáveis ou características das emulsões que podem ser manipuladas em laboratório consistem basicamente no tipo de óleo empregado para geração das emulsões, no teor de água e distribuição de tamanho de gotas. As demais propriedades como densidade, viscosidade e fração SARA, por exemplo, são dependentes das anteriores. Portanto, as variáveis avaliadas no planejamento experimental foram o teor de água e DTG das emulsões produzidas a partir de dois diferentes óleos.

As emulsões tipicamente encontradas nas indústrias de petróleo apresentam diâmetros de gota entre 1µm e 100 µm e teores de água em torno de 10% (LESS, 2013). Portanto, a confecção do planejamento experimental foi conduzida de forma a atender esta faixa das variáveis. As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores decodificados e codificados das variáveis, respectivamente. Cabe ressaltar que esse planejamento foi aplicado para os dois diferentes petróleos.

Tabela 4: Variáveis decodificadas do planejamento experimental.

Variáveis	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
Teor de água (X1)	3,85%	10%	25%	40%	46,15%
DTG - D[0,5] (X2)	1,93 µm	5 µm	12 µm	20 µm	23,08 µm

Tabela 5: Planejamento Experimental- variáveis codificadas.

Planejamento		
Experimento	X1	X2
1	-1	-1
2	1	-1
3	1	1
4	-1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	1,41	0
10	0	1,41
11	-1,41	0
12	0	-1,41

Tendo em vista a dificuldade de obter experimentalmente os valores de DTG exatamente como propostos no planejamento experimental faz-se necessário definir limites aceitáveis para esses valores. Esses limites estão compreendidos numa margem de 10% do valor proposto no planejamento, para mais ou para menos. As emulsões que não se enquadram nesta faixa de tolerância não são empregadas na etapa de treinamento do modelo, porém podem ser empregadas na fase de testes dos modelos caso estejam dentro da faixa experimental investigada.

3.3 Sínteses das emulsões de Petróleo

Diferentes emulsões foram preparadas a partir dos óleos escolhidos, com o objetivo de implementar o planejamento experimental, variando DTG e teor de água. Para todos os casos adotou-se o seguinte procedimento de síntese: Em um frasco plástico de 500 mL pesou-se aproximadamente 150g de óleo bruto utilizando uma balança analítica (modelo AS 500c com precisão de duas casas decimais). Em seguida acrescentou-se 150 g de salmoura (cuja concentração foi mantida fixa em 50 g NaCl L⁻¹ para todos os experimentos). Desta forma, obteve-se aproximadamente 300 g de um sistema pré-emulsionado com teor de água aproximado de 50% (Fortuny et al., 2007; Araujo et al., 2008; BORGES et al., 2015).

Após a pesagem do óleo e da salmoura, iniciou-se o processo de agitação manual por aproximadamente 6 minutos para a incorporação completa do óleo com a água. Em seguida transferiu-se a emulsão para um béquer para ser submetida ao processo de cisalhamento das

gotas. Nesta etapa, a depender da necessidade, as amostras podem ser submetidas à diferentes processos de cisalhamento. Para obtenção de DTG elevados empregou-se um agitador mecânico Preeitech modelo R50, selecionando uma velocidade em torno de 1200 RPM. Para obtenção de gotas menores foi utilizado um homogeneizador Ultra-Turrax T-25 Basic – IKA. Este equipamento é capaz de produzir gotas com pequenos tamanhos devido à sua alta potência, fornecendo rotações na faixa de 6500 até 24000 RPM. O tempo de cisalhamento da amostra em cada equipamento foi definido à dependente da DTG desejada, sendo que quanto maior o tempo de cisalhamento, menores serão as gotas formadas.

A variação das faixas de concentração da água presente na emulsão, para atender os valores estabelecidos no planejamento de experimentos, ocorreu a partir da diluição da emulsão inicial com aproximadamente 50% de água (maior concentração), com acréscimo do próprio óleo bruto, diminuindo o teor de água percentualmente para as concentrações desejadas. Para a verificação do teor de água foram feitas análises em triplicatas com intuito de calcular o erro experimental e o desvio padrão existente nas medidas.

3.4 Caracterizações das emulsões

3.4.1. *Análise do Teor de Água*

Para a obtenção do teor de água na emulsão, foi utilizado um titulador potenciométrico com reagente Karl Fischer, empregando o titulador Titrino plus 870 Metrohn, seguindo os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM D4377. O teor de água foi determinado a partir do volume do reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade de amostra conhecida.

Esta técnica é baseada na reação da titulação e consiste na oxidação de enxofre por iodo na presença de água. É utilizada uma mistura de iodo e dióxido de enxofre para promover o deslocamento da reação. O solvente de titulação utilizado foi uma mistura de metanol seco (pureza 99,8%) e clorofórmio (pureza 99%) na proporção molar 3:1.

3.4.2 *Análise da distribuição de tamanho de gota (DTG)*

Para os estudos de DTG foi empregada à técnica de difração a laser, através do equipamento Mastersizer 2000 (Malvern), que possui um range de medidas de tamanho de partículas entre 0,01 a 2000 µm. Técnica esta que é consolidada no meio acadêmico e na indústria pela norma ISO 13320. Em tal técnica se faz necessário o uso de um óleo

dispersante para analisar sistemas escuros, como exemplo o óleo mineral EMCA, que será usado neste trabalho.

O procedimento experimental ocorre primeiramente fazendo uma medida de referência do óleo mineral com petróleo bruto. Essa mistura compreende na diluição de 10 gotas de óleo bruto em 1 litro de óleo mineral EMCA em um Becker constituindo um Background para desconsiderar a coloração escura da amostra possibilitando a identificação das gotículas de água. Após a medida de referência ser efetuada, são diluídas cinco gotas de emulsão em 200 ml em outro Becker com capacidade de 1 litro, e submetido gradativamente ao equipamento. Essa diluição faz-se necessário por causa da limitação do aparelho em análises de sistemas escuros.

Os resultados fornecidos por essa técnica após a análise de uma emulsão estão divididas no diâmetro da gotícula que corta a distribuição em 10% do volume total ($D[0,1]$); o diâmetro da mediana ($D[0,5]$); o diâmetro que corta a distribuição em 90% do volume total ($D[0,9]$); diâmetro volumétrico correspondente ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema ($D[4,3]$) e por fim, o diâmetro médio superficial ou diâmetro Sauter que corresponde ao diâmetro da esfera que possui área superficial média das partículas ($D[3,2]$) (BORGES, 2011). Assume-se para esse trabalho que o diâmetro a ser analisados foi o $D[0,5]$, desta forma as análises foram realizadas em duplicata, sabendo que o resultado mostrado em cada teste significa uma média de quatro testes feitos sucessivamente pelo próprio aparelho.

3.4.3 Análise da viscosidade das emulsões

Para cada amostra sintetizada dentro do planejamento de experimentos, foi determinada a sua viscosidade. Este dado foi utilizado em um primeiro momento como parâmetro de entrada na composição da RNA e em seguida esta variável foi definida como um parâmetro de resposta do modelo. O teste de viscosidade foi realizado através de uma caracterização reológica utilizando um reômetro de tensão controlada fabricado pela Anton Paar (modelo Physica MCR 301). Este aparelho possui um controlador de temperatura do tipo Peltier, com faixa de trabalho de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e incerteza de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, e seu princípio de medição baseia-se em testes rotacionais de varredura da taxa de cisalhamento (entre $0,1$ e 1000 s^{-1} com variação logarítmica) (SOUZA, 2010). Os resultados apresentados nesse trabalho são a média de testes realizados em triplicado do experimento e duplicata da amostra.

3.5. Teste de separação por centrífuga

Após preparadas e caracterizadas, as emulsões foram submetidas a teste que quebra por centrifugação, teste esse realizados no mínimo em duplicatas com tubos graduados com capacidade de 100 ml. Os tubos são submetidos a uma rotação de 1200 rpm e avaliada sua separação inicial a 10 minutos e em seguida gradativamente a cada cinco minutos até completar 30 minutos para o óleo I. Em seguida foram feitos os mesmos testes para o óleo II estendendo o tempo de análise para 80 minutos a fim de obter uma maior quantidade de dados para confecção do modelo neural. Dessa forma é possível ter acesso à estabilidade de cada emulsão produzida, sendo que quanto menor a separação das fases, maior é a estabilidade da emulsão.

A eficiência de separação estudada nesse processo foi realizada, em percentuais de volume de separação de água em função da concentração de água existente na amostra submetida ao teste de acordo com a Equação 13.

$$\% \text{ separação} = \frac{(A_{visu}) * 100}{(A_{inic})} \quad \text{Eq (13)}$$

Onde, A_{visu} é a quantidade de água separada durante o processo de quebra em função do tempo de análise e A_{inic} é a concentração inicial de água presente na emulsão.

Os resultados podem ser apresentados em gráficos de percentual de separação em função do tempo para cada tipo de emulsão delimitada no planejamento experimental. Estes valores foram utilizados como parâmetro de resposta para RNA.

3.6. Construção do modelo matemático.

As etapas para o desenvolvimento de um modelo de rede neural compreendem primeiramente em uma análise completa do processo para uma construção de um banco de dados. Em seguida é feita seleção e configuração de uma estrutura de rede neural que melhor adequa as necessidades. Por fim, a etapa de treinamento ou aprendizado da rede. Além disso, a última etapa de implementação da rede neural, compreende nos testes realizados na rede para avaliar a eficiência de predição do modelo gerado pela rede, bem como, a avaliação de parâmetros de desempenho, que pode ser feita através de ferramentas estatísticas como desvio padrão (SD - do inglês: *Standard Deviation*), o percentual de erro médio quadrado (MSE – do

inglês: *Mean Squared Error*) e a raiz do erro médio quadrado (RMSE – do inglês: *Root Mean Squared Error*) que considera a quantidade de amostras.

Para a construção do modelo matemático via redes neurais, foram definidas as variáveis mais importantes para o sistema, como definidos anteriormente no planejamento experimental. Assim, será usado tipo de óleo, Teor de Água, e DTG, como principais variáveis entrada, para avaliar o percentual de separação da água do óleo via centrifugação na variável de saída. Desta forma foi possível aferir o nível de estabilidade de um sistema emulsionado de água e óleo.

Todos os experimentos realizados durante a execução do planejamento experimental foram utilizados para construção do banco de dados empregados na fase de treinamento, validação e teste da rede neural. O tratamento estatístico foi realizado tanto na construção do banco de dados, como também na confiabilidade do modelo, gerado a partir desses valores, em fazer predição para estabilidade de emulsões. Foram selecionados 70% dos dados para etapa de treinamento, 15% para validação da rede e 15% restante utilizados para teste do modelo desenvolvido, esses dados foram misturados e escolhidos aleatoriamente.

A fim de permitir uma melhor distribuição de dados entre dois conjuntos, onde um servirá para construção e treinamento e ou outro para teste e validação, fez-se necessário normalizar os vetores de dados de entrada a partir da utilização da Equação 14. Essa normalização limita o fluxo de dados para uma gama de [-1,1] em função dos máximos e mínimos dos experimentos (NANDI *et.al.* 2010).

$$y_{norm} = \frac{(y_{max} - y_{min}) * (x_i - x_{min})}{x_{m\acute{a}x} - x_{min}} + y_{min} \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde, $y_{max} = 1$; $y_{min} = -1$, $x_{m\acute{a}x}$ = é o valor máximo que a variável assume, x_{min} = é o valor mínimo que a variável assume, x_i é o valor que se pretende normalizar.

3.6.1 Confeccção da RNA

Após o processamento e distribuição dos dados o próximo passo foi definir os parâmetros de configuração da rede tais como: números de camadas, números de neurônios, algoritmo de treinamento e funções de ativação (KHEIRKHAH *et al.*, 2013; OLIVEIRA, 2014). A confeccção da rede aplicada foi do tipo *preceptron multi-layer*, com arquitetura *feedforward* com as diferentes funções de ativação (linear, sigmodal e tangente hiperbólica).

Compreende-se que com apenas uma camada intermediária na rede neural já é possível calcular uma função arbitrária e linear, e com duas camadas a RNA consegue aproximar qualquer função a partir de qualquer dado fornecido. Estudos empíricos mostram que a camada oculta deve ter por volta de $(2i+1)$ neurônios, onde i é o número de variáveis de entrada (CYBENKO, 1989; HECHT-NIELSEN, 1989). Havendo uma segunda camada intermediária na RNA, esta deve ter o dobro de neurônios da camada de saída; no caso de apenas uma camada oculta, deverá ter $s(i+1)$ neurônios, onde s é o número de neurônios de saída e i , o número de neurônios na entrada (LIPPMANN,1987).

Todo procedimento de implementação, treinamento e teste foram realizados via software MATLAB[®], pois ele nos fornece um ambiente de programação interativo para computação técnica e científica, adequado à realização de diversos cálculos e implementação de métodos numéricos (CHAPRA, 2013). Além disso, o MATLAB[®] possibilita a criação de um banco de funções chamada de *toolboxes*, tornando assim uma ferramenta apta para resolver problemas particulares (DEMUTH *et al.*, 2010; AGUIAR, 2010). O *toolbox* da RNA disposta no MATLAB[®] é bastante flexível, pois ele possibilita a aplicação de várias arquiteturas de redes além de possibilitar a adaptação de redes já definidas.

Tendo em vista alguns problemas encontrados na confecção da RNA, destaca-se que a capacidade de responder adequadamente a um novo conjunto de dados, também denominada de capacidade de generalização, pode começar a piorar, também conhecido por problemas sobre-ajustes (*overfitting*).

Para evitar que o modelo perca sua capacidade de generalização para exemplos posteriores utiliza-se de uma ferramenta padrão na estatística conhecida como validação cruzada (*cross-validation*). O conjunto de treinamento é separado em dois subconjuntos: de estimação (seleciona o modelo) e de validação (valida o modelo). Esta etapa de validação cruzada auxilia a seleção do modelo que possua uma estrutura neural com a configuração de parâmetros mais indicada, bem como o número de épocas mais adequado de forma a interromper a fase de treinamento.

Inicialmente foi testado o algoritmo de aprendizagem baseado no método de ajuste de pesos, no intuito de minimizar a função objetivo, como o algoritmo de *Levenberg-Marquardt*. Para resumir de maneira mais objetiva o processo de construção da RNA apresenta-se o fluxograma de acordo com a Figura 7

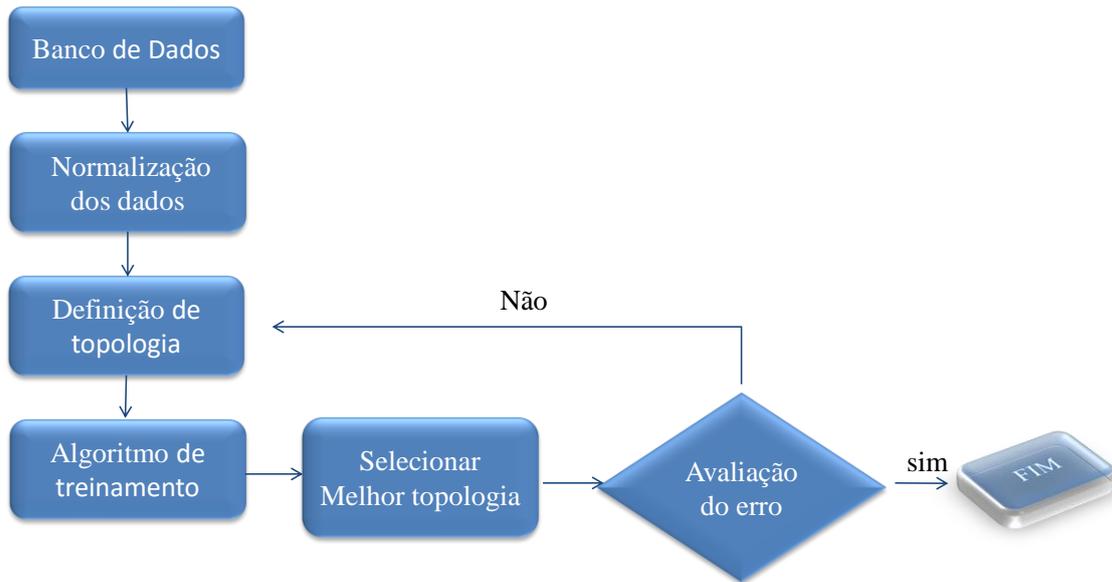


Figura 7: Fluxograma da construção de RNA

3.6.2 Tratamento Estatístico para validação do modelo.

Para avaliar o índice de desempenho do modelo a rede neural foi submetida a teste estatísticos como o percentual de erro, o desvio padrão (SD) e o erro quadrático médio (MSE) que referencia a soma das diferenças entre o valor estimado e o valor real dos dados, ponderados pelo número de termos. Esses testes foram formalizados em equações matemáticas relacionadas como Equação 15 e Equação 16 respectivamente.

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n |x_i - \mu|^2} \quad \text{Eq. (15)}$$

$$MSE = \frac{\sum_n (y_{ical} - y_{iexp})^2}{n} \quad \text{Eq.(16)}$$

Onde, y_{iexp} é o percentual de separação obtido experimentalmente, y_{ical} = é o percentual de separação obtido pelo modelo e μ está expresso de acordo com a Equação 17.

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Eq. (17)}$$

Onde x_i é o vetor da variável de entrada composto por n escalares e n é o número de amostras experimentais.

Além desses testes, também foi avaliado a capacidade de predição da RNA para valores fora dos dados de treinamento. O desempenho foi analisado através da menor Raiz quadrada do erro Médio quadrado (RMSE) mostrado na Equação 18, com o intuito de avaliar a extensão de quanto os dados varia da curva de ajuste dos dados experimental. Adicionalmente, verificou-se o maior coeficiente de correlação (R^2) de acordo com a Equação 19.

$$RMSE = \sqrt{MSE} \quad \text{Eq.(18)}$$

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (y_{iexp} - \bar{y})^2}{\sum_i^n (y_{ical} - \bar{y})^2} \quad \text{Eq.(19)}$$

Onde: \bar{y} é o valor médio das amostras

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados e discussões sobre as análises de estabilidade das emulsões, bem como a aplicação do modelo de redes neurais artificiais no processo de quebra e separação a água emulsionada em óleo. Para este fim, essa seção está estruturada em: síntese de emulsões de petróleo para avaliação da metodologia proposta, análises da estabilidade das emulsões em função das variáveis determinantes para esse processo, construção do modelo, testes de desempenho dos modelos obtidos, aplicação do modelo para predição de estabilidade e separação da água do óleo.

4.1 Síntese de emulsões de petróleo

Testes preliminares foram feitos em laboratório em cada óleo com intuito de analisar se a metodologia proposta é eficiente para obter os valores de teor de água e distribuição de tamanho de gotas definidos no planejamento experimental, de acordo com os valores descritos na Tabela 4.

Todas as emulsões utilizadas neste trabalho foram sintetizadas com teor de água inicial de aproximadamente 50% ($m\ m^{-1}$). Cabe ressaltar que todos os valores de teor de água reportados neste trabalho são a média de no mínimo duas medidas independentes e são apresentados em base mássica. Com teor de água inicial fixo (50%) no início da síntese das emulsões, torna-se possível controlar com mais precisão o diâmetro das gotas formadas durante o processo de cisalhamento, pois para um mesmo teor de água basta aumentar o tempo de cisalhamento para obtenção de gotas menores.

A Figura 8 apresenta três curvas típicas de distribuição de tamanho de gota obtidas com o equipamento de difração a laser (Malvern). As curvas foram obtidas de uma mesma emulsão com teor de água em torno de 50% submetida à diferentes tempos e intensidades de cisalhamento. Os parâmetros que serão empregados neste trabalho para descrever a distribuição de tamanho de gota (DTG) das emulsões serão o $D[4,3]$ e $D[0,5]$ que representam o diâmetro médio volumétrico e o diâmetro da mediana das gotas, respectivamente.

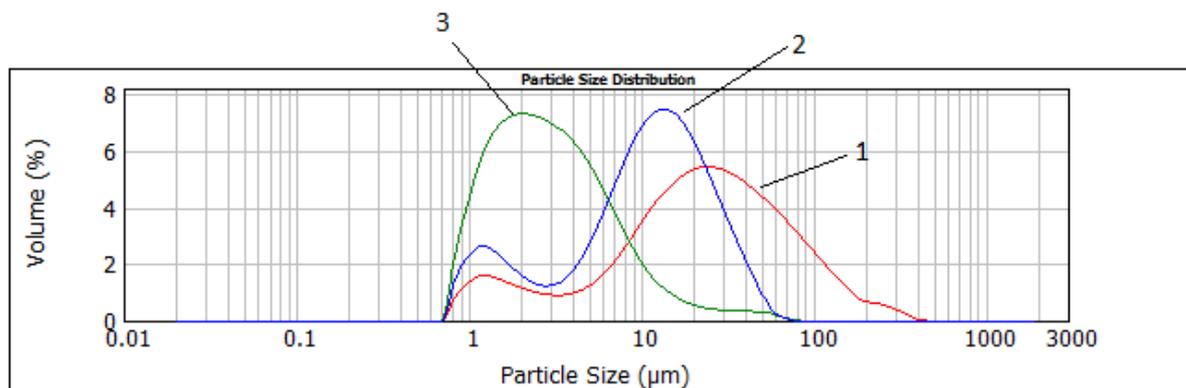


Figura 8: Gráfico comparativo entre os e níveis de DTG.

A curva 1 foi obtida cisalhando a emulsão com agitador mecânico na velocidade de 1200 rpm por um tempo de 1 minuto. Essa amostra apresentou DTG ($D[0,5]$) de 23,2 μm , ao cisalhar novamente a mesma emulsão por um tempo de 1 minuto e 30 segundos na mesma velocidade, foi possível obter a curva 2 com $D[0,5]$ de 11,3 μm . Por fim, utilizou-se o homogeneizador ultra turrax para obter gotas ainda menores submetendo a emulsão ao cisalhamento de 1 minuto com velocidade de 6000 rpm, desta forma obteve-se a curva 3 com $D[0,5]$ de 2,8 μm .

A mesma metodologia foi empregada para o segundo tipo de óleo selecionado para esse trabalho, onde foi possível obter resultados semelhantes, porém alterou-se a velocidade e o tempo de cisalhamento por se tratar de um óleo mais leve. O processo de cisalhamento para esse óleo foi estabelecido em 40 segundos a uma velocidade de 600 rpm para obter curva semelhante a curva 1, 1 minuto no homogeneizador ultra turrax com velocidade de 6000 rpm obtendo curva semelhante a curva 2 e 1 minuto e 30 segundos a 6000 rpm para obter curva semelhante a curva 3.

Uma vez que a DTG da emulsão tenha sido ajustada para atender os valores estabelecidos no planejamento experimental, a emulsão foi diluída com o próprio óleo para alcançar o teor de água desejado. Existem relatos na literatura que indicam que este procedimento de diluição não altera a DTG da emulsão (ARAUJO *et al.*, 2008, BORGES *et al.*, 2015). Com isso, todas as condições de teor de água e DTG estabelecidas no planejamento experimental podem ser alcançadas experimentalmente.

4.2 Análise da estabilidade das emulsões

Uma vez ajustadas as características das emulsões em relação ao teor de água e distribuição de tamanho de gota, as amostras foram submetidas à análise de viscosidade. Após essa caracterização as amostras eram submetidas aos testes de separação em centrífuga, onde levantou-se para cada amostra uma cinética de separação da água contida no óleo.

A Tabela 6 e 7 apresentam os resultados de teor de água, distribuição de tamanho de gota, viscosidade e percentuais de separação (após 30 min de centrifugação à 1200 RPM) com seus respectivos erros experimentais. Os dados apresentados foram obtidos para as condições estabelecidas no planejamento experimental para o óleo I e II respectivamente.

Tabela 6: Valores experimentais referentes ao TA, DTG (D[0,5]), viscosidade e percentual de separação final em 30 minutos para o óleo I.

Exp.	Óleo 1			
	T.A (% v/v)	D[0,5] (μm)	Viscosidade (Pa. s)	Separação (%)
1	10,41 \pm 0,27	6,08 \pm 0,03	0,57 \pm 0,14	10,57 \pm 0,56
2	40,27 \pm 0,30	4,45 \pm 0,15	2,2 \pm 0,23	0,5 \pm 0,087
3	39,78 \pm 0,1	19,15 \pm 0,3	1,980 \pm 0,30	1,7 \pm 0,08
4	9,87 \pm 0,16	19,52 \pm 0,11	0,75 \pm 0,03	15,7 \pm 1,14
5	24,11 \pm 0,15	11,33 \pm 0,3	0,84 \pm 0,04	6,22 \pm 0,73
6	24,01 \pm 0,23	13,28 \pm 0,25	0,84 \pm 0,04	9,37 \pm 0,73
7	24,84 \pm 0,2	10,68 \pm 0,27	0,55 \pm 0,14	7,45 \pm 0,28
8	24,84 \pm 0,2	10,68 \pm 0,27	0,55 \pm 0,14	7,05 \pm 0,28
9	44,85 \pm 0,7	12,98 \pm 0,8	2,94 \pm 0,72	1,78 \pm 0,00
10	24 \pm 0,35	22,02 \pm 0,36	0,97 \pm 0,05	14,17 \pm 0,7
11	4,13 \pm 0,1	11,07 \pm 0,2	0,5 \pm 0,01	31,48 \pm 1,1
12	24,93 \pm 0,15	2,52 \pm 0,005	1,02 \pm 0,04	0,24 \pm 0,15

Tabela 7: Valores experimentais referentes ao TA, DTG (D[0,5]), viscosidade e percentual de separação final em 30 minutos para o óleo II.

Exp.	Óleo 2			
	T.A (% v/v)	D[0,5] (μm)	Viscosidade (Pa. s)	Separação (%)
1	9,61 \pm 0,30	5,44 \pm 0,01	0,03 \pm 0,003	58,26 \pm 1,47
2	40,22 \pm 0,60	4,72 \pm 0,20	0,11 \pm 0,006	1,24 \pm 0,70
3	38,09 \pm 1,00	20 \pm 0,10	0,06 \pm 0,006	34,79 \pm 2,78
4	9,44 \pm 0,45	19,89 \pm 0,01	0,03 \pm 0,005	86,33 \pm 2,24
5	25,14 \pm 0,30	12,24 \pm 0,06	0,05 \pm 0,004	32,13 \pm 1,4
6	25,68 \pm 0,85	11,44 \pm 0,10	0,05 \pm 0,004	35,05 \pm 0,01
7	23,86 \pm 0,70	12,03 \pm 0,05	0,04 \pm 0,003	24,09 \pm 1,48
8	26,3 \pm 0,40	12,27 \pm 0,08	0,04 \pm 0,003	37,26 \pm 0,01
9	46,18 \pm 0,57	11,4 \pm 0,05	0,12 0,007	6,60 \pm 1,40
10	23,48 \pm 1,25	23,2 \pm 1,05	0,04 \pm 0,004	93,68 \pm 0,01
11	4,28 \pm 0,30	12,03 \pm 0,1	0,03 \pm 0,01	59,58 \pm 2,5
12	24,7 \pm 1,20	2,72 \pm 0,01	0,03 \pm 0,002	0,61 \pm 0,01

Os dados de teor de água e DTG expostos na Tabela 6 e 7 apresentam pequenas variações dos valores estabelecidos no planejamento experimental, devido à impossibilidade de controlar precisamente essas variáveis durante a síntese das emulsões. Contudo o desvio padrão obtido por meio do valor de percentual final de separação das amostras do ponto central (experimentos 5, 6, 7 e 8) atingiram valores de $\pm 1,3$ para o óleo I e $\pm 5,3$ para o óleo II. Essa diferença ocorre devido ao nível de estabilidade, pois, como o óleo I teve a tendência de formar emulsões mais estáveis em comparação ao óleo II, os percentuais de separação no final do processo sofreram uma variação menor.

Os níveis diferenciados de estabilidade encontrado nos dois diferentes tipos de óleo podem ser explicados, dentre outros fatores, pela diferença de viscosidade tanto do petróleo original quanto das emulsões geradas com estes óleos. Nota-se que para todas as condições apresentadas na Tabela 6, a viscosidade das emulsões formadas pelo óleo I foi maior do que as formadas pelo óleo II (Tabela 7) e, conseqüentemente, a estabilidade das emulsões formadas pelo óleo I foi maior. Outro fato que pode ter contribuído para esta maior estabilidade das emulsões do óleo I é a maior quantidade de asfaltenos presente no óleo original (4,74%), para 0,33% do óleo II. Essa combinação de fatores contribui para que as separações água/óleo observadas no sistema formado pelo óleo I fossem muito menores do

que as formadas pelo óleo II (em média 60% menor). Esse tipo de comportamento também foi observado em outros trabalhos da literatura, onde emulsões formadas por óleos mais viscosos apresentaram-se mais estáveis (HELLØ *et al.*, 2015).

Para melhor acompanhamento da estabilidade de cada emulsão, foram levantadas curvas de cinéticas de separação para todas as emulsões sintetizadas com os dois tipos de óleo. A Figura 9 apresenta os perfis de eficiência de separação para emulsões sintetizadas com o óleo I, onde cada gráfico apresenta emulsões com teores de água semelhantes e diferentes DTGs.

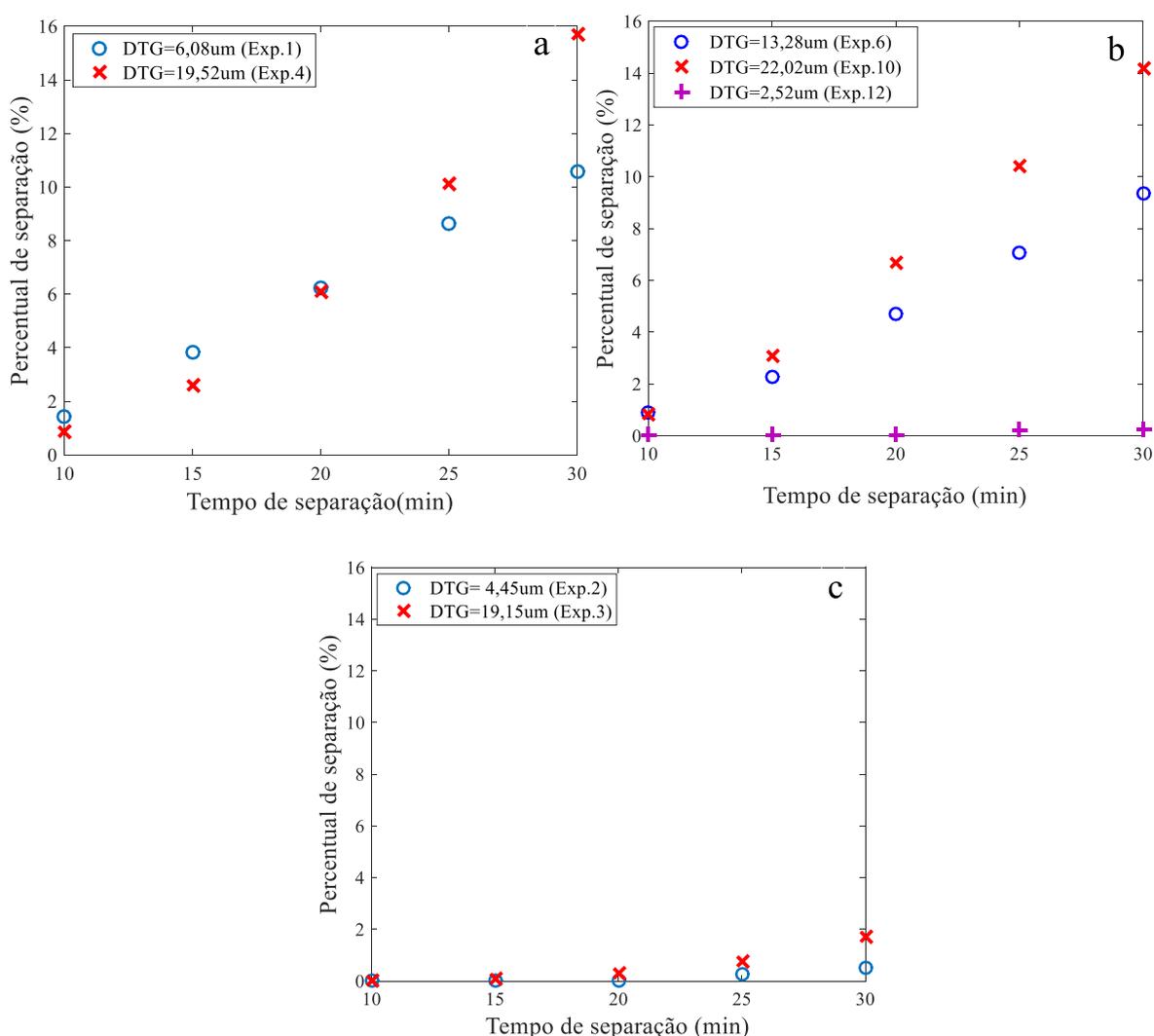


Figura 9: Curva cinética de separação para emulsões formadas com o óleo I com teores de água de aproximadamente: (a) 10%; (b) 25% e (c) 40%.

Observa-se na Figura 9 (“a”, “b” e “c”) que a DTG influencia diretamente na eficiência de quebra ou separação das emulsões, visto que em condições fixas de TA a viscosidade não sofre muita variação com a variação da DTG para esse caso em específico. Então o principal

fator que diferenciou essas curvas foi a DTG. Logo, é possível perceber que para obter um melhor desempenho de separação para o óleo I, são necessários diâmetros de gotas mais elevados para mesmas concentrações de água, para facilitar a floculação, coalescência e sedimentação das gotículas de água.

Este fato pode ser explicado a partir das equações de Stokes, Hadamard e Rybczynski, as quais indicam que a velocidade de sedimentação das gotas de uma emulsão é fortemente dependente do diâmetro ao quadrado das gotas. Desta forma, quanto maior for o diâmetro médio das gotas de uma emulsão maior será a velocidade de sedimentação das gotas e, conseqüentemente maior será a separação das fases envolvidas. (SOUZA *et al.*, 2015).

Comparando as curvas cinéticas apresentadas nas Figuras 9a e 9c, onde os valores de DTG são semelhantes, e as concentrações de água são distintas (10 e 40%, respectivamente). Observou-se que mesmo com a DTG superior a 19 μm a emulsão contendo 40% de TA não obteve uma cinética de separação eficiente comparado com a emulsão contendo 10% de TA. Esse comportamento deixa claro que quanto maior a concentração inicial de água, maior será o tempo necessário para separação total das emulsões. Além disso, outro fator que influenciou na ineficiência de separação foi a viscosidade que apresentou os valores mais elevados com o aumento do TA. Os valores elevados de viscosidade afetam de forma inversa na velocidade de sedimentação das gotas. É devido a essa contribuição inversa que a viscosidade pode estar influenciando na estabilidade das emulsões (SOUZA *et al.*, 2015).

Tendo em vista que o percentual de separação para o óleo I teve pouca variação no intervalo de tempo de 30 minutos, fez-se necessário que alguns experimentos ultrapassassem esse tempo de análise chegando a 80 minutos. O intuito desse procedimento foi de aumentar o banco de dados para construção do modelo, ampliar o range de ajuste e, conseqüentemente, melhorar seu poder de predição. Nesse sentido, todas as cinéticas de separação para o óleo II foram executadas até o tempo de 80 min. A Figura 10 apresenta uma comparação das cinéticas de separação para as emulsões com teores de água semelhantes e diferentes DTGs.

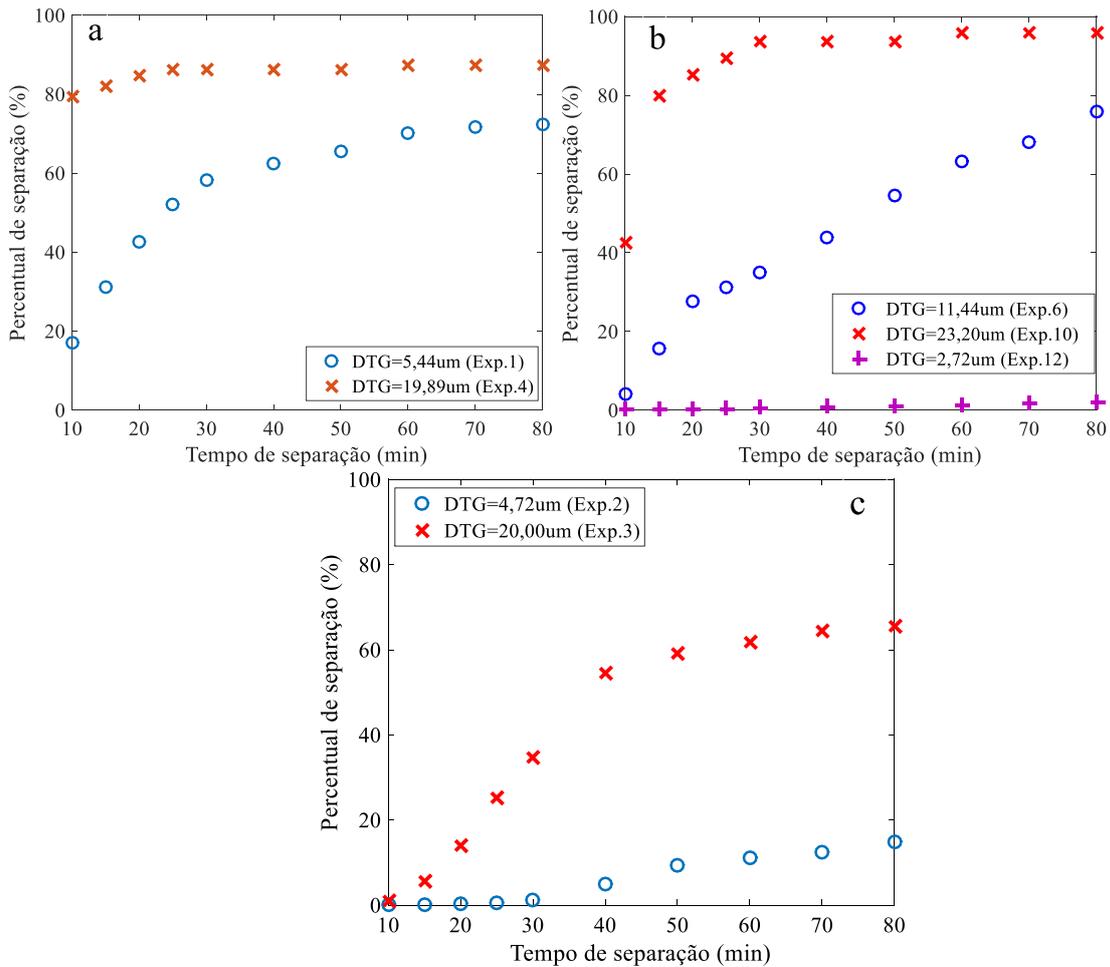


Figura 10: Cinética de separação para emulsões formadas com o óleo II com teores de água de aproximadamente: (a)10%; (b) 25% e (c) 40%.

Na Figura 10 nota-se que as emulsões mais estáveis, ou seja, aquelas de difícil separação são aquelas com altas concentrações de água e baixos valores de DTG. Essa combinação resulta na elevação da viscosidade do fluido, contribuindo assim para estabilidade das emulsões, da mesma forma que foi discutido nas emulsões sintetizadas com o óleo I.

A Figura 11 faz um comparativo sobre a eficiência de separação entre o óleo I e o óleo II ambos em condições semelhantes de TA e DTG. Foi determinado para essa comparação um ponto central em cada tipo de óleo, sendo o óleo I apresentando TA= 24,84 e DTG= 10,67 e o óleo II apresentando TA = 25,68 e DTG=11,44. É possível evidenciar que o processo de quebra da emulsão constituída pelo óleo II, e conseqüentemente a separação entre as fases, foi mais eficiente do que a emulsão feita com o óleo I.

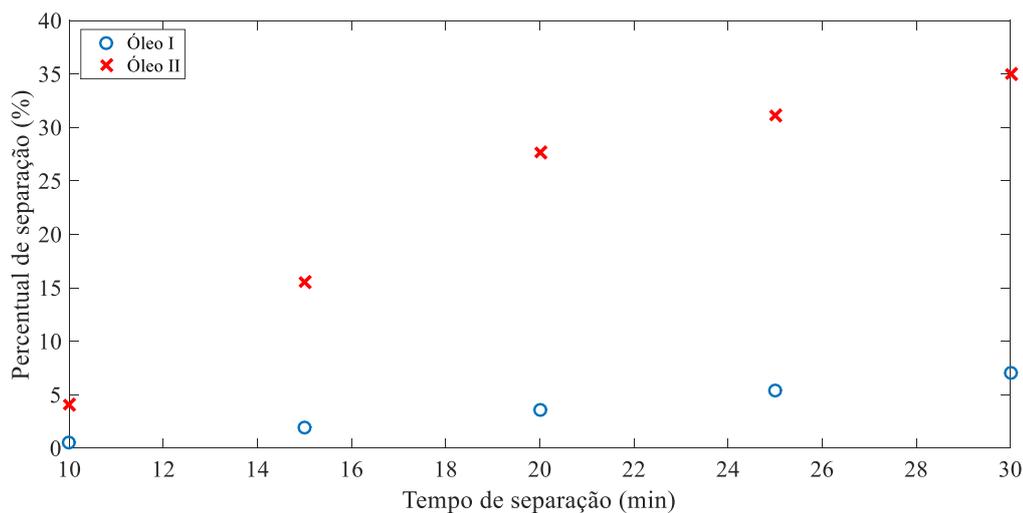


Figura 11: Cinética de comparação entre o óleo I com TA= 24,84 e DTG = 10,7 e o óleo II com TA= 25,68 e DTG= 11,44).

Através da Figura 11 é possível observar a o quanto a viscosidade do óleo pode afetar na estabilidade da emulsão, pois ao comparar a viscosidade dos dois óleos estudados nesse trabalho percebe-se que a viscosidade do óleo I a 20°C é de 523,5 que é cerca de 11 vezes superior a viscosidade do óleo II na mesma condição de temperatura.

4.3 Construção dos modelos

Diferentes estruturas de RNA foram examinadas para atingir uma rede otimizada de modo que o percentual de separação e a viscosidade da emulsão fossem estimados com precisão aceitável em função dos parâmetros de entrada (°API, TA, DTG, e tempo de separação). Antes da obtenção do modelo final, foram confeccionados modelos de RNA para cada tipo de óleo, a fim de avaliar se os dados coletados em laboratório eram suficientes para obter um modelo neural com bom poder de generalização. Para esses modelos individuais foram definidas as variáveis de entrada como TA, DTG, viscosidade e tempo, com intuito do modelo prever apenas o percentual de separação. Os modelos estudados a seguir são baseados no algoritmo *backpropagation*.

4.3.1 Divisão do banco de dados

Para construção dos modelos matemáticos utiliza-se um conjunto de dados com 85 amostras do óleo I para construção do modelo I e 129 amostras do óleo II para construção do modelo II, totalizando 214 dados que contemplam o banco de dados para o modelo III e IV.

Para implementação dos modelos os dados foram divididos em 70% para treinamento, 15% para validação do modelo no momento de treinamento e 15% para testes da rede neural. Para que o processo de construção da rede neural iniciasse foi necessário à normalização dos dados entre [-1,1] referentes a todos os subconjuntos (treinamento, validação e teste) utilizando a Equação 12 do capítulo anterior, sendo possível desta forma eliminar a redundância de dados e a mistura de informações entre variáveis diferentes. Essa normalização é feita no Matlab pela função *mapminmax*, onde são reservados em uma matriz os valores máximos e mínimos para cada variável. A Tabela 8 apresenta os níveis máximos e mínimos de cada variável utilizada nos modelos.

Tabela 8: Níveis máximos e mínimos para cada variável nos dois tipos de óleo.

Variáveis de entrada	Range dos modelos			
	Óleo I		Óleo II	
	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo
TA (%m m ⁻¹)	44,9	4,1	46,2	4,3
D[0,5] (µm)	22,0	2,5	23,2	2,7
Viscosidade (Pa S ⁻¹)	2,94	0,50	0,12	0,028
Tempo (min)	80,0	0	80,0	0
Variável de saída				
Separação (%)	31,5	0	95,8	0

4.3.2 Definição da topologia

4.3.2.1. Definição do número de neurônios

Entre os vários parâmetros de configuração da RNA, o mais importante é o número de neurônios e o número de camadas ocultas. Não há um procedimento pré-definido para configurar um número adequado para cada caso, mas SILVA E OLIVEIRA (2004) sugerem que uma camada oculta é suficiente para problemas simples e duas ou três podem ser suficiente para casos complexos (COSTA *et al.*, 2014). Desta forma, testou-se inicialmente as funções de ativação (tangente hiperbólica na camada oculta e linear na saída) e o algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt, tendo em vista que esse algoritmo de treinamento é vantajoso em relação a outros algoritmos de treinamento, graças à sua convergência mais

rápida devido ao emprego de segunda derivada suplementar para que a redução de erros seja minimizada (TAGHAVIFAR *et al.*, 2015).

Neste trabalho foi avaliado o efeito de diferentes números de neurônios (entre 3 a 15) na camada oculta com o objetivo de obter os melhores ajustes para o modelo avaliando parâmetros estatísticos (MSE e R^2). Para definição da quantidade de neurônio ZENDEHBOUDI *et al.* (2014), avaliaram os números de neurônios numa faixa de 4 a 10, e avaliando com base no R^2 e MSE a eficiência do modelo proposto por eles na predição de precipitação e deposição de asfaltenos. Outros autores, como TALEBI *et al.* (2014), também avaliaram com base no MSE e R^2 o melhor modelo MLP de predição da pressão de saturação em reservatórios de petróleo.

4.3.2.2. *Topologia para modelo do óleo I*

Para definição da topologia mais adequada da rede neural realizou-se testes com diferentes números de neurônios na camada intermediária, para o modelo com base nos dados obtidos com o óleo tipo I utilizando-se como variáveis de entrada (T.A, DTG, viscosidade e tempo) e variável de saída o percentual de separação. A Figura 12 apresenta a variação de MSE encontrados durante os testes realizados para determinação do número de neurônios e para seleção do algoritmo de treinamento que melhor se adequasse ao problema.

A seleção de uma segunda camada escondida só é necessária, caso o valor de MSE não atingisse resultados inferiores ao erro experimental, pois o MSE pode diminuir com o aumento do número de neurônios ou acréscimo de mais uma camada oculta. Porém faz-se necessário observar que aumentando o número de neurônio e/ou a quantidade de camadas ocultas também aumenta o tempo de processamento da RNA. Além disso, o acréscimo de camadas impacta no número excessivo de parâmetros, levando o modelo a ter tendência ao *overfitting* e perda de sua capacidade de generalização (SUYKENS e VANDERWALLE, 1999; CRISTIANINI E SHAW-TYLOR 2000; GHARAGHEIZI, 2007; ZENDEHBOUDI *et al.*, 2014; KAMARI *et al.*, 2015)

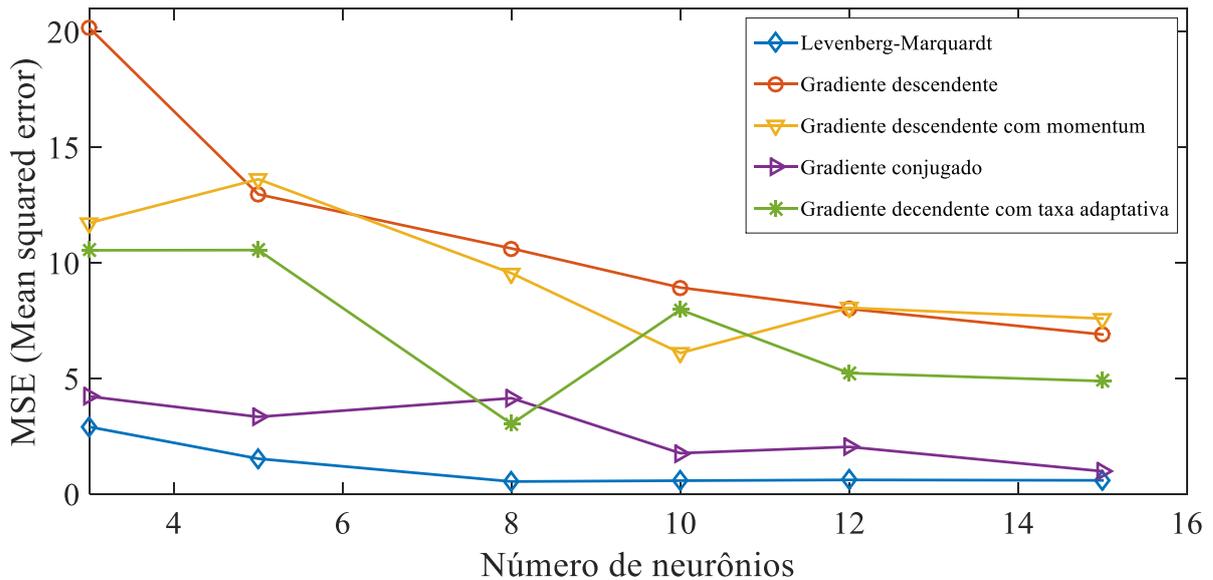


Figura 12: Variação do MSE sobre a influência do número de neurônio e diferentes funções de treinamento

Como visto na Figura 12, o menor valor de MSE foi atingido com 8 neurônios e algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt, valor este que corresponde a 0,552 para os dados desnormalizados referentes ao percentual de separação. Com isso, obtêm-se uma arquitetura do tipo 4-8-1 (4 neurônios na camada de entrada, 8 na camada ocultas e 1 neurônio na saída).

Esses resultados indicam que a quantidade de neurônio da camada oculta seguiu a tendência da metodologia proposta por CYBENKO (1989) e HECHT-NIELSEN (1989), os quais reportam que o número de neurônios na camada oculta deve ter por volta de $(2i+1)$ neurônios, onde i é o número de variáveis de entrada. Arquitetura similar a essa também foi reportada por SARVE *et al.*, (2015).

Os algoritmos de treinamento são basicamente métodos de ajustes de pesos que tem como objetivo minimizar a função objetivo (SSE). Desta forma, empregou-se o algoritmo de treinamento Gradiente conjugado que melhora significativamente a característica de convergência envolvendo o uso do gradiente da função objetivo, tendo em vista que qualquer método de minimização que faz uso das direções conjugadas é quadraticamente convergente. Os outros algoritmos de treinamento utilizados nesse estudo são baseados no método quasi-Newton que utilizam uma aproximação da matriz inversa a partir do vetor gradiente. Com isso, os métodos quasi-Newton tendem a promover ganhos em termos de tempo de processamento e uso de memória (VILLANUEVA, 2011).

A inclusão do termo de *momentum* na atualização dos pesos sinápticos tem por objetivo reduzir a tendência de oscilação e, assim, agir no sentido de aumentar a velocidade de convergência do treinamento. Já a utilização de taxa adaptativa é uma maneira de implementar esse auto-ajuste quando a função-objetivo (SSE) aumenta acima de certa porcentagem após a atualização dos pesos, então a atualização dos pesos é descartada e a taxa de aprendizado é diminuída (VILLANUEVA, 2011).

Após a obtenção do número de neurônio e o algoritmo de treinamento que melhor se adequasse ao modelo, foi necessário analisar a função de ativação que proporcionasse a melhor convergência dos valores preditos aos valores reais. Para isso foram testadas as funções linear e tangente hiperbólica, tendo em vista que a função Sigmodal tem sua imagem pertencente ao conjunto $[0,1]$, e os dados compreendidos nesse trabalho foram normalizados entre -1 a 1. Os testes foram iniciados utilizando a função tangente hiperbólica como função de ativação entre os neurônios de entrada e a camada oculta e função linear para expressar a resposta do modelo. A Tabela 9 é apresentada um resumo final das configurações e performance obtidos.

Tabela 9: Cálculo do erro em função das funções de ativação para arquitetura 4-8-1

Funções de transferência		Função de treinamento	Performance			
Oculto	Saída		MSE*	RMSE**	SD***	Soma do erro
Tangente hiperbólica	Linear	Levenberg-Marquedt	0,55	0,74	-	35,67
Tangente hiperbólica	Tangente hiperbólica	Levenberg-Marquardt	0,23	0,48	16,62	27,55

*Mean Squared error;

**Root mean squared error

***Standard deviation

A Tabela 9 mostra que os menores valores para MSE, RMSE, SD e a soma total dos erros obtidos em cada ponto ocorre quando é selecionada a função de transferência tangente hiperbólica nas duas camadas (oculta e saída). A soma dos erros foi feita pelo somatório da diferença entre os valores experimentais e os valores preditos em cada ponto. Não foi possível calcular o desvio padrão para a função linear na camada de saída, devido à predição de valores negativos pelo modelo.

4.3.2.3. Topologia para o modelo do óleo II

A Figura 13 mostra a variação do MSE em função do número de neurônios e diferentes funções de treinamento, com o intuito de definir qual a melhor combinação (número de neurônios e função de ativação) que forneça um valor mínimo de MSE, e boa convergência para um modelo com 129 dados coletados por meio dos experimentos do óleo II.

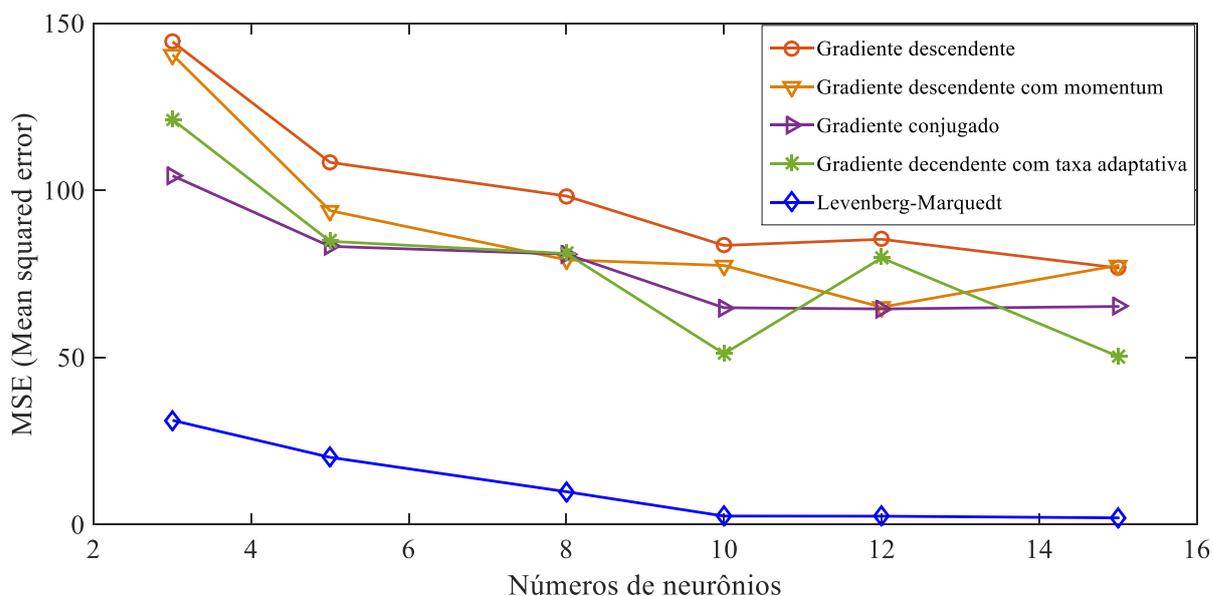


Figura 13: Variação do MSE sobre a influência do número de neurônio e diferentes funções de treinamento.

É perceptível que o algoritmo de treinamento Levenberg-Marquedt permanece como o melhor desempenho para este modelo, diferenciando para o modelo do óleo I apenas na quantidade de neurônios, que neste caso é superior. Observa-se que utilizando 10, 12 ou 15 neurônios, a variação do valor de MSE não é significativa, logo, optou-se pela menor quantidade de neurônios para evitar a quantidade excessiva de parâmetros, atingindo um MSE de 2,56.

Seguindo o mesmo procedimento para escolha da melhor topologia para o óleo I, na Tabela 10 são apresentados os resultados de erro, em função da mudança nas funções de ativação, para cada camada. Da mesma forma que no modelo do óleo I foi fixada a função tangente hiperbólica na primeira camada (entrada/camada oculta) e variaram-se as funções, tangente hiperbólica e linear na segunda camada (camada oculta/saída).

Tabela 10: Cálculo do erro em função das funções de ativação para arquitetura 4-10-1.

Funções de transferência		Função de treinamento	Performance		
Oculto	Saída		MSE	RMSE	Soma do erro
Tangente hiperbólica	Linear	Levenberg-Marquedt	9,29	3,04	256,40
Tangente hiperbólica	Tangente hiperbólica	Levenberg-Marquedt	2,57	1,60	127,88

4.2.3.4. Topologia para o modelo III

Para obtenção de um único modelo que fosse capaz de prever o percentual de separação para os 2 tipos de óleo foi elaborado um banco de dados com 214 amostra (dados do óleo I e óleo II). Sabendo que as características físico químicas do petróleo bruto são parâmetros importantes na formação e estabilidade das emulsões (YETILMEZSOY *et al.*, 2011), as propriedades °API e percentuais S.A.R.A. (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) referentes a estes óleos foram utilizadas como parâmetros de entrada do modelo, juntamente com teor de água, DTG, viscosidade e tempo, com intuito de prever o percentual de separação das emulsões. Em um segundo momento testou-se uma nova estrutura para a rede neural, onde a viscosidade deixou de ser parâmetro de entrada da rede e passou a ser predita pelo modelo. Além disso, os valores de S.A.R.A. também deixaram de ser informados para o modelo, visando facilitar a aplicação e aumentar a robustez do modelo. Essa estratégia será apresentada no tópico 4.3.5

Para o estudo da quantidade de neurônios necessário para o modelo III utilizou-se dos mesmos testes executados para os modelos do óleo I e II. Constatou-se novamente que o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentou melhor convergência dos parâmetros, fazendo com que o modelo atingisse o menor valor de MSE. Outro parâmetro significativo para seleção do algoritmo Levenberg-Marquardt foi o tempo e o número de iterações necessárias para convergência dos dados, por exemplo, os algoritmos gradiente descendente e gradiente descendente com momentum apresentaram em média 3000 iterações com um tempo médio de iterações mais elevado. Em contrapartida, os algoritmos gradiente conjugado e Levenberg-Marquardt convergiam em segundos com cerca de 15 iterações. A Figura 14 mostra a variação do MSE em função do número de neurônios na primeira camada

oculta, nesta essa fase de teste do modelo contemplado pelo banco de dados total.

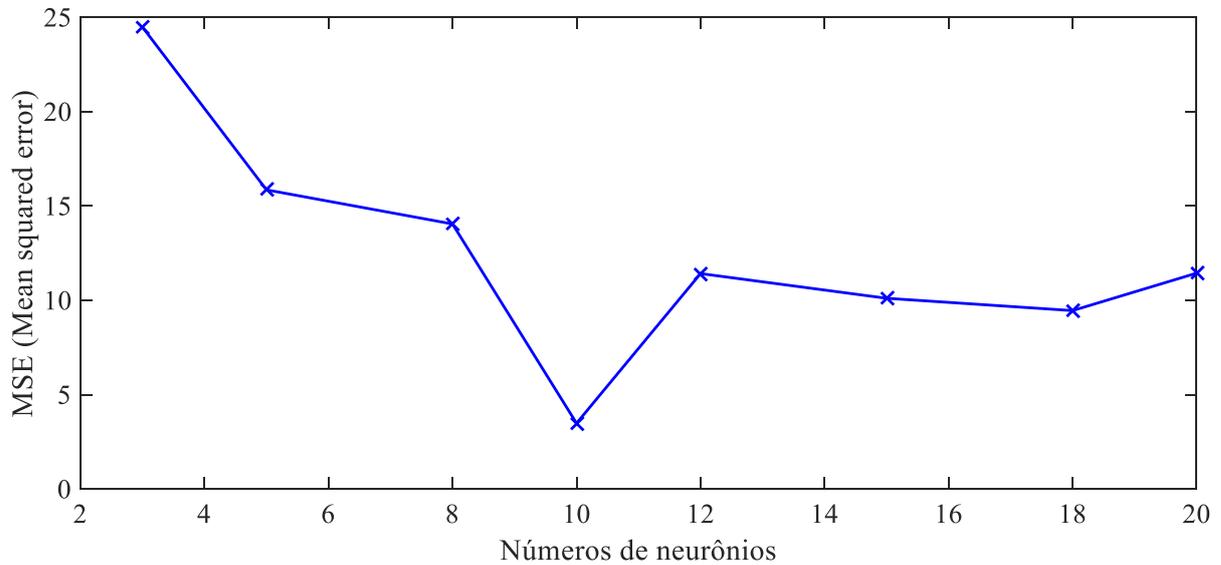


Figura 14: Gráfico de determinação do número de neurônios na primeira camada oculta

Para uma arquitetura com apenas uma camada oculta e 10 neurônios, o menor valor alcançado para o MSE foi de aproximadamente 3,5, como mostra a Figura 13. Além disso, a rede não apresentou um bom poder preditivo, chegando a correlação máxima (R^2) entre os valores preditos e experimentais de 0,85, considerado insuficiente. Desta forma, houve a necessidade de acrescentar mais uma camada oculta e consequentemente avaliar o decréscimo do MSE em função do número de neurônios como mostra a Figura 15.

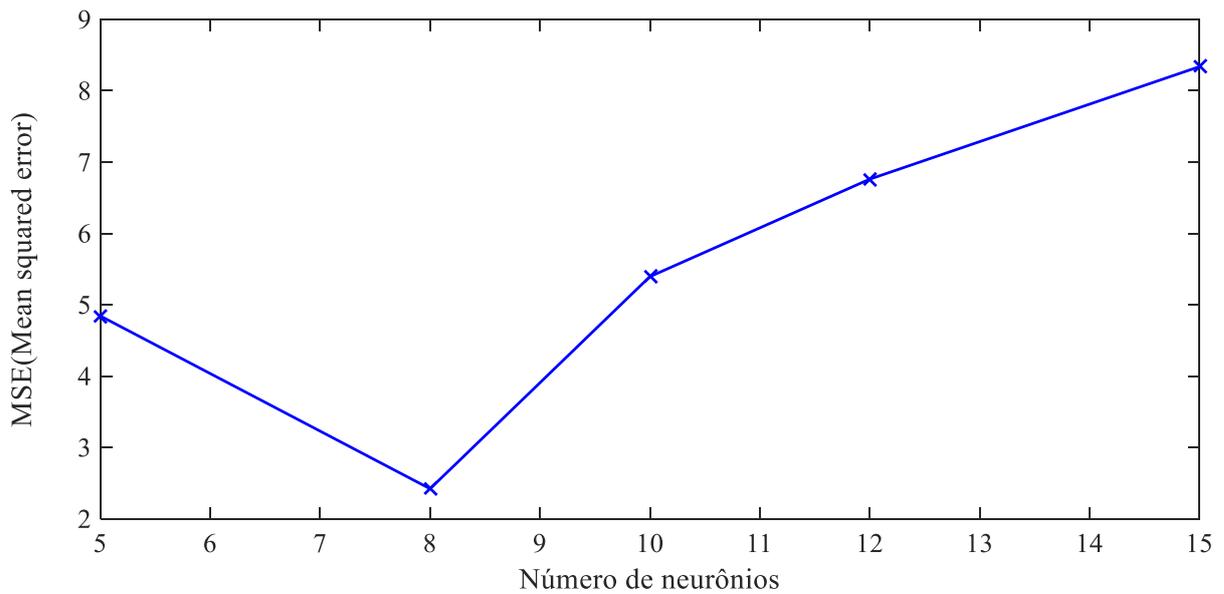


Figura 15: Gráfico de determinação do número de neurônios na segunda camada escondida

Frente a este cenário, optou-se por adicionar uma segunda camada oculta, mantendo as funções de ativação tangente hiperbólica nas camadas ocultas e na saída, variando o número de neurônio para encontrar o menor valor para o MSE, como mostra a Figura 15. Nessa segunda camada oculta o MSE atingiu um valor de aproximadamente 2,42 com 8 neurônios, constituindo assim uma arquitetura do tipo 9-10-8-1 (9 neurônios na camada de entrada, 10 e 8 nas camadas ocultas e 1 neurônio na saída). A Figura 16 apresenta esquematicamente a arquitetura final da rede neural (para o modelo geral), indicando as variáveis de entrada e saída, e as funções de ativação em cada camada.

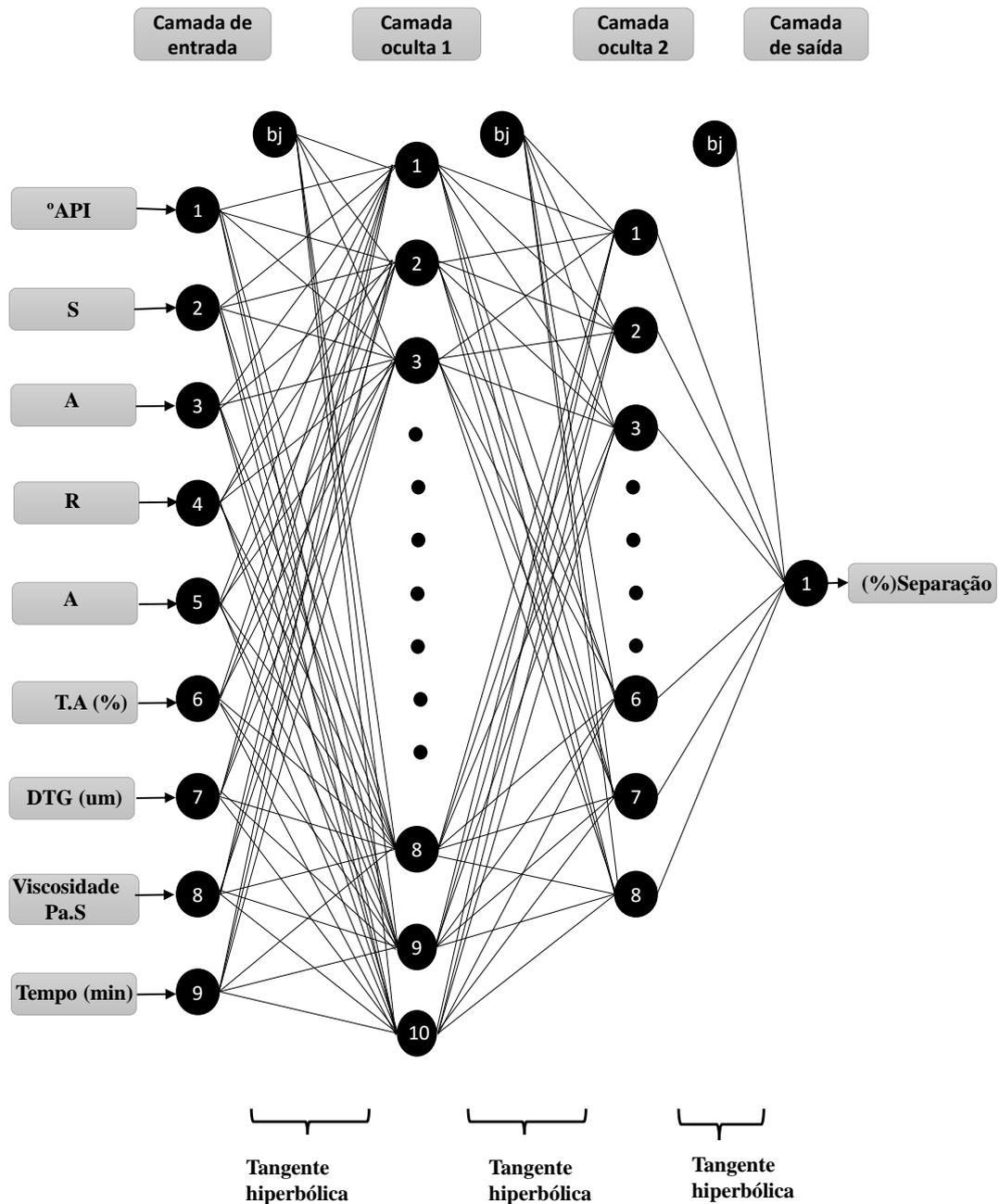


Figura 16: Arquitetura estrutural da RNA otimizada (9-10-8-1).

4.3.3. Performance dos modelos neurais

O conjunto de dados para validação cruzada, composto por 15% dos dados totais, foi utilizado para interromper o processo de treinamento para uma melhor generalização evitando assim o *overfitting*, ou seja, um excesso de treinamento que pode prejudicar o processo de generalização do modelo (GHAFFARIAN *et al.*, 2014; KUNDU *et al.*, 2015; TAGHAVIFAR *et al.*, 2015).

As Figuras 17,18 e 19 ilustram a variação do MSE, em função do número de épocas (iterações), visando minimizar o erro durante a fase de treinamento, validação e teste para os modelos constituído somente para o óleo I (modelo I), somente para o óleo II (modelo II) e com o banco de dados completo (modelo III). É possível perceber na Figura 17 que o MSE atinge o valor mínimo de 0,0043 com 12 iterações e esse resultado é indicado pelo cruzamento perpendicular das duas linhas pontilhadas. O treinamento continuou por mais seis iterações antes do processo ser finalizado.

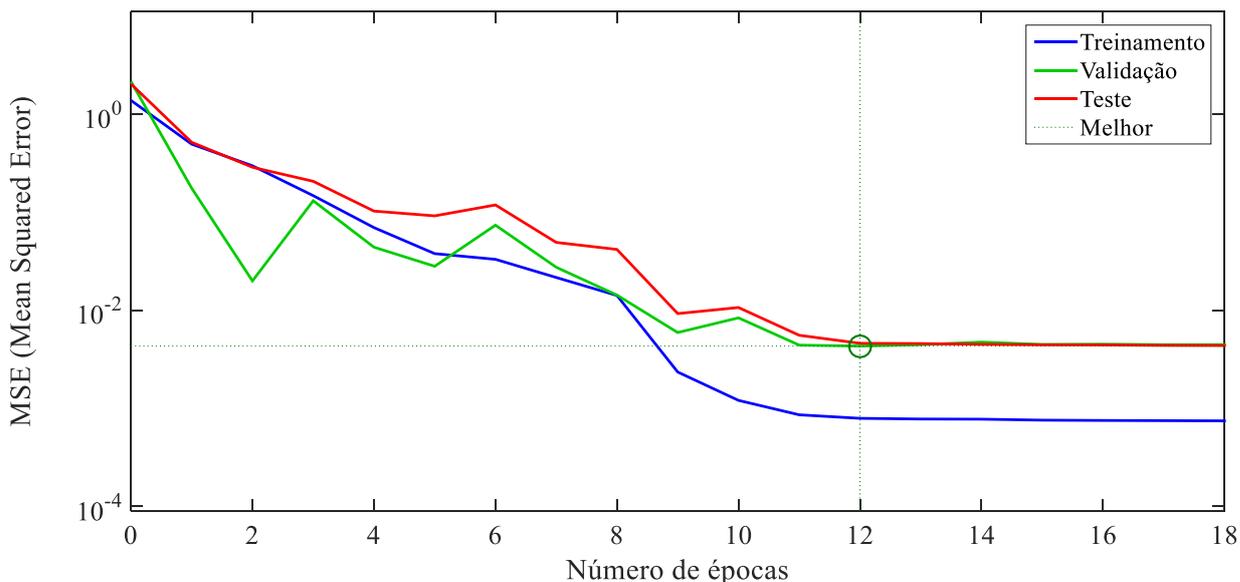


Figura 17: Performance do modelo RNA para o óleo I (4-8-1) analisando o MSE em função do número de épocas na fase de treinamento.

Uma das formas de identificar se o modelo sofre algum tipo de sobre-ajuste é visualizando na Figura 17 se a curva de teste teve um aumento significativo no erro antes que a curva de validação aumentasse. Contudo é possível perceber que as curvas de treinamento validação e teste estão em concordância, ou seja, o valor de MSE diminui com o número de iterações nas três curvas. Mostrando que o modelo não sofreu *overfitting*.

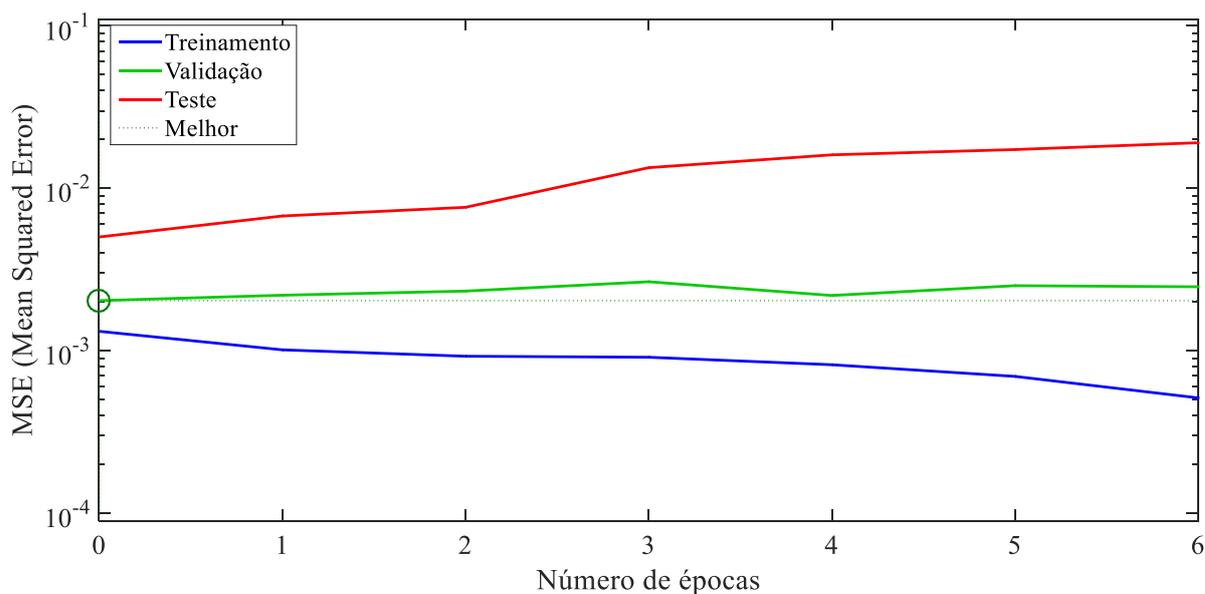


Figura 18: Performance do modelo RNA para o óleo II (4-10-1) analisando o MSE em função do número de épocas na fase de treinamento

A Figura 18 apresenta o valor mínimo de MSE de 0,0020 obtido na primeira iteração na fase de treinamento permanecendo nas iterações seguintes. O processo se prolongou por mais 6 iterações, verificando que as curvas de validação e teste permaneciam em paralelo e com poucas variações, confirmando assim que o valor do MSE atingido na primeira iteração é o mínimo.

Na Figura 19 observa-se o mesmo procedimento de análise para determinação do valor mínimo do MSE atingido para estudo do desempenho do modelo desenvolvido para os dois tipos de óleo. Neste caso a melhor performance de validação é 0,0086 atingindo com 13 iterações.

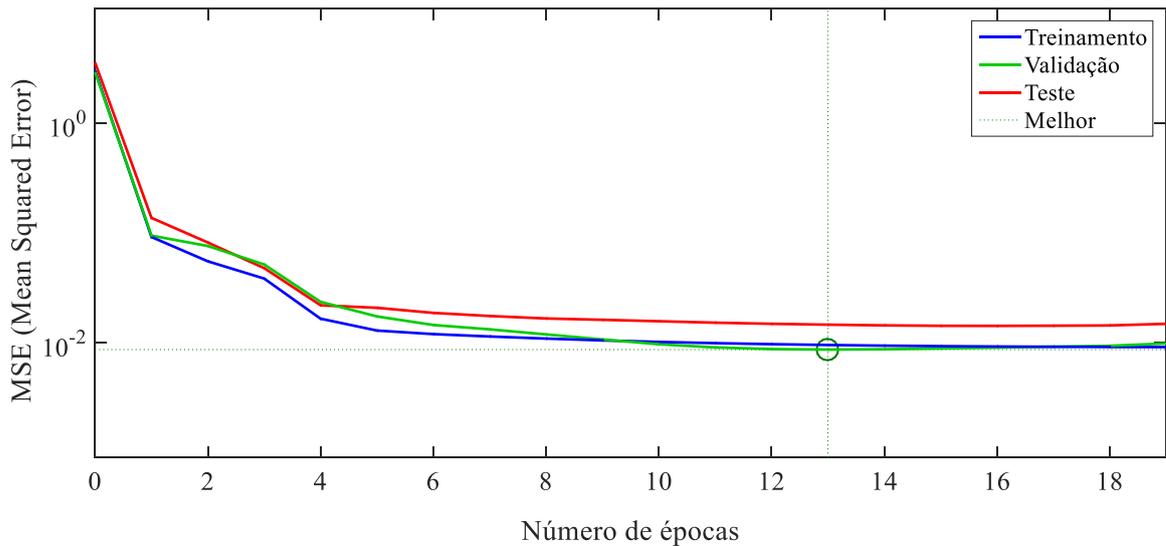


Figura 19: Performance do modelo RNA para os 2 tipos de óleo (9-10-8-1) analisando o MSE em função do número de épocas na fase de treinamento

É possível perceber que para esse modelo o valor do erro na fase testes permanece constante a partir da quarta iteração enquanto que o erro na curva de validação continua decrescendo até a 13 iteração, isso é um indício que o modelo sofreu *overfitting* tendo seu poder de predição e generalização afetado. Além disso, observa-se na Figura 19 a partir da 13 iteração, o valor de MSE não diminui, fazendo com que o processo de treinamento seja interrompido.

Nos modelos I e II, percebe-se que o MSE diminui rapidamente nas primeiras iterações, após a taxa de redução diminui com o aumento no número de épocas até atingir o valor mínimo de MSE. Nesse momento, o conjunto de dados de validação é usado para parar o processo de construção do modelo. Essa interrupção precoce proporciona uma melhor generalização (KUNDU *et al.*, 2015), e é nesse momento que os pesos e bias são utilizados para construção da equação final que irá predizer o percentual de separação final das emulsões.

O coeficiente de correlação entre o valor experimental e de saída obtida pelo modelo neural para os dados de treinamento, validação e teste são mostrados nas Figuras 20, 21 e 22 referentes aos modelos construídos com o óleo I, óleo II e com o banco de dados completo, respectivamente. Essas regressões servem para validar os modelos neurais, mostrando a relação entre as saídas da rede e os valores experimentais. Se o treinamento for perfeito, as respostas da rede e os valores experimentais seriam exatamente iguais, em outras palavras o R^2 seria igual a 1, indicando que existe uma relação linear entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais (Metas). Porém essa relação é raramente perfeita na

prática, se R^2 é próximo de zero, então não existe uma relação linear entre os valores preditos e suas metas.

A linha pontilhada nos gráficos representa o resultado perfeito, ou seja, valores preditos pela rede são iguais aos valores experimentais (metas ou alvos do modelo). A linha sólida representa o melhor ajuste na linha de regressão linear entre saídas obtidas pelo modelo e suas metas.

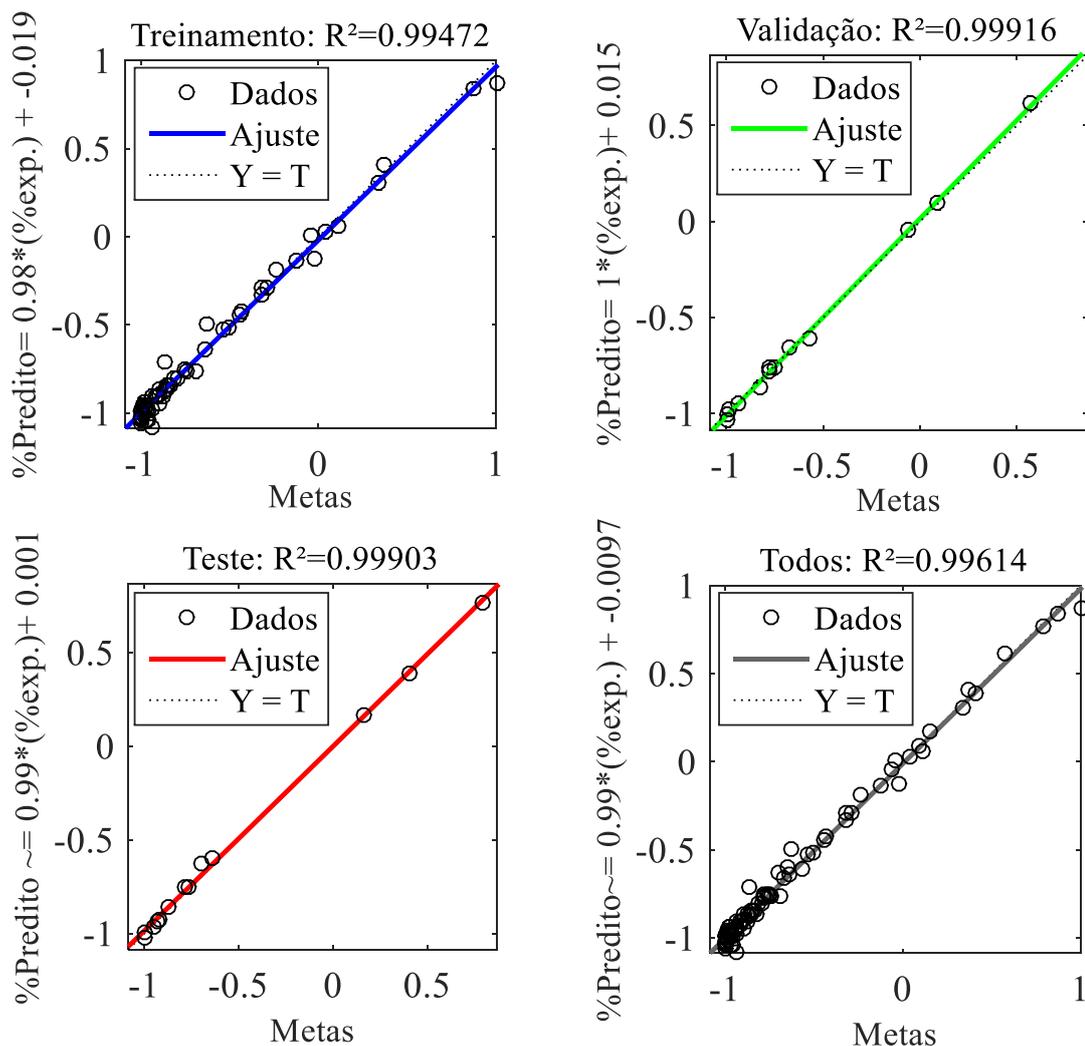


Figura 20: Coeficientes de regressões lineares dos dados experimentais e valores simulados pelo modelo I de RNA (4-8-1) para os subconjuntos de treinamento, validação, teste, e todos os dados.

É possível constatar na Figura 20 que os dados de treinamento indicam um ajuste muito bom com R^2 superior a 0,99, da mesma forma que os coeficientes de correlação para a validação cruzada e teste, mostrado na mesma Figura ($R^2=0,9996$ para validação e $R^2= 9994$ para teste) indicando assim um modelo com boa capacidade preditiva. Vale ressaltar que o

conjunto de dados reservados para testes do modelo neural são dados que não foram apresentados à rede no momento de aprendizagem.

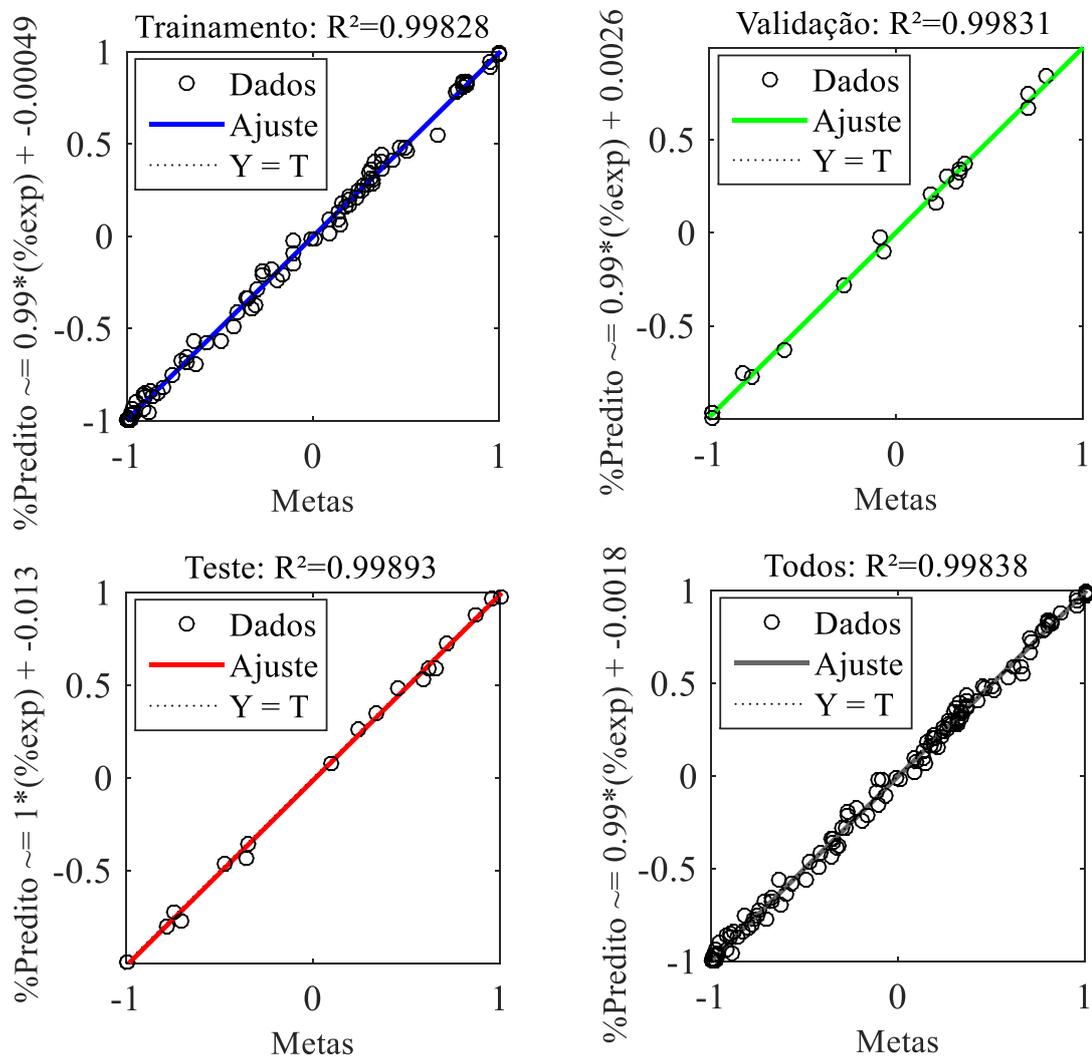


Figura 21: Coeficiente de regressões lineares para os dados de treinamento, validação, teste e global obtidos para o modelo construído com o óleo II (4-10-1).

A Figura 21 também apresenta um modelo com bom poder de predição, identificado por seu coeficiente de correlação superior a 0,99 em todas as fases no processo de criação do modelo neural.

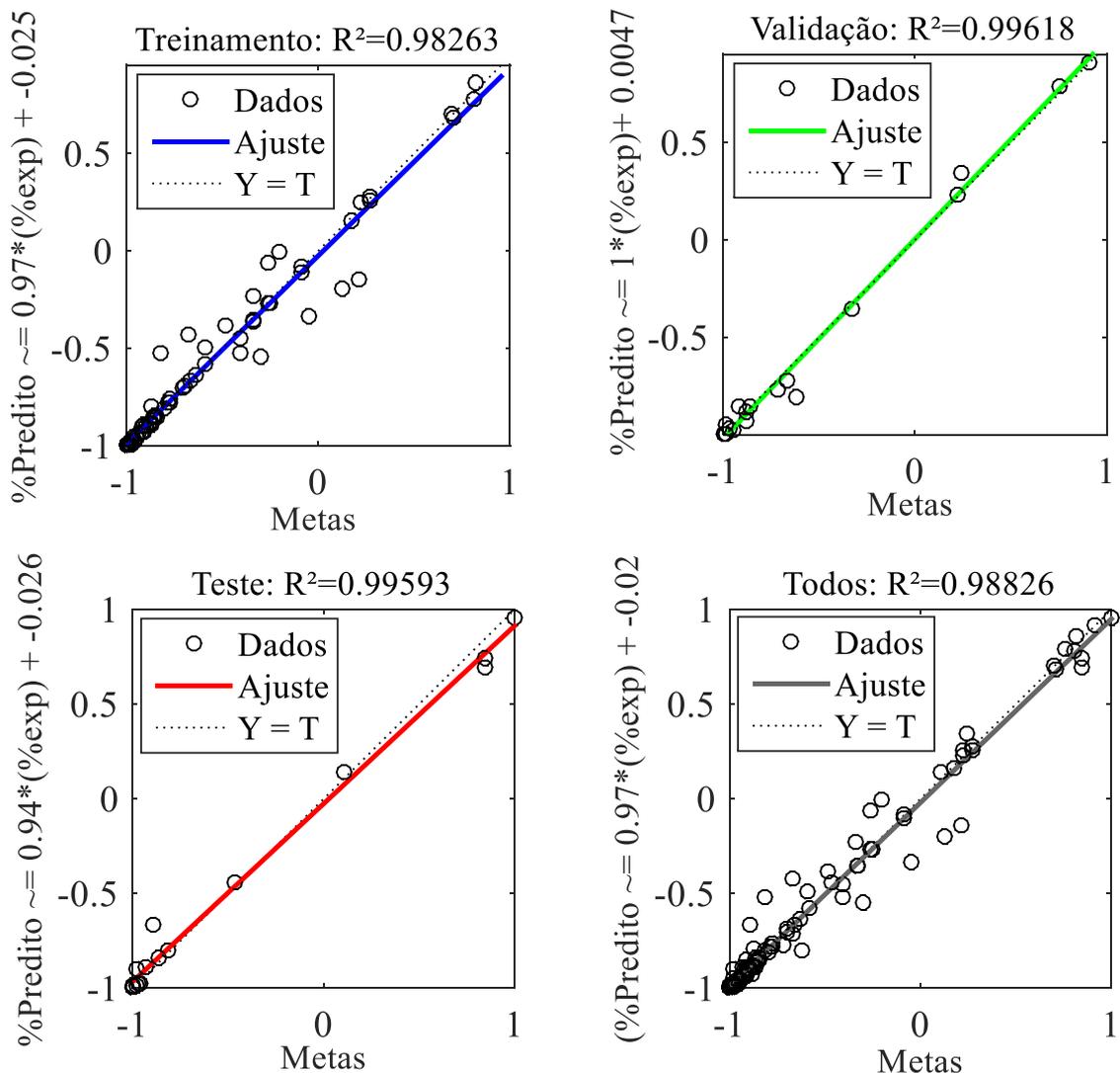


Figura 22: Coeficiente de regressões lineares para os dados de treinamento, validação, teste e global obtidos para o modelo construído com os 2 tipos de óleo.

A Figura 22 mostra as regressões lineares obtidas no modelo neural III, construído com dados dos dois tipos de óleo. Assim como nos modelos anteriores é possível observar que os valores previstos têm em uma boa concordância com os valores experimentais, demonstrando assim que o modelo foi desenvolvido com êxito no objetivo de correlacionar a variável independente e os parâmetros que definem esse processo. Os coeficientes de correlação apresentaram valores de R^2 superiores a 0,98 para os dados de treinamento, validação e teste. Porém vale lembrar que este modelo apresentou uma discordância na Figura 19, onde a curva de teste teve um aumento no erro enquanto o erro de validação diminuía.

Para cada uma das redes, os pesos sinápticos de cada camada são apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13. Os pesos são coeficientes entre os neurônios artificiais, que são análogos a forças de sinapse entre os axônios e dendritos em neurônios biológicos reais. Por

consequente, cada peso decide a relação em que o sinal de entrada tem para transmitir a informação pelo corpo do neurônio (SLOKAR *et al.*,1999; SARVE *et al.*, 2015).

Tabela 11: Matriz de pesos para o modelo do óleo I, onde w_1 são pesos entre os neurônios de entrada e a camadas ocultas e w_2 são pesos entre a camada oculta e saída.

w_1					w_2		
Neurônios	Variáveis				Bias	Neurônios	Pesos
	TA	DTG	Viscosidade	Tempo			
1	-1,5	0,7	-1,5	-0,9	1,7	1,0	-0,7
2	-2,2	-0,9	-1,8	-0,2	1,3	2,0	0,8
3	-0,9	2,0	-0,8	-0,4	0,8	3,0	0,9
4	-0,5	-2,9	-0,1	2,1	-0,4	4,0	-0,4
5	-1,7	-1,1	-1,8	-0,2	0,0	5,0	-0,6
6	0,0	0,0	0,4	-1,6	-1,8	6,0	-3,0
7	-1,6	-0,5	0,9	0,5	-1,3	7,0	3,5
8	-0,1	-0,8	2,0	-1,3	-2,4	8,0	0,7
						Bia	-0,2

As Tabelas 11 e 12 estão divididas em w_1 e w_2 que são os valores de pesos para cada camada, onde, w_1 são os pesos relacionados as conexões existente entre as variáveis de entrada (TA, DTG, viscosidade e tempo) e a primeira camada escondida possuindo 8 neurônios que, por sua vez são ponderados por suas respectivas bias. w_2 são os valores de pesos entre as conexões existente entre a camada oculta e a saída da rede (resposta de percentual de separação) ponderada pela bia (ultima linha da matriz).

Tabela 12: Matriz de pesos para o modelo do óleo II, onde w_1 são pesos entre os neurônios de entrada e a camadas ocultas e w_2 são pesos entre a camada oculta e saída.

w_1					w_2		
Neurônios	Variáveis				Bias	Neurônio	Pesos
	TA	DTG	Viscosidade	Tempo			
1	-0,7	-2,0	-1,7	-0,5	2,4	1	-1,3
2	1,1	1,2	-1,9	2,0	-0,8	2	0,2
3	-2,5	-2,3	-1,2	0,4	1,7	3	1,4
4	0,3	-0,3	0,2	-1,6	-1,9	4	-2,6
5	-0,7	-1,1	-1,0	2,5	0,6	5	-0,3
6	0,6	1,9	3,9	-0,1	3,1	6	3,9
7	0,7	1,9	0,3	-0,5	1,6	7	-1,8
8	2,4	-0,4	-0,7	-0,4	0,9	8	-1,3
9	0,3	-2,5	1,4	0,4	-3,0	9	-2,3
10	-3,0	-1,1	0,4	-0,5	-2,9	10	3,1
						Bias	-0,4

A Tabela 13 mostra os valores de pesos e bias necessários para formalização do modelo neural que prediz o percentual de separação para os dois tipos de óleo. Esse modelo que possui 9 variáveis de entrada, duas camadas escondidas (com 10 e 8 neurônios, respectivamente) e um neurônio de resposta que representa o percentual de separação da água do óleo. A tabela esta dividida em 3 partes: a primeira corresponde aos pesos referentes às conexões entre as variáveis de entrada (°API, SARA, TA, DTG, viscosidade e tempo) e a primeira camada oculta e suas respectivas bias; a segunda parte são os pesos referentes a conexão dos neurônios da primeira camada oculta com a segunda camada oculta e sua respectiva bia; e a terceira parte é equivalente a conexão entre a segunda camada oculta e o neurônio de resposta com sua respectiva bia (DUTTA *et al.*, 2010).

Tabela 13: Matriz de pesos para o modelo III confeccionado com os dois tipos de óleo.

j/i	w_{ij}										Bj	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Primeira camada (variáveis de entrada)												
1	0,796	-0,825	-0,058	0,326	-0,487	-0,647	-0,224	0,109	0,252			-2,014
2	-0,312	1,014	-0,165	-1,085	-0,948	-0,510	0,151	0,474	-0,154			1,392
3	-1,578	-0,162	-0,078	1,436	0,318	1,179	0,560	0,380	-0,956			0,890
4	0,429	0,022	-0,756	0,541	-1,188	-1,894	-1,283	1,177	-0,542			-0,812
5	0,876	-0,752	0,300	0,773	0,256	0,993	-1,749	-0,233	-0,426			0,388
6	0,318	-0,230	-0,467	-0,477	0,001	-0,333	-2,345	1,108	1,345			0,150
7	-0,260	0,480	0,297	-0,287	-0,029	4,066	-0,289	-0,497	-0,076			-0,421
8	-0,489	-0,929	1,112	-0,591	0,611	0,507	-0,223	0,091	1,252			-0,851
9	-0,121	0,449	0,965	-0,383	0,560	0,947	-0,960	-1,185	0,147			-0,713
10	0,815	-0,635	-0,190	-0,250	-0,786	0,429	-0,321	0,387	-0,441			1,854
Segunda camada de neurônios (primeira camada oculta)												
1	0,380	-0,026	-0,441	-1,451	0,563	1,307	0,852	-0,690	0,025	0,270		-1,800
2	0,072	0,158	0,386	0,027	0,891	-1,140	1,363	-0,377	1,092	-0,756		0,925
3	0,758	0,204	-0,748	-0,532	0,144	-0,749	-1,434	0,725	-0,156	-0,588		-0,772
4	-1,191	-0,474	1,678	-0,740	2,206	0,012	1,490	0,148	0,676	0,468		0,626
5	-0,206	-0,671	-0,472	0,293	-0,187	0,532	2,592	-0,171	-0,238	0,664		0,126
6	-0,476	0,786	1,100	0,722	0,709	-1,486	0,179	0,164	-0,459	0,556		-0,239
7	0,178	-0,122	-0,572	-0,223	-1,120	0,021	0,735	0,109	-0,956	0,861		-1,389
8	0,829	-0,990	0,416	1,587	-0,481	0,279	-3,701	0,575	-1,071	0,808		1,385
Terceira camada de neurônio (segunda camada oculta)												
1	-0,616	1,072	1,691	-2,246	-2,159	-1,068	0,255	-2,273				0,289

Esta tabela esta dividida no que se refere ao peso sináptico do neurônio i de uma camada do neurônio da camada seguinte j . B_j refere-se ao valor de polarização do neurônio de uma camada j .

Pode-se identificar nessa matriz que há no total de 197 pesos, que correspondem à soma de todos os pesos referentes a cada neurônio (variáveis de entrada, duas camadas ocultas e a variável de saída) e adicionalmente as bias que foram utilizadas para ponderar o ajuste do modelo entre cada camada. Essas camadas correspondem a 10 conexões entre os parâmetros de entrada e os neurônios que estão na primeira camada oculta, adicionando 8 valores de bias dispostos na segunda camada oculta e por fim o ultimo valor de bia que pondera a resposta da rede que é o percentual de separação.

Os pesos estão distribuídos de acordo com a conexão de cada variável com o neurônio da camada seguinte, logo têm-se 90 constantes de pesos, ponderados por suas respectivas bias para gerar um potencial de ativação na primeira função, permitindo a propagação da informação até a segunda camada escondida, que por sua vez necessitou de 80 constantes de pesos ponderados por suas bias propagando até a última camada que se comunica com a camada de saída (resposta da rede). Nessa última parte foi preciso 8 pesos e uma bia para gerar o valor de percentual de separação da água do óleo. Todas essas constantes foram necessárias na confecção de um modelo que foi construído com 150 dados de treinamento e 32 dados de validação, mostrando assim um super-ajuste do modelo. Isso significa que o modelo não tem boa capacidade de generalização, ou seja, para valores muito distantes daqueles utilizados no treinamento da rede, o modelo não consegue predizer com eficiência.

4.3.4. Desempenho dos modelos neurais na predição de percentuais de separação

Após a definição do modelo neural, foram feitos teste de desempenho do mesmo para aferir a capacidade de predição quanto aos perfis de percentuais de separação. As respostas obtidas pelos modelos tipo I (dados referentes ao óleo I), tipo II (dados referentes ao óleo II) e tipo III (dados referentes aos 2 tipos de óleo) estão dispostas na Figura 23, 24 e 25.

A Figura 23 apresenta a cinética de separação para duas condições específicas de TA e DTG do óleo I ao logo de 80 minutos. Pode-se observar nesta figura os valores experimentais e o perfil predito pelo modelo tipo I.

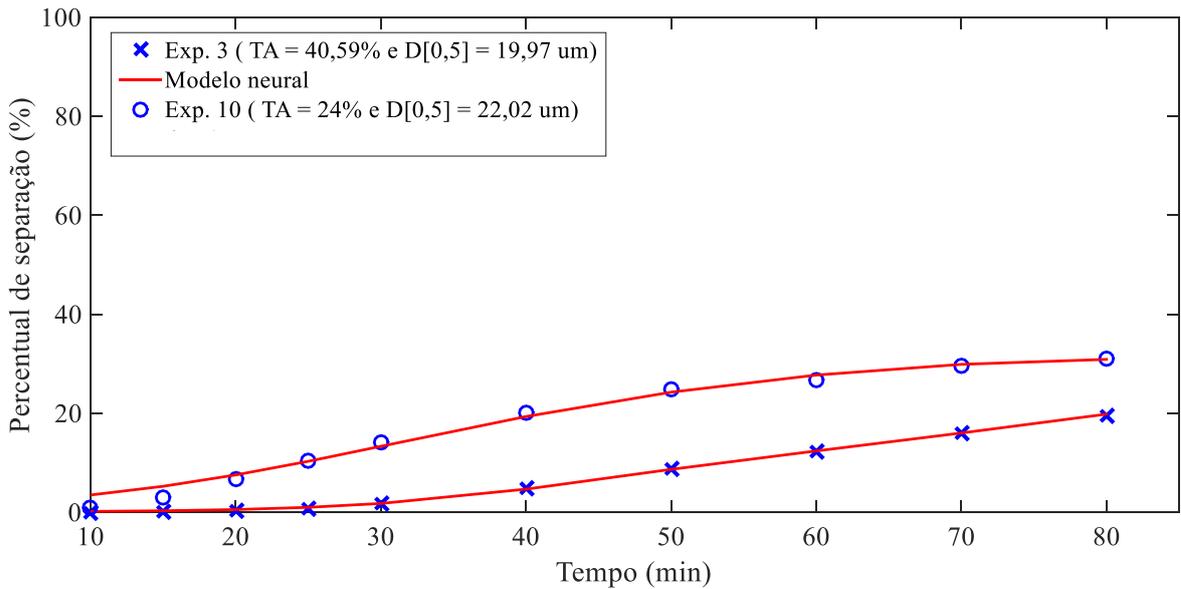


Figura 23: Gráfico de cinética dos pontos experimentais e valores preditos pelo modelo com o óleo I.

A Figura 24 refere-se à cinética de separação para o modelo treinado apenas com dados do óleo II, indicando que este modelo também teve um bom poder de predição e de generalização. Os dados utilizados no modelo foram utilizados para prever a cinética de separação foram do Experimento 2 (TA 44,2% e D[0,5] de 4,7 μm) e Experimento 3 (TA 38,1% e D[0,5] de 20 μm).

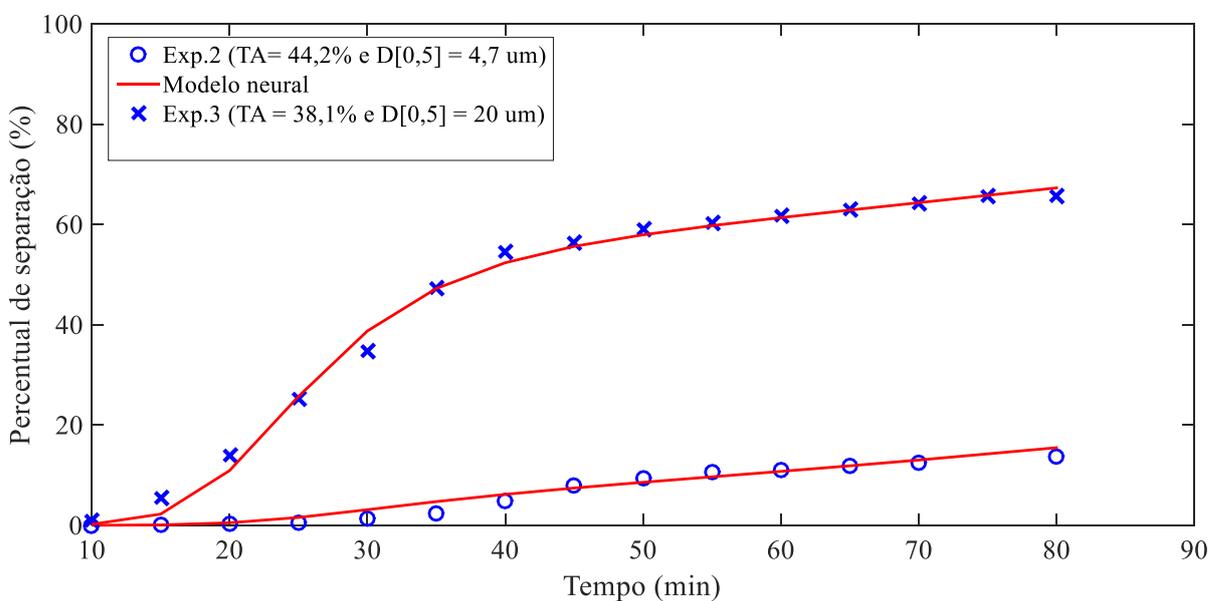


Figura 24: Gráfico de cinética dos pontos experimentais e valores preditos pelo modelo construído com o óleo II.

O gráfico de cinética de separação para o modelo construído com os dois tipos de óleo não teve uma boa concordância entre os valores preditos e os simulados. Porém, quando foram simuladas condições em que foram especificados os valores de tempo, a rede teve alguns resultados aceitáveis e outros não. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 25, onde foram simuladas condições para os dois tipos de óleo de forma aleatória.

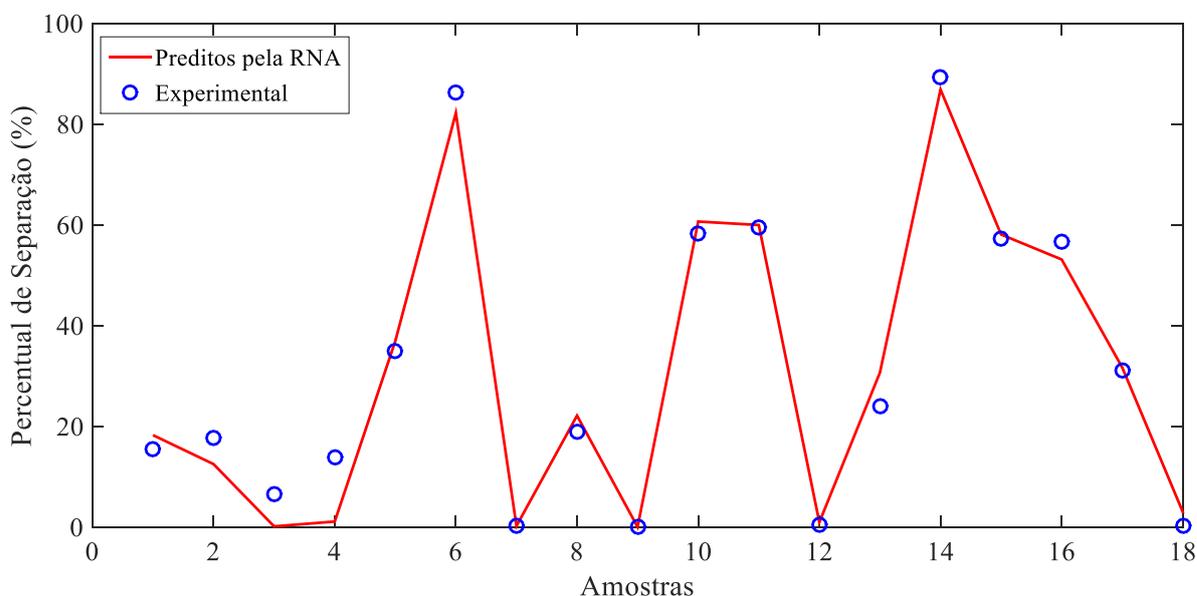


Figura 25: Valores preditos e experimentais compreendidos entre os dois tipos de óleo

Ao apresentar novas condições experimentais ao modelo com valores dentro das faixas estabelecidas na Tabela 8, é possível perceber na Figura 25 que em algumas condições experimentais o modelo não teve uma boa predição, essas condições estão compreendidas entre os 2 tipos de óleo. Quando estudada a curva cinética desses pontos também foi possível observar que o modelo não conseguia ter um bom poder de predição do percentual de separação para tempos de 15 a 80 minutos.

Tendo em vista a incapacidade de generalização que o modelo geral teve, fez-se necessário rever arquitetura da rede neural com o escopo de obter um modelo com melhor poder de predição de generalização.

4.3.5. Modelo Final

Para obtenção de um novo modelo neural, capaz de prever com eficiência o percentual de separação, foi proposta uma redução do número de variáveis de entrada com intuito de obter uma menor quantidade de parâmetros e com isso evitar o *overfitting*. Ademais, além de obter um modelo com bom poder de generalização para as variáveis em estudo, foi pensado

na aplicabilidade dessa ferramenta na indústria. Para isso é necessário que o modelo necessite do mínimo possível de informação e que o usuário consiga extrair o máximo possível de informação do mesmo.

Outro fator importante para uma aplicação prática é que as variáveis de entrada definidas nesse modelo devem ser de fácil acesso no campo industrial. Desta forma, foram selecionadas as variáveis °API, TA, DTG e tempo como variáveis de entrada. Além disso, a viscosidade do fluido passou a ser predita pelo modelo juntamente com o percentual de separação, objetivando maior aplicabilidade prática do modelo, uma vez que a viscosidade também é um parâmetro de interesse na indústria do petróleo e necessita ser monitorado continuamente. Outra vantagem de obter essas duas respostas pelo modelo neural é que através delas torna-se possível obter maior compreensão sobre a estabilidade da emulsão analisada, pois a viscosidade é influenciada diretamente pelo TA, DTG e densidade API do petróleo.

Para a configuração com 4 variáveis de entrada, manteve-se na topologia o algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt e as funções de transferência tangente hiperbólica na camada oculta e na camada de saída do modelo neural, tendo em vista que, segundo TAN *et al.* (2012), esta função possui um comportamento antissimétrico, que pode levar a rede, em geral, aprender mais rápido (em termos do número de iterações necessárias para treinamento). Além disso, foi possível perceber, através dos modelos anteriores que o processo de quebra de emulsões teve comportamento não linear, tanto na relação entre a camada de entrada e as camadas intermediárias, como também da camada intermediária para a saída. Desta forma o uso da função linear teve erro superior à função tangente hiperbólica.

Estabelecido o algoritmo de treinamento e as funções de transferência, necessita-se definir o número de neurônios e a quantidade de camadas escondidas. A Figura 26 apresenta a variação do erro nos teste do modelo em função do número de neurônios, com objetivo de encontrar um erro inferior ao erro experimental e bons valores de correlação (R^2).

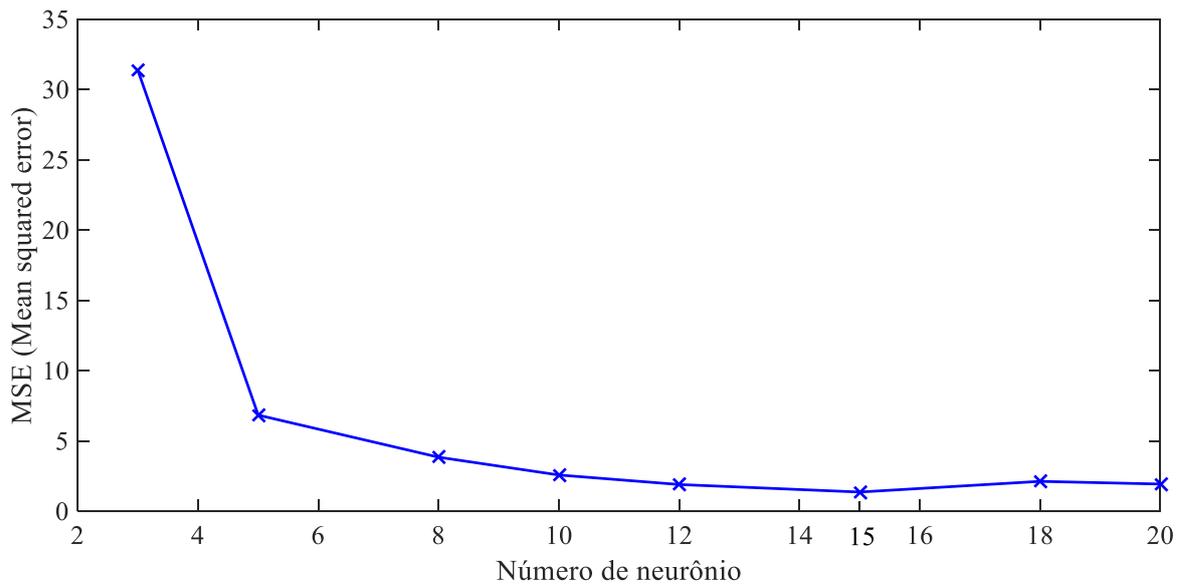


Figura 26: Gráfico de determinação do número de neurônios para o modelo final

Verifica-se na Figura 26 que a variação do MSE em função do acréscimo de neurônio resultou em um valor de MSE mínimo de 1,26 obtido com 15 neurônios e, diferentemente dos modelos anteriores, esta arquitetura proporciona aumento do erro com incremento do número de neurônios. Como o erro do modelo foi satisfatório, ou seja, inferior ao erro experimental de 1,3 para o óleo I e 5,76 para o óleo II, não houve a necessidade de acrescentar uma segunda camada oculta.

Após estabelecido o algoritmo de treinamento, a função de ativação, e a quantidade de neurônios na camada oculta, a arquitetura utilizada no desenvolvimento do modelo IV está apresentada conforme a Figura 27. O banco de dados utilizado para esse modelo foi o mesmo utilizado para o modelo III (dados do óleo I e II). A performance da rede foi avaliada através da Figura 28, onde é possível observar a variação do erro em função da variação do número de neurônio nos momentos de treinamento validação e teste com o modelo neural.

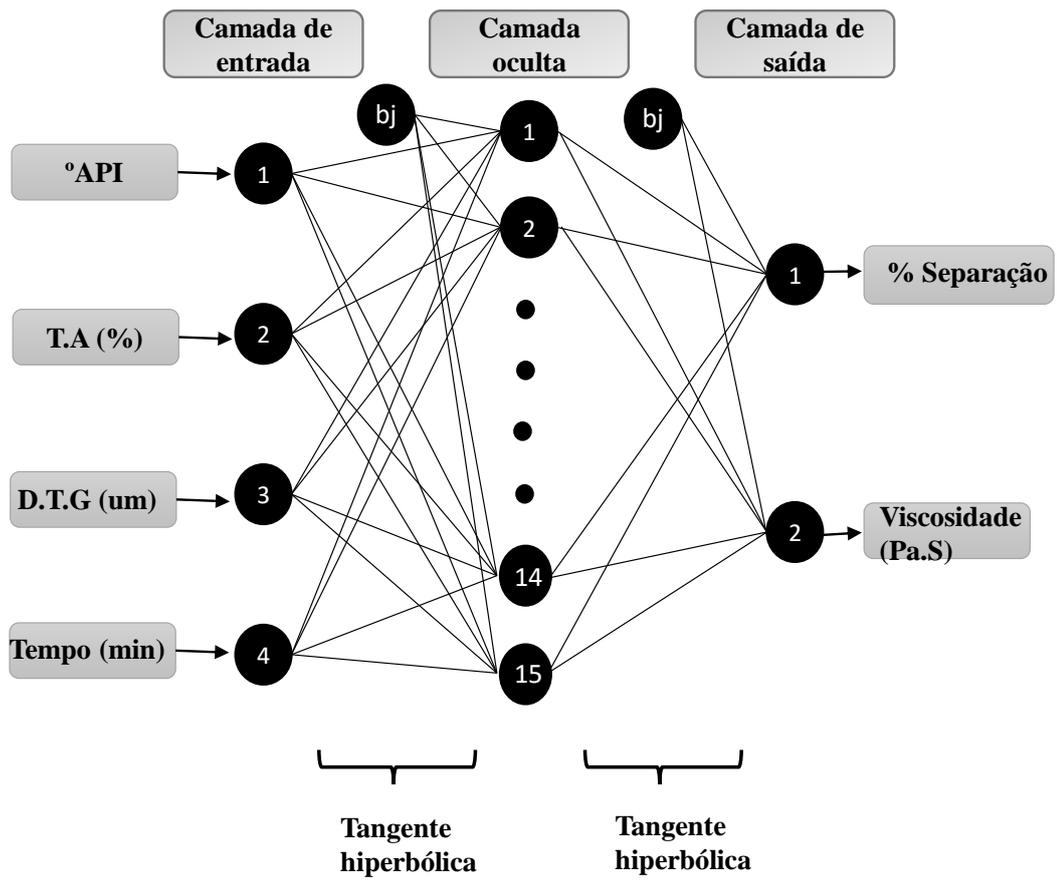


Figura 27: Arquitetura para o modelo neural IV (4-15-2)

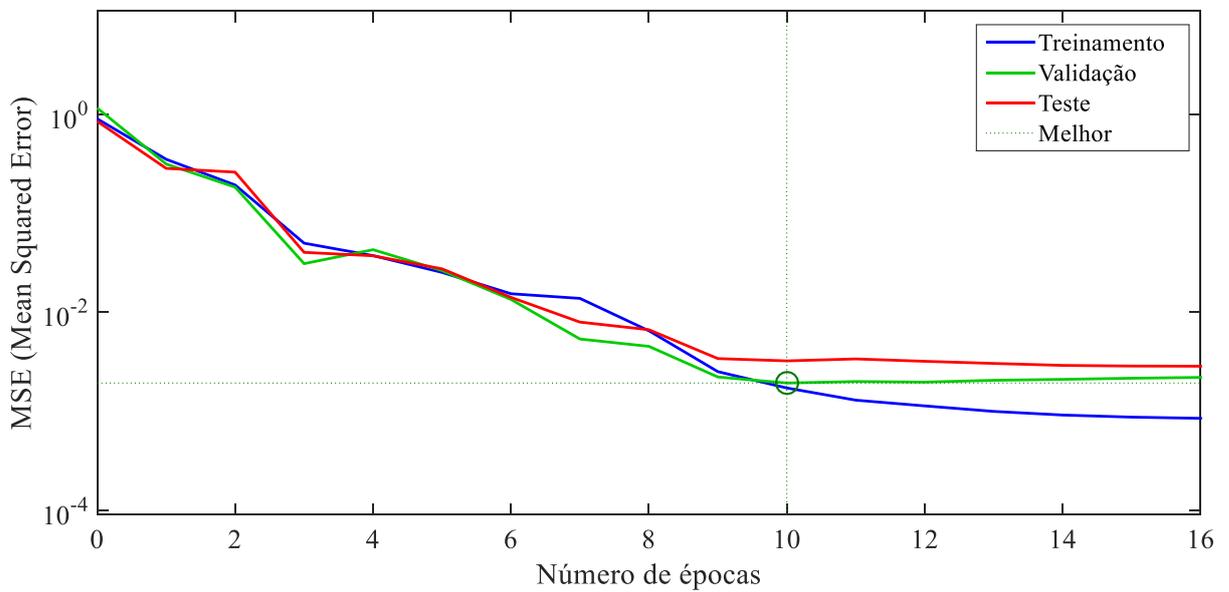


Figura 28: Performance do modelo final de RNA(4-15-2) analisando o MSE em função do número de épocas na fase de treinamento.

Percebe-se que o MSE, nos momentos de treinamento, validação e teste, decrescem gradualmente até a nona iteração, logo após os gráficos de validação e teste seguem em paralelo com 10 iterações obteve-se a melhor performance com MSE de 0,00193. Como o gráfico de teste não teve aumento significativo no MSE comparado ao gráfico de validação, conclui-se que esse modelo não sofreu *overfitting*.

Comparando a performance do modelo III com o modelo IV, percebe-se que este modelo teve o valor mínimo de MSE atingindo com menor número de iterações. Além disso, os gráficos de erro de teste e validação no modelo IV seguem tendências semelhantes a partir de 6 iterações, diferentemente do modelo III onde ouve um pequeno aumento do MSE no gráfico de teste enquanto o erro no gráfico de validação diminuía.

Os gráficos das regressões lineares estão apresentados na Figura 29, onde mostra os coeficientes de correlação entre os valores preditos pela rede e os valores experimentais (metas) para os dados normalizados.

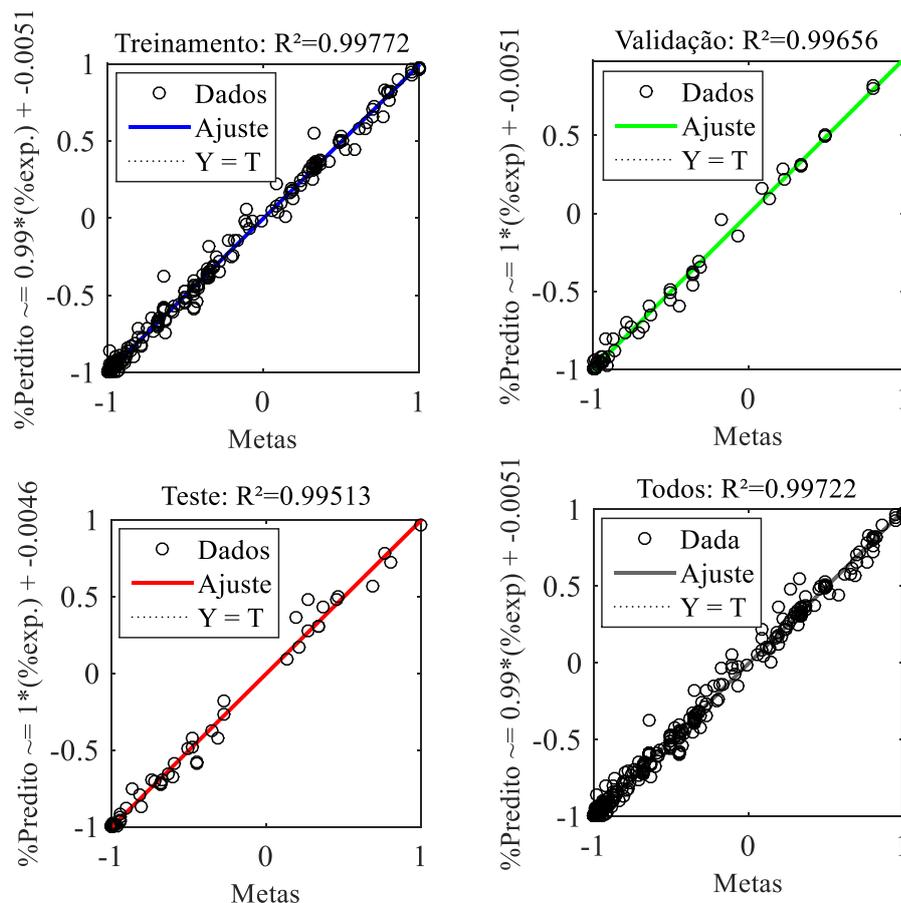


Figura 29: Coeficiente de regressões lineares para os dados de treinamento, validação, teste e global obtidos para o modelo IV.

A Figura 29 apresenta ótimos valores de correlações, todos os gráficos (treinamento, validação e teste) obtiveram R^2 superiores a 0,99 mostrando que esse modelo também teve um bom poder preditivo. Além disso, esse modelo superou o modelo geral devido a sua capacidade de generalização, isto é, o modelo IV conseguiu prever os percentuais de separação para dados dentre os dois tipos de óleo como é observado na Figura 30 e 31, bem como, os valores de viscosidade dados em $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ como pode observar na Figura 32.

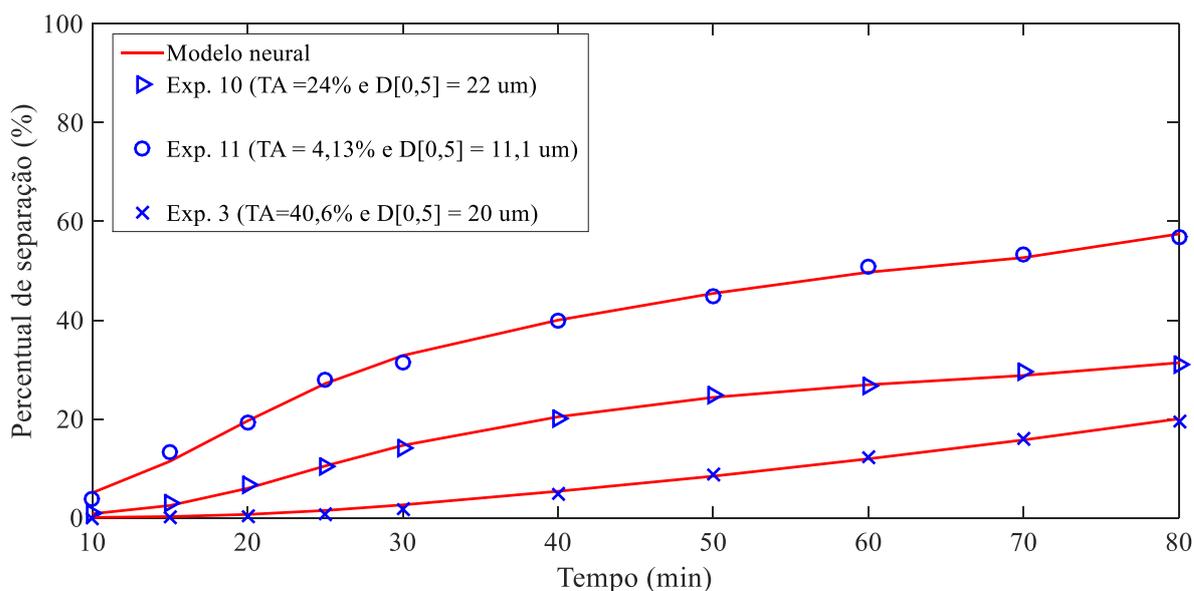


Figura 30: Curva cinética predita pelo modelo neural sobre os pontos experimentais do óleo I

A Figura 30 apresenta os perfis de separação para três condições distintas de emulsões sintetizadas com o óleo I. Verifica-se que o modelo conseguiu prever com eficiência os percentuais de separação ao longo do tempo nas três condições escolhidas de forma aleatória.

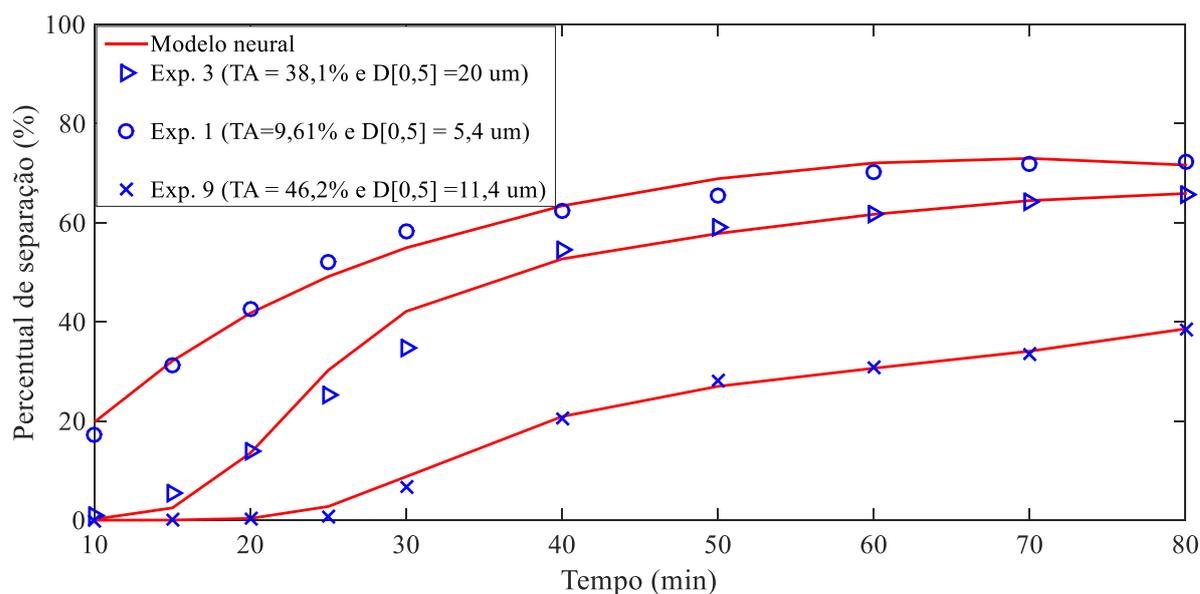


Figura 31: Curva cinética predita pelo modelo neural sobre os pontos experimentais do óleo II

A Figura 31 mostra a eficiência do mesmo modelo quando empregado para prever o percentual de separação de emulsões sintetizadas com o óleo II. Percebe-se que o modelo não perde sua capacidade de predição. Mesmo quando aplicado para prever a estabilidade de um petróleo com características físico-químicas diferentes, o erro dos valores preditos pelo modelo permanece inferior ao erro experimental.

Ao mesmo tempo em que o modelo fornece o percentual de separação, também é possível obter a viscosidade da emulsão, dada em $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$, para cada condição apresentada pelas emulsões independente do tipo de petróleo empregado. A Figura 32 mostra os resultados da viscosidade calculados pelo modelo e os valores experimentais, onde é possível identificar a conformidade entre esses valores. Além disso, é apresentado na Tabela 14 os resultados de viscosidade predito pelo modelo para todas as condições definidas no planejamento experimental com seus respectivos erros.

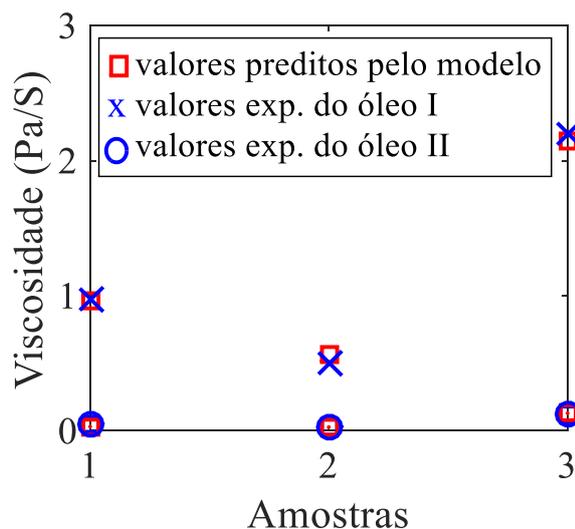


Figura 32: Valores de viscosidade (□) preditos pelo modelo e experimentais do o (x) óleo I e (○)óleo II

Tabela 14: Valores experimentais e preditos de viscosidade para os dois tipos de óleo em todas as condições do planejamento experimental

Óleo I			Óleo II		
Valores Experimentais	Valores Preditos	SD	Valores Experimentais	Valores Preditos	SD
0,568	0,567	± 0,0007	0,028	0,030	±0,0020
2,200	2,200	± 0,0002	0,108	0,107	±0,0005
1,976	1,979	± 0,0022	0,063	0,063	±0,0003
0,755	0,750	± 0,0028	0,029	0,033	±0,0031
0,836	0,642	± 0,1375	0,045	0,044	±0,0008
0,836	0,839	± 0,0020	0,045	0,045	±0,0002
0,554	0,591	± 0,0265	0,043	0,043	±0,0001
0,554	0,591	± 0,0265	0,043	0,047	±0,0025
2,941	2,931	± 0,0073	0,119	0,117	±0,0020
0,970	0,969	± 0,0004	0,043	0,043	±0,0001
0,500	0,498	± 0,0010	0,028	0,029	±0,0008
1,018	1,013	± 0,0032	0,049	0,054	±0,0030

Além das melhorias na capacidade de generalização do modelo, outro parâmetro que também sofreu alterações devido à redução nas variáveis de entrada foi a matriz de pesos e bias apresentada na Tabela 15.

Tabela 14: Matriz de pesos e bias para o modelo final.

w_1					w_2		
Neurônios	Variáveis				Bias	Neurônio	Pesos
	°API	TA	DTG	Tempo			
1	0,2	1,8	-2,2	-0,2	3,4	1	-1,2
2	0,8	-2,5	1,1	0,3	-2,9	2	-1,1
3	0,8	3,0	-2,2	0,5	-1,0	3	-1,2
4	-2,2	-0,6	-0,5	1,2	1,7	4	-1,4
5	-1,7	-0,8	1,7	1,4	1,2	5	0,6
6	0,5	-2,2	-1,3	-1,9	-0,2	6	-0,7
7	-2,9	0,0	-1,2	-1,3	0,9	7	-1,6
8	-1,2	-1,5	-0,3	2,2	-0,3	8	0,4
9	-0,4	-1,7	-0,8	0,8	1,6	9	1,7
10	0,9	0,0	2,2	-1,0	2,2	10	0,5
11	-2,1	0,3	-1,7	-0,8	-1,1	11	0,9
12	0,7	-0,6	1,6	1,9	1,9	12	0,7
13	-0,2	3,5	-0,1	0,0	-3,5	13	1,5
14	0,1	2,3	1,7	-0,3	3,1	14	-1,3
15	1,0	-1,3	0,3	-2,1	2,7	15	0,0
						Bias	0,2 -0,9

Nesta matriz apresenta-se 92 parâmetros distribuídos entre os pesos e bias, contra 197 parâmetros usados no modelo anterior, ambos construídos a partir de 214 dados experimentais, sendo 150 para a etapa de treinamento. A redução de parâmetros é importante para obter um modelo com bom poder preditivo e boa capacidade de generalização

Outra forma de avaliar o desempenho do modelo obtido neste trabalho é analisar a performance de treinamento comparando com modelos semelhantes encontrados na literatura. Essa comparação foi realizada de duas maneiras: Primeiramente comparou-se a performance dos modelos de RNA no momento de treinamento validação e teste (Tabela 16), vale ressaltar que o modelo proposto nesse trabalho tem esses parâmetros ajustados para 2 variáveis de respostas enquanto os outros trabalhos aqui comparados, fazem predição para apenas uma variável de resposta. Em seguida avaliaram-se os desempenhos nos testes realizados com os modelos com valores desnormalizados (Tabela 17).

Tabela 15: Comparação da performance na construção dos modelos de RNA.

Parâmetros de desempenho	Este trabalho			YETILMEZSOY <i>et al.</i> , 2011	KUNDU <i>et al.</i> , 2015
	Modelo I	Modelo II	Modelo final		
MSE mínimo atingido	0,0008	0,0020	0,0019	4,3710	0,1475
Número de iterações final	6	0	10	21	12

O número de iterações final é o parâmetro estabelecido como critério de parada de treinamento, onde o valor de MSE atinge o mínimo. A Tabela 16 mostra que o modelo de YETILMEZSOY *et al.* (2011), apesar de ter um bom poder preditivo, possui o maior erro e o maior número de iterações necessárias para convergências dos dados. Isso pode ser explicado devido à quantidade de variáveis analisadas no trabalho, pois eles avaliaram a formação de emulsão a partir das características do óleo (densidade °API, viscosidade, e percentuais S.A.R.A.). Percebe-se ainda que o modelo proposto neste trabalho apresenta menor erro e menor número de iterações utilizando apenas o algoritmo de RNA *Backpropagation*. Por outro lado, YETILMESOY *et al.*, (2011) e KUNDU *et al.*, (2015) fizeram uso de técnicas de sistemas lógica *fuzzy*, e algoritmos genéticos (respectivamente) combinado com o algoritmo *Backpropagation* para melhorar a convergência dos dados e obter uma resposta predita mais próxima possível dos valores experimentais.

Tabela 16: Comparação do desempenho do Modelo obtido neste trabalho com modelos relatados na literatura.

Índice de desempenho	Este trabalho				Yetilmezsoy* <i>et al.</i> , 2011	Kundu** <i>et al.</i> , 2015
	Modelo I	Modelo II	Modelo para óleo I e II	Modelo final		
Treinamento	0,99	0,99	0,99	0,99	-	0,998
R ² Validação	0,99	0,99	0,99	0,99	-	0,749
Teste	0,99	0,99	0,99	0,99	0,967	0,787
MSE	0,230	1,705	2,420	1,363	4,387	-
RMSE	0,480	1,306	1,550	1,167	2,091	-
SD	16,620	21,793	25,150	24,067	-	-

* Modelo de formação de emulsão a/o em sistema neuro-fuzzy (ANFIS)

** Modelo de previsão de estabilidade de emulsões do tipo o/a

A partir das comparações feitas conclui-se que o modelo matemático proposto nesse estudo obteve melhor desempenho quando comparado aos modelos que mais se aproximam da proposta lançada nesse trabalho. Mesmo utilizando apenas o algoritmo *Backpropagation* foi possível obter um modelo com alto desempenho na predição de percentual de separação e também nos valores de viscosidade com baixos valores de MSE, RME e SD.

Por fim, formaliza-se pela Equação 20 o modelo matemático capaz de prever o percentual de separação e a viscosidade das emulsões.

$$y = f_t \left\{ \sum_{j=1}^n w_{ij} \left[f_t \left(\sum_{j=1}^n w_{ij} x_i + b_{k2} \right) \right] + b_{k1} \right\} \quad \text{Eq. (20)}$$

Onde, x_i é o valor de entrada, w_{ij} são os pesos representados pela tabela 15, b_{k1} e b_{k2} são os valores das vies responsáveis por aumentar ou diminuir o valor de ativação do neurônio, f_t é a função de transferência tangente hiperbólica para cada camada da rede neural, e y é a matriz de resposta do percentual de separação e viscosidade.

O modelo apresentado pela Equação 20 pode servir de grande contribuição no estudo da estabilidade de emulsões de petróleo do tipo a/o. A partir dela é possível obter o percentual de separação em determinado tempo, ou ainda analisar o comportamento dessa emulsão ao longo do tempo, sem a necessidade de fazer análises destrutivas ou teste laboratoriais que requerem tempo e gasto de matéria prima. Além disso, o modelo fornece a viscosidade do fluido, que é uma característica importante para o estudo da estabilidade da emulsão. Todas as informações fornecidas pelo modelo podem ser obtidas através da alimentação de dados facilmente obtidos em campo, informações estas que resumem-se em: densidade API do óleo, teor de água presente na emulsão e distribuição média do tamanho das gotículas de água dispersas no óleo.

A modelagem via redes neurais artificiais se mostrou eficiente e muito promissora no que se diz respeito ao estudo de estabilidade de emulsões, tendo em vista que o modelo obtido por ela tem a capacidade de generalização, se adequando bem a este processo que é regido por grandes variações. Faz-se necessário ressaltar que o modelo fornecido por esse estudo tem seu poder de predição e generalização eficiente quando aplicado em sistemas cujas características de TA, DTG, API e SARA não extrapolem os valores informados na Tabela 8.

5 CONCLUSÕES.

No presente trabalho, foi utilizado um método de inteligência artificial como um objetivo de obter um modelo matemático com poder preditivo confiável sobre a quebra de emulsões de água-em-óleo e a viscosidade da emulsão. Os dados necessários para construção do modelo foram adquiridos em laboratório através de sínteses de emulsões e posteriormente submetidos à análise de teste de separação por centrifuga.

Estudos sobre a cinética de separação mostraram que a viscosidade dos óleos estudados foi um fator importante na estabilidade das emulsões, onde o óleo menos viscoso (óleo II) obteve uma cinética de separação mais eficiente quando comparado ao óleo mais viscoso (óleo I). Constatou-se também que o teor de água presente nas emulsões é inversamente proporcional ao tempo de sedimentação das gotículas de água enquanto que a DTG é um parâmetro diretamente proporcional, ou seja, quanto maior a gota mais eficiente é a separação dentro das mesmas condições de viscosidade.

Foram propostos quatro modelos baseados em redes neurais artificiais para descrever o comportamento das emulsões de petróleo quando submetidas a testes de separação. Os dois primeiros modelos foram referentes à modelagem de cada óleo estudado, o terceiro modelo foi uma tentativa de obter um único modelo que predizer o percentual de separação para condições dos 2 tipos de óleo. O quarto modelo foi construído pensando em uma aplicação direta na indústria onde o número de variáveis foi diminuído e a viscosidade passou a ser uma característica predita pelo modelo, além do percentual de separação.

Os modelos obtidos para os diferentes óleos estudados foram capazes de predizer o percentual de separação em cada caso específico. Para todos os modelos foram utilizados o algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt e as funções de transferência tangente hiperbólica visto que esses parâmetros tiveram uma melhor eficiência no primeiro e segundo modelo. O modelo desenvolvido para o óleo I teve uma configuração do tipo 4-8-1 obtendo baixos valores de MSE (0,230) e alto nível de correlação ($R^2 = 0,99$) entre os valores preditos e valores experimentais. O segundo modelo desenvolvido para o óleo II teve configuração 4-10-1 e os valores obtidos para MSE (1,705) e de coeficiente de correlação ($R^2 = 0,99$) também mostraram-se satisfatórios.

A terceira proposta de modelagem teve configuração 9-10-8-1. Mesmo o modelo atingindo valor de MSE abaixo do erro experimental, e alto valores de correlação entre os

dados preditos e experimentais, o modelo não obteve êxito satisfatório em sua predição por necessitar de uma quantidade de parâmetros superior a quantidade de dados utilizados em seu treinamento, fazendo com que o modelo tivesse sua capacidade de generalização afetada.

Então foram escolhidas as variáveis °API, TA, DTG e tempo, como variáveis de entrada para o modelo IV, obtendo um modelo de melhor ajuste utilizando uma arquitetura 4-15-2. Este modelo obteve um MSE (1,363) menor do que o modelo com arquitetura 9-10-8-1, preservando o alto nível de correlação R^2 (0,99). Porém esse modelo não mostrou indícios de *overfitting* indicando que o poder de generalização não foi afetado. Além de prever com eficiência o percentual de separação, este modelo também é capaz de prever a viscosidade do fluido.

Com este modelo matemático baseado em redes neurais artificiais é possível aferir o nível de estabilidade de uma emulsão em função do percentual de separação ao longo do tempo máximo de 80 minutos e da viscosidade do fluido a partir de poucas condições que pode ser de fácil obtenção na indústria (densidade API, teor de água e distribuição média de gotas). Para ter uma resposta com bom nível de confiança, é necessário que se utilize condições dentro do range estabelecido na Tabela 8.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Construir uma interface gráfica para aplicação do modelo
- Análise estatística sobre a relevância que as variáveis de entrada afetam na resposta
- Ampliar o banco de dados, contemplando outros tipos de óleos com intuito de aumentar o poder preditivo do modelo.
- Avaliar outros algoritmos de treinamento e/ou aplicação de algoritmos de otimização como sistemas *neuro-fuzzy*.
- Avaliar o uso de aditivo químico, em emulsões de difícil separação, bem como adicionar essa variável como mais um parâmetro de resposta do modelo.
- Acoplar um sistema de coleta de dados on-line para fornecer ao modelo os valores de °API, TA e DTG.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDINI, R., ABEDINI, A., YAKHFROUZAN, N.E.; A New Correlation for Prediction of Undersaturated Crude Oil Viscosity. *Pet. Coal*, 52, p. 50-55, 2010.
- AICHELE, C. P.; CHAPMAN, W. G.; RHYNE, L. D.; SUBRAMANI, H. J. Characterization of water-in-crude-oil emulsions in a complex shear field. *Experimental Thermal and Fluid Science* 53, 190–196, 2014.
- AİFA, T. Neural Network Applications To Reservoirs: Physics-Based Models And Data Models. Editorial, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 123, p. 1 –6, 2014.
- AHMED, N.S.; NASSAR, A.M.; ZAKI, N.N.; GHARIEB, H.K.; Formation Of Fluid Heavy Oil In Water Emulsions For Pipeline Transportation. *Fuel* 78, p. 593- 600, 1999.
- AGUIAR, F. G. **Utilização de redes neurais artificiais para detecção de padrões de vazamento em dutos.** Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos/USP, SP, Brasil, 2010.
- ALI, N. ZHANG, B. ZHANG, H. LI, W. ZAMAN, W. TIAN, L. ZHANG, Q. Novel Janus magnetic micro particle synthesis and its applications as a demulsifier for breaking heavy crude oil and water emulsion. *Fuel* 141, p. 258–267, 2015.
- AMIRIAN, E.; LEUNG, J. Y.; ZANON, S.; DZURMAN, P.; Integrated cluster analysis and artificial neural network modeling for steam-assisted gravity drainage performance prediction in heterogeneous reservoirs. *Expert Systems with Applications* 42, p. 723–740, 2015.
- ARAUJO, A. M. SANTOS, L. M. FORTUNY, M. MELO, R. L. F. V. COUTINHO, R. C. C. E SANTOS, A. F. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 22, 3450–3458, 2008.
- ASHRAFIZADE, S.N.; KAMRAN, M.; KHORASANI, Z.; Emulsification Of Heavy Crude Oil In Water For Pipeline Transportation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 71, 205–211. 2010.

- AUFLEM, I. H. **Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability**, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology - Trondheim, 2002
- AZODI, M. NAZAR, A. R. S. An Experimental Study on Factors Affecting The Heavy Crude Oil In Water Emulsions Viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 106, p. 1- 8, 2013.
- BATTITI, R. First And Second-Order Methods For Learning: Between Steepest Descent and Newton's Method. *Neural Computation*, vol. 4, no. 2, p. 141-166, 1992.
- BALSAMO, V.; NGUYEN, D. J. P.; Non-conventional techniques to characterize complex SAGD emulsions and dilution effects on emulsion stabilization. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 122, p 331- 345, 2014.
- BECKER, J.R. **Crude oil waxes, emulsions and asphaltenes**. USA, PennWell Books, 1997.
- BERNEWITZ, R.; SCHMIDT, U.S.; SCHUCHMANN, H.P.; G. GUTHAUSEN. Structure of and diffusion in O/W/O double emulsions by CLSM and NMR—comparison with W/O/W. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 458, p. 10–18, 2014.
- BOUYER, E.; MEKHLLOUFI, G.; ROSILIO, V.; GROSSIORD, J.L.; FLORENCE AGNELY. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field? *International Journal of Pharmaceutics*, 436, p. 359–378, 2012.
- BORGES, G.R. **Desenvolvimento de metodologia para avaliação em tempo real de distribuição de tamanho de gota e teor de água de emulsões de petróleo sob pressão**, Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2011.
- BORGES, G. R. FARIAS, G. B. BRAZ, T. M. SANTOS, L. M. AMARAL, M. J. FORTUNY, M. FRANCESCHI, E. DARIVA, C. SANTOS, A. F. Use of near infrared for evaluation of droplet size distribution and water content in water-in-crude oil emulsions in pressurized pipeline. *Fuel* 147, p. 43–52, 2015
- CARPIO, E. D.; RODRÍGUEZ, S.; RONDÓN, M.; BORGES, B.; Stability of water– Boscan crude oil emulsions: Effect of salts, alcohols and glycols. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 122, 542–550, 2014.

- CHANG, V.; ZAMBRANO, A.; MENA, M.; MILLAN A. A Sensor of on-line measurement of the viscosity of non-Newtonian fluids using a neural network approach. *Sensors and Actuators A*.46-47, p 332-336, 1995.
- CHAPRA, S. C. **Métodos Numéricos Aplicados com MATLAB® para engenheiros e cientistas**.3 ed. Porto Alegre. AMGH, 2013.
- COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- CRISTIANINI N, SHAWE-TAYLOR J. An introduction to support vector machines and other kernel-based learning methods. Cambridge, England: Cambridge University Press; 2000.
- CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/ UFRN, Natal, RN, Brasil, 2006.
- CUNHA, R. E. P.; FORTUNY, M.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F. Mathematical modeling of the destabilization of crude oil emulsion using population balance equation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, p 7094–7103, 2008
- CYBENKO, G. Approximation by superpositions of a sigmoidal function. *The Canadian journal for Chemical Engineering*, Illinois, v. 69, p. 997-1009, 1989.
- DEBNATH, B. K.; SAHA, U. K.; SAHOO, N.; A comprehensive review on the application of emulsions as an alternative fuel for diesel engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, p. 196–211, 2015.
- DEMUTH, H. B.; BEALE, M.; HAGAN M. **Neural Network Toolbox – User’s guide**. The Mathworks Inc. p 901. 2010.
- DICHARRY, C.; ARLA, D.; SINQUIN, A.; GRACIAA, A.; BOURIAT, P.; Stability of Water/Crude Oil Emulsions Based on Interfacial Dilatational Rheology, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, p. 785-791, 2006.
- EVDOKIMOV, I. N.; LOSEV, A. P.; Microwave treatment of crude oil emulsions: Effects of water content. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 115, 24–30, 2014
- FILHO, D. C. M.; RAMALHO, J. B.V.S.; SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. F.; Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and

- stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, p. 208–212, 2012.
- FINGAS, M. FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: water resolution and rheology. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspect.* 333 67–81, 2009.
- FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B.; Studies on water-in-oil products from crude oils and petroleum products. *Marine Pollution Bulletin*, 64, p. 272–283, 2012.
- FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F.; Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions, *Energy Fuels*, 21, p. 1358–1364, 2007.
- GHAFFARIAN, N.; ESLAMLOUEYAN, R.; VAFERI, B.; Model identification for gas condensate reservoirs by using ANN method based on well test data. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 123, p 20–29, 2014.
- GHARAGHEIZI F. QSPR analysis for intrinsic viscosity of polymer solutions by means of GA-MLR and RBFNN. *Computational Materials Science* 2007;40:159–67.
- GHORBANI, B.; ZIABASHARHAGH, M.; AMIDPOUR, M.; A hybrid artificial neural network and genetic algorithm for predicting viscosity of Iranian crude oils. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 18, p. 312- 323, 2014.
- GRIMES, B.A. Population balance model for batch gravity separation of crude oil and water emulsions. Part I: model formulation. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33:578–590, 2012.
- GROSSIORD, J.L. SELLIER, M. W/O/W multiple emulsions: a review of the release mechanisms by break-up of the oily membrane. *STP Pharma. Sci.* 11, 331–339. 2001.
- HADAMMARD, J. S. C. Mouvement Permanent Lent D’Une Sphère Liquide ET Visqueuse Dans un Liquide Visqueux. *Hebdomadaires Séances Academie Sciences*, 152, p. 1735-1738, 1911.
- HAGAN, M. T. Training Feedforward Networks with the Marquardt Algorithm, *IEEE Transactions on Neural Networks*, vol. 5, no. 6, p. 989-993, 1994.
- HAYKIN, SIMON. **Redes Neurais: princípios e práticas.** Trad. Paulo Martins Engel. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- HECHT-NIELSEN, R. **Neurocomputing.** Boston: Addison-Wesley Longman, 1989.

- HELLESØ, S. M.; ATTEN, P.; BERG, G.; LUNDGAARD, L. E. Experimental study of electrocoalescence of water drops in crude oil using near-infrared camera. *Exp Fluids*, p.56:122, 2015.
- HOSHYARGAR, V. AND ASHRAFIZADEH, S. N. Optimization of Flow Parameters of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions through Pipelines, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 52 (4), p. 1600-1611, 2013.
- JURADO, E. BRAVO, V. CAMACHO, F. VICARIA, J. M. ARTEAGA, A F. Estimation of the Distribution of Droplet Size, Interfacial Area and Volume in Emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 295, p. 91-98, 2007.
- KUNDU, P. PAUL, V. KUMAR, V. MISHRA, I.M. Formulation development, Modeling and optimization of emulsification process using evolving RSM assisted hybrid ANN-GA framework *Chemical Engineering Research and Design*. 104, 773-779. 2015.
- KHEIRKHAH, A.; AZADEH, A.; SABERI, M.; AZARON, A.; SHAKOURI, H. Improved estimation of electricity demand function by using of artificial neural network, principal component analysis and data envelopment analysis, *Computers & Industrial Engineering*, 64, p. 425–441, 2013.
- KOKAL S. SPE Prod Facilities. p2:5. 2005.
- LAREDJ- BOUREZG, F.; CHEVALIER, Y.; BOYRON, O.; BOLZINGER, MARIEALEZANDRINE. Emulsions Stabilized with Organic Solid Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Engineering Aspects*, 413, p. 252-259, 2012
- LEKHLIFI, A.; ANTONI, M. OUAZZANI J. Numerical simulation of the unsteady hydrodynamics of a water droplet in paraffin oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 365, p. 70-78, 2010.
- LESS, S.; VILAGINES, R. Light beam reflectance measurement of droplets diameter distribution in crude oil emulsions. *Fuel*, 109, p. 542-550, 2013.
- LIANG, J.; DU, N.; SONG, S.; HOU, W.; Magnetic demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsions using oleic acid-coated magnetite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 466, p. 197–202, 2015.
- LING, N. N. A.; HABER, A.; MAY, E. F.; FRIDJONSSON, E. O.; JOHNS, M. L. NMR studies of emulsion microstructure approaching the phase inversion point. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 462, p. 244-251, 2014.

- LIPPMANN, R.P. **An Introduction to Computing With Neural Nets**. IEEE ASSP Magazine, [S.l.], v. 4, n. 2, p. 4-22. 1987.
- MALMAZET, E. RISSO, F. MASBERNAT, O. PAUCHARD, V. Coalescence of contaminated water drops at an oil/water interface: Influence of micro-particles *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 482 514–528, 2015.
- MARFISI, S.; SALAGER, J.L.; Deshidratación de Crudos. Principios y Tecnologías. Cuaderno FIRP S853-PP. Laboratorio FIRP Universidad de los Andes, MéridaVenezuela.
- MARTINEZ-BOZA, F.; PARTAL, P.; CONDE, B.; GALLEGOS, C. Influence of Temperature and Composition on the Linear Viscoelastic Properties of Synthetic Binders, *Energy & Fuels*, v. 14 (1), p. 131-137, 1999.
- MATSUNAGA, V. Y. **Curso de Redes Neurais utilizando o Matlab**. Belém, Pará, 2012.
- MOHAMMADI, M. SHAHHOSSEINI, S. BAYAT, M. Direct numerical simulation of water droplet coalescence in the oil. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 36, p. 58–71, 2012.
- MOHAMMADI, M. SHAHHOSSEINI, S. BAYAT, M. Numerical Study of the Collision and Coalescence of Water Droplets in an Electric Field. *Chem. Eng. Technol.* 37, No. 1, p. 27–35, 2013.
- MORADI, M. ALVARADO, V. HUZURBAZAR, S. Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. *Energy & Fuels*, 25, p. 260-268, 2011.
- MOUSAVICHOUBEH, M.; NIASSAR M. S; GHADIRI M. The effect of interfacial tension on secondary drop formation in electro-coalescence of water droplets in oil. *Chemical Engineering Science*, 66, p.5330–5337, 2011.
- NANDI, B.K.; MOPARTHI, A.; UPPALURI, R.; PURKAIT M.K. Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models. *Chemical Engineering Research And Design*, 88, p. 881–892, 2010.
- NETO, A. F. S. **Aplicação do Protocolo Aberto OPC e do FOSS Scilab no Desenvolvimento de um Módulo Laboratorial para Controle de Processos Industriais**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional. Universidade Federal de Juiz de Fora-UFJF/MMC. Juiz de Fora-MG. 2013.

- OLIVEIRA, C. B. Z.; **Reologia de Petróleos e Suas Emulsões do Tipo A/O**. Dissertação de mestrado. Programa de Engenharia de Processos- PEP. Universidade Tiradentes-UNIT, Aracaju-SE. 2010.
- OLIVEIRA, G.R.; **Aplicação de Redes Neurais Artificiais na Predição da Eficiência de Um Processo de Adsorção Para Remoção de Colesterol do Leite**. Dissertação de mestrado. Programa de Engenharia de Processos- PEP. Universidade Tiradentes-Unit , Aracaju-SE 2014.
- PASQUINI, C.; BUENO, A. F.; Characterization of petroleum using near – infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, 86, p. 1927–1934, 2007.
- RAMALHO, J.B.V.S. F.C. LECHUGA, E.F. LUCAS, Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism, *Química Nova* 33 (8) p. 1664–1670, 2010.
- RYBCZYNSKI, W. Ueber die Fortschreitende Bewegung Einer Fluessigen Kugel in Einem Zachen Medium, *Bulletin Academie Science Cracovie, A.*, p. 40-46, 1911.
- SANTOS, D. **Estratégias de aplicação de micro-ondas em unidades multimodo e monomodo para quebra de emulsões de petróleo**. Dissertação de mestrado. Programa de Engenharia de Processos- PEP. Universidade Tiradentes-Unit , Aracaju-SE 2013.
- SANTOS, R. L. M. **Influência da estrutura de líquidos iônicos apróticos na viscosidade e na quebra de emulsões de petróleos pesados**. Dissertação de mestrado. Programa de Engenharia de Processos- PEP. Universidade Tiradentes-Unit , Aracaju-SE 2015.
- SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsions: Basic Principles: Fundamentals and applications in the petroleum industry, *Advanced Chemistry Series* 231. Washington: ACS, p. 79-129, 1992.
- SCHRAMM, L. L., Emulsions, Foams, and Suspensions—Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- SILVA, I. N. SPATTI, D. H. FLAUZINO, R. A. **Redes Neurais Artificiais: para engenharia e ciências aplicadas**, Universidade de São Paulo: Artliber, 2010.
- SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I.H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T.E.; SAEHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E.E.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-

- crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100 (102), p. 399–473, 2003.
- SJÖBLOM, J.; HEMMINGSEN, P.V. H. KALLEVIK, The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions, in: O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G.Marshall (Eds.), *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, Springer, New York, p. 549, 2007.
- SJÖBLOM, J.; SKODVIN, T.; HOLT, Ø.; NILSEN, F.P. Colloid chemistry and modern instrumentation in offshore petroleum production and transport. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 123, p. 593-607, 1997.
- SLOKAR, Y. M. ZUPAN, J. MARECHAL, A. M. L. The use of artificial neural network (ANN) for modeling of the H₂O₂/UV decoloration process: part I. *Dyes and Pigments*. 42 123–135. 1999.
- SOUZA, W. J.; **Estudo da estabilidade de emulsões água-óleo: efeito do teor da fase dispersa na velocidade de sedimentação da emulsão.** Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2014.
- SPIECKER, P.M., GAWRYS, K.L., KILPATRICK, P.K.; Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. *Colloid Interface Sci*, p. 178–193, 2003.
- SUYKENS JA, VANDEWALLE J. Least squares support vector machine classifiers. *Neural Proces Let* 1999;9:293–300.
- TALEBI, R.; GHIASI, M. M.; TALEBI, H.; MOHAMMADYIAN, M.; ZENDEHBOUDI, S.; ARABLOO, M.; BAHADORI, A.; Application of soft computing approaches for modeling saturation pressure of reservoir oils. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 20, p. 8 -15, 2014.
- TAO, R.; TANG, H. Reducing Viscosity Of Paraffin Base Crude Oil With Electric Field For Oil Production And Transportation. *Fuel* , 118, p. 69–72, 2014.
- TEODORO, V. D.; NEVES, R. G.; Mathematical modelling in science and mathematics education. *Computer Physics Communications* 182, p. 8–10, 2011.
- THOMAS, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, in: Interciência, Rio de Janeiro, 2004.
- VILLANUEVA, W. J. P.; **Síntese Automática de Redes Neurais Artificiais Com Conexões À Frente Arbitrárias.** Tese de Doutorado, DECAI/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2011.

- WILLHITE, G. P. W. SPE Textbook, v. 3, p. 326, EUA, 1986.
- WONG, S.F. LIM, J.S. DOL, S.S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 135 498–504. 2015
- YETILMEZSOY, K. FINGAS, M. FIELDHOUSE, B. An adaptive neuro-fuzzy approach for modeling of water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 389 p. 50–62, 2011.
- YETILMEZSOY, K. FINGAS, M. FIELDHOUSE, B. Modeling Water-in-Oil Emulsion Formation Using Fuzzy Logic. *Journal of Mult.-Valued Logic & Soft Computing*, 389 p. 50–62, 2012.
- ZHANG, Y.J.; ZHANG L.; Interpreting the crude oil price movements: Evidence from the Markov regime switching model. *Applied Energy* 143, p. 96–109. 2015.
- ZENDEHBOUDI, S.; SHAFIEI, A.; BAHADORI, A.; JAME, L. A.; ELKAMEL, A.; LOHI, A.; Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs – Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools. *Chemical engineering research and design* 92, p. 857–875, 2014.
-