

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Thaís Lavarda Gatiboni

**EMPREGO DO ULTRASSOM PARA A DESEMULSIFICAÇÃO DE
PETRÓLEOS PROVENIENTES DO PRÉ-SAL**

Santa Maria, RS
2020

Tháís Lavarda Gatiboni

**EMPREGO DO ULTRASSOM PARA A DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS
PROVENIENTES DO PRÉ-SAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Paola de Azevedo Mello

Santa Maria, RS
2020

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Gatiboni, Thaís Lavarda
EMPREGO DO ULTRASSOM PARA A DESEMULSIFICAÇÃO DE
PETRÓLEOS PROVENIENTES DO PRÉ-SAL / Thaís Lavarda Gatiboni.
2020.
110 p.; 30 cm

Orientadora: Paola de Azevedo Mello
Coorientador: Érico Marlon de Moraes Flores
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2020

1. Petróleo 2. Separação de emulsão 3. Ultrassom I. de
Azevedo Mello, Paola II. Marlon de Moraes Flores, Érico
III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, THAÍS LAVARDA GATIBONI, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Tháís Lavarda Gatiboni

**EMPREGO DO ULTRASSOM PARA A DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS
PROVENIENTES DO PRÉ-SAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

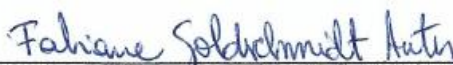
Aprovado em 21 de setembro de 2020:



Prof^a. Dr^a. Paola de Azevedo Mello (UFSM)
(Presidente/Orientadora)



Prof^a. Dr^a. Fernanda de Castilhos (UFSM)



Dr^a. Fabiane Goldschmidt Antes (EMBRAPA)

Santa Maria, RS
2020

DECLARAÇÃO

A pesquisa descrita nesta dissertação foi totalmente elaborada por mim e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta dissertação, ou parte dela, não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.

Thaís Lavarda Gatiboni

Thaís Lavarda Gatiboni

AGRADECIMENTOS

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ)**, ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais Ambientais (LAQIA)** e ao **Centro de Estudos em Petróleo (CEPETRO)** pela possibilidade de execução deste trabalho.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo apoio financeiro para a execução deste trabalho.

À **Prof^a. Dr^a. Paola de Azevedo Mello**, pela orientação neste e nos demais trabalhos que desenvolvi no grupo LAQIA/CEPETRO, pelo exemplo de profissionalismo, pelos ensinamentos e pela amizade.

Ao **Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores**, pela coorientação, pelas valorosas sugestões e contribuições no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

À **Prof^a. Dr^a. Fernanda de Castilhos** e à **Dr^a. Fabiane Goldschmidt Antes** pela participação na banca examinadora e pelas sugestões para o aprimoramento deste trabalho.

Aos professores do grupo LAQIA/CEPETRO pelo exemplo de profissionalismo e dedicação, pela colaboração e amizade, em especial ao **Prof. Dr. Cezar Augusto Bizzi** pela colaboração, pelos ensinamento e pelas sugestões no desenvolvimento desta dissertação.

Aos funcionários e colegas do LAQIA/CEPETRO pelo convívio e colaboração. À **Gabrielle Dineck Iop**, ao **Matheus Felipe Pedrotti** e à **Agatha Gabrielly Moreira Moura** pelo auxílio e colaboração na execução deste trabalho.

Ao **Marcos Mello**, da secretaria do PPGEQ pelo auxílio prestado durante o período do mestrado.

Aos meus pais **Jorge** e **Janete** (*in memoriam*) pelo apoio, incentivo, compreensão e carinho e a minha irmã **Denise** pelo incentivo, amizade e companheirismo.

Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a vontade

Albert Einstein

RESUMO

EMPREGO DO ULTRASSOM PARA A DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS PROVENIENTES DO PRÉ-SAL

Autora: Thaís Lavarda Gatiboni
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Paola de Azevedo Mello

A presença de água emulsionada ao petróleo é consequência natural de seu processo de formação e de obtenção dos reservatórios, fazendo com que emulsões de petróleo sejam obtidas nos processos de produção. Para o tratamento pela indústria e para a caracterização dos petróleos, é necessário que a emulsão seja separada, resultando numa fase oleosa com teores mínimos de água, sais e sedimentos. Isso não só evita problemas no processo industrial de refino e nos produtos acabados, como também viabiliza a caracterização, atrelada diretamente à valoração dos óleos, com a exatidão necessária. Neste trabalho foi avaliado o uso do ultrassom, de aplicação direta e indireta, para o desenvolvimento de um método laboratorial de remoção de água de emulsões naturais de petróleos médios, do tipo água em óleo. Foram avaliados três petróleos médios, com diferentes teores de água (2,99, 8,23 e 78,3%), provenientes de campos do pré-sal e pós-sal. Inicialmente foram utilizadas condições exploratórias com base em trabalhos prévios da literatura para petróleos pesados e extrapesados, variando-se as condições básicas em um planejamento fatorial tipo 2^3 : o tempo, a temperatura e a amplitude do ultrassom. Após investigação de diferentes sondas de ultrassom e diferentes reatores, na presença de desemulsificante químico, foi alcançada uma condição adequada para a separação da emulsão. A otimização do processo foi feita por meio de um planejamento fatorial do tipo delineamento composto central rotacional, em que foram avaliados: a concentração de desemulsificante, o tempo, a temperatura e a amplitude do ultrassom. A melhor eficiência de separação foi obtida com 20 min de aplicação do ultrassom, 55 °C, amplitude de ultrassom de 50% e 30 mg L⁻¹ de desemulsificante. A partir desta condição, avaliações adicionais com maior tempo de aplicação do ultrassom e para sistemas de aplicação indireta do ultrassom (banhos) foram realizadas. A avaliação de um sistema sem o uso de ultrassom foi feita também, nas condições de tempo, temperatura e concentração de desemulsificante já otimizadas para o método com ultrassom. Nas melhores condições de processo encontradas para cada óleo, as eficiências de desemulsificação foram de 53, 74 e 66% para os petróleos com teores de água inicial de 2,99, 8,23 e 78,3%, respectivamente. Após o processo de desemulsificação os petróleos foram caracterizados pela determinação de densidade, °API, viscosidade dinâmica e cinemática, número de acidez total, teor de sais, de sedimentos e concentração de metais, S e N.

Palavras-chave: Petróleo. Separação de emulsão. Ultrassom.

ABSTRACT

USE OF ULTRASOUND FOR DEMULSIFICATION OF PRE-SALT CRUDE OILS

Author: Thaís Lavarda Gatiboni
Advisor: Prof^a. Dr^a. Paola de Azevedo Mello

The presence of emulsified water in crude oil is a natural consequence of the formation and the production process, leading to crude oil emulsions in petroleum production. Emulsion separation is necessary for industrial treatment and characterization, resulting in an oil phase with minimum levels of water, salt, and sediments. This separation not only avoids problems in the industrial refining process and in the finished products but also enables accurate crude oil characterization, which is linked directly to the crude oil market price. In this work, the use of ultrasound systems was evaluated, both direct and indirect application, for the development of a laboratory method for removing water from natural water-in-oil emulsions. Three medium crude oils, from Pre-salt and Post-salt fields, with different water content (2.99, 8.23, and 78.3%), were evaluated. Initially, exploratory conditions were used based on previous works in the literature for heavy and extra heavy crude oils. Main conditions were evaluated in a 2³ factorial design: time, temperature, and ultrasound amplitude. After investigating different ultrasound probes and reactors, in the presence of a chemical demulsifier, a condition for emulsion separation was achieved. The optimization of the process was done through a central composite design, which evaluated the concentration of the demulsifier, the time, the temperature, and the amplitude of ultrasound. The best separation efficiency was obtained with 20 min of ultrasound application, 55 °C, 50% ultrasound amplitude, and demulsifier concentration of 30 mg L⁻¹. From this condition, additional evaluations with longer ultrasound application time and using systems with indirect ultrasound application (baths) were performed. The evaluation of a system without the use of ultrasound was also carried out, under the conditions already optimized for the method with ultrasound. Using the process conditions optimized for each crude oil, demulsification efficiencies were 53, 74 and, 66% for crude oils with initial water contents of 2.99, 8.23, and 78.3%, respectively. After the demulsification process, the crude oils were characterized for density, °API, dynamic and kinematic viscosity, total acid number, salt content, sediments, and concentration of metals, S and N.

Keywords: Crude oil. Demulsification. Ultrasound

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Principais frações combustíveis e derivados do petróleo.	20
Figura 2 -	Matriz energética mundial conforme dados da <i>International Energy Agency</i> do ano de 2019.	21
Figura 3 -	Matriz energética brasileira conforme dados da Empresa de Pesquisa Energética do ano de 2019.	22
Figura 4 -	Constituintes do petróleo.	23
Figura 5 -	Localização da reserva de pré-sal na costa brasileira.	26
Figura 6 -	Estrutura geológica sobre a camada de petróleo do pré-sal.	27
Figura 7 -	Sistema <i>cup horn</i> de 20 kHz de frequência e 130 W de potência nominal.	47
Figura 8 -	Sondas de ultrassom utilizados no desenvolvimento do processo de desemulsificação no processador de US de 750 W.	48
Figura 9 -	Sondas de ultrassom utilizados no desenvolvimento do processo de desemulsificação no processador de US de 130 W.	49
Figura 10 -	Frascos separadores utilizados no processo de desemulsificação empregando ultrassom.	49
Figura 11 -	Sistema de recirculação de água utilizado nos procedimentos com ultrassom.	50
Figura 12 -	Perfil da DTG das emulsões naturais de petróleo utilizadas no desenvolvimento do método de desemulsificação.	67
Figura 13 -	DTG para o petróleo I após aplicação do ultrassom em banhos e sistemas <i>cup horn</i> por 15 min, a 45 °C, após 30 min de sedimentação, utilizando 20 g de petróleo.	69
Figura 14 -	DTG para o petróleo II após aplicação do ultrassom em banhos e sistemas <i>cup horn</i> por 15 min, a 45 °C, após 30 min de sedimentação, utilizando 20 g de petróleo.	69
Figura 15 -	Petróleo III após o procedimento de desemulsificação com banho de ultrassom de 45 kHz/100 W, por 15 min, a 45 °C, após 30 min de sedimentação, utilizando 20 g de petróleo.....	70
Figura 16 -	DTG para o petróleo III após aplicação do ultrassom em banhos e sistemas <i>cup horn</i> por 15 min, a 45 °C, após 30 min de sedimentação, utilizando 20 g de petróleo.	71

Figura 17 - DTG para o petróleo I após desemulsificação empregando sonda modelo 630-0217 com processador de ultrassom de 20 kHz/750 W, utilizando 20 g de petróleo e 30 min de sedimentação (a) DTG para petróleo sem tratamento e para os experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 e (b) DTG para os experimentos 5, 6, 7, 8 e 9.	72
Figura 18 - DTG para o petróleo I após desemulsificação empregando sonda modelo 630-0422 com processador de ultrassom de 20 kHz/130 W, utilizando 20 g de petróleo e 30 min de sedimentação (a) DTG para petróleo sem tratamento e para os experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 e (b) DTG para os experimentos 5, 6, 7, 8 e 9.....	73
Figura 19 - DTG do petróleo I após desemulsificação empregando a sonda modelo 630-0208 com processador de ultrassom de 20 kHz/750 W. Condições: 50 g de petróleo, por 15 min, a 45 °C, 30 min de sedimentação, com amplitude de ultrassom de 20 a 60%.	75
Figura 20 - DTG do petróleo I após desemulsificação empregando a sonda modelo 630-0219 com processador de ultrassom de 20 kHz/750 W. Condições: 50 g de petróleo, por 15 min, a 45 °C, 30 min de sedimentação, com amplitude de ultrassom de 20 a 60%.	75
Figura 21 - DTG do petróleo I após desemulsificação empregando sonda modelo 630-0435 com processador de ultrassom de 20 kHz/ 130 W. Condições: 50 g de petróleo, por 15 min, a 45 °C, 30 min de sedimentação, com amplitude de ultrassom de 20 a 60%.	76
Figura 22 - Comparação da DTG do petróleo I após o processo de desemulsificação empregando a sonda modelo 630-0208 com processador de ultrassom de 20 kHz/750 W utilizando béquer e frasco BS&W como frascos separadores. Condições: 50 g de petróleo, por 15 min, a 45 °C, 40% de amplitude, 30 min de sedimentação.	77
Figura 23 - Comparação da DTG do petróleo I após o processo de desemulsificação empregando as sondas modelo 6300217 e 6300208 com processador de ultrassom 20 kHz/750 W. Condições: 50 g de petróleo, por 15 min, a 45 °C, 40% de amplitude, 30 min de sedimentação	78
Figura 24 - Eficiência de desemulsificação para os petróleos I, II e III com sonda de ultraasom (20 kHz/750 W). Condições empregadas: 20 g de petróleo e 30 min de sedimentação; Exp 8 - 20 min, 55 °C, 50% de amplitude, 30 mg L ⁻¹ de desemulsificante; Ponto central - 15 min, 45 °C, 40% de amplitude, 50 mg L ⁻¹ de desemulsificante).	82
Figura 25 - Avaliação do tempo de aplicação do ultrassom com processador de 20 kHz/ 750 W acoplado à sonda modelo 6300208 na eficiência de desemulsificação para os petróleos I, II e III.	

	Condições: 20 g de petróleo, a 55 °C, 50% de amplitude, concentração de desemulsificante de 30 mg L ⁻¹ e 30 min de sedimentação.	83
Figura 26 -	Comparação da eficiência de desemulsificação para banhos de ultrassom de 25, 35, 45 e 80 kHz para os diferentes petróleos: (a) petróleo I, (b) petróleo II e (c) petróleo III. Condições: 20 g de petróleo, 55 °C, 100% de amplitude, 30 mg L ⁻¹ de desemulsificante, 40 min de ultrassom para o petróleo I e 60 min para petróleos II e III, 30 min de sedimentação	85
Figura 27 -	Avaliação do tempo de desemulsificação utilizando banho de ultrassom de 25 kHz. Condições: 20 g de petróleo, a 55 °C, 100% de amplitude, concentração de desemulsificante de 30 mg L ⁻¹ e 30 min de sedimentação.	86
Figura 28 -	Comparação do processo de desemulsificação em banhos de ultrassom empregando diferentes frascos separadores. Condições: 20 g de petróleo, 40 min para o petróleo I e 60 min para os petróleos II e III, 55 °C, 100% de amplitude, 30 mg L ⁻¹ de desemulsificante e 30 min de sedimentação.	88
Figura 29 -	Comparação do processo de desemulsificação empregando ultrassom em banho 25 kHz/100 W (100% de amplitude) e em sonda 20 kHz/750 W (50% de amplitude) e sem o emprego do ultrassom (<i>shaker</i>). Condições: 20 g de petróleo, tempo de 40 min para o petróleo I e 60 min para os petróleos II e III, 55 °C, 30 mg L ⁻¹ de desemulsificante e 30 min de sedimentação.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição elementar média do petróleo.	23
Tabela 2 -	Classificação dos petróleo segundo a escala °API.	25
Tabela 3 -	Processos da literatura utilizando o ultrassom para a separação de emulsões.	39
Tabela 4 -	Equipamentos de ultrassom utilizados no desenvolvimento do método de desemulsificação.	46
Tabela 5 -	Sondas utilizadas nos processadores de ultrassom.	48
Tabela 6 -	Programa de aquecimento da etapa de digestão.	56
Tabela 7 -	Condições operacionais para a determinação de metais e Cl por ICP-OES.	58
Tabela 8 -	Sistemas de ultrassom e parâmetros iniciais avaliados no procedimento de desemulsificação.	59
Tabela 9 -	Condições experimentais avaliadas em planejamento fatorial para o procedimento de desemulsificação utilizando as sondas de US.	60
Tabela 10 -	Condições experimentais avaliadas para o planejamento DCCR e otimização do método de desemulsificação assistido por ultrassom.	62
Tabela 11 -	Caracterização das emulsões naturais de petróleo utilizadas no desenvolvimento do método de desemulsificação, n=3.	66
Tabela 12 -	Teor de água na fase oleosa e eficiência de desemulsificação para o petróleo III, utilizando banhos de ultrassom por 15 min, a 45 °C, com 30 min de sedimentação, utilizando 20 g de petróleo...	71
Tabela 13 -	Eficiência de desemulsificação para os experimentos de otimização do método de desemulsificação com US empregando planejamento DCCR.	80
Tabela 14 -	Potência e intensidade de potência por calorimetria para os sistemas otimizados no processo de desemulsificação.	90
Tabela 15 -	Teores de sais e de sedimentos dos petróleos I, II e III antes e após os processos de desemulsificação empregando ultrassom, sem ultrassom e nos petróleos sem tratamento (emulsões <i>in natura</i>).	92
Tabela 16 -	Caracterização dos petróleos após desemulsificação, n=3.	94

Tabela 17 - Concentração de metais, S, e N ($\mu\text{g g}^{-1}$) no petróleo I após processos de desemulsificação, n=3.	96
Tabela 18 - Concentração de metais, S, e N ($\mu\text{g g}^{-1}$) no petróleo II após processos de desemulsificação, n=3.	97
Tabela 19 - Concentração de metais, S, e N ($\mu\text{g g}^{-1}$) no petróleo III após processos de desemulsificação, n=3.	98

LSTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A/O	emulsão do tipo água em óleo
A/O/A	emulsão do tipo água em óleo em água
API	do inglês <i>American Petroleum Institute</i>
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
C_p	capacidade calorífica do petróleo
DCCR	delineamento composto central rotacional
DTG	distribuição do tamanho de gota
E	eficiência de desemulsificação
ICP-OES	espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
MIC	combustão iniciada por micro-ondas, do inglês <i>microwave-induced combustion</i>
O/A	emulsão do tipo óleo em água
O/A/O	emulsão do tipo óleo em água em óleo
P	Potência
TAN	número de acidez total, do inglês <i>total acid number</i>
US	ultrassom
W_i	teor de água inicial no petróleo
W_f	teor de água no petróleo após o processo de desemulsificação
ΔT	variação de temperatura
Δt	variação de tempo
ρ_A	densidade da água
ρ_o	densidade do óleo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 SETOR PETROLÍFERO: PANORAMA GERAL	20
3.2 O PETRÓLEO	22
3.2.1 O petróleo do pré-sal	25
3.3 EMULSÕES NO PETRÓLEO	28
3.3.1 Emulsões	28
3.3.2 Formação de emulsões na produção de petróleo	29
3.3.3 Estabilidade das emulsões A/O no processamento do petróleo	30
3.4 PROCESSOS DE DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS	32
3.4.1 Uso do ultrassom como energia alternativa no processo de desemulsificação	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	46
4.2 REAGENTES	51
4.3 AMOSTRAS	52
4.4 PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS	53
4.4.1 Determinação do teor de água	53
4.4.2 Determinação da distribuição do tamanho de gota (DTG)	53
4.4.3 Determinação da densidade, °API, viscosidade dinâmica e cinemática ...	54
4.4.4 Determinação do número de acidez total	54
4.4.5 Determinação do teor de sedimentos	55
4.4.6 Determinação da concentração de S e N total	55
4.4.7 Determinação da concentração de metais e sais	55
4.5 PROCEDIMENTOS DE DESEMULSIFICAÇÃO EMPREGANDO ULTRASSOM	58
4.5.1 Experimentos exploratórios	58
4.5.2 Avaliação dos processadores de ultrassom	59
4.5.3 Avaliação de diferentes sondas de ultrassom	60
4.5.4 Avaliação do emprego de desemulsificante	61

4.5.5 Otimização do método de desemulsificação empregando planejamento DCCR	61
4.5.6 Avaliação do desempenho do método de desemulsificação assistido por ultrassom para petróleos distintos	63
4.5.7 Avaliação do desempenho do método de desemulsificação na ausência de ultrassom (condição de “silêncio”)	64
4.5.8 Avaliação da eficiência de desemulsificação	64
4.5.9 Avaliação da potência e intensidade de potência nos sistemas de US	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS	66
5.2 AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS EMPREGANDO ULTRASSOM	68
5.2.1 Experimentos exploratórios	68
5.2.2 Avaliação dos processadores de ultrassom no processo de desemulsificação	71
5.2.3 Avaliação de diferentes sondas de ultrassom	74
5.2.4 Avaliação do uso de desemulsificante combinado ao ultrassom	79
5.2.5 Otimização do método de desemulsificação com ultrassom empregando planejamento DCCR	79
5.2.6 Aplicação do método de desemulsificação assistido por ultrassom para petróleos distintos	81
5.2.7 Avaliação do método de desemulsificação na ausência de ultrassom (condição de “silêncio”)	88
5.2.8 Potência e intensidade de potência liberada no processo de desemulsificação	90
5.2.9 Caracterização dos petróleos após o processo de desemulsificação	91
6 CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS	103
APÊNDICE A - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA OBTIDAS COM O PLANEJAMENTO FATORIAL PARA SONDA 20 kHz/ 750 W	109

1 INTRODUÇÃO

Durante a etapa de extração do petróleo, ocorre geralmente a coprodução de uma fase gasosa e de uma fase aquosa. A fase gasosa é produzida em decorrência da queda de pressão sofrida pelo petróleo ao ser bombeado para a superfície e também das quedas de pressões localizadas, que ocorrem nas válvulas e tubulações. Esta fase é composta por hidrocarbonetos leves e outros gases, como por exemplo, gás sulfídrico e dióxido de carbono (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; FARAH, 2013). A fase aquosa, pode ser originária de frações aquosas presentes na rocha reservatório ou oriunda de um processo de injeção de água no poço, visando aumentar a recuperação do óleo. A razão de água produzida em um poço aumenta com o decorrer do tempo de exploração deste (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; THOMAS, 2001).

Devido ao cisalhamento a que a mistura óleo/gás/água está submetida durante a etapa de exploração e produção, a fase aquosa tende a emulsionar no óleo, produzindo emulsões água em óleo (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; FARAH, 2013; THOMAS, 2001). A presença de emulsificantes naturais no petróleo, como resinas e asfaltenos, impedem a coalescência das gotas de água e conferem a estas emulsões grande estabilidade. Assim, a fase oleosa é, em geral, produzida como uma emulsão, geralmente do tipo água em óleo (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; CZARNECKI e MORAN, 2005; FARAH, 2013; KOKAL, 2005; THOMAS, 2001).

A separação destas três fases é a primeira etapa pela qual o petróleo passa na fase de produção, denominada tratamento primário. Este processamento primário visa a separação da fase gasosa para seu posterior beneficiamento e aproveitamento, e a separação da fase aquosa devido aos problemas que a presença de água emulsionada causa no petróleo (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014). A água emulsionada presente no óleo possui concentrações de sais dissolvidos e de sedimentos, que acarretam formação de incrustações e corrosão de tubulações e torres de destilação no processo de refino, além de danos aos produtos finais (RAMALHO e SILVA, 2007; THOMAS, 2001).

Nas plataformas e campos produtores de petróleo a separação da água emulsionada do óleo é realizada principalmente por processos que incluem o uso de desmulsificantes, aquecimento, aplicação de um campo elétrico ou separação por

gravidade, bem como a combinação destes (ABDEL-AAL, AGGOUR e FAHIM, 2003; BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014).

Visando reduzir os custos e aumentar a eficiência do processo de separação de água do óleo, denominado processo de desemulsificação, algumas tecnologias e processos alternativos vem sendo avaliados para promover uma remoção eficiente de água e sal do petróleo (ISSAKA, 2015; SAAD et al., 2019). Dentre as energias alternativas estudadas, recentemente tem-se observado estudos envolvendo a energia de ultrassom, uma onda mecânica que se propaga em meios materiais e que causa, em meios líquidos, o fenômeno da cavitação e da formação de campos de ondas estacionárias (MASON e LORIMER, 2002).

O ultrassom vem sendo estudado para a otimização e melhoramento do processo de desemulsificação como uma alternativa ao uso de aquecimento e também com o objetivo de minimizar o uso de desemulsificantes químicos nesse processo. Principalmente, visa resultar em uma eficiência diferenciada para petróleos de difícil separação. Trabalhos descritos na literatura já alcançaram eficiências satisfatórias para a desemulsificação com o uso de ultrassom em tempos reduzidos e sem o uso de desemulsificantes, utilizando petróleos pesados e extrapesados ou ainda emulsões sintéticas água em óleo (ANTES et al., 2015; ANTES et al., 2017; ATEHORTÚA et al., 2015; ATEHORTÚA et al., 2019; CHECK, 2014; CHECK e MOWLA, 2013; KHAJEHESAMEDINI et al., 2018; LUO et al., 2018; LUO et al., 2019; PEDROTTI et al., 2018; XIE, LI e LU, 2015; XU et al., 2019; YANG, TAN e TAN, 2009; YE et al., 2008; YE et al., 2010; YI, HUANG e WANG, 2017).

Com base no exposto, o presente trabalho objetiva avaliar a adequabilidade e eficiência do uso da energia de ultrassom na separação de petróleos brasileiros provenientes da camada do pré-sal, para os quais esta tecnologia ainda não foi explorada. Os petróleos provenientes do pré-sal possuem características diferentes dos petróleos explorados e produzidos no Brasil até então, sendo o °API a principal diferença, com petróleos oriundos do pré-sal sendo óleos mais leves, com alto valor comercial, quando comparados aos óleos do pós-sal (PETROBRAS, 2020; RICCOMINI, SANT'ANNA e TASSINARI, 2012).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso da energia de ultrassom para o desenvolvimento de um processo de tratamento laboratorial de separação de água e sais de petróleos procedentes da camada pré-sal e outros similares de difícil separação, com diferentes características físicas e químicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar formas de aplicação direta (sondas de ultrassom) e indireta (banhos de ultrassom e sistemas *cup horn*), com diferentes frequências e potências nominais.
- Avaliar os principais parâmetros que interferem no processo de desemulsificação: temperatura, tempo de aplicação do ultrassom, amplitude de ultrassom e concentração de desemulsificante.
- Caracterizar a emulsão antes do processo de desemulsificação pela determinação dos teores de água, sais e sedimentos.
- Caracterizar a fase óleo após o processo de desemulsificação pela determinação do teor de água, sais e sedimentos, viscosidade, densidade, °API, concentração de enxofre, nitrogênio e metais.

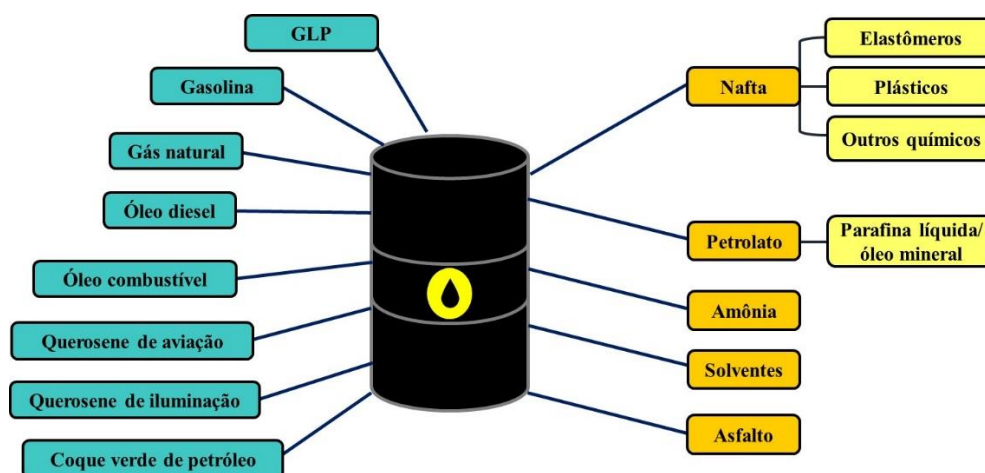
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SETOR PETROLÍFERO: PANORAMA GERAL

O petróleo, ou ouro negro como era chamado nos primórdios da sua descoberta industrial, teve sua exploração comercial iniciada na Pensilvânia em 1859, onde Edwin Lawrence Drake descobriu um poço de 21 metros de profundidade e que produzia 20 barris por dia. Foi inicialmente explorado para produzir querosene, com o objetivo de substituir o óleo de baleia utilizado para iluminação (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; SPEIGHT, 2006).

Posteriormente, com o surgimento dos motores a explosão, após a criação do primeiro motor por Nicolaus Otto em 1876, outras frações e derivados do petróleo começaram a demonstrar vasta aplicação e valor agregado (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; FARAH, 2013; SPEIGHT, 2006; THOMAS, 2001). Com o passar do tempo novos processos de refino foram surgindo e sendo aprimorados, assim como aumentaram a demanda e as aplicações dos diversos derivados do petróleo, com o advento da indústria petroquímica (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; IBP, 2019). Na Figura 1 é possível visualizar os principais combustíveis e químicos derivados do petróleo.

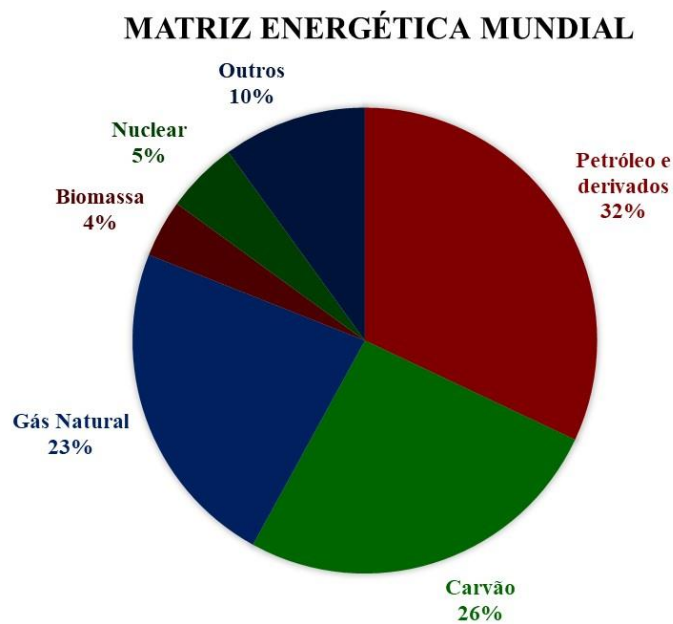
Figura 1 - Principais frações combustíveis e derivados do petróleo.



Fonte: Adaptado de IBP, 2019.

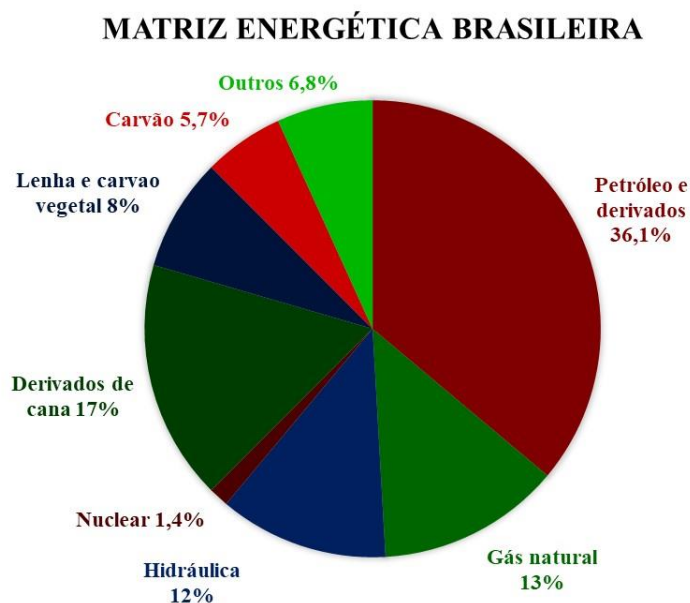
Assim o petróleo conquistou lugar como principal fonte energética mundial e deu origem a uma indústria indispensável que comanda o setor energético (EPE, 2019; IBP, 2019). Na Figura 2 estão mostrados os principais componentes da matriz energética mundial e na Figura 3 a composição da matriz energética brasileira. Segundo dados da *International Energy Agency* e da *U.S. Energy Information Administration*, este cenário, com o petróleo e seus derivados sendo um dos principais constituintes da matriz energética mundial, perdurará até meados de 2040, ainda que com um significativo aumento do uso de energias renováveis (incluindo eólica, solar, geotérmica, biomassa e biocombustíveis) (EIA, 2020; IEA, 2019; IEA, 2018).

Figura 2 - Matriz energética mundial conforme dados da *International Energy Agency*, do ano de 2019.



Fonte: Adaptado de IEA, 2019.

Figura 3 - Matriz energética brasileira conforme dados da Empresa de Pesquisa Energética, do ano de 2019.



Fonte: Adaptado de EPE, 2019.

No Brasil, o setor de petróleo e derivados representa 36,1% da oferta interna de energia, tendo o país se tornado autossuficiente na produção de petróleo em 2006, ano que coincide com a descoberta das reservas de petróleo do pré-sal (EPE, 2019). Atualmente, o Brasil detém 0,8% do total mundial de reservas de petróleo provadas (BP, 2019). O setor de Petróleo e Gás é o terceiro no ranking das principais atividades econômicas e o quarto no quesito exportações, tendo gerado uma receita de US\$ 25,1 bilhões em 2018. De acordo com dados da ANP, em 2018 o Brasil importou aproximadamente 68 milhões de barris e exportou 410 milhões de barris, sendo a região Ásia-Pacífico o principal destino das exportações (ANP, 2019; IBP, 2019).

Portanto, fica evidente a importância do petróleo no cenário mundial e na economia nacional, justificando a busca por melhorias e otimizações nos processos que fazem parte dessa indústria, objetivando reduções de custo, aumento da eficiência e viabilidade para os distintos tipos de petróleo.

3.2 O PETRÓLEO

Segundo definição da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), o petróleo é uma mistura de ocorrência natural, constituído majoritariamente de

hidrocarbonetos, podendo conter ainda compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais. Na Tabela 1 apresenta-se a composição elementar média do petróleo. O petróleo bruto pode apresentar também água, gases e matéria inorgânica, presentes como contaminantes no óleo (ASTM, 2011).

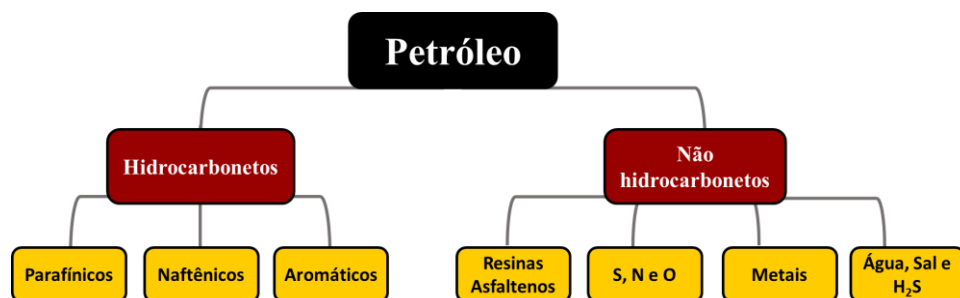
Tabela 1 - Composição elementar média do petróleo.

Elemento	Porcentagem mássica (%)
Carbono	83,0 - 87,0
Hidrogênio	10,0 - 14,0
Enxofre	0,05 - 6,0
Nitrogênio	0,1 - 2,0
Oxigênio	0,05 - 1,5
Metais	< 0,3

Fonte: Adaptado de SPEIGHT, 2002.

Os constituintes do petróleo são divididos principalmente em duas classes: hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos (Figura 4). Os hidrocarbonetos podem ser do tipo parafínicos, naftênicos ou aromáticos. Hidrocarbonetos parafínicos, ou também chamados de alcanos, são compostos saturados, que apresentam apenas ligações simples, com cadeia aberta, que pode possuir ou não ramificações. Os compostos naftênicos, são os hidrocarbonetos saturados cíclicos, podendo apresentar um ou mais ciclos e ramificações saturadas. Os hidrocarbonetos aromáticos são estruturas que contém um ou mais anéis benzênicos, podendo conter cadeias parafínicas e naftênicas ligadas a sua estrutura (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; FARAH, 2013; SPEIGHT, 2002).

Figura 4 - Constituintes do petróleo.



Fonte: Autora.

A classe dos não hidrocarbonetos presentes no petróleo abrange asfaltenos, resinas, compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados, metais e os contaminantes inorgânicos (água, sais e sulfeto de hidrogênio). A presença destes compostos pode acarretar problemas desde o processo de refino, além de influenciar na qualidade dos derivados. Compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados tendem a se concentrar nas frações mais pesadas dos petróleos. Compostos de enxofre e de nitrogênio presentes nos combustíveis fósseis geram poluição ambiental no processo de queima e provocam o fenômeno da chuva ácida, bem como podem alterar características, como a coloração, dos derivados de petróleo além de provocar a formação de depósitos em tubulações (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; SPEIGHT, 2002; THOMAS, 2001). Os compostos oxigenados causam problemas de corrosão (principalmente devido à acidez relacionada aos ácidos carboxílicos) e formação de gomas em frações do petróleo. Por fim, compostos metálicos podem estar presentes no óleo como sais dissolvidos ou na forma de compostos organometálicos. Os elementos de ocorrência mais comum são Ni e V e o principal problema relacionado a sua presença é o envenenamento de catalisadores no processo de refino e também de catalisadores automotivos, quando esses compostos se encontram nos combustíveis finais (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; FARAH, 2013; RAMALHO e SILVA, 2007; SPEIGHT, 2002; THOMAS, 2001).

Ainda, as resinas e asfaltenos são compostos semelhantes, moléculas grandes, de estrutura policíclica aromática ou nafteno-aromática, com alta relação C:H e contendo a presença de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Estas substâncias apresentam elevada polaridade e baixa volatilidade: os asfaltenos encontram-se dispersos no petróleo na forma coloidal enquanto que as resinas são facilmente solúveis (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; CZARNECKI, 2009; CZARNECKI e MORAN, 2005; CZARNECKI, TCHOUKOV e DABROS, 2012; KOKAL, 2005; SPEIGHT, 2002). Sua classificação é realizada de acordo com a solubilidade em solventes como heptano ou pentano. A fração que precipita nesses solventes é definida como asfaleno, enquanto que as resinas são solúveis em pentano. Os asfaltenos possuem maior peso molecular e maior polaridade do que as resinas, a maior parte das porfirinas presentes no petróleo encontra-se nas estruturas dos asfaltenos (LEE, 1999).

Embora a composição típica dos petróleos seja a mencionada na Tabela 1, as características dos óleos, suas propriedades físicas e químicas, variam grandemente de acordo com a região produtora (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014). Uma das formas de classificação dos petróleos mais empregada industrialmente é o °API (FARAH, 2013). O °API é uma escala criada pela *American Petroleum Institute* que mede a densidade relativa de óleo e derivados em relação à água. O °API é obtido pela Equação 1:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho_o/\rho_A} - 131,5 \quad \text{Equação 1}$$

Onde ρ_o/ρ_A é a razão entre a densidade do petróleo relativa à densidade da água, ambas a 15,6 °C. A partir do °API é possível obter um indicador das frações majoritárias de um determinado petróleo e os derivados que serão preferencialmente produzidos a partir desse. A Tabela 2 mostra a classificação dos petróleos de acordo com a faixa de °API.

Tabela 2 - Classificação dos petróleo segundo a escala °API.

°API	Classificação
Leve	> 31,1
Médio	22,3 - 31,1
Pesado	< 22,3
Extrapesado	< 10,0

Fonte: Adaptado de FARAH, 2013.

3.2.1 O petróleo do pré-sal

A descoberta da ocorrência de petróleo em águas ultraprofundas em 2006, transformou o Brasil em um dos países detentores de grandes reservas petrolíferas e com potencial para se tornar um dos maiores produtores de petróleo, garantindo a autossuficiência do país (RICCOMINI, SANT'ANNA e TASSINARI, 2012).

A reserva do pré-sal, como é conhecida, fica localizada em uma área de aproximadamente 149 mil km², entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, compreendendo as bacias de Santos e Campos, como mostrado na Figura 5. A formação rochosa do pré-sal foi gerada há mais de 100 milhões de anos com a

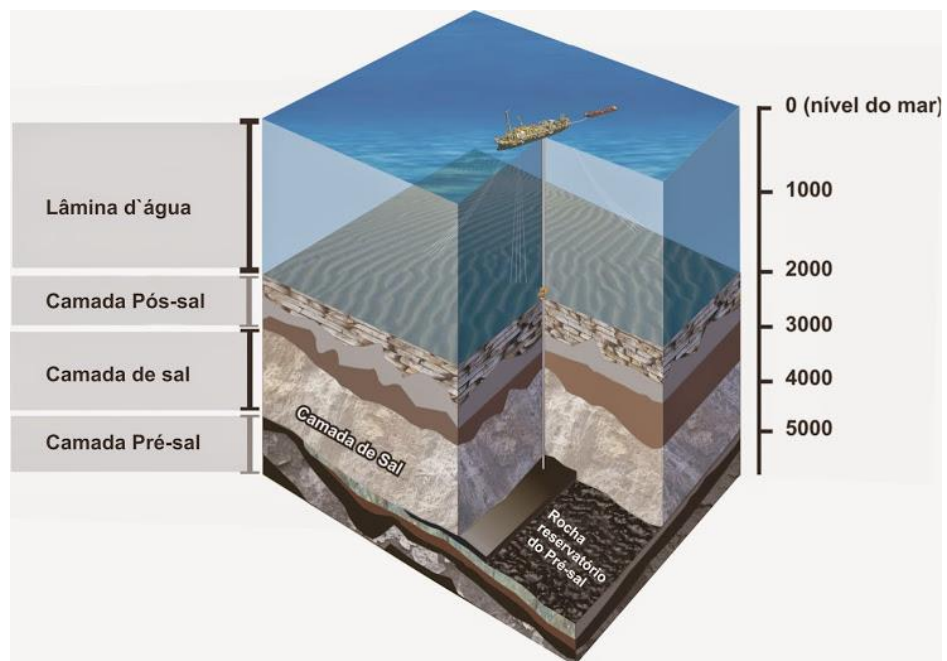
separação do antigo continente Gondwana, que resultou na formação dos atuais continentes Africano e Americano. Em um local onde a lâmina de água varia de 1500 a 3000 m de profundidade e sob uma camada de sal de 2 mil m de espessura, as reservas do pré-sal são compostas de óleo leve, considerado de grande valor comercial, e de gás natural (ANP, 2020). A Figura 6 mostra a estrutura geológica sob a qual se encontra a camada de óleo e gás natural do pré-sal.

Figura 5 - Localização da reserva de pré-sal na costa brasileira.



Fonte: (RICCOMINI, SANT'ANNA e TASSINARI, 2012).

Figura 6 - Estrutura geológica sobre a camada de petróleo do pré-sal.



Fonte: (PETROBRAS, 2020).

Atualmente, a produção de petróleo nos campos da camada pré-sal é de 1,4 milhão de barris/dia e representa 55,2% da produção nacional total (ANP, 2019; ANP, 2020). A exploração é considerada relativamente recente e as grandes perspectivas e oportunidades do pré-sal estão atreladas a desafios no âmbito tecnológico e científico. Além dos desafios na área de infraestrutura e engenharia, relacionados à exploração em águas ultraprofundas, existem desafios na área científica e de pesquisa de processos, devido às características desses óleos serem diferentes dos petróleos já conhecidos e explorados no Brasil até então.

O grande volume destas reservas e o crescente aumento na produção de petróleos do pré-sal (ANP, 2019), justificam a avaliação e o desenvolvimento de novas tecnologias, tanto no processo de produção quanto de tratamento, que permitam otimizar os processos com redução de custos e aumento da eficiência. Isso se faz necessário não só para o processamento industrial, como um todo, mas também para o processo de tratamento laboratorial, já que porções dessalgadas de petróleo são necessárias até mesmo em porções em escala laboratorial (de alguns poucos litros) para viabilizar ensaios e caracterizações, imprescindíveis para a avaliação de petróleos.

3.3 EMULSÕES NO PETRÓLEO

3.3.1 Emulsões

Emulsões são dispersões coloidais de líquidos imiscíveis, onde um líquido se encontra disperso em uma outra fase líquida contínua (SCHRAMM, 2005).

A maior parte das emulsões são formadas por uma fase aquosa e uma fase rica em hidrocarbonetos, referida como fase oleosa. As emulsões formadas por estas fases podem ser, preferencialmente, de dois tipos: óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O). Emulsões O/A possuem gotas de óleo dispersas na fase contínua aquosa e emulsões A/O possuem gotículas de água dispersas no óleo (SCHRAMM, 2005; SJÖBLOM, 2005; TADROS, 2013). Emulsões mais complexas, conhecidas como emulsões múltiplas, também podem ser formadas. Uma emulsão óleo em água em óleo (O/A/O) contém gotículas de óleo dispersa em uma fase aquosa que por sua vez está dispersa em uma fase contínua oleosa. Emulsões do tipo água em óleo em água (A/O/A) também são possíveis (SCHRAMM, 2005; SJÖBLOM, 2005; TADROS, 2013).

A maioria das emulsões formadas não são estáveis termodinamicamente e as fases que a compõem tendem a se separar com o passar do tempo. Para que ocorra o surgimento de uma dispersão estável é necessária a presença de agentes que estabilizem a emulsão, conhecidos como emulsificantes (RAMALHO e SILVA, 2007; SCHRAMM, 2005). Estes agentes emulsificantes promovem redução na tensão interfacial, aumento da dupla camada elétrica de repulsão, aumento da viscosidade e aumento da elasticidade da superfície, fatores que auxiliam a formação e estabilização de emulsões (KOKAL, 2005; RAMALHO e SILVA, 2007; SCHRAMM, 2005).

A natureza do emulsificante determina qual tipo de emulsão será formada. Segundo a regra de Bancroft, a fase contínua, também conhecida como fase dispersante, é a fase na qual o emulsificante se encontra disperso ou é mais solúvel. No caso das emulsões formadas no processamento do petróleo, essas tendem a ser do tipo A/O, pois os emulsificantes naturais presentes no óleo, as resinas e os asfaltenos, possuem caráter lipofílico (RAMALHO e SILVA, 2007; SCHRAMM, 2005).

Devido à instabilidade termodinâmica destes sistemas, as emulsões não são formadas espontaneamente. Além da presença de dois líquidos imiscíveis e de agentes emulsificantes, é necessário que haja agitação no meio, para promover a

dispersão de um líquido em outro, na forma de gotículas (RAMALHO e SILVA, 2007; SCHRAMM, 2005; SJÖBLOM, 2005; TADROS, 2013).

3.3.2 Formação de emulsões na produção de petróleo

O petróleo encontra-se armazenado em rochas porosas, chamadas de rochas reservatório. Estes reservatórios contêm naturalmente teores de gás natural e água em sua constituição, misturados ao petróleo. Portanto, durante a exploração do reservatório serão produzidas fases oleosas, gasosas e aquosas (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; THOMAS, 2001).

A fase gasosa produzida é a mistura de uma porção de hidrocarbonetos que já se encontram no estado de gás no reservatório e uma porção de hidrocarbonetos leves que passam para a forma gasosa devido à descompressão durante a elevação do petróleo e às perdas de pressão localizadas nas tubulações (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; THOMAS, 2001).

A água começa a ser produzida com as demais fases à medida que a pressão no poço diminui, devido à retirada de óleo e gás. A água presente no reservatório então começa a formar caminhos preferenciais e a se incorporar na fase óleo. Além da água presente no reservatório naturalmente, a fase aquosa produzida pode ser oriunda de uma corrente de água injetada no poço com o objetivo de aumentar a recuperação do óleo (ABDEL-AAL, AGGOUR e FAHIM, 2003; SPEIGHT, 2006; THOMAS, 2001). Durante a elevação do petróleo até a superfície e nas linhas de produção, as fases oleosa e aquosa são submetidas à intensa agitação e cisalhamento, que promovem a dispersão da fase aquosa no óleo. As condições de agitação e a presença de compostos com características emulsificantes no petróleo, resinas e alifaltenos, promovem a formação de emulsões, geralmente do tipo A/O, devido ao caráter lipofílico dos emulsificantes (RAMALHO e SILVA, 2007).

Inúmeros problemas estão associados à formação e à presença de emulsões durante o processamento do petróleo. A viscosidade do óleo devido à presença da água, pode ter um incremento de 500 a 1000 vezes, causando custos adicionais no bombeamento e transporte dos fluidos e a necessidade de utilização de bombas com potência mais elevada e tubulações de maior diâmetro (FINGAS e FIELDHOUSE, 2009). A água que é coproduzida com o óleo apresenta teores de sais em sua composição, podendo provocar o aparecimento ou o aumento da taxa de corrosão em

tubulações e equipamentos, devido à formação de espécies ácidas, bem como o envenenamento de catalisadores no processo de refino e a formação de incrustações salinas favorecendo o entupimento das tubulações (ABDEL-AAL, AGGOUR e FAHIM, 2003; RAMALHO e SILVA, 2007; STEWART e ARNOLD, 2008). Além disso, formação de hidratos nas tubulações de escoamento do óleo também é um problema recorrente, causado pela presença da fase aquosa, principalmente quando o teor de sais dissolvidos na água é elevado. A formação dessa estrutura provoca o entupimento das tubulações e muitas vezes acarreta em uma parada de produção para remoção das incrustações.

Portanto é necessário remover a água emulsionada no petróleo antes de enviá-lo aos processos de refino, evitando o surgimento de problemas nos equipamentos e torres de destilação, que podem ocorrer com a presença de água salina. Na saída do processamento primário, o petróleo não deve ter mais que 1% de água emulsionada e a concentração de sais na água deve ser igual ou inferior a 285 mg L⁻¹ (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014).

No geral as emulsões formadas no processamento do petróleo apresentam grande estabilidade, devido aos agentes emulsificantes naturais e uma série de fatores atrelados que auxiliam nessa estabilização (CZARNECKI, 2009; CZARNECKI e MORAN, 2005; CZARNECKI, TCHOUKOV e DABROS, 2012; KOKAL, 2005; RAMALHO e SILVA, 2007; WONG, LIM e DOL, 2015). Portanto é necessário que ocorra a desestabilização dessas emulsões para que as gotículas de água possam flocular, coalescer e sedimentar, facilitando a separação da água.

3.3.3 Estabilidade das emulsões A/O no processamento do petróleo

Para que o processo de formação de uma emulsão ocorra é necessária a presença de dois líquidos imiscíveis, turbulência no meio, suficiente para dispersar uma fase líquida na outra, e agentes com superfície ativa atuando como emulsificantes. Os principais agentes emulsificantes presentes no petróleo são as resinas e os asfaltenos (WONG, LIM e DOL, 2015), entretanto vários outros compostos existentes no petróleo, naturalmente ou presentes no processo de exploração, podem atuar como agentes emulsificantes como por exemplo: partículas encontradas nos oceanos, ceras encontradas no petróleo, sedimentos, sais metálicos,

ácidos orgânicos, bases orgânicas, compostos organometálicos, partículas finas provenientes de corrosão de tubulações e equipamentos, areia, dentre outros. Além destes, alguns surfactantes são provenientes da injeção de produtos químicos no poço, como por exemplo, fluidos de perfuração e inibidores de corrosão (KOKAL, 2005; LEE, 1999).

Resinas e asfaltenos, emulsificantes naturais do petróleo, são moléculas polares apresentando cadeias aromáticas ou nafteno-aromáticas que contém heteroátomos (LEE, 1999). Essas estruturas atuam como surfactantes no processo de formação de emulsão A/O devido ao seu caráter anfifílico que faz com que tais moléculas migrem para as regiões de interface em emulsões. Como emulsificantes, adsorvem-se nas gotículas de água presentes na emulsão criando um filme interfacial que impede a coalescência das gotas. Esse filme formado aumenta a estabilidade da emulsão pela diminuição da tensão interfacial, aumento da viscosidade interfacial e aumento da dupla camada elétrica de repulsão (KOKAL, 2005; SCHRAMM, 2005; SJÖBLOM, 2005).

As resinas possuem a tendência de se associar aos asfaltenos, criando micelas que ficam suspensas no petróleo na forma de coloides. Segundo McLean e Kilpatrick, a razão entre a concentração de resinas e de asfaltenos é um fator importante que governa a estabilidade das emulsões formadas, sendo que asfaltenos são mais eficientes na estabilização das emulsões quando se encontram próximo ao seu limite de solubilidade. Além da concentração de resinas, a aromaticidade do meio também influencia na solubilização dos asfaltenos (MCLEAN e KILPATRICK, 1997).

As ceras, alcanos de alto peso molecular, atuam em conjunto com os asfaltenos para promover a estabilidade das emulsões. O efeito de ceras, resinas e asfaltenos na formação de emulsões A/O foi estudado recentemente (BOBRA, 1992). Embora as ceras não atuem como emulsificantes sozinhas, a combinação dessas com asfaltenos pode produzir uma emulsão estável. Seus resultados mostraram que uma concentração de $0,01 \text{ g mL}^{-1}$ de asfaltenos não é suficiente para produzir uma emulsão estável, entretanto quando uma concentração de $0,05 \text{ g mL}^{-1}$ de cera é adicionada, emulsões estáveis são obtidas, sendo que sem a adição da cera a concentração mínima de asfaleno para produzir uma emulsão estável era de $0,03 \text{ g mL}^{-1}$.

Partículas sólidas presentes no petróleo, com diâmetro menor que as gotas da emulsão, também adsorvem na interface da gota de água, criando um impedimento estérico que dificulta a aproximação das gotas e sua coalescência. Para que essas

partículas atuam como emulsificantes, é importante que elas possuam molhabilidade, tanto na fase aquosa quanto na fase oleosa, para que se concentrem na interface da emulsão (AL-SAHHAF, FAHIM e ELSHARKAWY, 2009).

Outros fatores além da presença dos emulsificantes, afetam a estabilidade de uma emulsão. A temperatura afeta a solubilidade dos emulsificantes nas fases água e óleo e também afeta a viscosidade da emulsão. O aumento da temperatura provoca uma diminuição na viscosidade, provocando uma drenagem mais rápida do filme interfacial que se estabelece entre as gotas de água, favorecendo assim a coalescência. A energia cinética das gotas também tem um acréscimo devido à elevação da temperatura, facilitando o choque entre as gotículas de água (KOKAL, 2005; UMAR et al., 2018; WONG, LIM e DOL, 2015). Por sua vez, o tamanho das gotas de água dispersas na emulsão influencia diretamente a estabilidade da emulsão. Geralmente, emulsões que possuem gotas menores serão mais estáveis e precisarão de mais tempo para que ocorra a coalescência e separação, requerendo equipamentos que proporcionem maior tempo de residência. A faixa de tamanho das gotas de água em emulsões A/O em petróleo geralmente varia de 0,1 a 50 μm (KOKAL, 2005).

Portanto, para que ocorra a quebra da emulsão e a separação da fase oleosa e aquosa é necessário romper o filme interfacial formado pelos emulsificantes que circundam as gotas de água, permitindo que essas possam coalescer, favorecendo assim a sedimentação das mesmas.

3.4 PROCESSOS DE DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS

Desemulsificação é o nome dado ao processo que visa a quebra da emulsão de água e óleo e a separação de suas respectivas fases (KOKAL, 2005). No Brasil, o petróleo destinado às refinarias não pode conter mais que 1% de água emulsionada e de sedimentos (BS&W) (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014). Do ponto de vista industrial, os principais fatores no processo de desemulsificação são a velocidade, e consequentemente o tempo para que a separação ocorra, o teor de água remanescente no óleo ao final da separação e o teor de óleo contido na corrente aquosa separada (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; KOKAL, 2005; SAAD et al., 2019). Do ponto de vista do tratamento laboratorial, é necessário dispor de um método

capaz de atingir boas eficiências (a tal ponto de que os parâmetros finais do óleo atendam ao que é exigido para produção, preferencialmente, agregando simplicidade, rapidez e baixo custo relativo).

O processo de desemulsificação ocorre pelo enfraquecimento e ruptura do filme interfacial de emulsificantes que estabiliza a emulsão. A remoção desse filme interfacial permite que as gotículas de água se aproximem umas das outras e se fundam em gotas maiores. Os fatores que auxiliam a remoção do filme interfacial e a quebra da emulsão são, principalmente: aumento da temperatura; remoção de sólidos e dos agentes emulsificantes; aumento do tempo de residência; e redução da agitação ou tensões de cisalhamento (CZARNECKI e MORAN, 2005; KANG et al., 2018; KOKAL, 2005; LEE, 1999; ZOLFAGHARI et al., 2016).

A desemulsificação, também chamada de desidratação, envolve três etapas distintas: sedimentação, floculação e coalescência (SCHRAMM, 2005; SJÖBLOM, 2005). A etapa de sedimentação é governada pela diferença de densidade entre as fases aquosa e oleosa que compõe a emulsão. Pela ação da gravidade, as gotas de água, geralmente mais densas que o óleo, se sedimentam depositando-se no fundo do recipiente em que está a emulsão (KOKAL, 2005; SAAD et al., 2019; SCHRAMM, 2005; SJÖBLOM, 2005).

A etapa de floculação representa a aglomeração das gotas de água em agregados, porém as gotas mantém sua identidade, bem como o filme interfacial que as recobre. Este fenômeno ocorre devido as forças de atração de Van der Waals e a aproximação das gotas favorece a etapa de coalescência (KOKAL, 2005; SAAD et al., 2019; SCHRAMM, 2005; SJÖBLOM, 2005). Ambos os processos descritos, sedimentação e floculação, são reversíveis, ou seja, as gotas não perdem sua identidade e podem voltar a se dispersar na fase contínua, caso haja agitação suficiente. O processo que ocorre por último na etapa de separação, chamado de coalescência, é um processo irreversível em que ocorre a ruptura do filme interfacial que recobre as gotículas da fase dispersa e a fusão destas gotículas em gotas maiores. O processo de coalescência é favorecido por altas taxas de floculação, alta tensão interfacial, baixa viscosidade interfacial, ausência de filmes interfaciais rígidos e altas temperaturas (KOKAL, 2005; SAAD et al., 2019).

Devido à variedade de características físicas e químicas dos petróleos, o teor e a composição da água e as características da emulsão, os equipamentos, os processos de desemulsificação e os produtos químicos empregados na separação

das emulsões A/O são específicos e variam para cada tipo de petróleo tratado (ISSAKA, 2015; RAYA et al., 2020; SAAD et al., 2019).

Os processos mais empregados no processamento primário para promover a separação da água emulsionada do petróleo são os mecânicos, os térmicos, os químicos e os elétricos. Na prática, geralmente ocorre a combinação de dois ou mais diferentes métodos para aumentar a eficiência de desemulsificação e/ou minimizar custos (ISSAKA, 2015; KOKAL, 2005; RAYA et al., 2020; SAAD et al., 2019).

Os processos mecânicos, que incluem o uso de separadores trifásicos e tanques de sedimentação, permitem que a água presente no petróleo sedimente pela ação da força gravitacional e em consequência da diferença de densidade entre as fases. Durante a sedimentação, as gotas da fase dispersa que se encontram próximas umas das outras tendem a coalescer, favorecendo assim o processo de separação. Estes equipamentos são utilizados para a separação da água livre presente no petróleo mas também podem ocasionar a separação da água emulsionada (ABDEL-AAL, AGGOUR e FAHIM, 2003; BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; KOKAL, 2005; RAMALHO e SILVA, 2007; STEWART e ARNOLD, 2008).

O processo baseado no aquecimento da emulsão A/O promove a redução da viscosidade do meio e conseqüentemente o aumento da taxa de sedimentação das gotículas de água. Com a redução da viscosidade, ocorre também a desestabilização dos filmes interfaciais que circundam as gotas de água facilitando a aproximação entre elas. O aumento da energia térmica também promove um aumento na colisão das gotas facilitando a coalescência (ABDEL-AAL, AGGOUR e FAHIM, 2003; KOKAL, 2005; SAAD et al., 2019). Entretanto, o tratamento térmico possui como desvantagem a perda das frações de hidrocarbonetos mais leves, causando redução no °API do óleo (KOKAL, 2005). Para aumentar a eficiência do processo, o tratamento térmico geralmente ocorre associado com o uso de desemulsificantes químicos, visto que a diminuição da viscosidade causada pelo aquecimento do meio favorece a difusibilidade do desemulsificante, promovendo um efeito sinérgico ao empregar tais métodos em conjunto (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; SAAD et al., 2019).

Os processos de tratamento com aditivos químicos são caracterizados pela adição de compostos químicos conhecidos como desemulsificantes. Estas substâncias possuem superfície ativa e quando adicionadas à emulsão migram para a interface água-óleo promovendo o enfraquecimento e ruptura do filme interfacial que

recobre as gotas de água (KOKAL, 2005; RAYA et al., 2020). Para garantir uma elevada eficiência de separação, os métodos químicos requerem a escolha correta do desemulsificante a ser usado, a completa mistura do desemulsificante no meio, o aquecimento suficiente para promover a difusibilidade do produto químico na emulsão e adequado tempo de residência para permitir a sedimentação gravitacional da fase aquosa (ZOLFAGHARI et al., 2016). A quantidade do desemulsificante utilizada é também um fator essencial a ser considerado no processo, visto que uma quantidade pequena pode não promover uma separação total da emulsão. Entretanto, o uso de grandes quantidades pode provocar um efeito contrário ao desejado, pois assim como os emulsificantes naturais encontrados no petróleo, os desemulsificantes também possuem uma superfície ativa, e quando utilizados em grandes concentrações, podem acabar substituindo os emulsificantes no filme interfacial que recobre as gotas de água. A concentração e o tipo de desemulsificante é específica e deve ser avaliada para cada petróleo. Na literatura, concentrações variando em uma faixa de 10 a 100 ppm são encontradas para o tratamento primário e secundário de emulsões (KOKAL, 2005).

Ainda, há processos que empregam a aplicação de um campo elétrico, de corrente contínua ou alternada, para aumentar a taxa de coalescência e promover a separação da emulsão. A aplicação do campo elétrico provoca a polarização das gotículas de água, principalmente devido à presença de sais dissolvidos na água, fazendo com que as gotas que possuem forma esférica assumam um formato predominantemente elíptico (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; EOW e GHADIRI, 2002; KOKAL, 2005). O campo elétrico promove então a migração dessas gotas, que desenvolvem um dipolo induzido, devido as forças eletrostáticas. Quando um campo elétrico de corrente contínua é aplicado, as gotas carregadas são forçadas a migrar para os eletrodos que apresentam carga contrária a sua e, durante esta migração, colidem com outras gotas de carga contrária movendo-se na mesma direção e em sentido oposto, favorecendo portando a coalescência. Se ocorre a aplicação de um campo elétrico de corrente alternada, a colisão é resultado da atração entre as gotas decorrente do dipolo induzido. Sob a ação do campo elétrico de corrente alternada as gotas também sofrem distorções, devido ao deslocamento das partículas carregadas dentro delas. Essas deformações contribuem para a diminuição da rigidez do filme interfacial, favorecendo sua ruptura. A aplicação de campos elétricos muito elevados pode gerar um alongamento demasiado nas gotas de água, podendo provocar sua

ruptura em gotas menores dificultando ainda mais o processo de coalescência, em geral os valores empregados de intensidade do campo elétrico são de até 2 kV cm^{-1} (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2014; EOW e GHADIRI, 2002; KOKAL, 2005; RAMALHO e SILVA, 2007; SAMS e ZAOUK, 2000).

Além dos processos já mencionados, que são convencionalmente utilizados nas estações de tratamento primário no processo de separação da água emulsionada, outras tecnologias e equipamentos estão sendo investigados para intensificar a desemulsificação de petróleos. Dentre elas destaca-se o uso de membranas filtrantes, a aplicação de um campo centrífugo, o aquecimento por radiação micro-ondas, o uso de biodesemulsificantes e o uso do ultrassom (RAYA et al., 2020; SAAD et al., 2019; UMAR et al., 2018; ZOLFAGHARI et al., 2016).

3.4.1 Uso do ultrassom como energia alternativa no processo de desemulsificação

O ultrassom é uma onda sonora que se propaga em frequências superiores ao limite da percepção humana, mais especificamente acima de 20 kHz. Dentro desta faixa, o ultrassom ainda é classificado como de baixa frequência ou de alta frequência. O ultrassom de alta frequência é comumente utilizado em aplicações médicas, como em exames de diagnóstico por imagem, enquanto que a faixa de baixa frequência, até 100 kHz, é explorada para promover reações químicas, em processos conhecidos como sonoquímicos (MASON e LORIMER, 2002).

A propagação do ultrassom se dá em meios materiais, sólidos, líquidos ou gasosos, com a energia sendo transferida pelo contato entre as moléculas que compõem o meio. O ultrassom também pode ser definido como uma onda elástica ou acústica. O termo onda elástica é aplicado quando o ultrassom se propaga em meio sólidos e a sua transmissão é dependente das propriedades elásticas do meio. Quando transmitido em meios gasosos e líquidos, o ultrassom é definido como onda acústica e se propaga em ciclos sucessivos de compressão e rarefação (CHEEKE, 2010; ENSMINGER e BOND, 2011).

A geração do ultrassom ocorre pelo fenômeno conhecido como efeito piezoelétrico, descoberto pelos irmãos Pierre e Jacques Currie, em 1880. A piezoelectricidade se refere ao surgimento de cargas elétricas na superfície de

determinados cristais, quando estes são submetidos a uma tensão ou pressão. O efeito inverso, a aplicação de uma diferença de potencial na superfície dos cristais, provoca um estresse no material e sua deformação, gerando assim ondas ultrassônicas resultantes da conversão direta de energia elétrica em mecânica (CHEEKE, 2010; ENSMINGER e BOND, 2011; MASON e LORIMER, 2002).

São dois os fenômenos principais relacionados à passagem do ultrassom em meios líquidos e sua aplicação em processos químicos: a cavitação e as ondas estacionárias. A cavitação representa a formação, crescimento e implosão de bolhas de gases e vapores que se encontram dissolvidos no meio. A formação dessas bolhas ou cavidades ocorre devido à passagem sucessiva da ondas em ciclos de rarefação e compressão. Durante o ciclo de rarefação, quando a pressão na onda é inferior a pressão ambiente, as cavidades são formadas, desde que a pressão associada a onda seja maior que a tensão que mantém as moléculas do líquido, e os gases e vapores dissolvidos no meio migram para o interior dessas cavidades. No ciclo de compressão, onde a pressão da onda é maior, os vapores retornam ao meio líquido, porém devido à uma diminuição da área superficial da bolha ocorre uma decréscimo na difusividade desses vapores, e como consequência, não há o retorno total dos vapores para o meio líquido, causando assim um aumento no tamanho das bolhas formadas durante os ciclos sucessivos (CHEEKE, 2010; ENSMINGER e BOND, 2011; MASON e LORIMER, 2002).

Quando esse aumento de tamanho faz com que as cavidades atinjam um diâmetro crítico em que não conseguem mais se manter, conhecido como limiar da cavitação, ocorre a implosão das bolhas liberando grandes quantidades de calor, com altas taxas de resfriamento e aquecimento, e causando o aumento da pressão em pontos localizados, conhecidos como *hot spots*. Os valores de temperatura e pressão atingidos são da ordem de 5000 °C e 2000 atm, condições que são favoráveis à formação de radicais livres, que auxiliam no aumento da reatividade do meio. O colapso também promove microjatos de matéria que provocam a erosão ou ruptura de superfícies sólidas (ENSMINGER e BOND, 2011; MASON e LORIMER, 2002).

O outro fenômeno associado ao ultrassom é a formação de um padrão de interferências, conhecido como ondas estacionárias, que resulta da superposição de ondas idênticas, que se propagam em direções opostas, ou da reflexão da onda ao atingir uma superfície. Esse padrão de interferência formado é caracterizado pela presença de nós e antinós, que correspondem aos pontos de mínima e máxima

amplitude respectivamente. A onda resultante formado pela interferência se mantém em uma posição estacionária (LEONG et al., 2013; TIPLER e MOSCA, 2009). Quando partículas ou gotas dispersas em um fluido são submetidos a um meio onde ocorre a propagação de ondas estacionárias, elas tendem a migrar e se aglomeram nos nós ou antinós, devido à diferença de compressibilidade e densidade desses materiais suspensos e do meio contínuo. Assim a aglomeração desses particulados facilita a sua separação do meio contínuo (LEONG et al., 2013; LUO et al., 2018).

Devido aos fenômenos descritos, o ultrassom tem sido empregado em diferentes processos e para diferentes finalidades, como por exemplo em processos de extração, em processos biológicos para promover a ruptura de células, para promover a emulsificação de líquidos imiscíveis e também para promover a separação de emulsões e de materiais particulados suspensos (CHEEKE, 2010; ENSMINGER e BOND, 2011; MASON e LORIMER, 2002). O ultrassom vem sendo explorado como uma energia alternativa para promover a quebra de emulsões e a separação das fases, tanto utilizando formas de aplicação direta (sondas) como indireta (banhos). Na Tabela 3 é apresentada uma compilação dos trabalhos recentes encontrados na literatura utilizando o ultrassom no processo de desemulsificação.

Tabela 3 - Processos da literatura utilizando o ultrassom para a separação de emulsões.

(continua)

Amostra	Método de aplicação do US	Eficiência	Referência
Emulsão sintética A/O Teor de água: 5% Fase oleosa: petróleo (densidade 0,92 g mL ⁻¹ a 20 °C, teor de água original 0,29%) Fase aquosa: água Volume tratado de emulsão: não informado	Aplicação direta: câmara de ondas estacionárias com transdutor de US Potência: 500 W Frequência: 10 kHz Intensidade de potência: 0,38 W cm ⁻² Tempo de aplicação do US: 5 min Temperatura: 80 °C Tempo de sedimentação: 90 min Concentração de desemulsificante: 400 ppm	93%	(YE et al., 2008)
Emulsão natural: A/O Teor de água: 35% Fase oleosa: petróleo (densidade e °API não informados) Fase aquosa: água Volume tratado de emulsão: 10 mL	Aplicação indireta: banho Potência: 100 W Frequência: 40 kHz Intensidade de potência: não informada Tempo de aplicação do US: 10 min Temperatura: 75 °C Tempo de sedimentação: não especificado Concentração de desemulsificante: 50 ppm	98%	(YANG, TAN e TAN, 2009)
Emulsão sintética Teor de água: 5% Fase oleosa: petróleo (densidade 0,92 g mL ⁻¹ a 20 °C, 22 °API, teor de água original 0,25%) Fase aquosa: água Volume tratado de emulsão: 700 mL	Aplicação direta: câmara de ondas estacionárias Potência: não informada Intensidade de potência: 0,38 W cm ⁻² Frequência: 10 kHz Tempo de aplicação do US: 5 min Temperatura: 80 °C Tempo de sedimentação: 90 min (75 °C) Concentração de desemulsificante: 30 ppm	92%	(YE et al., 2010)

Tabela 3 - Processos da literatura utilizando o ultrassom para a separação de emulsões

(continua)

Amostra	Método de aplicação do US	Eficiência	Referência
Emulsão sintética Teor de água: 7% Fase oleosa: petróleo (32 °API, viscosidade cinemática 17 mm ² s ⁻¹ a 20 °C, teor de água original 0,02%) Fase aquosa: água Volume tratado de emulsão: não informado	Aplicação direta: campo de ondas estacionárias Potência: 57,7 W Intensidade de potência: não informada Frequência: 28 kHz Tempo de aplicação do US: 6,2 min Temperatura: 100 °C Tempo de sedimentação: 60 min Concentração de desmulsificante: 2 ppm	100%	(CHECK e MOWLA, 2013)
Emulsão sintética Teor de água: 7% Fase oleosa: petróleo (32 °API, viscosidade cinemática 17 mm ² s ⁻¹ a 20 °C, teor de água original 0,02%) Fase aquosa: água Volume tratado de emulsão: não informado	Aplicação direta: campo de ondas estacionárias Potência: 1° estágio 75 W, 2° estágio 50 W Intensidade de potência: não informada Frequência: 28 kHz Tempo de aplicação do US: 45 s (2 vezes) Temperatura: 100 °C Tempo de sedimentação: 5 min (2 vezes) Concentração de desmulsificante: 2 ppm	> 96%	(CHECK, 2014)
Emulsão sintética Teor de água: 35% Fase oleosa: petróleo (19 °API, viscosidade dinâmica 123 mPa s a 45 °C, teor de água original 0,03%) Fase aquosa: solução salina (100 g L ⁻¹ NaCl) Volume tratado de emulsão: 20 mL	Aplicação indireta: banho de US Potência: 160 W Intensidade de potência: 19,3 W dm ⁻³ Frequência: 35 kHz Tempo de aplicação do US: 15 min Temperatura: 45 °C Tempo de sedimentação: 30 min (45 °C) Concentração de desmulsificante: não utilizado	52%	(ANTES et al., 2015)

Tabela 3 - Processos da literatura utilizando o ultrassom para a separação de emulsões

(continua)

Amostra	Método de aplicação do US	Eficiência	Referência
Emulsão sintética Teor de água: 50 % Fase oleosa: não informada Fase aquosa: não informada Vazão tratada de emulsão: 1,66 mL s ⁻¹	Aplicação indireta: câmara ressonante de US Potência: 80 W Intensidade de potência: não informado Frequência: 1,1 a 1,15 MHz Tempo de aplicação do US: não informado Temperatura: 70 °C Tempo de sedimentação: não informado Concentração de desmulsificante: 25 ppm	97%	(ATEHORTUA et al., 2015)
Emulsão natural Teor de água: 65 % Fase oleosa: resíduo de óleo (densidade 0,92 g mL ⁻¹ a 20 °C, viscosidade dinâmica 1440 mPa s a 20 °C) Fase aquosa: água Volume tratado de emulsão: 10,5 L	Aplicação direta: câmara acústica de US (aplicação pulsada do US) Potência: 90 W Intensidade de potência: não informado Frequência: 10 kHz Tempo de aplicação do US: 6 min (ciclos de 10 s) Temperatura: 30 °C Tempo de sedimentação: 3 h (30 °C) Concentração de desmulsificante: não utilizado	88%	(XIE, LI e LU, 2015)
Emulsão sintética Teor de água: 12, 35 e 50% Fase oleosa: petróleo (19 °API, viscosidade dinâmica 123 mPa s a 45 °C, teor de água original < 0,50%) Fase aquosa: solução salina (100 g L ⁻¹ NaCl) Volume tratado de emulsão: 20 mL	Aplicação indireta: banhos de US Potência: 100 e 200 W Intensidade de potência: não informada Frequência: 25, 35 e 45 kHz Tempo de aplicação do US: 15 min Temperatura: 45 °C Tempo de sedimentação: 30 min (45 °C) Concentração de desmulsificante: não utilizado	60%	(ANTES et al., 2017)

Tabela 3 - Processos da literatura utilizando o ultrassom para a separação de emulsões

(continua)

Amostra	Método de aplicação do US	Eficiência	Referência
Emulsão sintética Teor de água: 48,5% Fase oleosa: petróleo (densidade 09247 g mL ⁻¹ , viscosidade dinâmica 145000 mPa s, teor de água original 25%) Fase aquosa: água Volume tratado de emulsão: 70 mL	Aplicação direta: transdutores de US Potência: 150 W Intensidade de potência: não informada Frequência: 20 kHz Tempo de aplicação do US: 10 min Temperatura: 70 °C Tempo de sedimentação: 5 h Concentração de desmulsificante: 250 ppm	45%	(YI, HUANG e WANG, 2017)
Emulsão sintética Teor de água: 10, 15, 20 e 25% Fase oleosa: petróleo, 3 óleos utilizados (21, 28 e 32 °API, viscosidade cinemática 19, 20 e 21 mm ² s ⁻¹ a 25 °C, teor de água original não informado) Fase aquosa: água destilada Volume tratado de emulsão: não informado	Aplicação direta: transdutores de US Potência: 100 W Intensidade de potência: 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 W cm ⁻³ Frequência: 20 kHz Tempo de aplicação do US: 1, 2 e 5 min Temperatura: não informada Tempo de sedimentação: não informado Concentração de desmulsificante: 50 ppm	de 60 a 90%	(KHAJEHESA MEDINI et al., 2018)
Emulsão sintética Teor de água: 50% Fase oleosa: petróleo (19 °API, densidade 0,92 g mL ⁻¹ a 25 °C, viscosidade dinâmica 279 mPa s a 25 °C, teor de água original 0,16%) Fase aquosa: solução salina (250 g L ⁻¹ NaCl) Volume tratado de emulsão: 20 mL	Aplicação indireta: banho de US Potência: 200 W Intensidade de potência: 0,5 W cm ⁻² Frequência: 35 kHz Tempo de aplicação do US: 15 min Temperatura: 50 °C Tempo de sedimentação: não informado Concentração de desmulsificante: 50 ppm	93%	(PEDROTTI et al., 2018)

Tabela 3 - Processos da literatura utilizando o ultrassom para a separação de emulsões

(conclusão)

Amostra	Método de aplicação do US	Eficiência	Referência
Emulsão sintética Teor de água: 30% Fase oleosa: petróleo (óleo pesado, °API não informado, teor de água original 25 %) Fase aquosa: água Volume tratado de emulsão: não informado	Aplicação direta: transdutores de US Potência: 200 W Intensidade de potência: 0,6 W cm ⁻² Frequência: 20 kHz Tempo de aplicação do US: 15 min Temperatura: 100 °C Tempo de sedimentação: 8 h Concentração de desmulsificante: não informado	> 90%	(WANG, GU e ZHOU, 2018)
Emulsão sintética Teor de água: 50% Fase oleosa: petróleo (24 °API, viscosidade dinâmica 24 mPa s a 60 °C, teor de água original não informado) Fase aquosa: água Vazão tratada de emulsão: 50 mL min ⁻¹	Aplicação direta: câmara de ultrassom de ondas estacionárias Potência: 80 W Intensidade de potência: não informada Frequência: 1 MHz Tempo de aplicação do US: 3 h Temperatura: 70 °C Tempo de sedimentação: não informado Concentração de desmulsificante: 25 ppm	97%	(ANTES et al., 2017)
Emulsão sintética Teor de água: 5% Fase oleosa: óleo de silicone (densidade 0,96 g mL ⁻¹) Fase aquosa: água com emulsificante Triton X 100 Volume tratado de emulsão: não informado	Aplicação direta: câmara acústica Potência: não informada Intensidade de potência: 2,50 W cm ⁻² Frequência: 126,34 kHz Tempo de aplicação do US: 10 min Temperatura: não informada Tempo de sedimentação: 10 min (40 °C) Concentração de desmulsificante: não informada	70%	(LUO et al., 2019)

A grande parte dos trabalhos encontrados na literatura utilizam emulsões sintéticas para avaliar a eficiência do ultrassom no processo de desemulsificação. A água também é adicionada comumente com o objetivo de promover a extração dos sais inorgânicos presentes no petróleo e que possuem uma grande solubilidade em fases aquosas. A utilização de transdutores de ultrassom para a geração de um campo de ondas estacionárias é bastante empregada nos trabalhos descrito na Tabela 3 (ATEHORTÚA et al., 2015; ATEHORTÚA et al., 2019; CHECK, 2014; CHECK e MOWLA, 2013; LUO et al., 2019; YE et al., 2010). Essa forma de aplicação explora o efeito que as gotículas de água sofrem ao serem submetidas a um campo de ondas estacionárias, devido a diferença de compressibilidade e densidade da fase aquosa e da fase oleosa, que fará com que se aglomerem nos antinós de pressão da onda, facilitando a coalescência e formando gotas maiores que sedimentam mais facilmente, resultando na separação (LEONG et al., 2013; LUO et al., 2019).

Além das ondas estacionárias, a cavitação também auxilia no processo de separação da água emulsionada. Alguns trabalhos relatam que a liberação de energia causada pela implosão das microbolhas auxilia no enfraquecimento e ruptura do filme interfacial que recobre as gotas de água e impede a coalescência (ANTES et al., 2015; ANTES et al., 2017; YE et al., 2008; YI, HUANG e WANG, 2017). Outro fator importante relacionado ao uso do ultrassom é a diminuição da viscosidade das emulsões, que está atrelada à conversão ou dissipação da energia mecânica, que não é totalmente absorvida pelo meio, em energia térmica. O aumento da viscosidade facilita a movimentação e o contato das gotículas de água, além de facilitar a homogeneização do desemulsificante no meio, quando utilizado (WANG, GU e ZHOU, 2018; YANG, TAN e TAN, 2009).

A eficiência da separação da emulsão pode ser avaliada de acordo com o volume de água separada, utilizando para isso vidrarias graduadas. Entretanto essa avaliação pode fornecer resultados errôneos se a água separada possuir em sua composição sais e sedimentos. Além disso, quando os petróleos possuem um baixo teor de água, torna-se difícil visualizar o volume de água separado dependendo da quantidade de petróleo utilizada no processo. Assim, para evitar erros na determinação da eficiência de desemulsificação, pode ser feita a determinação do teor de água remanescente no óleo após o processo de desemulsificação por titulação

potenciométrica de acordo com a norma ASTM D 4377, utilizando reagente de Karl Fischer .

Diante do exposto, considerando-se que o ultrassom já se mostrou eficiente para separação de emulsões, mesmo que sintéticas, de outros tipos de óleos, é proposta a investigação de seu uso para o tratamento laboratorial de petróleos de pré-sal e outros similares de difícil dessalgabilidade. Tem-se como meta obter uma porção de óleo dessalgada que possa contribuir com as demandas da área de avaliação de petróleos, tais como caracterizações e simulações.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A avaliação do processo de desemulsificação de petróleos empregando o ultrassom foi conduzida utilizando equipamentos de aplicação de ultrassom de forma indireta (banhos e sistemas *cup horn*) e de forma direta (processadores de ultrassom). Nos casos em que a aplicação foi realizada de forma indireta, água foi utilizada como meio de propagação da onda de ultrassom. Os equipamentos utilizados, suas frequências, potências nominais e modelos estão descritos na Tabela 4. A título de ilustração, na Figura 7, está mostrado um dos modelos do sistema *cup horn* utilizado nos experimentos.

Tabela 4 - Equipamentos de ultrassom utilizados no desenvolvimento do método de desemulsificação.

Equipamento	Frequência (kHz)	Potência (W)	Modelo
Banho	25 ou 45	100	Transsonic TI-H-5*
Banho	35 ou 130	200	Transsonic TI-H-10*
Banho	80	330	Elmasonic P 120 H*
<i>Cup horn</i>	20	130	630-0608**
<i>Cup horn</i>	20	750	630-0431**
Processador de US	20	130	VCX 130 PB**
Processador de US	20	750	VCX 750**

* marca Elma GmbH & Co, Alemanha

** marca Sonics and Materials, Estados Unidos

Figura 7 - Sistema de ultrassom: *cup horn* de 20 kHz de frequência e 130 W de potência nominal.



Adicionalmente, um sistema *cup horn* (modelo 630-0608, marca Sonics and Materials, Estados Unidos) foi utilizado empregando o processador de ultrassom de 20 kHz/130 W acoplado a uma cuba de vidro com 165 mm de altura, 50 mm de diâmetro externo e 41 mm de diâmetro interno. Da mesma forma, um sistema *cup horn* (modelo 630-0431, marca Sonics and Materials, Estados Unidos) foi utilizado com o processador de 20 kHz/750 W acoplado a uma cuba de vidro com 165 mm de altura, 85 mm de diâmetro externo e 76 mm de diâmetro interno.

Para os experimentos utilizando os processadores de ultrassom, diferentes sondas foram empregadas a fim de avaliar a influência da forma e da massa das sondas no processo de coalescência e separação da água da emulsão. As sondas utilizadas são de liga de titânio (Ti-6-Al-4V). Na Tabela 5 estão descritos os números de identificação das sondas e suas dimensões, e na Figura 8 e 9 estão mostradas as sondas utilizadas.

Tabela 5 - Sondas utilizadas nos processadores de ultrassom.

Sonda*	Número de identificação	Dimensões**	Potência
1	630-0217	D = 13 mm, C = 254 mm	750 W
2	630-0208	D = 19 mm, C = 127 mm	750 W
3	630-0219	D = 13 mm, C = 139 mm	750 W
4	630-0422	D = 3 mm, C = 137 mm	130 W
5	630-0435	D = 6 mm, C = 113 mm	130 W

* marca Sonics and Materials, Estados Unidos

** D = diâmetro e C = comprimento

Figura 8 - Sondas de ultrassom utilizados no desenvolvimento do processo de desemulsificação no processador de US de 750 W. (a) sonda modelo 630-0217, (b) sonda modelo 630-0208 e (c) sonda modelo 630-0219.



Figura 9 - Sondas de ultrassom utilizados no desenvolvimento do processo de desemulsificação no processador de US de 130 W. (a) sonda modelo 630-0422 e (b) sonda modelo 630-0435.



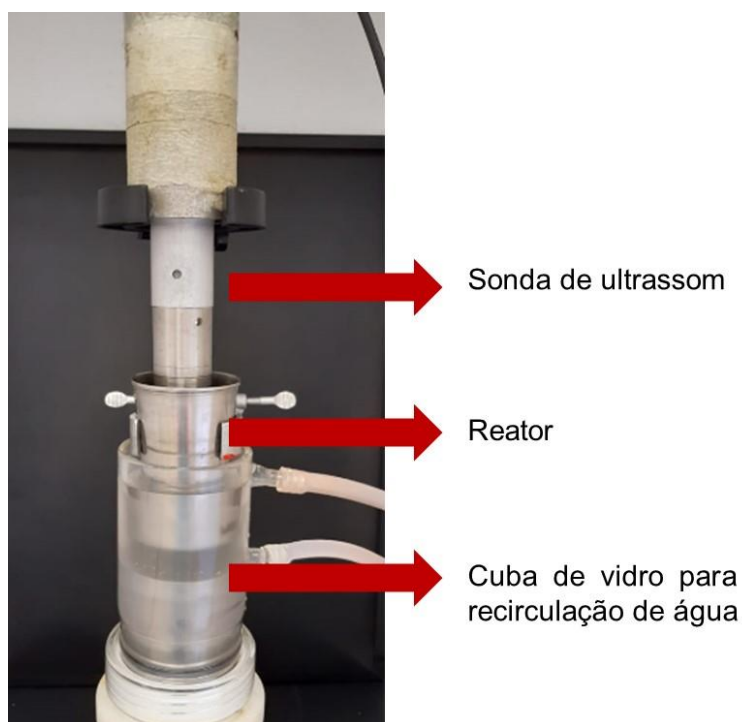
Foram utilizados para os experimentos frascos do tipo BS&W (do inglês *Basic Sediments and Water*) de 100 mL, béqueres de 250 mL do tipo forma alta e um frasco de alumínio, mostrados na Figura 10.

Figura 10 - Frascos separadores utilizados no processo de desemulsificação empregando ultrassom.



Um sistema de recirculação externa de água para manter a temperatura do petróleo foi necessário para os experimentos realizados com sondas e sistemas *cup horn*, para isso foi empregado um banho termostático (modelo MCT 110 Plus, Servylab, Brasil) que possui uma faixa de operação de -30 a 110 °C. Na Figura 11 está mostrado o arranjo utilizado nos experimentos onde foi necessária a recirculação externa de água. Para os banhos de ultrassom este sistema de recirculação de água não foi utilizado, pois todos os banhos de ultrassom possuem um sistema próprio de controle de temperatura. Para verificar a temperatura dos petróleos e também do meio de propagação da onda, foi utilizado um termômetro digital (Akso, Brasil).

Figura 11 - Sistema de recirculação de água utilizado nos procedimentos com ultrassom.



Para avaliar a influência do ultrassom no processo de desemulsificação, experimentos sem o uso do ultrassom foram feitos em uma incubadora tipo *shaker* (modelo TE 420, Tecnal, Brasil) que permite a agitação da amostra e aquecimento. Nesse caso, as demais condições, tempo, temperatura e concentração de desemulsificante, foram as otimizadas com o uso do ultrassom.

Para o aquecimento e homogeneização das amostras, foi utilizada uma estufa convencional (modelo 400/2ND, Nova Ética, Brasil). Para os processos de pesagem foi utilizada uma balança analítica (modelo AR3130, Ohaus Corporation, Estados Unidos) com carga máxima de 310 g e resolução de 0,001g.

4.2 REAGENTES

A água ultrapura, utilizada na preparação das soluções de referência e na limpeza dos materiais, foi destilada, deionizada em coluna de troca iônica e purificada em um sistema do tipo Milli-Q® (Merck Millipore, Estados Unidos).

Para a limpeza das vidrarias e materiais que foram empregados no processo de desemulsificação foi utilizado querosene (Guanabara, Brasil).

A determinação do teor de água foi realizada utilizando como titulante o reagente de Karl Fischer (Hydranal Composite 5, Honeywell, Estados Unidos) e para a solubilização dos petróleos foi empregada uma mistura de tolueno (Sigma-Aldrich, Estados Unidos) e metanol (Vetec, Brasil) na proporção 3:1. Para a determinação do número de acidez total foi utilizado como titulante hidróxido de potássio (Vetec, Brasil) diluído em álcool isopropílico (Vetec, Brasil) na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e padronizado com biftalato de potássio (Merck, Alemanha), e como meio para a solubilização dos petróleos uma solução contendo tolueno (Sigma-Aldrich, EUA), álcool isopropílico (Vetec, Brasil) e água ultrapura, na seguinte porcentagem volumétrica 50% : 49,5% : 0,5%.

Tolueno (Sigma-Aldrich, Estados Unidos) também foi utilizado como solvente dos petróleos para o procedimento de determinação do teor de sedimentos e como solvente para a preparação dos padrões de calibração para determinação de N e S. Piridina (Merck, Alemanha) foi utilizada como padrão para determinação de N e um óleo mineral padrão contendo 0,5% de S (Certiprep Spex, Estados Unidos) foi utilizado como padrão para determinação de S. Soluções padrões com concentração entre 10 e 250 mg kg^{-1} foram preparadas em tolueno, para ambos os elementos.

Óleo mineral branco foi utilizado como meio dispersor para a determinação da distribuição do diâmetro de gota nas emulsões de petróleo.

Para os experimentos de desemulsificação dos petróleos foi utilizado o desemulsificante Dissolvan 961 (Clariant, Suíça) diluído em tolueno (Sigma-Aldrich, Estados Unidos).

Para a decomposição por via úmida dos petróleos foi utilizado ácido nítrico (Sigma-Aldrich, Estados Unidos) previamente destilado em um sistema de destilação do tipo sub-ebulição (duoPUR 2.01E, Milestone, Itália) e para a determinação de metais por ICP-OES as soluções de referência foram preparadas pela diluição de uma solução estoque multielementar SCP33MS (Plasma CAL ICP-AES & ICP-MS Standard, SCP Science, 10 mg L^{-1}) em HNO_3 5% ($v v^{-1}$).

Para o procedimento de MIC foi utilizado NH_4OH 100 mmol L^{-1} como solução absorvedora preparado a partir da diluição de solução de amônia 25% (Merck, Alemanha); como iniciador de combustão foi utilizada um solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} preparada pela diluição do sal (Merck, Alemanha). Como suporte para a amostra e para o iniciador de combustão foram utilizados discos de papel filtro com baixo teor de cinzas (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schuell, Alemanha). Para a determinação de Cl por ICP-OES as soluções de referência, com concentração entre 1 e 10 mg L^{-1} , foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de cloreto de sódio 1000 mg L^{-1} em solução de NH_4OH 10 mmol L^{-1} .

Argônio, com pureza de 99,998% (White Martins, Brasil) foi utilizado como gás carreador para ICP-OES e no analisador elementar de S e N, e como gás de geração do plasma para a determinação de metais e Cl por ICP-OES, oxigênio com pureza de 99,5% (White Martins, Brasil) foi utilizado para o analisador elementar para a determinação de S e N.

4.3 AMOSTRAS

O procedimento de desemulsificação com emprego do ultrassom foi aplicado para três amostras de petróleo fornecidas pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), da PETROBRAS. Estes óleos são amostras que não passaram por nenhum processo prévio de desidratação, sendo considerados emulsões naturais e foram denominados petróleos I, II e III. O petróleo I é proveniente da camada brasileira de pré-sal e os petróleos II e III são oriundos do pós-sal e

também foram considerados óleos médios que se mostraram de difícil dessalgação nos processos convencionais.

4.4 PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS

4.4.1 Determinação do teor de água

A determinação do teor de água nos petróleos foi feita por meio de uma titulação potenciométrica utilizando o método de Karl Fischer, conforme orientações da norma ASTM D 4377, utilizando um titulador potencimétrico automático (modelo 836 Titrand, Metrohm, Suíça) equipado com eletrodo de platina (modelo 9.109.1306, Metrohm, Suíça) e com módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm, Suíça). Uma massa conhecida de petróleo (cerca de 0,5 g para o petróleo I, 0,8 g para o petróleo II e 0,08 g para o petróleo III) foi transferida para um copo de titulação, com o auxílio de uma seringa, e dissolvida em uma mistura de tolueno e metanol na proporção 3:1, respectivamente. A mistura foi então titulada utilizando como titulante o reagente Hydranal Composite 5, previamente padronizado com água ultrapura.

4.4.2 Determinação da distribuição do tamanho de gota (DTG)

A avaliação do diâmetro de gota da emulsão água em óleo antes e após o processo de desemulsificação foi feita utilizando um analisador de partículas (modelo Mastersizer 2000, Malvern Panalytical, Reino Unido) acoplado a uma unidade de dispersão e introdução de amostra (modelo Hydro 2000S, Malvern Panalytical, Reino Unido). Para a determinação da distribuição do tamanho de gota, uma alíquota do petróleo analisado foi disperso em óleo mineral branco, previamente filtrado, e a mistura foi introduzida no analisador de partículas através do acessório para introdução e dispersão de amostras. Durante a introdução da amostra, a velocidade de agitação na célula de dispersão foi mantida em 1700 rpm e, para as medidas, a velocidade foi mantida em 500 rpm, para evitar a formação de bolhas no meio dispersor. A obscuração do *laser* utilizada foi entre 10 e 30%.

4.4.3 Determinação da densidade, °API, viscosidade dinâmica e cinemática

A determinação da densidade e °API nos petróleos I, II e III foi feita seguindo a norma ASTM D 5002, utilizando um densímetro digital (modelo DMA 4500, Anton Paar, Áustria). Para isso, uma alíquota de 3 mL do petróleo foi injetada em um densímetro digital, com o auxílio de uma seringa, evitando a formação de bolhas de ar no tubo onde foi injetada a amostra. A determinação foi realizada a 40 °C e o valor do °API foi obtido pelo software do próprio equipamento, considerando o resultado da densidade.

A determinação da viscosidade dinâmica foi feita seguindo a norma ASTM D 2983 para fluidos lubrificantes, utilizando um viscosímetro rotacional (modelo Brookfield DV III, Ametek, Estados Unidos). A amostra de petróleo foi introduzida em uma câmara de aço, aquecida externamente por um sistema que controla e monitora a temperatura, e um pêndulo foi submerso na amostra. A resistência que a amostra fornece ao movimento do pêndulo é convertida em viscosidade dinâmica. A viscosidade cinemática pode ser obtida pela relação da viscosidade dinâmica com a densidade.

4.4.4 Determinação do número de acidez total

A determinação do número de acidez total nos petróleos foi feita de acordo com a norma ASTM D 664, que consiste em uma titulação potenciométrica, utilizando um titulador automático (modelo 836 Titrando, Metrohm, Suíça) equipado com eletrodo de platina (modelo 8.109.1306, Metrohm, Suíça) e com módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm, Suíça). Para o procedimento, o titulante foi preparado através da dissolução de hidróxido de potássio (KOH) em álcool isopropílico com concentração aproximada de 0,1 mol L⁻¹. Esta solução foi padronizada utilizando uma massa conhecida de biftalato de potássio, previamente seco em estufa a 105 °C, dissolvido em água.

Após a padronização do titulante, uma massa conhecida de petróleo foi dissolvida em uma mistura de tolueno (50% v v⁻¹), álcool isopropílico (49,5% v v⁻¹) e água ultrapura (0,5% v v⁻¹) e titulada com a solução alcoólica.

4.4.5 Determinação do teor de sedimentos

A determinação do teor de sedimentos foi feita seguindo as recomendações da norma ASTM D 4807. Para este procedimento foi utilizado um sistema de filtração à vácuo composto por kitassato de vidro com capacidade de 1000 mL, funil de vidro sinterizado, bomba de vácuo (modelo MA 058, Marconi, Brasil) e membrana de nylon com 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro. Uma massa de petróleo conhecida foi solubilizada em 100 mL de tolueno aquecido a 90 °C e esta mistura foi filtrada a vácuo em uma membrana de nylon, previamente seca em estufa a 105 °C por 15 minutos. Após a filtração, a membrana foi novamente seca em estufa, nas mesmas condições descritas anteriormente e a determinação do teor de sedimentos foi feita pela diferença da massa da membrana antes e após a filtração, considerando a massa inicial de petróleo utilizada. Cabe destacar, que embora a norma recomende utilizar uma massa de amostra em torno de 10 g, devido ao elevado teor de sedimentos dos petróleos I, II e III a massa utilizada no procedimento foi reduzida (0,5 g para os petróleos I e II e 0,1 g para o petróleo III), visto que utilizando 10 g, ocorreu a obstrução dos filtros, para todos os petróleos, impossibilitando o processo de filtração.

4.4.6 Determinação da concentração de S e N total

Para a determinação da concentração de S e N total, seguindo as normas ASTM D 5453 e ASTM D 5762, respectivamente, foi utilizado um analisador elementar com detecção por fluorescência no ultravioleta para S e quimiluminescência para N (modelo 9000 NS, Antek Instruments, Estados Unidos).

Os petróleos foram diluídos em tolueno e as condições operacionais utilizadas no equipamento foram selecionadas com base nas normas.

4.4.7 Determinação da concentração de metais e sais

Para a determinação do teor de metais nos petróleos, estes passaram por um procedimento de digestão com o objetivo de obter uma solução líquida para proceder a determinação por ICP-OES com introdução de amostra por nebulização

convencional. O procedimento foi adaptado a partir de trabalho prévio desenvolvido no próprio grupo de pesquisa (DRUZIAN et al., 2016).

Os petróleos foram digeridos utilizando um micro-ondas com câmara única de reação (modelo UltraWave®, Milestone, Itália). Para isso, 500 mg de petróleo foram transferidos para o frasco de quartzo e foram adicionados 6 mL de HNO₃ destilado. A mistura foi aquecida em “banho-maria” a 90 °C por 90 min para oxidação prévia da matriz; posteriormente os frascos foram inseridos na cavidade do forno de micro-ondas, o qual foi pressurizado com 40 bar de argônio e foi aplicado o programa de aquecimento, descrito na Tabela 6. Entre cada rodada de digestão, os frascos foram submetidos a duas etapas de descontaminação, uma com 6 mL de HNO₃ (P.A.) e a outra com 6 mL de água ultrapura, com um programa de irradiação consistindo de: (i) 15 min de rampa até 250 °C; (ii) 10 min de aquecimento a 250 °C e (iii) 30 min sem irradiação para arrefecimento.

Tabela 6 - Programa de aquecimento da etapa de digestão.

Programa de digestão	
Temperatura	Tempo
90 °C	5 min (rampa)
110 °C	10 min (rampa) + 5 min (permanência)
120 °C	10 min (rampa)
130 °C	10 min (rampa)
250 °C	20 min (rampa) + 15 min (permanência)
0 °C	30 min

Após o processo de digestão, as soluções obtidas foram coletadas em frascos volumétricos e avolumadas com água ultrapura a 25 mL.

A determinação da concentração de sais nos petróleos foi expressa considerando a concentração de NaCl para ser concordante com as expectativas da indústria, que se baseiam na norma ASTM D 6470. Nesse trabalho, a determinação foi feita por ICP-OES após uma etapa prévia de preparo de amostras por combustão iniciada por micro-ondas. Para a MIC, utilizou-se como referência um método já descrito na literatura para a determinação de Cl em petróleos (PINTO, 2019), utilizando um forno de micro-ondas equipado com rotor para 8 frascos de quartzo, com volume interno de 80 mL (modelo Multiwave Pro, Anton Paar, Áustria) Para tal,

uma massa conhecida de petróleo, aproximadamente 50 mg foi pesada sobre dois discos de papel filtro que serviram como suporte para a amostra. O conjunto de papéis filtro e petróleo foi então transferido para um suporte de quartzo que continha um outro disco de papel filtro, sob o qual previamente foi pipetado 6 mL de solução de NH_4NO_3 , para agir como iniciador de combustão. Os suportes de quartzo foram transferidos para frascos de quartzo, contendo 6 mL de solução absorvedora (NH_4OH 100 mmol L^{-1}) e estes foram inseridos no rotor e pressurizados com 20 bar de oxigênio. Após a pressurização dos frascos, o rotor foi inserido no forno de micro-ondas e foi utilizado o seguinte programa de aquecimento: 1000 W por 5 min, seguido de uma etapa de resfriamento. Após o procedimento de MIC, as soluções obtidas foram coletadas em frascos volumétricos e avolumadas a 25 mL com água ultrapura.

Entre cada procedimento de decomposição dos petróleos por MIC, procedeu-se duas etapas de descontaminação dos frascos, uma com 6 mL de HNO_3 e outra com 6 mL de água. O programa de aquecimento utilizado para as etapas de descontaminação foi de 900 W por 10 min, seguido da etapa de resfriamento.

A determinação da concentração de metais nos digeridos e de Cl nas soluções obtidas por MIC foi feita utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (modelo Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Alemanha) com câmara de nebulização de duplo passo tipo Scott, nebulizador de fluxo cruzado e tocha com tubo injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansions, Austrália). As condições operacionais do equipamento encontram-se descritas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições operacionais para a determinação de metais e Cl por ICP-OES.

Parâmetro	
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1400*
Vazão do gás principal (L min ⁻¹)	12,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,00
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,00
Vista	Axial
Comprimento de onda (nm)	Ba, 233,527 Ca, 396,847 Cd, 226,502 Cl, 135,165 Co, 228,616 Cr, 205,552 Cu, 327,396 Fe, 259,941 K, 766,491 Li, 670,780 Mg, 285,213 Mn, 257,611 Na, 589,995 Ni, 221,684 Sr, 407,771 V, 292,464

* Para a determinação de Cl a potência empregada foi de 1500 W.

4.5 PROCEDIMENTOS DE DESEMULSIFICAÇÃO EMPREGANDO ULTRASSOM

4.5.1 Experimentos exploratórios

Os experimentos iniciais de desemulsificação foram realizados com base em condições otimizadas em um trabalho da literatura para a desemulsificação de petróleos empregando sistemas *cup horn* e banhos de ultrassom, sem a adição de desemulsificante químico e para petróleos mais pesados que os usados nesse trabalho (ANTES, 2011). Os sistemas avaliados, bem como suas frequências, potências e amplitudes utilizadas nestes experimentos estão descritos na Tabela 8. Cabe resaltar que o trabalho usado como referência utilizou apenas banhos de 25, 35, 45 e 130 kHz, mas neste trabalho também foi realizada a mesma avaliação em um banho de 80 kHz.

Para o procedimento de desemulsificação foram pesados 20 g dos petróleos em frascos cônicos do tipo BS&W e este foi posicionado no sistema de ultrassom. A temperatura do banho foi mantida em 45 °C e o tempo de aplicação do ultrassom foi de 15 min. Após a aplicação do ultrassom, o óleo foi deixado em repouso por um tempo adicional de 30 min, na mesma temperatura utilizada no experimento, para promover a sedimentação das gotas de água. Ao final deste tempo, foram coletadas alíquotas da fase oleosa para posterior determinação do teor de água (quando houve separação da água) e da distribuição do diâmetro de gota.

Tabela 8 - Sistemas de ultrassom e parâmetros iniciais avaliados no procedimento de desemulsificação.

Sistema de US	Frequência (kHz)	Potência (W)	Amplitude (%)
Banho	25	100	100
Banho	45	100	100
Banho	35	200	100
Banho	37	330	100
Banho	80	330	100
Banho	130	200	100
<i>Cup horn</i>	20	130	60
<i>Cup horn</i>	20	750	20

4.5.2 Avaliação dos processadores de ultrassom

Após estes experimentos iniciais, foi desenvolvido um planejamento fatorial, do tipo 2^3 com 3 pontos centrais, para ser aplicado com o uso dos processadores de ultrassom de 20 kHz/130 W (sonda modelo 630-0422) e 20 kHz/750 W (sonda modelo 630-0217). Este planejamento foi aplicado para o petróleo I e os parâmetros avaliados foram tempo de aplicação do ultrassom, amplitude do ultrassom e temperatura, totalizando 11 experimentos em cada sonda avaliada. A massa de petróleo utilizada nestes experimentos foi de 20 g e utilizou-se um sistema de recirculação de água externa ao frasco de BS&W para controlar a temperatura do óleo. Na Tabela 9 está descrita a matriz de experimentos utilizada para o planejamento fatorial.

Tabela 9 - Condições experimentais avaliadas em planejamento fatorial para o procedimento de desemulsificação utilizando as sondas de US.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Amplitude do US (%)
1	30	5	20
2	60	5	20
3	30	30	20
4	60	30	20
5	30	5	60
6	60	5	60
7	30	30	60
8	60	30	60
9	45	17,5	40
10	45	17,5	40
11	45	17,5	40

4.5.3 Avaliação de diferentes sondas de ultrassom

Utilizando a condição otimizada no planejamento fatorial, foi feita a avaliação de diferentes sondas de ultrassom, de diferentes formatos e tamanhos, acoplados aos processadores de 20 kHz/130 W e 20 kHz /750 W. Para estes experimentos foram pesados 50 g de petróleo I em um béquer, para avaliar a influência da utilização de uma geometria diferente ao fundo cônico do frasco BS&W, e a sonda foi inserida diretamente no petróleo. O tempo de aplicação do ultrassom foi de 15 min, a temperatura foi mantida em 45 °C, a amplitude do ultrassom utilizada foi avaliada de 20 a 60%. As sondas utilizadas nestes experimentos foram as descritas em Materiais e Métodos, item 4.1, Tabela 5.

Para verificar a influência do formato do frasco separador utilizado no método de desemulsificação, foi realizado um experimento de desemulsificação com a sonda modelo 630-0208 com as seguintes condições: tempo 15 min, temperatura de 45 °C, a amplitude do ultrassom de 40% e utilizando como frasco separador o frasco de BS&W. O resultado obtido para DTG neste experimento foi comparado ao perfil para a DTG obtida nas mesmas condições experimentais, porém utilizando um béquer como frasco separador.

4.5.4 Avaliação do emprego de desemulsificante

Utilizando as condições experimentais e a sonda de ultrassom que conferiu melhores resultados nos experimentos anteriores (processador de 20 kHz/750 W, sonda modelo 630-0208) foi realizado o processo de desemulsificação com a adição de 50 mg L⁻¹ de desemulsificante (Dissolvan 961), diluído em tolueno. Para este experimento, 20 g do petróleo I foram transferidas para o béquer e adicionou-se o volume de desemulsificante (58 µL), após a sonda foi inserida no béquer e a aplicação do ultrassom foi feita utilizando as seguintes condições operacionais: 15 min de aplicação do ultrassom, 45 °C, 40% de amplitude de US e 30 min de sedimentação.

Após este experimento, um novo planejamento fatorial foi desenvolvido incorporando a concentração de desemulsificante como parâmetro a ser avaliado.

4.5.5 Otimização do método de desemulsificação empregando planejamento DCCR

Um planejamento do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) foi desenvolvido e aplicado para o processo de desemulsificação com o processador de 20 kHz/750 W acoplado à sonda modelo 630-0208 utilizando o petróleo I. O planejamento utilizado foi do tipo 2⁴ com 8 pontos axiais e 3 pontos centrais, os parâmetros avaliados foram tempo de aplicação do ultrassom (t), temperatura (T), amplitude do ultrassom (A) e concentração de desemulsificante (D). Na Tabela 10 está descrita a matriz de experimentos utilizada.

Tabela 10 - Condições experimentais avaliadas para o planejamento DCCR e otimização do método de desemulsificação assistido por ultrassom.

Experimento	t (min)	T (°C)	A (%)	D (mg L⁻¹)
1	10	35	30	30
2	20	35	30	30
3	10	55	30	30
4	20	55	30	30
5	10	35	50	30
6	20	35	50	30
7	10	55	50	30
8	20	55	50	70
9	10	35	30	70
10	20	35	30	70
11	10	55	30	70
12	20	55	30	70
13	10	35	50	70
14	20	35	50	70
15	10	55	50	70
16	20	55	50	70
17	5	45	40	50
18	25	45	40	50
19	15	25	40	50
20	15	65	40	50
21	15	45	20	50
22	15	45	60	50
23	15	45	40	10
24	15	45	40	90
25	15	45	40	50
26	15	45	40	50
27	15	45	40	50

A resposta avaliada no planejamento foi a eficiência de separação da emulsão A/O através do teor de água remanescente no petróleo após o tratamento com o ultrassom. Para o procedimento de desemulsificação, 20 g de petróleo foram pesados no béquer e foi adicionado o volume de desemulsificante correspondente à concentração desejada. Após, a sonda foi inserida no béquer e foi realizada a aplicação do ultrassom. Ao fim de cada experimento, a fase óleo foi coletada em um frasco de polipropileno e mantida em estufa a 105 °C por 10 min, para evitar que á

água que porventura tenha se separado do óleo mas não tenha sedimentado completamente, contribuisse para resultados subestimados. Por fim, foi feita a determinação do teor de água e da distribuição do diâmetro de gota na fase oleosa.

4.5.6 Avaliação do desempenho do método de desemulsificação assistido por ultrassom para petróleos distintos

Para averiguar a influência das condições otimizadas para petróleos de características distintas, os petróleos II e III foram submetidos a tratamentos na condição otimizada de desemulsificação, obtida com o planejamento fatorial, além da condição do ponto central.

Utilizando a condição otimizada pelo planejamento fatorial, que possibilitou a maior eficiência de extração para os três petróleos com sondas de ultrassom, foram feitos experimentos variando o tempo de aplicação, sendo 40, 60 e 90 min, mantendo os demais parâmetros fixos. Para estes experimentos foi necessário mudar o frasco separador utilizado pois verificou-se que um longo tempo de exposição do frasco de vidro (béquer) ao ultrassom produziu rachaduras no mesmo. Isso acarretava na incorporação da água de resfriamento externa ao reator e, portanto, foi avaliado o uso de um frasco separador de alumínio, o qual foi utilizado em todos os experimentos posteriores. Nestes experimentos também foi avaliado um tempo mais longo de sedimentação; para isso, alíquotas para a determinação do teor de água e da DTG foram retiradas após 30 min e 12 h de aplicação do ultrassom.

Após os experimentos realizados na sonda de ultrassom, a condição otimizada para cada petróleo foi avaliada nos banhos de ultrassom. Estes experimentos foram conduzidos nos banhos com as frequências de 25, 35, 45, 80 e 130 kHz. Para os experimentos em banhos de ultrassom, considerando o banho de melhor desempenho para cada óleo foram avaliados dois tipos de frascos: o frasco cônico do tipo BS&W e o frasco de fundo plano (frasco de alumínio).

4.5.7 Avaliação do desempenho do método de desemulsificação na ausência de ultrassom (condição de “silêncio”)

Para avaliar o efeito do ultrassom no procedimento de desemulsificação foram realizados experimentos comparativos na ausência do ultrassom, dita condição de “silêncio”. Para estes experimentos 20 g de petróleo foram pesados no frasco de alumínio e foi adicionado o volume correspondente à concentração de desemulsificante desejada. O frasco foi posicionado na incubadora tipo *shaker* e as condições de processo empregadas, tempo, temperatura e concentração de desemulsificante, foram as mesmas otimizadas para o processo com ultrassom, a agitação empregada foi de 150 rpm.

Após o fim do tempo de processo, o reator foi colocado em banho-maria durante o tempo de sedimentação, na mesma temperatura utilizada durante o procedimento de agitação na incubadora. Ao fim do tempo de sedimentação, foi determinado o teor de água no petróleo.

4.5.8 Avaliação da eficiência de desemulsificação

Após a desemulsificação a fase oleosa da emulsão foi coletada e foi determinado o teor de água remanescente no petróleo por meio de titulação com reagente de Karl Fischer. A eficiência de desemulsificação (E) foi calculada pela Equação 2:

$$E = \frac{(W_i - W_f)}{W_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde W_i corresponde ao teor inicial de água no petróleo e W_f ao teor final de água, após o processo de desemulsificação.

4.5.9 Avaliação da potência e intensidade de potência nos sistemas de US

Após a otimização do processo de desemulsificação utilizando ultrassom, foi realizada a avaliação da potência e da intensidade de potência nos sistemas

empregados, por meio do método da calorimetria (KIMURA et al., 1996). Para isso foi feita a determinação da variação da temperatura da massa de petróleo submetida ao procedimento, durante o tempo de aplicação do ultrassom. As medidas de temperatura foram feitas a cada 1 min e a potência foi calculada através da Equação 3:

$$P = \frac{\Delta T \cdot C_p \cdot m}{\Delta t} \quad \text{Equação 3}$$

onde P é a potência liberada no meio (W), ΔT é a variação da temperatura (K), Δt é a variação do tempo (s), C_p é a capacidade calorífica do petróleo ($J g^{-1} K^{-1}$) e m é a massa de petróleo utilizada (g).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS

Os petróleos utilizados (emulsões “*in natura*”) foram caracterizados antes do processo de desemulsificação pela determinação da teor de água, de sais e de sedimentos.

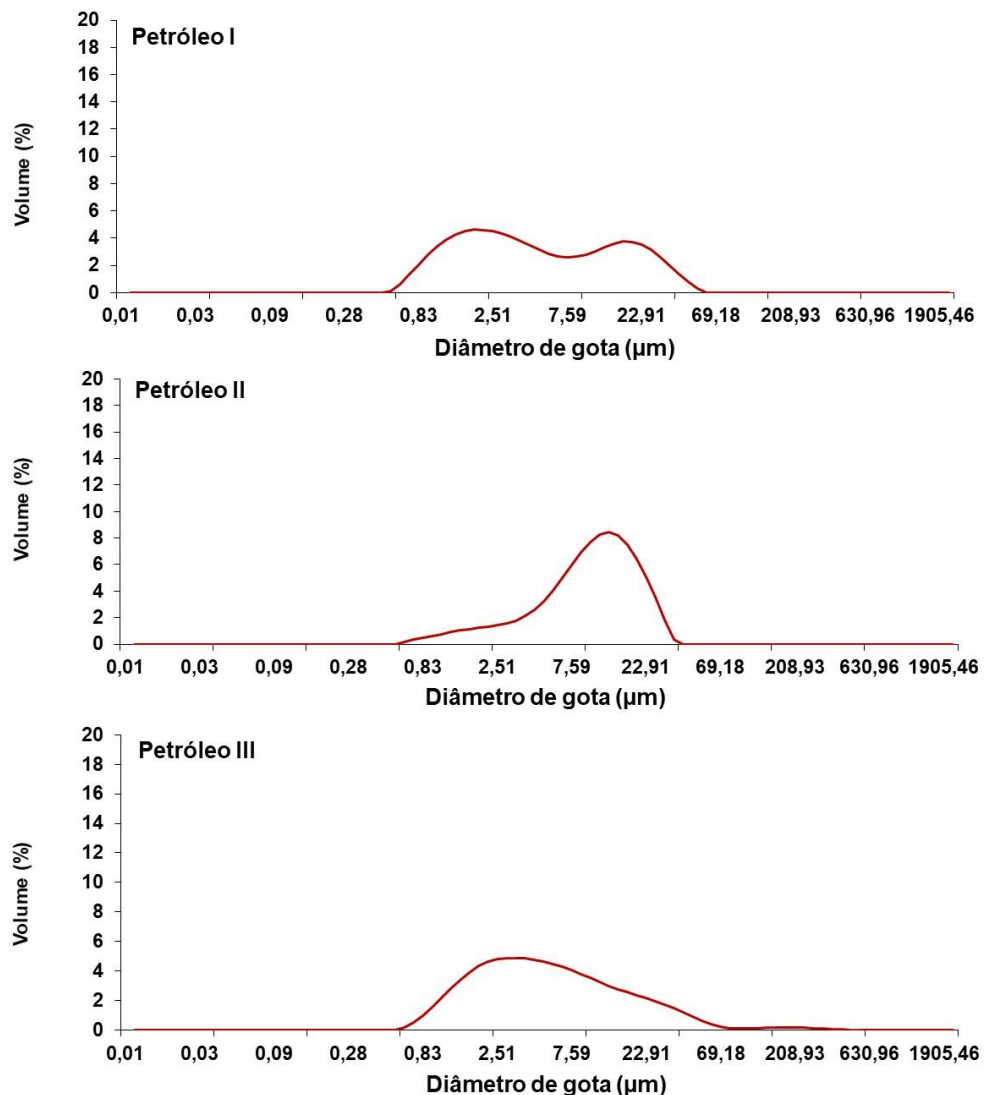
O teor de água foi o parâmetro utilizado para avaliar a eficiência do método. Entretanto, além da remoção da água, pode ocorrer também a remoção de sedimentos e sais, que estão presentes nos óleos como contaminantes, em geral dispersos e/ou dissolvidos na água.

Foi também feita a determinação da distribuição do tamanho de gota (DTG) antes dos procedimentos de desemulsificação. Acompanhar a DTG é importante para avaliação de como o processo se comporta no que diz respeito ao tamanho das gotas, podendo indicar se as condições de processo estão promovendo a coalescência das gotículas de água em gotas maiores, favorecendo a sedimentação. Na Tabela 11 estão descritos os resultados obtidos nos procedimentos de caracterização dos petróleos. Na Figura 12 estão mostrados os perfis de DTG para os três petróleos avaliados antes de qualquer tratamento.

Tabela 11 - Caracterização das emulsões naturais de petróleo utilizadas no desenvolvimento do método de desemulsificação, n=3.

Propriedade	Petróleo I	Petróleo II	Petróleo III
Teor de água (% m m ⁻¹)	8,23 ± 0,16	2,99 ± 0,12	78,3 ± 1,2
Teor de sedimento (% m m ⁻¹)	2,77 ± 0,33	1,15 ± 0,12	2,47 ± 0,35
Teor de sais (% NaCl m m ⁻¹)	2,42 ± 0,04	0,76 ± 0,01	3,10 ± 0,02

Figura 12 - Perfil da DTG das emulsões naturais de petróleo utilizadas no desenvolvimento do método de desemulsificação.



O petróleo I, que é oriundo da camada brasileira de pré-sal, foi escolhido para todas as otimizações do trabalho. Os petróleos II e III são oriundos da camada de pós-sal e apresentam teores de água extremos: o petróleo II apresenta um teor de água relativamente baixo, próximo ao valor aceitável para as refinarias, e o petróleo III apresenta um elevado teor de água. Todos, porém, mostraram-se resistentes à dessalgação usando métodos clássicos e, por isso, foram recebidos para estudos.

A análise da DTG (Figura 12) e dos valores de $D_{0,5}$ para os petróleos I, II e III, respectivamente de 3,99, 9,93 e 4,53 µm, mostra que são emulsões bastante estáveis, devido aos baixos valores de diâmetro de gota. Segundo Kokal, quanto menor o

tamanho de gota de uma emulsão mais dificultada é a separação desta emulsão, significando maior estabilidade (KOKAL, 2005).

5.2 AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS EMPREGANDO ULTRASSOM

5.2.1 Experimentos exploratórios

Os experimentos iniciais, realizados para avaliar o emprego do ultrassom no método de desemulsificação de petróleo, foram realizados com base em condições otimizadas para petróleos pesados e extrapesados, descritas na literatura (ANTES, 2011). Para estes experimentos foram utilizados banhos de ultrassom de diferentes frequências e potências e sistemas *cup horn*, que foram os sistemas que demonstraram aplicabilidade nos trabalhos da literatura. A amplitude empregada nos banhos de ultrassom foi de 100% e nos sistemas *cup horn* foi de 20 e 60% para os sistemas de 750 W e 130 W, respectivamente. Estes experimentos foram realizados para os petróleos I, II e III, empregando uma massa de petróleo de 20 g. O frasco separador utilizado nestes experimentos foi o frasco de fundo cônico, do tipo BS&W. Entretanto para o sistema *cup horn* de 20 kHz/130 W foi necessário utilizar como frasco separador um frasco volumétrico de polipropileno com capacidade de 50 mL, devido às dimensões do frasco BS&W serem maiores que a cuba de vidro do sistema *cup horn*. O tempo de aplicação do ultrassom foi de 15 min, o tempo de sedimentação de 30 min e a temperatura foi mantida em 45 °C.

Para os petróleos I e II não foi observada a separação da emulsão A/O com a aplicação do ultrassom, nem após o tempo de sedimentação. Nas Figuras 13 e 14 estão mostrados os perfis de DTG para os petróleos I e II após a aplicação do ultrassom e ao final do tempo de sedimentação.

Figura 13 - DTG para o petróleo I após aplicação do ultrassom em banhos e sistemas *cup horn* por 15 min, a 45 °C, após 30 min de sedimentação, utilizando 20 g de petróleo.

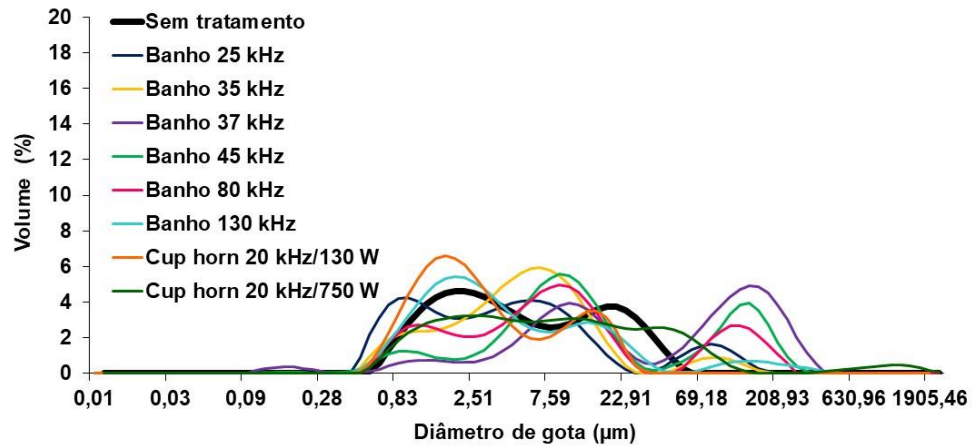
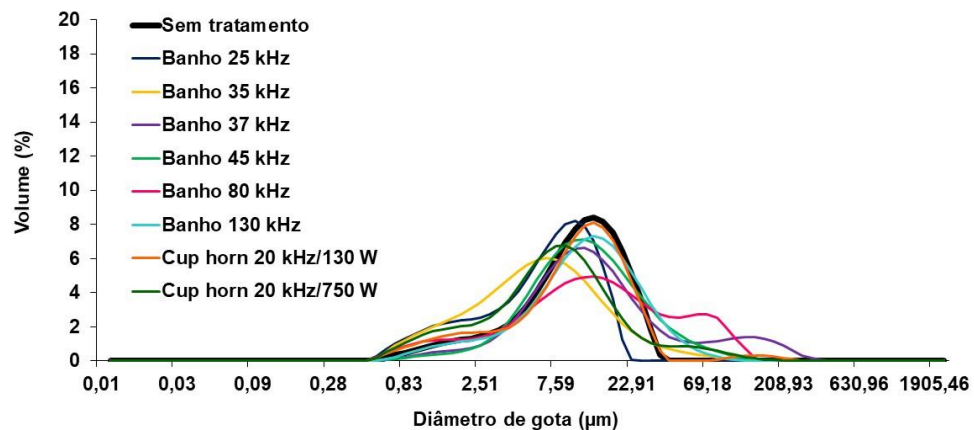


Figura 14 - DTG para o petróleo II após aplicação do ultrassom em banhos e sistemas *cup horn* por 15 min, a 45 °C, após 30 min de sedimentação, utilizando 20 g de petróleo.



Os experimentos com o uso de alguns dos banhos de ultrassom promoveram um aumento na população de gotas com maior diâmetro para o petróleo I, mostrando uma possível tendência à aglomeração e coalescência. Esses resultados indicam que a otimização das condições do método possa levar a resultados promissores. Porém, com os sistemas *cup horn* este comportamento não foi observado e houve um

aumento na população de gotas menores, indicando que pode estar ocorrendo o cisalhamento das gotas da emulsão em gotas menores, devido ao efeito da cavitação.

Para o petróleo II os banhos de ultrassom de 37 kHz e 80 kHz de frequência forneceram perfis de DTG com uma maior população de gotas de maior diâmetro. Para os demais sistemas avaliados ocorreu pouca alteração no perfil de DTG ou aumento da população de gotas com menor diâmetro, dando indícios de que a aplicação de ultrassom em sistemas de aplicação indireta talvez não seja uma estratégia viável para esse petróleo.

Para o petróleo III foi observada a separação de água da emulsão A/O nos experimentos realizados nos banhos de ultrassom de 25, 35, 37 e 45 kHz. Contudo, nestes casos não houve a separação completa da fase aquosa e oleosa, como é possível observar na Figura 15.

Figura 15 - Petróleo III após o procedimento de desemulsificação com banho de ultrassom de 45 kHz/100 W, por 15 min, a 45 °C, após 30 min de sedimentação, utilizando 20 g de petróleo.



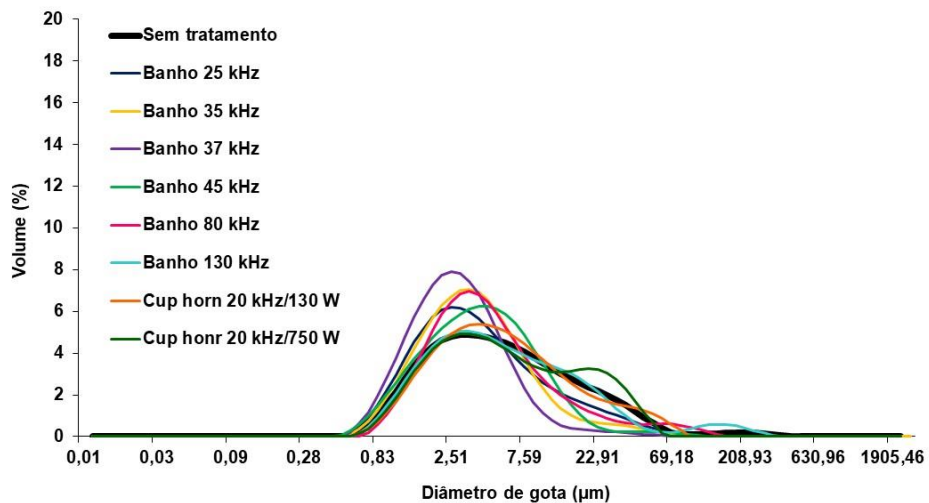
Após o fim do tempo de sedimentação de cada experimento, foi coletada a alíquota oleosa da emulsão com o auxílio de uma seringa e foi determinado o valor do teor de água remanescente no óleo após o procedimento de desemulsificação, além da determinação da DTG. Para os demais experimentos, nos banhos de 80 e 130 kHz e sistemas *cup horn*, para os quais não foi observada a separação da emulsão, foi determinada apenas a DTG ao fim de cada experimento. Na Tabela 12 estão apresentados os valores para o teor de água remanescente no óleo após o processo

de desemulsificação e a eficiência de separação nesses experimentos. Na Figura 16 estão mostrados os perfis de DTG para o petróleo III após os experimentos de desemulsificação empregando banhos e sistemas *cup horn*.

Tabela 12 - Teor de água na fase oleosa e eficiência de desemulsificação para o petróleo III, utilizando banhos de ultrassom por 15 min, a 45 °C, com 30 min de sedimentação, utilizando 20 g de petróleo.

Sistema de US	Teor de H ₂ O (% m m ⁻¹)	Eficiência (%)
Banho 25 kHz/100 W	72,1 ± 6,3	7,9
Banho 35 kHz/200 W	61,7 ± 5,5	21,2
Banho 37 kHz/330 W	63,2 ± 2,2	19,3
Banho 45 kHz/100 W	59,1 ± 2,9	24,5

Figura 16 - DTG para o petróleo III após aplicação do ultrassom em banhos e sistemas *cup horn* por 15 min, a 45 °C, após 30 min de sedimentação, utilizando 20 g de petróleo.



5.2.2 Avaliação dos processadores de ultrassom no processo de desemulsificação

Após os experimentos iniciais utilizando o ultrassom de forma indireta (banhos e sistemas *cup horn*) foi avaliada a aplicação de ultrassom na forma direta, por meio de sondas de ultrassom introduzidas diretamente na emulsão A/O. Apesar do uso de sondas não ter se mostrado promissor nas referências da literatura (ANTES, 2011), essa investigação foi feita pois neste estudo estão sendo investigados petróleos com

características distintas e emulsões naturais, o que é incomum nos trabalhos prévios. Para estes experimentos, que foram conduzidos com o petróleo I, foi desenvolvido um planejamento fatorial descrito em Materiais e Métodos, item 4.5.2, Tabela 9. Neste planejamento foram avaliados o tempo, a temperatura e a amplitude do ultrassom, que costumam ser os parâmetros que mais influenciam no processo de desemulsificação. A massa de petróleo usada foi de 20 g e o tempo de sedimentação foi mantido em 30 min. O frasco separador utilizado nestes experimentos foi o frasco cônico, tipo BS&W. Foi feita a determinação da DTG na fase oleosa e os perfis obtidos para os experimentos utilizando os processadores de 20 kHz/750 W e de 20 kHz/130 W estão mostrados nas Figuras 17 e 18.

Figura 17 - DTG para o petróleo I após desemulsificação empregando sonda modelo 630-0217 com processador de ultrassom de 20 kHz/750 W, utilizando 20 g de petróleo e 30 min de sedimentação (a) DTG para petróleo sem tratamento e para os experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 e (b) DTG para os experimentos 5, 6, 7, 8 e 9.

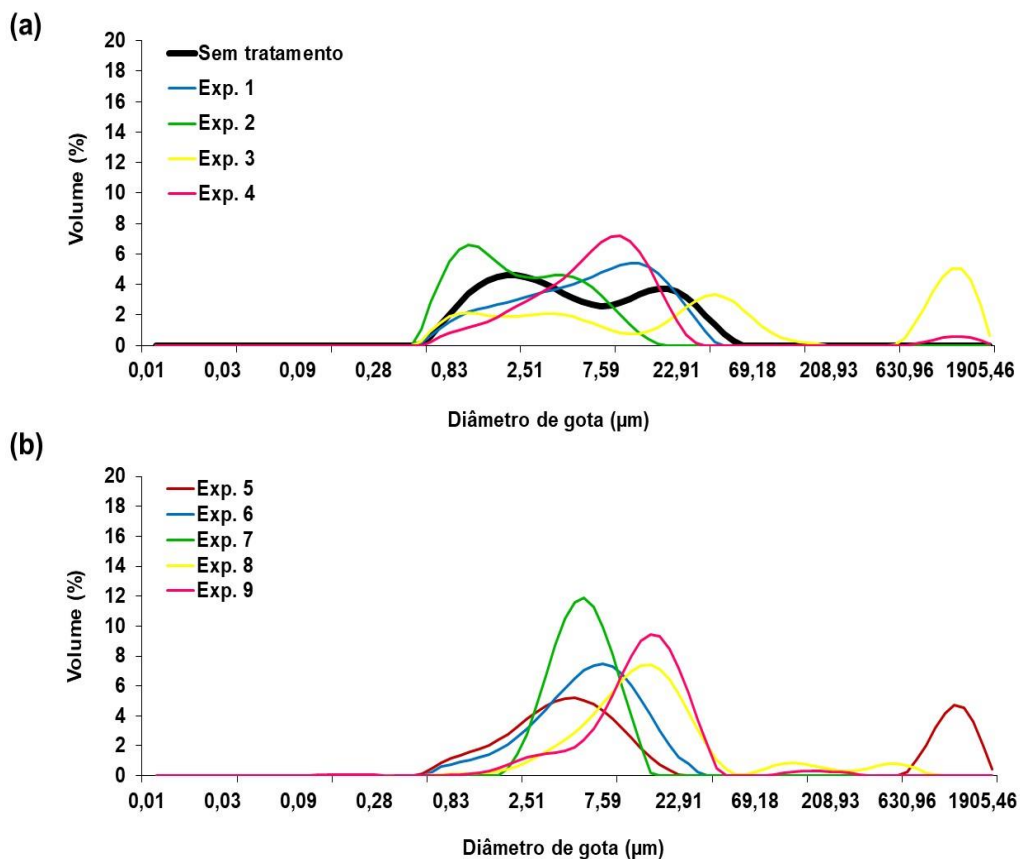
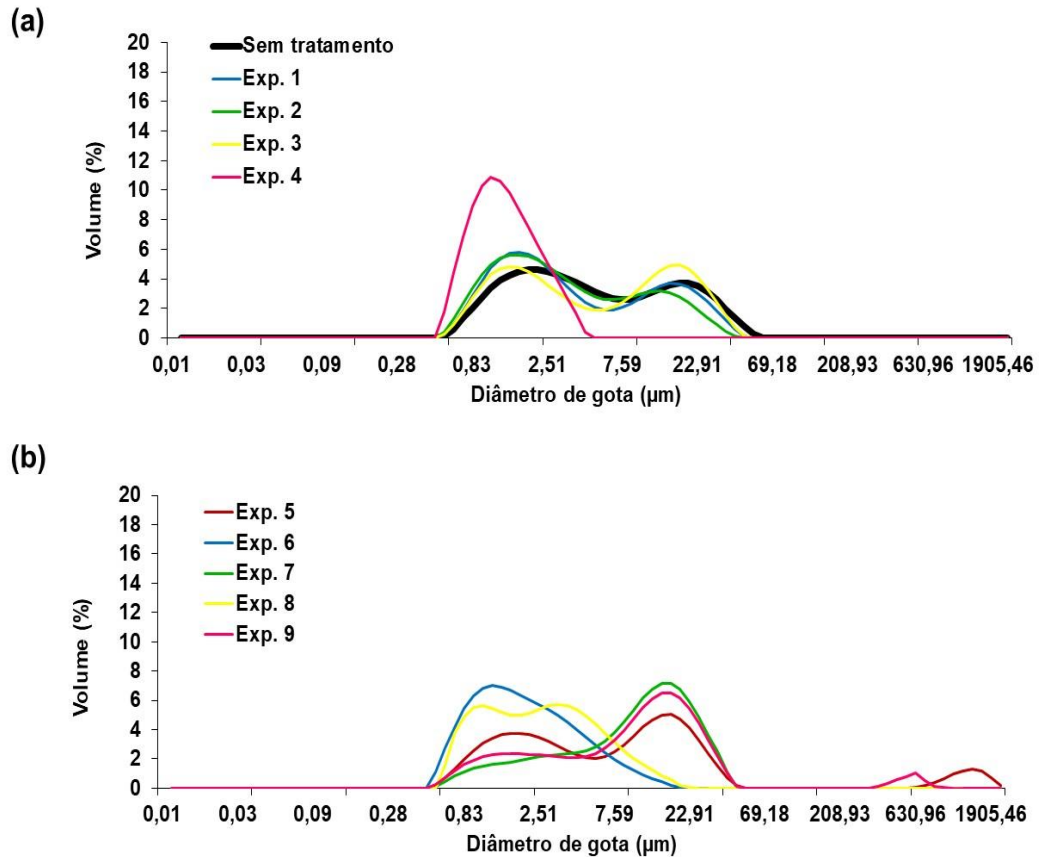


Figura 18 - DTG para o petróleo I após desemulsificação empregando sonda modelo 630-0422 com processador de ultrassom de 20 kHz/130 W, utilizando 20 g de petróleo e 30 min de sedimentação (a) DTG para petróleo sem tratamento e para os experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 e (b) DTG para os experimentos 5, 6, 7, 8 e 9.



Para os experimentos do ponto central (9, 10 e 11), os perfis para DTG foram similares e, portanto, apenas o perfil para o experimento 9 foi apresentado nas Figuras 17 e 18. Os resultados na Figura 17 mostram que para os experimentos com mesmo tempo de aplicação de ultrassom e mesma amplitude, a temperatura mais baixa avaliada (30 °C), promoveu uma distribuição de gotas com maior diâmetro, quando comparada aos experimentos com temperatura mais alta (60 °C) como pode ser observado nos experimentos 1 e 2, 3 e 4, e 5 e 6. Em relação ao tempo de aplicação, quando avaliado na amplitude de 20%, foi necessário que fosse maior, para promover um aumento mais significativo na população de gotas com maior diâmetro, como é o caso dos experimentos 1 e 3 ou 2 e 4. Quando o tempo foi avaliado na amplitude de 60%, foi possível observar que para a temperatura de 30 °C, um menor tempo de aplicação (5 min) foi mais eficiente para produzir uma população de gotas com maior

diâmetro. Porém, comparando os experimentos realizados na temperatura de 60 °C, o resultado contrário foi observado e o experimento 8 (30 min) foi o que possibilitou a obtenção de um maior volume de gotas com diâmetro superior ao do petróleo sem tratamento. Os experimentos 8 e do ponto central (9, 10 e 11) foram os que apresentaram maior aumento no diâmetro $D_{0,5}$ utilizando a sonda de 20 kHz/750 W.

Utilizando a sonda de 20 kHz/130 W com a amplitude de 20%, foi possível observar pela Figura 18, que não ocorreu mudança significativa no perfil de DTG (experimentos 1,2 e 3). Exceção foi o experimento 4, em que a temperatura de 60 °C foi utilizada e ocorreu a formação de uma população de gotas com diâmetro inferior ao do petróleo sem tratamento. Já para a amplitude de 60%, ocorreu um aumento na população de gotas com tamanho maior quando os experimentos foram realizados na temperatura de 30°C (experimentos 5 e 7) enquanto que para a temperatura de 60 °C foi possível observar um aumento na população com diâmetro inferior ao original.

Apesar do aumento no diâmetro de gota observado nos experimentos, em nenhum caso foi possível observar a separação da emulsão A/O. Visando buscar uma condição que promovesse um aumento ainda maior no diâmetro de gota e proporcionasse a separação da emulsão, foram feitos experimentos com sondas de ultrassom de diferentes formatos, acopladas aos processadores de 130 e 750 W.

5.2.3 Avaliação de diferentes sondas de ultrassom

A avaliação de diferentes sondas de ultrassom no processo de desemulsificação foi realizada utilizando as sondas descritas em Materiais e Métodos, item 4.1, Tabela 5 e mostradas nas Figuras 8 e 9, acopladas aos processadores de 130 e 750 W. Para estes experimentos, foi fixada a temperatura em 45 °C e o tempo em 15 min, a amplitude foi avaliada de 20 a 60% e a massa de petróleo utilizada foi de 50 g. Simultaneamente à avaliação das diferentes sondas de ultrassom, foi realizada a avaliação de um frasco com geometria diferente ao frasco de fundo cônico, utilizado em todos os experimentos até o momento e que é usualmente utilizado nos processos envolvendo aplicação do ultrassom. A mudança no tipo de frasco utilizado foi feita para identificar se o formato poderia influenciar no processo de coalescência das gotas, auxiliando ou não na obtenção de gotas com diâmetros maiores ao do

petróleo *in natura*. Para isto foi utilizado um béquer de forma alta nos experimentos seguintes. Os resultados obtidos para os perfis de DTG utilizando diferentes sondas de ultrassom e avaliando diferentes amplitudes estão descritos nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 - DTG do petróleo I após desemulsificação empregando a sonda modelo 630-0208 com processador de ultrassom de 20 kHz/750 W. Condições: 50 g de petróleo, por 15 min, a 45 °C, 30 min de sedimentação, com amplitude de ultrassom de 20 a 60%.

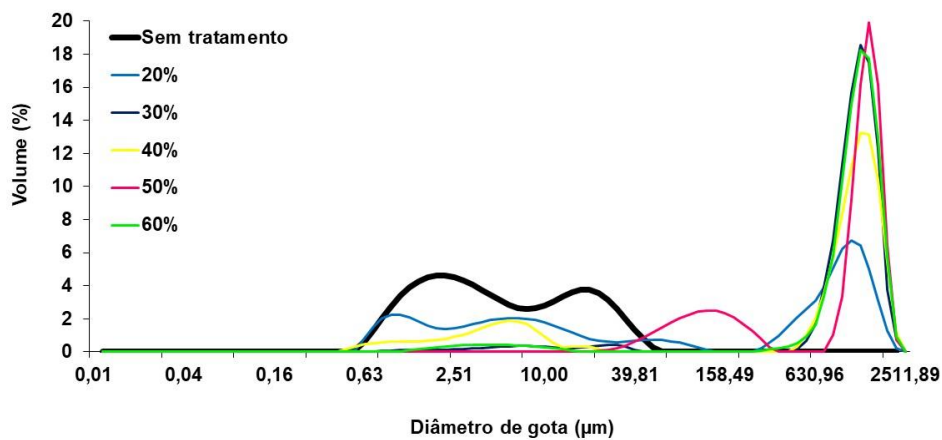
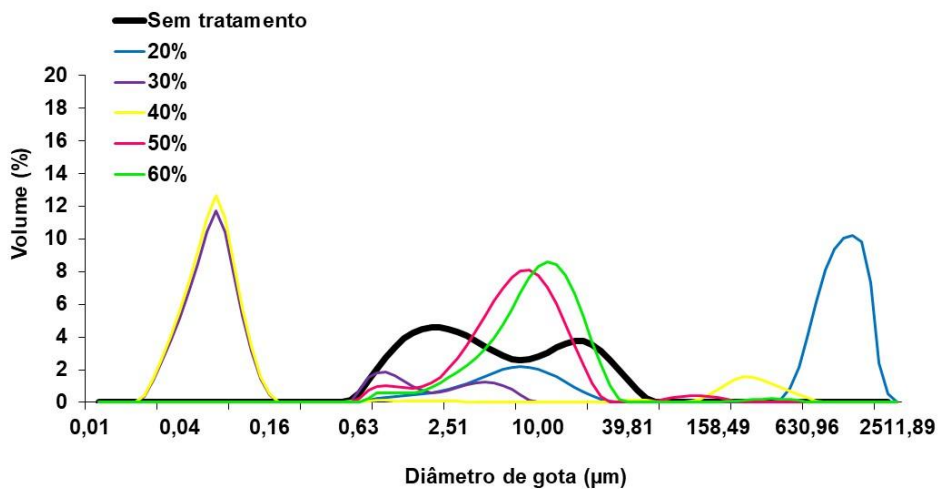


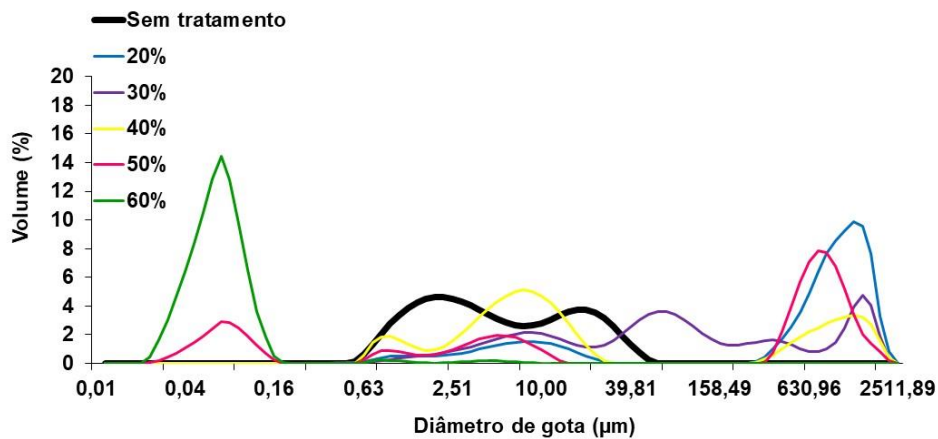
Figura 20 - DTG do petróleo I após desemulsificação empregando a sonda modelo 630-0219 com processador de ultrassom de 20 kHz/750 W. Condições: 50 g de petróleo, por 15 min, a 45 °C, 30 min de sedimentação, com amplitude de ultrassom de 20 a 60%.



Avaliando os perfis de DTG obtidos após o processo de desemulsificação com ultrassom com as duas sondas diferentes, modelos 630-0208 e 630-0219, foi possível observar que o primeiro modelo de sonda promoveu a formação de uma população com diâmetro de gota superior ao do petróleo sem tratamento, para todas as amplitudes avaliadas.

Quando o modelo 630-0219 foi empregado, o aumento no tamanho das gotas da emulsão ocorreu de maneira mais discreta e, para alguns experimentos, em algumas amplitudes, foi possível visualizar que ocorreu um aumento na população com diâmetro de gota inferior ao do petróleo sem tratamento. Em ambos os casos, porém, não foi possível visualizar a separação da emulsão A/O, tanto durante o processo de aplicação do ultrassom quanto após o tempo de sedimentação de 30 min. Na Figura 1 estão mostrados os resultados do processo de desemulsificação empregando o processador de 20 kHz/130 W acoplado a sonda modelo 630-0435.

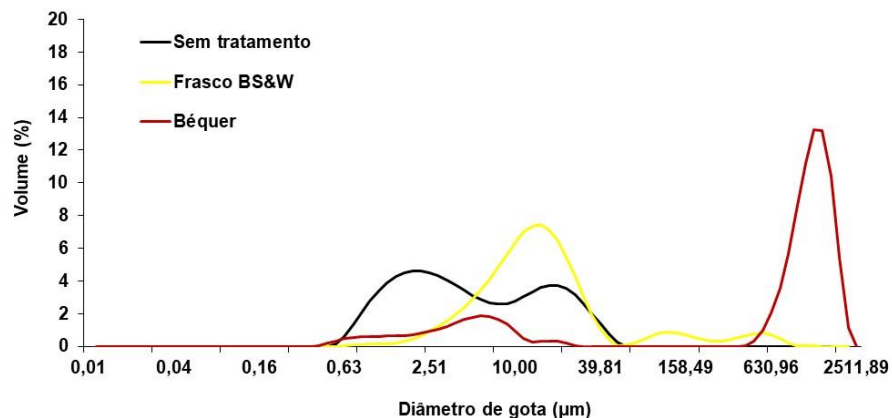
Figura 21 - DTG do petróleo I após desemulsificação empregando sonda modelo 630-0435 com processador de ultrassom de 20 kHz/ 130 W. Condições: 50 g de petróleo, por 15 min, a 45 °C, 30 min de sedimentação, com amplitude de ultrassom de 20 a 60%.



Da mesma forma que ocorreu com a sonda modelo 630-0219, a sonda modelo 630-0435 acoplada ao processador de ultrassom de 20 kHz/130 W não resultou em diâmetro de gota maior, de forma tão eficiente quanto a sonda modelo 630-0208. Portanto, para os experimentos seguintes, foi escolhida a sonda modelo 630-0208

acoplado ao processador de 20 kHz/750 W. Para verificar a influência do formato do frasco separador no aumento da DTG foi realizado um experimento com a sonda 630-0208 com processador de 20 kHz/750 W, utilizando o frasco de fundo cônico (BS&W) como reator nas mesmas condições de tempo e temperatura utilizadas nos experimentos anteriores (45 °C, 15 min de aplicação do ultrassom) e com amplitude de 40%. O resultado foi comparado com o resultado obtido quando foi utilizado o béquer como frasco separador (Figura 22).

Figura 22 - Comparação da DTG do petróleo I após o processo de desemulsificação empregando a sonda modelo 630-0208 com processador de ultrassom de 20 kHz/750 W utilizando béquer e frasco BS&W como frascos separadores. Condições: 50 g de petróleo, por 15 min, a 45 °C, 40% de amplitude, 30 min de sedimentação.

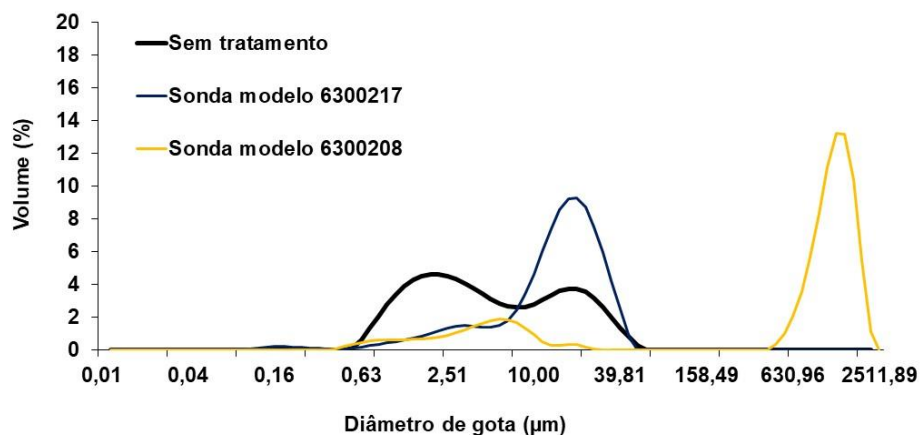


Comparando os perfis de DTG mostrados na Figura 22, foi possível observar que o frasco que possui fundo plano (béquer) proporciona um aumento mais significativo na DTG quando comparado ao frasco de fundo cônico BS&W, nas mesmas condições de tempo, temperatura e amplitude e utilizando o mesmo modelo de sonda. Assim, frascos nesse formato foram considerados melhores e passaram a ser utilizados.

Ainda para confirmar a influência da geometria da sonda de ultrassom, foi realizado um experimento com a sonda utilizada no planejamento fatorial (modelo 630-0217) porém utilizando o béquer de vidro como frasco separador. Este experimento foi conduzido na mesma temperatura e tempo dos anteriores (45 °C, 15

min de aplicação do ultrassom) e a amplitude utilizada foi de 40% com o processador de ultrassom de 20 kHz/750 W. Na Figura 23 estão mostrados os resultados dos experimentos comparando as sondas modelo 630-0208 e 630-0217.

Figura 23 - Comparação da DTG do petróleo I após o processo de desemulsificação empregando as sondas modelo 6300217 e 6300208 com processador de ultrassom 20 kHz/750 W. Condições: 50 g de petróleo, por 15 min, a 45 °C, 40% de amplitude, 30 min de sedimentação.



Comparando os perfis de DTG obtidos utilizando os dois modelos de sondas na mesma amplitude e utilizando o mesmo reator, foi possível concluir que a geometria (dimensões físicas, peso, dentre outros), assim como a geometria do frasco utilizado, têm influência no processo de coalescência das gotas que formam a emulsão. A sonda modelo 630-208, que possui um menor comprimento total, mas um maior diâmetro, comparada a sonda modelo 630-0217, promoveu a formação de uma população de gotas com diâmetro maior. Pode-se supor que a energia liberada para a emulsão na sonda de maior diâmetro e menor comprimento é inferior à energia liberada na sonda de maior comprimento, porém com menor diâmetro. A formação de gotas com maior diâmetro é um indicio de que possivelmente esteja ocorrendo a coalescência das gotículas de água presentes na emulsão. Esta é uma etapa fundamental para que possa ocorrer a sedimentação e, conseqüentemente, a separação da água da fase óleo.

5.2.4 Avaliação do uso de desemulsificante combinado ao ultrassom

Mesmo com o considerável aumento no diâmetro de gota utilizando a sonda modelo 630-0208, não foi visível a separação da água da emulsão. Portanto, a partir disso, foi feito um experimento adicionando desemulsificante para tentar favorecer o processo de desemulsificação. Esse experimento foi conduzido utilizando a sonda modelo 630-0208, visto que esta produziu os melhores resultados de DTG. O tempo de aplicação do ultrassom foi de 15 min e foi utilizado 30 min de sedimentação, a temperatura do petróleo foi mantida em 45 °C e a amplitude ultrassom foi de 40%. Foi utilizado desemulsificante Dissolvan 961 diluído em tolueno (50 mg L⁻¹). Após este experimento foi realizada a determinação do teor de água remanescente no petróleo e a eficiência de extração obtida foi em torno de 20%, o que significa avanço significativo em relação ao que se tinha até o presente (aumento do diâmetro de gotas, sem que houvesse separação de fases). Partindo desta condição, foi desenvolvido um novo planejamento, do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR), incluindo a concentração de desemulsificante como parâmetro a ser avaliado, junto com os demais parâmetros que compuseram o primeiro planejamento (tempo, temperatura e amplitude de ultrassom).

5.2.5 Otimização do método de desemulsificação com ultrassom empregando planejamento DCCR

A partir do experimento em que foi utilizado 50 mg L⁻¹ de desemulsificante foi desenvolvido um planejamento de experimentos do tipo delineamento composto central rotacional do tipo 2⁴ com 8 pontos axiais e 3 pontos centrais, totalizando 27 experimentos. Foram avaliados os seguintes parâmetros: tempo (t), temperatura (T), amplitude do ultrassom (A) e concentração de desemulsificante (D). O planejamento foi aplicado ao petróleo I, com 20 g de petróleo, tempo de sedimentação de 30 min e foi usada sonda modelo 630-0208 com processador de ultrassom de 20 kHz/750 W. Ao término do tempo de sedimentação de cada experimento, a fase oleosa foi coletada para a determinação do teor de água remanescente no óleo, para cálculo da eficiência de desemulsificação.

Na Tabela 13 estão mostrados os valores da eficiência de desemulsificação para cada experimento. Os gráficos de superfície de resposta do planejamento de experimentos estão apresentados no Apêndice 1.

Tabela 13 - Eficiência de desemulsificação para os experimentos de otimização do método de desemulsificação com sonda de ultrassom empregando planejamento DCCR.

Experimento	t (min)	T (°C)	A (%)	D (mg L ⁻¹)	Eficiência (%)
1	10	35	30	30	7
2	20	35	30	30	3
3	10	55	30	30	14
4	20	55	30	30	9
5	10	35	50	30	18
6	20	35	50	30	20
7	10	55	50	30	39
8	20	55	50	30	53
9	10	35	30	70	5
10	20	35	30	70	5
11	10	55	30	70	11
12	20	55	30	70	23
13	10	35	50	70	17
14	20	35	50	70	5
15	10	55	50	70	23
16	20	55	50	70	38
17	5	45	40	50	7
18	25	45	40	50	22
19	15	25	40	50	10
20	15	65	40	50	31
21	15	45	20	50	14
22	15	45	60	50	25
23	15	45	40	10	8
24	15	45	40	90	5
25	15	45	40	50	20
26	15	45	40	50	23
27	15	45	40	50	21

Os resultados mostram que o experimento que proporcionou a maior eficiência foi o 8, que corresponde a 20 min de aplicação do ultrassom, temperatura de 55 °C, 50% de amplitude e concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹. Nas

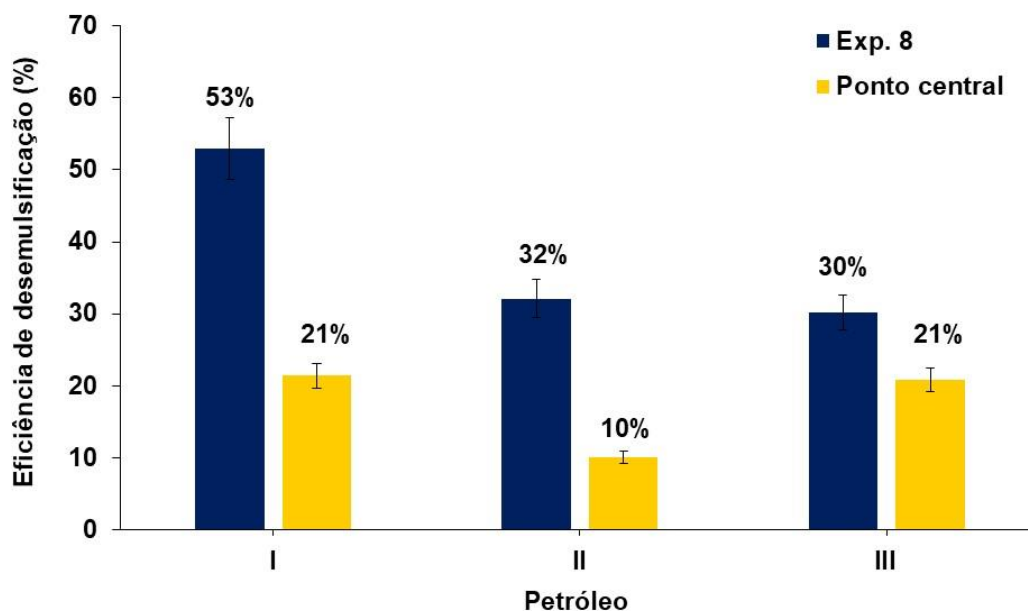
mesmas condições de tempo, temperatura e amplitude de ultrassom do experimento 8, quando a concentração de desemulsificante foi de 70 mg L^{-1} a eficiência sofreu um decréscimo (experimento 16, por exemplo). Também, como pode ser visto no experimento 24, utilizando as mesmas condições do ponto central para tempo, temperatura e amplitude, porém com uma concentração de desemulsificante de 90 mg L^{-1} , a eficiência de desemulsificação foi de apenas 5%. Este comportamento em relação ao desemulsificante pode ser explicado pela natureza dos compostos químicos que funcionam como desemulsificantes, que possuem em sua composição superfícies ativas, assim como os emulsificantes naturais do petróleo. A função dos desemulsificantes é remover os emulsificantes da interface A/O para permitir a coalescência das gotas de água. Porém, se empregados em concentração elevadas, podem ter um efeito contrário substituindo os emulsificantes naturais na interface da emulsão, impedindo a separação das fases.

Diante dos resultados, considerando-se a eficiência obtida para o petróleo I, considerou-se que o uso de 20 min de aplicação do ultrassom, temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 50% de amplitude e 30 mg L^{-1} de desemulsificante, proporcionou os melhores resultados, com uso da sonda de ultrassom modelo 630-0208 com o processador de $20 \text{ kHz}/750 \text{ W}$.

5.2.6 Aplicação do método de desemulsificação assistido por ultrassom para petróleos distintos

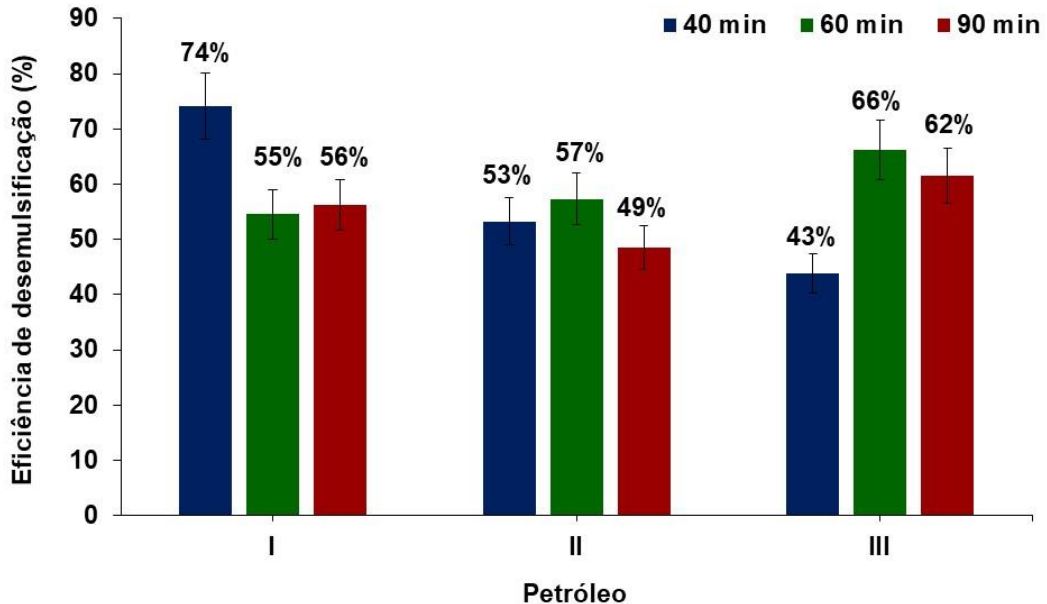
Partindo da condição otimizada com sonda de ultrassom para o petróleo I, foram feitos experimentos aplicando esta condição para os petróleos II e III. Também, foram feitos experimentos aplicando a condição do ponto central para estes petróleos. A Figura 24 mostra a comparação do resultados nas condições dos experimentos 8 e ponto central (experimentos 25, 26 e 27) para os 3 petróleos.

Figura 24 - Eficiência de desemulsificação para os petróleos I, II e III com sonda de ultrassom (20 kHz/750 W). Condições empregadas: 20 g de petróleo e 30 min de sedimentação; Exp 8 - 20 min, 55 °C, 50% de amplitude, 30 mg L⁻¹ de desemulsificante; Ponto central - 15 min, 45 °C, 40% de amplitude, 50 mg L⁻¹ de desemulsificante.



Utilizando a mesma condição otimizada para o petróleo I (experimento 8), a eficiência de desemulsificação para os demais petróleos ficou em torno de 30%, e foi ainda pior na condição do ponto central. Tendo sido observado no planejamento DCCR que o tempo apresentava influência significativa na eficiência de separação, foram feitos experimentos aumentando o tempo de aplicação do ultrassom para todos os petróleos, mantendo as demais condições fixas. Foram avaliados tempos de 40, 60 e 90 min, para todos os petróleos. Os resultados obtidos para 40, 60 e 90 min de aplicação do ultrassom estão mostrados na Figura 25.

Figura 25 - Avaliação do tempo de aplicação do ultrassom com sonda (20 kHz/ 750 W) na eficiência de desemulsificação para os petróleos I, II e III. Condições: 20 g de petróleo, a 55 °C, 50% de amplitude, 30 mg L⁻¹ de desemulsificante e 30 min de sedimentação.



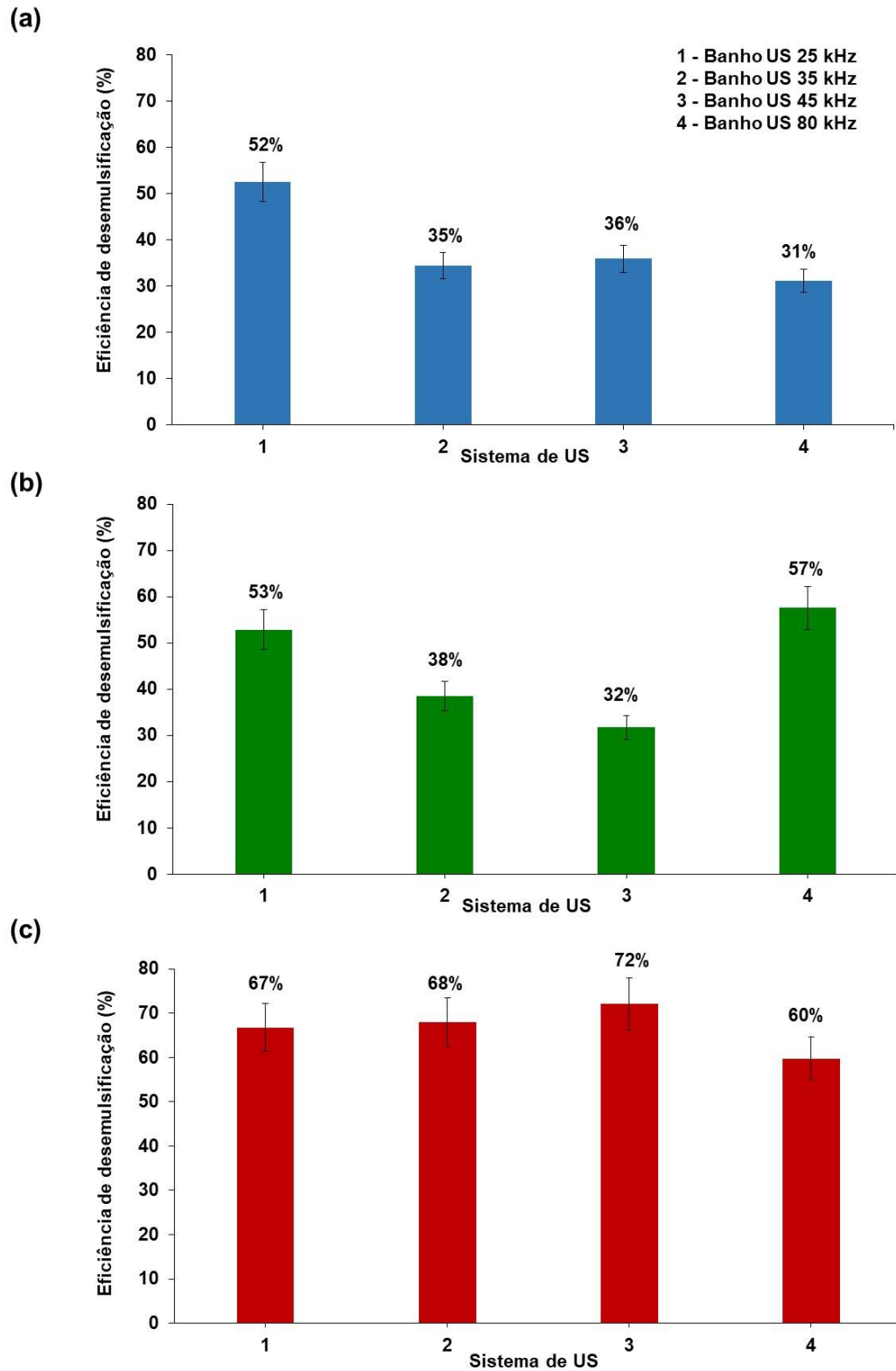
Os resultados obtidos permitem concluir que o tempo ideal para o procedimento de desemulsificação utilizando sonda de ultrassom foi de 40 min para o petróleo I, após este tempo ocorre um decréscimo na eficiência. Entretanto para os petróleos II e III, utilizando 60 min de aplicação do ultrassom é possível obter maiores valores de eficiência, em relação aos demais tempos empregados.

Adicionalmente, empregando um tempo de aplicação de ultrassom de 40 min, foi feita também a avaliação de um tempo maior de sedimentação para todos os petróleos (12 h). Um tempo mais longo resultou em um aumento de 4% na eficiência de desemulsificação para os petróleos I e III. Porém para o petróleo II a eficiência sofreu um decréscimo, sendo de 53% utilizando 30 min de sedimentação para 40% quando o tempo de sedimentação foi de 12 h. Portanto, como o aumento no tempo de sedimentação não resultou em um aumento significativo na eficiência de desemulsificação, o tempo de sedimentação foi mantido em 30 min.

Considerando que o método desenvolvido com as sondas resultou em eficiência de desemulsificação satisfatória, considerando que eficiências de

desemulsificação entre 50 e 70% foram obtidas para os três petróleos, e que isso foi atingido com uso de desemulsificante, foram novamente reavaliados os banhos de ultrassom. Apesar da baixa eficiência inicialmente observada para os banhos, foi feita uma nova abordagem, diante da mudança em relação as condições iniciais, selecionadas com base nos trabalhos prévios para óleos pesados. Foram avaliados os banhos de 25, 35, 45 e 80 kHz com o tempo de aplicação do ultrassom otimizado para cada óleo. A amplitude de ultrassom foi mantida em 100% para estes experimentos e foi utilizado o frasco de fundo plano. Os resultados estão mostrados na Figura 26.

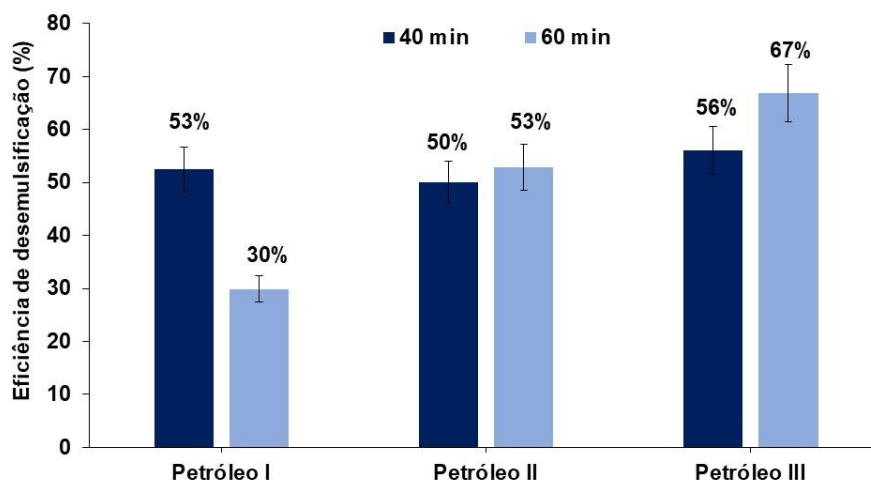
Figura 26 - Comparação da eficiência de desemulsificação para banhos de ultrassom de 25, 35, 45 e 80 kHz para os diferentes petróleos: (a) petróleo I, (b) petróleo II e (c) petróleo III. Condições: 20 g de petróleo, 55 °C, 100% de amplitude, 30 mg L⁻¹ de desemulsificante, 40 min de ultrassom para o petróleo I e 60 min para petróleos II e III, 30 min de sedimentação.



Para o petróleo I, com o aumento da frequência de ultrassom ocorreu um decréscimo na eficiência de extração, enquanto que para o petróleo III não houve grande variação comparando as diferentes frequências. Portanto, ficou difícil estabelecer um padrão de comportamento geral da eficiência de desmulsificação em função da frequência. Para o petróleo II entretanto, observou-se que para o banho de maior frequência, 80 kHz, foi obtida maior maior eficiência, comparando-o com os demais sistemas. Por isso para este petróleo foi feito o mesmo experimento no banho de 130 kHz, buscando aumentar ainda mais a eficiência de separação da emulsão. Porém, o resultado obtido foi de 49%, inferior ao resultado obtido para o banho de 80 kHz.

Além do tempo otimizado para o processo de desmulsificação com sonda de ultrassom para cada petróleo (40 min para petróleo I e 60 min para os petróleo II e III) foi feita a avaliação do tempo para o banho de 25 kHz. Esse banho foi escolhido devido ao fato de proporcionar a maior eficiência de extração para o petróleo I e eficiência similar para os demais. Na Figura 27 estão mostrados os valores de eficiência de desmulsificação para os três petróleos utilizando o banho de 25 kHz, nos tempos de 40 e 60 min, e nas demais condições já otimizadas (temperatura de 55°C, 100% de amplitude e 30 mg L⁻¹ de desmulsificante).

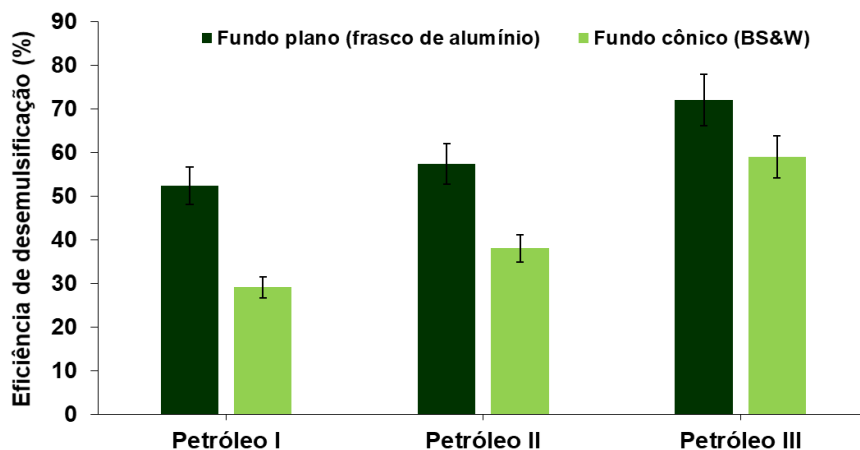
Figura 27 - Avaliação do tempo de desmulsificação utilizando banho de ultrassom de 25 kHz. Condições: 20 g de petróleo, a 55 °C, 100% de amplitude, 30 mg L⁻¹ de desmulsificante e 30 min de sedimentação.



O comportamento da eficiência de desemulsificação em relação ao tempo utilizando o banho de ultrassom de 25 kHz de frequência é similar ao comportamento observado quando é utilizada a sonda de ultrassom de 20 kHz/750 W. Por isso as condições de tempo otimizadas para os petróleo I, II e III são respectivamente de, 40, 60 e 60 min, para os dois sistemas de ultrassom utilizados.

Nos banhos em que foi obtido o melhor desempenho em relação a separação da emulsão para cada óleo (banho de 25 kHz para o petróleo I, banho de 80 kHz para o petróleo II e banho de 45 kHz para o petróleo III) foi feita a comparação do uso do frasco de fundo plano (reator de alumínio), com o frasco de fundo cônico BS&W. Essa avaliação foi realizada pois a forma de interação das ondas de ultrassom com a emulsão, quando a aplicação acontece com sondas e com banhos de ultrassom, ocorre de maneira diferente. No caso das sondas, estas estão inseridas diretamente na emulsão e, portanto, a onda é dissipada na emulsão. Porém, no caso dos banhos, as ondas de ultrassom são dissipadas no meio de propagação utilizado no banho (neste caso água) e após precisam penetrar no frasco utilizado. Portanto foi realizada esta avaliação com o objetivo de determinar o melhor frasco separador para o método de desemulsificação com banhos de ultrassom. Na Figura 28 estão mostrados os resultados obtidos para a eficiência de desemulsificação nos banhos de ultrassom utilizando o frasco separador de fundo plano e de fundo cônico.

Figura 28 - Comparação do processo de desemulsificação em banhos de ultrassom empregando diferentes frascos separadores. Condições: 20 g de petróleo, 40 min para o petróleo I e 60 min para os petróleos II e III, 55 °C, 100% de amplitude, 30 mg L⁻¹ de desemulsificante e 30 min de sedimentação.



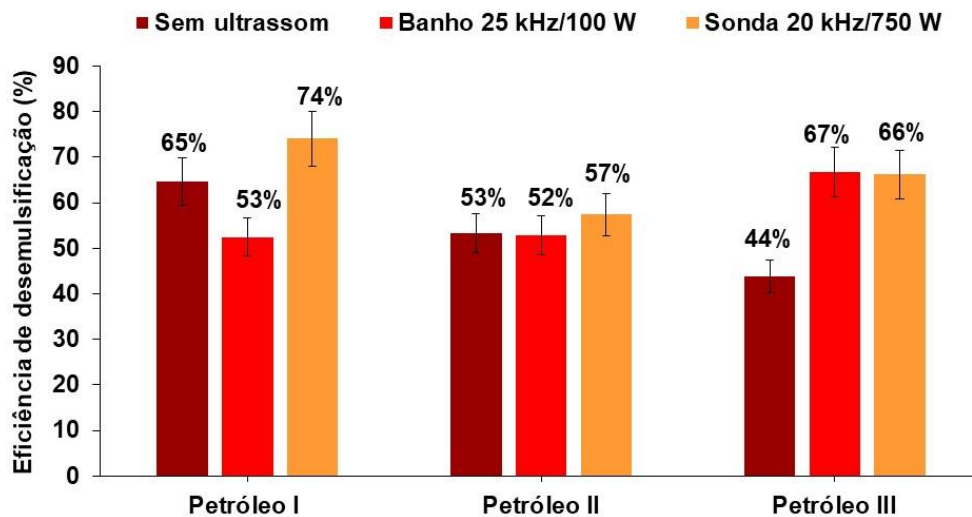
Assim como foi observado para os experimentos com aplicação direta do ultrassom, em que a utilização do frasco separador de fundo plano favoreceu mais a formação de uma população de gotas com maior diâmetro quando comparado ao frasco de fundo cônico, foi possível observar que nos banhos de ultrassom o frasco de fundo plano também resultou em melhor eficiência, para todos os petróleos avaliados. Portanto, o frasco separador de fundo plano (frasco de alumínio) foi o mais adequado para o processo de desemulsificação empregando sondas de ultrassom ou banhos.

5.2.7 Avaliação do método de desemulsificação na ausência de ultrassom (condição de “silêncio”)

Para avaliar o efeito do ultrassom no processo de desemulsificação foram feitos experimentos na condição otimizada para cada petróleo, sem o emprego do ultrassom. Para isso foi utilizada uma incubadora tipo *shaker*, que permite o aquecimento sob agitação e as amostras foram colocadas no frasco de alumínio de fundo plano. Foi utilizada agitação de 150 rpm, a 55 °C, com concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹. O tempo de agitação para cada petróleo foi aquele otimizado para cada um (40 min para o petróleo I e 60 min para os petróleos II e III).

Os resultados obtidos para o processo de desemulsificação sem ultrassom foram comparados com os resultados do processo de desemulsificação empregando o ultrassom, por meio da aplicação direta e indireta (sonda e banho) e estão mostrados na Figura 29.

Figura 29 - Comparação do processo de desemulsificação empregando ultrassom em banho 25 kHz/100 W (100% de amplitude) e em sonda 20 kHz/750 W (50% de amplitude) e sem o emprego do ultrassom (*shaker*). Condições: 20 g de petróleo, tempo de 40 min para o petróleo I e 60 min para os petróleos II e III, 55 °C, 30 mg L⁻¹ de desemulsificante e 30 min de sedimentação.



A partir dos resultados apresentados na Figura 29 é possível observar que o uso do ultrassom, principalmente em sondas, em geral, forneceu eficiências melhores. Porém, é possível inferir que o principal agente no processo de desemulsificação do petróleos I, II e III esteja sendo o desemulsificante químico, pois sem o uso do mesmo não é possível obter separação satisfatória para nenhum dos petróleos. Quando o desemulsificante não foi usado, a eficiência de desemulsificação obtida para o petróleo I, utilizando a sonda de ultrassom nas condições já otimizadas para esse óleo, foi de 20%. Este valor, também na ausência de desemulsificante, foi ainda menor quando foi utilizado o banho de ultrassom ou o método sem o uso de ultrassom.

Quando o desemulsificante foi empregado no processo, para o petróleo II, as eficiências de desemulsificação, empregando ultrassom (na forma de banho ou sonda de ultrassom) e sem o uso deste, são similares e não é possível afirmar que o

ultrassom contribua para a separação da emulsão A/O. Para o petróleo I, há um aumento de 9% na eficiência de separação quando o processo com o uso do ultrassom com sonda é comparado ao processo na ausência de ultrassom. Porém com o banho de ultrassom, isso não se observou. Portanto, é possível concluir que a aplicação direta do ultrassom na emulsão A/O tem efeito positivo na coalescência e separação da água. Para o petróleo III, ambas as formas de aplicação do ultrassom, banhos e sonda, possibilitaram a obtenção de eficiências de extração superiores ao valor obtido para o processo sem o uso de ultrassom.

5.2.8 Potência e intensidade de potência liberada no processo de desemulsificação

A potência liberada no meio reacional foi determinada por calorimetria. Para isso, a mesma massa de óleo empregada nos processos de desemulsificação foi usada e a variação da temperatura do óleo em um determinado intervalo de tempo foi determinada, empregando um termômetro digital. A potência e a intensidade de potência liberada foi calculada e os resultados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Potência e intensidade de potência por calorimetria para os sistemas de ultrassom propostos para o método de desemulsificação.

Sistema	Potência (W)		
	Petróleo I	Petróleo II	Petróleo III
Banho US 25 kHz/100 W	1,6	1,0	1,1
Sonda US 20 kHz/ 750 W	2,4	2,0	2,1
Sem ultrassom (150 rpm)	0,1	0,04	0,2
	Intensidade de potência (W dm ⁻³)		
	Petróleo I	Petróleo II	Petróleo III
Banho US 25 kHz/100 W	70,6	46,4	52,5
Sonda US 20 kHz/ 750 W	107,2	91,4	102,9
Sem ultrassom (150 rpm)	3,2	2,0	7,7

Apesar da intensidade de potência para a sonda de ultrassom ser superior aos demais sistemas, foi possível observar que esse parâmetro não teve relação direta

com a separação, principalmente por que as eficiências entre os sistemas de ultrassom, banho e sonda, não apresentaram significativa diferença.

5.2.9 Caracterização dos petróleos após o proceso de desemulsificação

Após a separação da emulsão A/O de petróleos, a fase oleosa obtida foi caracterizada tanto quanto a parâmetros que já haviam sido determinados na emulsão antes do processo de desemulsificação (teor de água, de sais e de sedimentos) como também pela determinação de outros parâmetros relevantes: densidade, °API, viscosidade, acidez, concentração de metais, de S e de N. O objetivo dessa caracterização final foi determinar se ocorreu a remoção de outros contaminantes além da água, como por exemplo sais e sedimentos, e obter as propriedades que caracterizam os petróleos, como °API, viscosidade e densidade.

A determinação do °API é importante pois durante o processo de desemulsificação pode ocorrer perda de compostos voláteis e hidrocarbonetos leves, principalmente pelo fato de que a desemulsificação ocorre em um sistema aberto e aquecido a 55 °C. Além do °API, é possível que a densidade e a viscosidade sofram alterações após a separação da emulsão, visto que o teor de água interfere na medida de ambas propriedades e causa um aumento considerável na viscosidade dos óleos.

A determinação de outros parâmetros também agrega informações úteis. A remoção de outros compostos, além da água, é desejada para os processos de tratamento primário, como é o caso dos sais e sedimentos que são contaminantes extrínsecos do petróleo e podem provocar problemas de corrosão, no caso dos sais, além de atuar como agentes emulsificantes na formação de emulsões, no caso dos sedimentos. Na Tabela 15 são mostrados os valores obtidos para os teores de sais e de sedimentos para os petróleos I, II e III após os processos de desemulsificação com banho e sonda de ultrassom e sem ultrassom, acompanhados dos valores originais (emulsão *in natura*) para comparação.

Tabela 15 - Teor de sais e de sedimentos dos petróleos I, II e III antes e após os processos de desemulsificação empregando ultrassom, sem ultrassom e nos petróleos sem tratamento (emulsões *in natura*).

	Teor de sais (% m m ⁻¹)	Teor de sedimentos (% m m ⁻¹)
Petróleo I		
sem tratamento (emulsão <i>in natura</i>)	2,42 ± 0,04	2,77 ± 0,33
após desemulsificação em banho de US*	1,93 ± 0,06	1,99 ± 0,11
após desemulsificação em sonda de US**	1,89 ± 0,03	2,58 ± 0,04
após desemulsificação sem US***	2,11 ± 0,07	2,46 ± 0,08
Petróleo II		
sem tratamento (emulsão <i>in natura</i>)	0,76 ± 0,01	1,15 ± 0,12
após desemulsificação em banho de US*	0,63 ± 0,07	0,84 ± 0,05
após desemulsificação em sonda de US**	0,69 ± 0,01	0,17 ± 0,02
após desemulsificação sem US***	0,66 ± 0,01	0,91 ± 0,05
Petróleo III		
sem tratamento (emulsão <i>in natura</i>)	3,10 ± 0,02	2,47 ± 0,35
após desemulsificação em banho de US*	2,01 ± 0,12	0,61 ± 0,04
após desemulsificação em sonda de US**	1,47 ± 0,02	0,52 ± 0,04
após desemulsificação sem US***	2,57 ± 0,05	0,26 ± 0,01

* fase oleosa da emulsão após desemulsificação empregando banho de US de 25 kHz/ 100 W, temperatura de 55° C, amplitude de 100%, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

** fase oleosa da emulsão após desemulsificação empregando sonda de US de 20 kHz/ 750 W, temperatura de 55° C, amplitude de 50%, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

*** fase oleosa da emulsão após desemulsificação sem US empregando agitação (150 rpm), temperatura de 55° C, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

Em relação a remoção de sais durante o processo de desemulsificação, ao contrário do que era esperado, a eficiência de extração foi inferior a eficiência de extração de água para todos os petróleos avaliados. O maior valor de eficiência de remoção de sal para o petróleo I foi de 22%, obtido com a aplicação de ultrassom de forma direta (sonda) e para o petróleo II de 17%, obtido com a aplicação do ultrassom de forma indireta (banho). Para o petróleo III a máxima eficiência foi de 53% empregando a sonda de ultrassom no processo de desemulsificação.

A remoção de sedimentos não teve a mesma eficiência que a remoção de água, tendo atingido o maior valor, 28%, com a aplicação do banho de ultrassom, para o

petróleo I. Para os petróleos II e III a eficiência de remoção de sedimentos foi significativa, sendo de 85% e 79% respectivamente, utilizando a sonda de ultrassom. Ainda para o petróleo III, o método na ausência de ultrassom, com a aplicação da agitação e aquecimento, se mostrou mais eficiente para a remoção de sedimentos que os demais, tendo atingido um valor de 89% de eficiência de extração.

Quanto aos valores de °API, densidade, viscosidade dinâmica e cinemática e TAN obtido para os petróleos após os processos de desmulsificação, a Tabela 16 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 16 - Caracterização dos petróleos após desemulsificação, n=3.

	°API	Densidade (g cm ⁻³)	Viscosidade dinâmica (mPa s)	Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹)	TAN (mg KOH g ⁻¹)
Petróleo I					
após desemulsificação em banho de US*	20,9	0,9106 ± 0,0001	65	71	2,99 ± 0,16
após desemulsificação em sonda de US**	23,1	0,8974 ± 0,0003	58	64	2,67 ± 0,08
após desemulsificação sem US***	22,8	0,8991 ± 0,0002	68	75	2,26 ± 0,20
Petróleo II					
após desemulsificação em banho de US*	14,9	0,9492 ± 0,0014	4825	5083	2,37 ± 0,13
após desemulsificação em sonda de US**	14,7	0,9510 ± 0,0023	4775	5021	2,68 ± 0,21
após desemulsificação sem US***	14,1	0,9547 ± 0,0010	4887	5119	2,48 ± 0,03
Petróleo III					
após desemulsificação em banho de US*	13,6	0,9585 ± 0,0001	575	600	1,81 ± 0,19
após desemulsificação em sonda de US**	16,1	0,9419 ± 0,0003	508	539	3,25 ± 0,24
após desemulsificação sem US***	14,4	0,9532 ± 0,0002	1539	1615	1,82 ± 0,20

* fase oleosa da emulsão após desemulsificação empregando banho de US de 25 kHz/ 100 W, temperatura de 55° C, amplitude de 100%, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

** fase oleosa da emulsão após desemulsificação empregando sonda de US de 20 kHz/ 750 W, temperatura de 55° C, amplitude de 50%, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

*** fase oleosa da emulsão após desemulsificação sem US, empregando agitação (150 rpm), temperatura de 55° C, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

É possível observar a partir dos resultados da Tabela 16 que não há significativas diferenças nos valores de °API, densidade e viscosidade para os petróleos I e II, comparando os diferentes processos de desemulsificação. Porém para o petróleo III, a viscosidade utilizando ultrassom foi pelo menos três vezes menor que a do processo na ausência do ultrassom, isso pode ser explicado devido ao fato que a remoção de água é maior nos processos com ultrassom, para este petróleo, e a água é responsável por um aumento na viscosidade da emulsão. Portanto é esperado que nos óleos onde tenha ocorrido maior redução do teor de água, a viscosidade seja inferior.

A determinação de metais, S, e N também foi realizada nos petróleos coletados após a desemulsificação. As Tabelas 17, 18 e 19 mostram os resultados obtidos para a concentração destes elementos após os procedimentos otimizados de separação de emulsão utilizando os sistemas de ultrassom (banho e sonda) e o sistema sem a aplicação do ultrassom.

Tabela 17 - Concentração de metais, S, N e Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$) no petróleo I após desemulsificação assistida por ultrassom, n=3.

Analito	Petróleo I, Banho US*	Petróleo I, Sonda US**	Petróleo I, sem US***
Ba	0,53 \pm 0,02	0,89 \pm 0,01	0,87 \pm 0,04
Ca	858 \pm 20	894 \pm 18	937 \pm 104
Cd	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Co	< 0,7	< 0,7	< 0,7
Cr	< 0,27	< 0,27	< 0,27
Cu	< 0,96	< 0,96	< 0,96
Fe	6,80 \pm 0,36	6,38 \pm 0,11	6,92 \pm 0,05
K	44,5 \pm 0,3	43,7 \pm 4,2	48,9 \pm 0,7
Li	2,80 \pm 0,01	2,62 \pm 0,06	2,93 \pm 0,06
Mg	63,2 \pm 5,1	77,9 \pm 1,5	70 \pm 1
Mn	1,23 \pm 0,02	1,37 \pm 0,03	1,47 \pm 0,02
Na	6805 \pm 510	6799 \pm 172	6848 \pm 422
Ni	12,8 \pm 0,1	11,8 \pm 0,3	12,4 \pm 1,3
Sr	10,3 \pm 0,2	10,8 \pm 0,1	11,4 \pm 1,2
V	12,9 \pm 0,1	12,5 \pm 0,2	13,3 \pm 1,4
Cl	11698 \pm 390	11446 \pm 198	12804 \pm 400
S	2345 \pm 238	2667 \pm 288	2097 \pm 125
N	1159 \pm 137	1788 \pm 121	1274 \pm 126

* fase oleosa da emulsão após desemulsificação empregando banho de US de 25 kHz/ 100 W, temperatura de 55° C, amplitude de 100%, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

** fase oleosa da emulsão após desemulsificação empregando sonda de US de 20 kHz/ 750 W, temperatura de 55° C, amplitude de 50%, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

*** fase oleosa da emulsão após desemulsificação sem US empregando agitação (150 rpm), temperatura de 55° C, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

Tabela 18 - Concentração de metais, S, N e Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$) no petróleo II após desemulsificação assistida por ultrassom, n=3.

Analito	Petróleo II, Banho US*	Petróleo II, Sonda US**	Petróleo II, sem US***
Ba	0,33 \pm 0,03	0,43 \pm 0,02	0,39 \pm 0,01
Ca	599 \pm 21	568 \pm 48	546 \pm 25
Cd	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Co	< 0,7	< 0,7	< 0,7
Cr	0,44 \pm 0,04	0,48 \pm 0,04	0,57 \pm 0,01
Cu	< 0,96	< 0,96	< 0,96
Fe	22,5 \pm 0,7	23,7 \pm 1,1	23,2 \pm 0,6
K	26,2 \pm 1,4	32,0 \pm 1,2	33,6 \pm 1,0
Li	0,34 \pm 0,02	0,39 \pm 0,02	0,38 \pm 0,01
Mg	129 \pm 2	110 \pm 8	110 \pm 6
Mn	0,58 \pm 0,02	0,79 \pm 0,03	0,78 \pm 0,02
Na	1277 \pm 105	1783 \pm 135	1687 \pm 78
Ni	22,8 \pm 0,6	22,6 \pm 1,0	23,0 \pm 0,6
Sr	17,6 \pm 0,7	18,4 \pm 0,8	18,0 \pm 0,6
V	28,0 \pm 0,8	28,5 \pm 1,0	30,0 \pm 0,9
Cl	3829 \pm 428	4165 \pm 65	4024 \pm 26
S	3867 \pm 177	3174 \pm 337	3198 \pm 132
N	1997 \pm 70	1710 \pm 129	1965 \pm 140

* fase oleosa da emulsão após desemulsificação empregando banho de US de 25 kHz/ 100 W, temperatura de 55° C, amplitude de 100%, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

** fase oleosa da emulsão após desemulsificação empregando sonda de US de 20 kHz/ 750 W, temperatura de 55° C, amplitude de 50%, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

*** fase oleosa da emulsão após desemulsificação sem US empregando agitação (150 rpm), temperatura de 55° C, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

Tabela 19 - Concentração de metais, S, N e Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$) no petróleo III após desemulsificação assistida por ultrassom, n=3.

Analito	Petróleo III, Banho US*	Petróleo III, Sonda US**	Petróleo III, sem US***
Ba	0,51 \pm 0,05	0,61 \pm 0,008	0,55 \pm 0,02
Ca	384 \pm 11	1513 \pm 12	147 \pm 12
Cd	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Co	0,89 \pm 0,07	1,07 \pm 0,07	1,40 \pm 0,05
Cr	< 0,27	< 0,27	< 0,27
Cu	< 0,96	< 0,96	< 0,96
Fe	24,0 \pm 1,7	21,4 \pm 0,9	20,9 \pm 0,8
K	109 \pm 11	544 \pm 10	25,5 \pm 3,9
Li	1,63 \pm 0,05	1,57 \pm 0,01	0,32 \pm 0,004
Mg	540 \pm 14	396 \pm 17	143 \pm 1
Mn	0,60 \pm 0,03	0,62 \pm 0,03	1,09 \pm 0,07
Na	5949 \pm 199	4375 \pm 76	1269 \pm 141
Ni	12,2 \pm 0,2	12,1 \pm 0,3	20,5 \pm 1,8
Sr	22,9 \pm 0,9	22,1 \pm 0,2	9,88 \pm 0,31
V	15,3 \pm 1,8	23,1 \pm 0,6	22,8 \pm 1,9
Cl	12175 \pm 705	8925 \pm 100	15583 \pm 288
S	2779 \pm 305	2562 \pm 162	914 \pm 69
N	1767 \pm 150	1087 \pm 61	373 \pm 26

* fase oleosa da emulsão após desemulsificação empregando banho de US de 25 kHz/ 100 W, temperatura de 55° C, amplitude de 100%, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

** fase oleosa da emulsão após desemulsificação empregando sonda de US de 20 kHz/ 750 W, temperatura de 55° C, amplitude de 50%, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

*** fase oleosa da emulsão após desemulsificação sem US empregando agitação (150 rpm), temperatura de 55° C, tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para petróleo I e 60 min para petróleos II e III, concentração de desemulsificante de 30 mg L⁻¹.

Para os petróleos I e II não houve alteração significativa nas concentrações de metais comparando os três processos de desemulsificação empregados, porém para o petróleo III ocorreram variações nas concentrações quando comparados os sistemas de desemulsificação. Isso está diretamente atrelado ao elevado teor de água deste óleo e à tendência dos elementos estarem presentes em fase aquosa. Para Ca, K, Li, Mg, Na e Sr, é possível observar que houve um decréscimo na concentração quando utilizado o sistema na ausência de ultrassom, indicando que, possivelmente,

devido à agitação do meio, estes metais, que provavelmente estejam dissolvidos na fase aquosa na forma de sais, sejam extraídos junto com esta fase.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto um método de desemulsificação para petróleos de características distintas e difícil dessalgabilidade utilizando o ultrassom. A aplicação do ultrassom, de forma direta ou indireta, sem o uso de aditivos químicos, não foi suficiente para promover a separação da água emulsionada para os petróleos I e II, que possuem baixos teores de água, 8,23 e 2,99% respectivamente. Apesar disso, para o petróleo III (cujo teor de água original era de 78,3%), foi possível obter uma separação da fase aquosa da emulsão, alcançando valores em torno de 20% de eficiência para os banhos de 25, 35, 37 e 45 kHz.

Com a utilização de desemulsificante químico, foi possível promover a separação da emulsão dos petróleos I e II, além de aumentar a eficiência de desemulsificação para o petróleo III. Foram avaliadas diferentes sondas de ultrassom e foi possível identificar que o formato das sondas possui influência no processo de aumento da DTG das emulsões; logo, isto sugere que haja sinergismo entre a presença do desemulsificante e as consequências do ultrassom na emulsão. Além disso, frascos com diferentes formatos foram avaliados para uso como frascos separadores e foi constatado que utilizando um frasco de fundo plano (béquer) ocorreu a formação de uma população de gotas com maior diâmetro do que quando é utilizado um frasco de fundo cônico do tipo BS&W. Utilizando a sonda e o frasco que promoveram aumento mais significativo na DTG (sonda modelo 630-0208 e frasco de fundo plano), o método de desemulsificação foi otimizado para o petróleo I, utilizando o processador de ultrassom de 20 kHz/ 750 W via planejamento DCCR, e posteriormente as condições do método foram aplicadas aos demais petróleos. A eficiência de desemulsificação para os petróleos I, II e III utilizando o processador de 20 kHz/750 W acoplado à sonda de ultrassom modelo 630-0208 nas condições otimizadas (tempo de aplicação do ultrassom de 40 min para o petróleo I e 60 min para os petróleos II e III, temperatura de 55 °C, amplitude de 50%, 30 mg L⁻¹ de desemulsificante e tempo de sedimentação de 30 min) foi de 74, 57 e 66%, respectivamente.

Os banhos de ultrassom foram avaliados para o processo de desemulsificação, empregando as condições já otimizadas para sondas. Embora as eficiências obtidas

com o sistema de aplicação indireta de ultrassom foram inferiores quando comparados aos resultados obtidos com aplicação direta (sonda), para todos os petróleos avaliados, é possível obter separação satisfatória para os petróleos avaliados no trabalho com os dois sistemas de ultrassom (aplicação direta e indireta).

O emprego de um método sem o uso de ultrassom (condições de “silêncio”) também foi avaliado. Embora os resultados sejam inferiores aos obtidos com a sonda de ultrassom, é possível inferir que o principal agente no processo de desemulsificação esteja sendo o desemulsificante químico, pois sem o uso deste a eficiência de separação obtida com os sistemas de ultrassom é inferior ao valor obtido quando foi utilizado desemulsificante nas mesmas condições de tempo, temperatura e amplitude. Apesar disso, considerando que, embora baixa, a eficiência de separação de água na ausência de desemulsificante com uso de sonda de ultrassom é melhor que a obtida com banhos ou sem ultrassom e que foram constatadas influências de parâmetros diretamente relacionados ao ultrassom, como o modelo da sonda e a amplitude, pode-se inferir também que haja sinergismo entre a atuação do desemulsificante e os efeitos do ultrassom.

Embora não tenha sido possível obter um teor de água inferior ao valor que é aceito pelas refinarias (< 1%), é importante salientar que os três petróleos utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram considerados de difícil dessalgabilidade, tendo se mostrado resistentes à desemulsificação por métodos convencionais. Portanto o desenvolvimento de um método assistido por ultrassom para estes petróleos, mostrou-se uma alternativa viável e de fácil aplicação, considerando que é realizado em temperatura relativamente baixa (55 °C), à pressão atmosférica e com o uso de uma baixa concentração de desemulsificante (30 mg L⁻¹). Investigações futuras são sugeridas para ampliação do método a outros petróleos, para compreensão dos fenômenos envolvidos no ultrassom e para a preservação de propriedades importantes do óleo, tais como o °API.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-AAL, H. K.; AGGOUR, M.; FAHIM, M. A. **Petroleum and Gas Field Processing**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003. 364 p. .
- AL-SAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A.; ELSHARKAWY, A. M. Effect of Inorganic Solids, Wax to Asphaltene Ratio, and Water Cut on the Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, n. 5, p. 597-604, 2009.
- ANP. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2019 [da] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2019.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. O pré-sal. . 2020. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/carregamento-comercializacao-autoprodutor-autoimportador-consumo-em-refinarias-e-fafens/2-uncategorised/4076-o-pre-sal>>. Acesso em: 4 abr. 2020.
- ANTES, F. G. **Desemulsificação de petróleos assistida por ultrassom e posterior caracterização das fases água e óleo**. 2011. 166 p. Tese (Doutorado em Química Analítica)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.
- ANTES, F. G. et al. Feasibility of low frequency ultrasound for water removal from crude oil emulsions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 25, p. 70-75, 2015.
- ANTES, F. G. et al. Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 541-546, 2017.
- ASTM. Annual Book of ASTM Standards: section 05 - Petroleum products, lubricants and fossil fuels. . **American Society for Testing and Materials**, 2011.
- ATEHORTÚA, C. M. G. et al. Design and Implementation of the Frequency Control in an Ultrasonic Break Water-in-Oil Emulsion Chamber. **Physics Procedia**, v. 70, p. 42-45, 2015.
- ATEHORTÚA, C. M. G. et al. Water-in-oil emulsions separation using an ultrasonic standing wave coalescence chamber. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 57, p. 57-61, 2019.
- BOBRA, M., *A study of water-in-oil emulsification*, Canada, 1992.
- BP. British Petroleum. Statistical review of world energy. . 2019. Disponível em:<<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: 07 maio 2020.
- BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2. ed. . Rio de Janeiro: LTC, 2014. 300 p.

CHECK, G. R. Two-stage ultrasonic irradiation for dehydration and desalting of crude oil: A novel method. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 81, p. 72-78, 2014.

CHECK, G. R.; MOWLA, D. Theoretical and experimental investigation of desalting and dehydration of crude oil by assistance of ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 378-385, 2013.

CHEEKE, J. D. N. **Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves**. Boca Raton, FL.: CRC Press, 2010. 480 p. .

CZARNECKI, J. Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1253-1257, 2009.

CZARNECKI, J.; MORAN, K. On the Stabilization Mechanism of Water-in-Oil Emulsions in Petroleum Systems. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 5, p. 2074-2079, 2005.

CZARNECKI, J.; TCHOUKOV, P.; DABROS, T. Possible Role of Asphaltenes in the Stabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 9, p. 5782-5786, 2012.

DRUZIAN, G. et al. Rare earth element determination in heavy crude oil by USN-ICP-MS after digestion using a microwave-assisted single reaction chamber. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, p. 1185-1191, 2016.

EIA, U. S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2019 with projections to 2050. 2020. Disponível em:<<https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>>. Acesso em: 08 jul. 2020.

ENSMINGER, D.; BOND, L. J. **Ultrasonics: Fundamentals, Technologies and Applications**. 3. ed. Boca Raton, FL. : CRC Press, 2011. 765 p.

EOW, J. S.; GHADIRI, M. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, n. 2, p. 357-368, 2002.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2019: Ano Base 2018. p. 292 p. , 2019.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados** 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 282 p. .

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 333, n. 1, p. 67-81, 2009.

IBP. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Relevância do petróleo o Brasil 2019. Disponível em:<<https://rdstation->

static.s3.amazonaws.com/cms%2Ffiles%2F49401%2F1566244541Publicao_IBP_EY-final.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2020.

IEA. International Energy Agency. Global Energy Review 2019. 2019. Disponível em:<<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2019>>. Acesso em: 10 jul. 2020.

IEA. World Energy Outlook 2018. 2018. Disponível em:<<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018>>. Acesso em: 09 jul. 2020.

ISSAKA, S. Review on the Fundamental Aspects of Petroleum Oil Emulsions and Techniques of Demulsification. **Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology**, v. 06, 2015.

KANG, W. et al. Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 545, p. 197-204, 2018.

KHAJEHESAMEDINI, A. et al. Experimental and theoretical study of crude oil pretreatment using low-frequency ultrasonic waves. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, p. 383-395, 2018.

KIMURA, T. et al. Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, n. 3, p. S157-S161, 1996.

KOKAL, S. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. **SPE Production & Facilities**, v. 20, p. 5-13, 2005.

LEE, R. F. Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 5, n. 2, p. 117-126, 1999.

LEONG, T. et al. Ultrasonic Separation of Particulate Fluids in Small and Large Scale Systems: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 47, p. 16555-16576, 2013.

LUO, X. et al. Phase separation technology based on ultrasonic standing waves: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, p. 287-298, 2018.

LUO, X. et al. Enhanced separation of water-in-oil emulsions using ultrasonic standing waves. **Chemical Engineering Science**, v. 203, p. 285-292, 2019.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing** 1. ed. Weinheim: Wiley VCH, 2002. 314 p. .

MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n. 1, p. 23-34, 1997.

PEDROTTI, M. F. et al. Intensification of ultrasonic-assisted crude oil demulsification based on acoustic field distribution data. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 53-59, 2018.

PETROBRAS. Comunicação Bacia de Santos. Pré-sal Bacia de Santos. 2020. Disponível em: <<https://www.comunicabaciadesantos.com.br/conteudo/pr%C3%A9-sal-bacia-de-santos.html>>. Acesso em: 10 jul. 2020.

PINTO, R. U. **Desenvolvimento de método para remoção de água, sal e sedimento de petróleos do pré-sal empregando radiação micro-ondas**. 2019. 98 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2019.

RAMALHO, J. B. V. S.; SILVA, A. L. F. **Emulsões do tipo água-em-óleo no processamento primário de petróleo** Rio de Janeiro Universidade Petrobras, 2007. 56 p. .

RAYA, S. A. et al. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, n. 4, p. 1711-1728, 2020.

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; TASSINARI, C. C. G. Pré-sal: Geologia e Exploração. **Revista USP**, v. 95, p. 33 - 42, 2012.

SAAD, M. A. et al. An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification of Crude Oil Emulsions. **Processes**, v. 7, n. 7, 2019.

SAMS, G. W.; ZAOUK, M. Emulsion Resolution in Electrostatic Processes. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 1, p. 31-37, 2000.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. . 1. ed. Weinheim: Wiley VCH, 2005. 463 p. .

SJÖBLOM, J. **Emulsions and Emulsion Stability**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 980 p. .

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: Wiley-Blackwell, 2002.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Emulsions and Oil Treating Equipment**. 1 ed. Gulf Professional Publishing, 2008. 304 p. .

TADROS, T. F. **Emulsion Formation and Stability**. 1. ed. Weinheim: Wiley VCH, 2013. 272 p. .

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 1 ed. . Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 272 p. .

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para Cientistas e Engenheiros Vol.1- Mecânica, Oscilações e Ondas, Termodinâmica**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 788 p. .

UMAR, A. A. et al. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 673-690, 2018.

WANG, Z.; GU, S.; ZHOU, L. Research on the static experiment of super heavy crude oil demulsification and dehydration using ultrasonic wave and audible sound wave at high temperatures. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 1014-1020, 2018.

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**, v. 135, p. 498-504, 2015.

XIE, W.; LI, R.; LU, X. Pulsed ultrasound assisted dehydration of waste oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 26, p. 136-141, 2015.

XU, X. et al. Research on ultrasound-assisted demulsification/dehydration for crude oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 57, p. 185-192, 2019.

YANG, X. g.; TAN, W.; TAN, X. f. Demulsification of Crude Oil Emulsion via Ultrasonic Chemical Method. **Petroleum Science and Technology**, v. 27, n. 17, p. 2010-2020, 2009.

YE, G. et al. Application of ultrasound on crude oil pretreatment. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 12, p. 2346-2350, 2008.

YE, G. et al. Desalting and dewatering of crude oil in ultrasonic standing wave field. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 70, n. 1, p. 140-144, 2010.

YI, M.; HUANG, J.; WANG, L. Research on Crude Oil Demulsification Using the Combined Method of Ultrasound and Chemical Demulsifier. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 9147926, 2017.

ZOLFAGHARI, R. et al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 377-407, 2016.

APÊNDICE A - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA OBTIDAS COM O PLANEJAMENTO FATORIAL PARA SONDA 20 kHz/ 750 W

