



**UFSM**

**Tese de Doutorado**

**DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS ASSISTIDA  
POR ULTRASSOM E POSTERIOR  
CARACTERIZAÇÃO DAS FASES ÁGUA E ÓLEO**

**Fabiane Goldschmidt Antes**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS – Brasil**

**2011**

**DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS ASSISTIDA POR  
ULTRASSOM E POSTERIOR CARACTERIZAÇÃO DAS FASES ÁGUA  
E ÓLEO**

por

**Fabiane Goldschmidt Antes**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal de Santa Maria (RS),  
como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor  
em Química**

Santa Maria, RS - Brasil

2011

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado

**DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS ASSISTIDA POR ULTRASSOM E  
POSTERIOR CARACTERIZAÇÃO DAS FASES ÁGUA E ÓLEO**

elaborada por  
**Fabiane Goldschmidt Antes**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Doutor em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

Dr. Valderi Luiz Dressler - Orientador (UFSM-RS)

Dr. Diogo Pompéu de Moraes (UFRGS-RS)

---

Dr. Érico Marlon de Moraes Flores (UFSM-RS)

---

Dr. João Batista Vianey da Silva Ramalho (CENPES/PETROBRAS-RJ)

---

Dr. José Neri Gottfried Paniz (UFSM-RS)

Santa Maria, 19 de agosto de 2011.

*Dedico este trabalho aos meus pais **Ivo** e **Elmira**  
pelo exemplo de respeito, honestidade, coragem e  
humildade e pela confiança que sempre  
depositaram em min.  
Ao meu esposo **Juliano**, pelo amor e compreensão.*

## AGRADECIMENTOS

---

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria**, pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler**, orientador, pela transmissão de conhecimentos, apoio e oportunidade de realizar este trabalho, além do exemplo profissional e amizade.

Ao Prof. Dr. **Diogo Pompéu de Moraes**, pela participação como banca examinadora e também pela amizade.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela participação como banca examinadora, pela transmissão de conhecimentos, pelas valiosas contribuições durante toda a minha vida acadêmica e também pela amizade e exemplo profissional.

Ao Prof. Dr. **João Batista V. S. Ramalho**, pela participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **José Neri Gottfried Paniz**, pela participação como banca examinadora, pela amizade, incentivo e sugestões para melhoria deste trabalho.

Ao **CENPES/PETROBRAS**, principalmente a Regina C. L. Guimarães, Bianca S. Ferreira e Ricardo A. Guarnieri, pelo importante apoio na execução deste trabalho e ensinamentos diversos que contribuíram para o seu sucesso.

Às colegas e amigas **Juliana** e **Paola**, pela amizade, paciência e ajuda ao longo dos anos de convívio.

Aos colegas e amigos do **Setor de Química Industrial e Ambiental**, pela amizade, incentivo, contribuições e companheirismo demonstrados.

Aos funcionários do PPGQ, **Ademir** e **Valéria**, pela ajuda incondicional e amizade.

## SUMÁRIO

---

<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>x</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>x</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>14</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>15</b>
<b>3.1. Emulsões de petróleo.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2. Desemulsificação de petróleo.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3. Ultrassom.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.1. Fenômenos de transmissão do US.....</b>	<b>21</b>
<b>3.3.2. Cavitação acústica.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.1.1. Fatores que afetam a cavitação.....</b>	<b>24</b>
<b>3.3.3. Ondas estacionárias.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.4. Geração do US.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.4.1. Equipamentos de US e aplicações industriais.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4. Desemulsificação assistida por US.....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.1. Desemulsificação assistida por US baseado no efeito de cavitação.....</b>	<b>31</b>
<b>3.4.2. Desemulsificação assistida por US com campo de ondas estacionárias.....</b>	<b>35</b>
<b>4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>40</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1</b>	Formação do agregado de asfaltenos solvatado por resinas e a deposição na interface água-óleo. Adaptado de Yang <i>et al.</i>	25
<b>Figura 2</b>	Reflexão e transmissão de uma onda acústica em uma interface entre dois meios. Adaptado de Kinsler <i>et al.</i>	30
<b>Figura 3</b>	Representação do efeito da sobreposição de duas ondas e a formação de uma onda estacionária (C). A e B são duas ondas idênticas, porém se propagando em direções opostas, no mesmo tempo, $t$ ( $T$ é o período da oscilação). Adaptado de Walker.	34
<b>Figura 4</b>	Representação esquemática do reator utilizado para os experimentos com o campo de ondas estacionárias (esquerda) e a foto mostrando a separação das partículas no tubo de vidro (direita). Adaptado de Tolt e Feke.	36
<b>Figura 5</b>	Vista da seção vertical da câmara de separação acústica com campo de ondas estacionárias. A: antes da aplicação do US; B: depois da aplicação do US. Adaptado de Pangu e Feke.	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

A/O	água em óleo
ASTM	American Standards for Testing and Materials
$\lambda$	comprimento de onda
GC-MS	cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa, do inglês <i>gas chromatography coupled to mass spectrometry</i>
IC	cromatografia de íons, do inglês <i>ion chromatography</i>
$\rho$	densidade
$D_{3,2}$	diâmetro de gota médio superficial
$D_{4,3}$	diâmetro de gota médio volumétrico
L	distância
DTG	distribuição do tamanho de gota
$\omega$	frequência angular
Z	impedância acústica
$D_{0,5}$	mediana da distribuição do tamanho de gota
O/A	óleo em água
T	período
PTFE	politetrafluoretileno
t	tempo
US	ultrassom
c	velocidade de propagação do som

## RESUMO

O efeito do ultrassom (US) para a desmulsificação de petróleo com diferentes características (viscosidade, densidade e teor de água) foi investigado, sem a utilização de desmulsificante químico, e utilizando diferentes sistemas para a aplicação do US. Inicialmente, foi avaliada a forma de aplicação do US, utilizando sondas, com a aplicação direta e indireta (usando a água como o meio de propagação). Somente ocorreu a separação de água da emulsão quando foi feita a aplicação indireta do US e, a partir disso, esta forma de aplicação foi estudada, utilizando diferentes sistemas. Foram feitos experimentos utilizando banhos de US, com potência de 100 ou 200 W (frequência de 25 e 45 ou 35 e 130 kHz) e sistemas do tipo *cup horn* com potência de 130 e 750 W (frequência de 20 kHz). Foram avaliadas condições de amplitude, tempo e temperatura de tratamento no US para todos os sistemas. Foram avaliadas emulsões sintéticas de dois petróleos (19 e 21,8 °API), preparadas com teores de água de 12, 35 e 50 % e mediana da distribuição do tamanho de gota de 5, 10 e 25 µm e emulsões naturais de petróleo com os teores de água  $12,1 \pm 0,1$  e  $33,5 \pm 0,5\%$  (11,1 e 10,8 °API, respectivamente). Para as emulsões sintéticas, utilizando os sistemas *cup horn*, foram obtidas eficiências de desmulsificação entre 40 e 50% utilizando 60 e 20% de amplitude nos sistemas de 130 e 750 W, respectivamente. Nos banhos de US (frequências de 25, 35 e 45 kHz), as eficiências foram entre 50 e 60%, com 100% de amplitude. Na frequência de 130 kHz não houve a separação de água. Para as emulsões naturais de petróleo, foram obtidas eficiências de desmulsificação superiores a 70% nos banhos e nos sistemas *cup horn* (para o petróleo com o teor de água inicial de  $12,1 \pm 0,1\%$ ). Após a desmulsificação assistida por US foi feita a caracterização das fases água e óleo obtidas e foi observado que não houve alteração no teor de acidez e concentração de metais e S no petróleo após o tratamento com US. Além disso, a água separada foi analisada por cromatografia de íons e cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa, após derivatização, para avaliar a possível migração de espécies ácidas para a água durante o tratamento com US.

## ABSTRACT

The effect of ultrasound (US) for demulsification of crude oils with different characteristics (viscosity, density e water content) was investigated, without using chemical demulsifier. Initially, the treatment using US was evaluated, using direct or indirect (using water as US propagation medium) application with probes. Water separation from emulsions was only verified when US was indirectly applied. Therefore, indirect US treatment was studied, using different systems. Experiments were carried out using ultrasonic baths with power of 100 or 200 W (frequency of 25 and 45 or 35 and 130 kHz) and cup horn systems with power of 130 and 750 W (frequency of 20 kHz). The best conditions of amplitude, time and temperature of US treatment were optimized. Synthetic crude oil emulsions of two crude oils were prepared with water content of 12, 35 and 50% and median drop size distribution of 5, 25 and 50  $\mu\text{m}$ . Moreover, natural crude oil emulsions with water content of  $12.1 \pm 0.1$  and  $33.5 \pm 0.5\%$  (API gravity of 11.1 and 10.8, respectively) were evaluated. For synthetic crude oil emulsions, using cup horn systems, demulsification efficiencies between 40 and 50% were obtained, using 60 and 20% of amplitude for the 130 and 750 W systems, respectively. Using ultrasonic baths (frequencies of 25, 35 and 45 kHz), efficiencies between 50 and 60% were obtained, with 100% amplitude. At 130 kHz, no water separation from crude oil emulsions was observed. For natural crude oil emulsions, efficiencies better than 70% were obtained using cup horn systems or ultrasonic baths (for crude oil with initial water content of  $12.1 \pm 0.1\%$ ). Water and oil phases separated from crude oil emulsions using US were also characterized. It was observed that acidity, metals and sulfur content did no change after treatment with US. Additionally, the separated water was analysed using ion chromatography and gas chromatography coupled to mass spectrometry (after derivatization) to evaluate a possible migration of acid species to the water phase during US treatment.

## 1. INTRODUÇÃO

---

O petróleo consiste de mistura de hidrocarbonetos (alcanos, naftenos e compostos aromáticos), de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, que pode, também, conter compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (fenóis e ácidos carboxílicos).<sup>1</sup> Esta mistura encontra-se, originalmente, acumulada nos poros de uma rocha, denominada rocha reservatório, de natureza arenítica ou sedimentar.<sup>2</sup> Na rocha reservatório, podem existir, além do óleo, gás e água. Para que o petróleo seja elevado até a superfície, são construídos poços, que são perfurados até que a camada de óleo seja atingida. Quando o petróleo é produzido, ou seja, o óleo é elevado até a superfície, pode ocorrer a co-produção de água.<sup>2</sup>

Durante o escoamento dos fluidos (água e petróleo) através das tubulações até a unidade de produção, os mesmos são submetidos à intensa agitação. Este movimento turbulento faz com que ocorra a dispersão de um fluido no outro.<sup>3</sup> O petróleo possui em sua constituição substâncias com características anfifílicas, ou seja, moléculas que tem afinidade tanto por substâncias polares quanto apolares. Estas moléculas podem atuar como emulsificantes naturais. Quando ocorre o cisalhamento dos fluidos durante a produção, os emulsificantes naturais do petróleo ficam adsorvidos nas gotas de água, formando uma película mecanicamente resistente. Este sistema, constituído por gotículas de água dispersas no óleo e estabilizadas pelos emulsificantes naturais, constitui uma emulsão.<sup>4</sup> A estabilidade destas emulsões depende de vários fatores, principalmente relacionados a composição do petróleo. Petróleos mais viscosos tendem a formar emulsões mais estáveis, pois apresentam em sua composição maior concentração de moléculas

com características emulsificantes, principalmente a classe dos asfaltenos. Outro fator é o tamanho das gotas de água emulsionada e o teor de água presente no óleo. Geralmente, quanto menor o teor de água e menor o tamanho das gotas, mais estável é a emulsão. Outros fatores como o pH e o teor de sal também são responsáveis, em alguma extensão, por aumentar a estabilidade das emulsões.

A formação de emulsões é um grande problema enfrentado na indústria de petróleo, pois a água precisa ser removida do óleo antes do processo de refino.<sup>5</sup> Além dos problemas causados pela presença de água, a água emulsionada geralmente possui grande quantidade de sais dissolvidos. Estes sais são responsáveis por ocasionar corrosão nas unidades de refino e podem formar depósitos nas tubulações e nas torres de destilação, causando incrustações.<sup>6</sup>

A separação de água de emulsões de petróleo acontece em unidades de produção e pode ser feita pela combinação de vários métodos. Geralmente emprega-se o aquecimento para reduzir a viscosidade do óleo e enfraquecer a rigidez do filme interfacial. Além disso, desemulsificantes químicos também são utilizados.<sup>7</sup> Tanto a utilização de aquecimento quanto a utilização de desemulsificantes químicos aumentam os custos de produção devido ao maior consumo de energia e ao alto custo dos desemulsificantes. Além disso, o desemulsificante químico não é separado do óleo após o processo de desemulsificação, provocando a adicional contaminação do petróleo. Para aumentar a eficiência de remoção de água das emulsões, um dos métodos mais empregados, em combinação de aquecimento e desemulsificante, é aplicação de um campo eletrostático.<sup>8-9</sup> O campo eletrostático promove a movimentação das gotas de água provocando o contato entre elas e, conseqüentemente, a coalescência, ou seja, a fusão de gotas de água em gotas maiores. Uma vez rompido o filme interfacial, pela ação do desemulsificante, as gotas maiores conseguem sedimentar e a água pode ser separada.<sup>8</sup> Entretanto, estes métodos nem sempre apresentam eficiência satisfatória, principalmente quando aplicados para petróleos mais pesados.

Outras tecnologias estão sendo pesquisadas para melhorar a eficiência de desemulsificação em relação aos métodos atualmente empregados, além de reduzir os custos e a quantidade de desemulsificante químico. Dentre estas, podem ser

---

citadas a centrifugação<sup>10-11</sup>, a utilização de radiação micro-ondas<sup>12-14</sup> e ultrassom (US)<sup>15-16</sup>.

A desemulsificação pela aplicação de um campo acústico pode ocorrer devido a dois principais efeitos do US: a cavitação e a geração de um campo de ondas estacionárias. Estes dois efeitos são descritos em trabalhos envolvendo a desemulsificação de petróleos assistida por US.<sup>16-20</sup> Neste trabalho, o efeito do US na desemulsificação de petróleo foi estudado utilizando diferentes sistemas de geração de US.

## **2. OBJETIVO**

---

O objetivo deste trabalho foi a avaliação do efeito do US para a desemulsificação de petróleos com diferentes características e utilizando diferentes equipamentos geradores de US. Foram empregados banhos de US, sistemas do tipo *cup horn* e sondas de US para avaliar o efeito da aplicação direta e indireta do US, além da utilização de diferentes frequências (20, 25, 35, 45, 130, 582, 862 e 1146 kHz). Adicionalmente, no caso da aplicação indireta, buscou-se estudar o efeito da utilização de diferentes meios para a propagação do US: água, água com 3% m/v NaCl; óleo mineral; a própria emulsão de petróleo.

Este trabalho também teve por objetivo caracterizar as fases água e óleo após a desemulsificação, através da determinação do teor de sal, metais, enxofre e acidez no óleo e de espécies ácidas na água. Para a determinação de metais, enxofre e acidez foram empregados métodos analíticos previamente desenvolvidos. Entretanto, para a determinação de espécies ácidas na água foram desenvolvidos métodos empregando cromatografia de íons (IC) e cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

---

*Neste capítulo estão descritos os principais aspectos relacionados com as emulsões de petróleo e breve descrição dos principais métodos utilizados atualmente para a remoção de água de emulsões de petróleo. Em seguida, são apresentadas algumas características teóricas sobre o US e os principais mecanismos relacionados com a separação de partículas, ou com a separação de óleo, ou de água de emulsões. Além disso, os principais trabalhos publicados envolvendo a desemulsificação em que o US foi utilizado também estão descritos neste capítulo.*

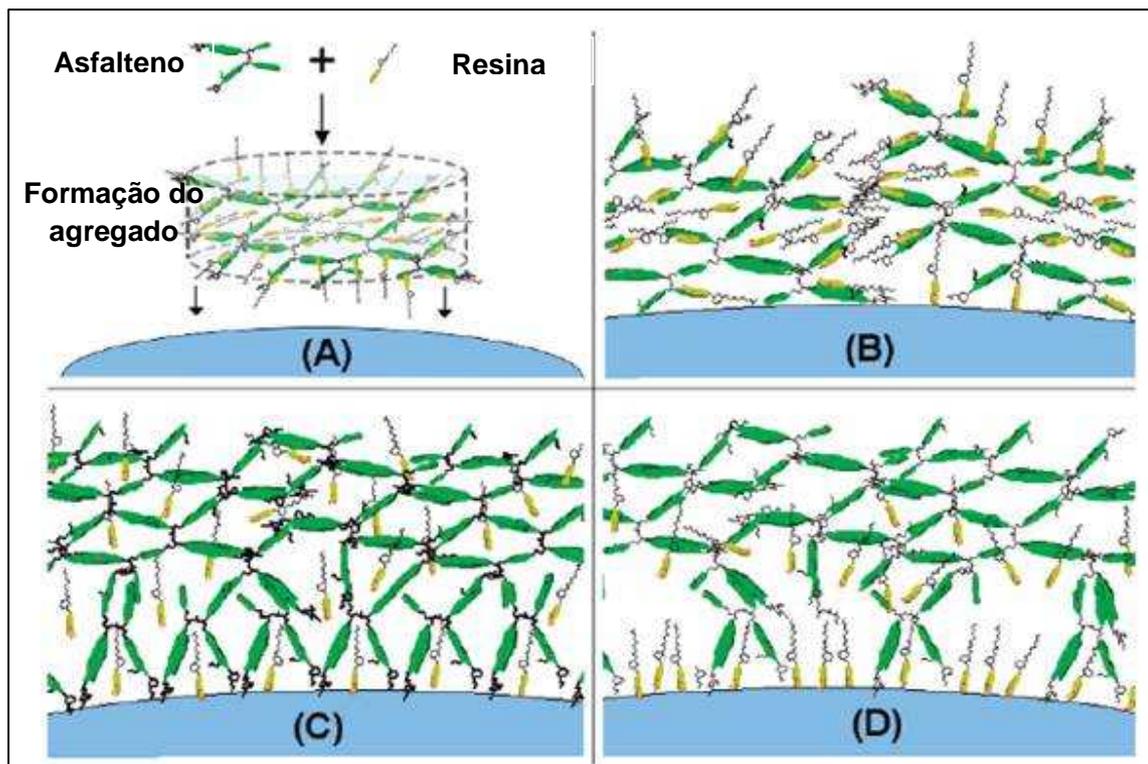
### 3.1. EMULSÕES DE PETRÓLEO

As emulsões são formadas a partir de dois líquidos imiscíveis em que um destes líquidos encontra-se na forma de pequenas gotas dispersas no outro líquido que, por sua vez, constitui a fase contínua. No caso de emulsões de petróleo, um dos líquidos é a água e outro é o petróleo, chamado neste caso de óleo. As emulsões podem ser de dois tipos: *i*) óleo-em-água (O/A), quando a fase dispersa é óleo e a fase contínua é a água; *ii*) água-em-óleo (A/O), quando a fase dispersa é a água e a fase contínua é o óleo.<sup>4</sup> Entretanto, em alguns casos é possível a formação de uma emulsão O/A/O, que corresponde a uma emulsão formada por gotas de óleo dispersa em gotas de água que estão, por sua vez, dispersas em uma fase óleo contínua. Para que uma emulsão seja estável, é necessária a presença, na fase contínua ou na fase dispersa, de substâncias que tenham afinidade pelas duas fases. Assim, estas substâncias acabam se ordenando na interface entre a água e o óleo, formando uma barreira que impede a separação das fases. É possível prever, então, que as substâncias emulsificantes possuam em sua estrutura uma parte polar e outra apolar (moléculas anfifílicas). No caso do petróleo, as moléculas de asfaltenos, por suas características anfifílicas, atuam como as principais emulsificantes naturais do petróleo.<sup>3</sup>

Emulsões A/O estáveis são formadas durante a produção do petróleo. A água pode estar presente nos poços de petróleo e ser co-produzida durante a produção do óleo. Durante o escoamento dos fluidos através das tubulações até a unidade de produção, ocorre intensa agitação, além da perda de pressão existente nos dutos. Estes fatores, aliados a outras turbulências que ocorrem durante o escoamento, provocam o cisalhamento das gotas de água em gotas menores.<sup>3</sup> Então, os emulsificantes naturais do petróleo são adsorvidos nas gotas de água e se acumulam na interface A/O, formando uma película mecanicamente resistente, responsável por estabilizar as emulsões.<sup>7,18</sup>

Diversos estudos foram feitos a fim de elucidar os mecanismos envolvidos na estabilização das emulsões A/O.<sup>3,7,18,21-36</sup> Entretanto, ainda existem controvérsias sobre como atuam as substâncias responsáveis pela estabilidade das emulsões de petróleo.<sup>3,18</sup>

De acordo com muitos trabalhos, os asfaltenos são os principais responsáveis pela estabilidade das emulsões A/O.<sup>18,26,33</sup> Os asfaltenos são moléculas polares com peso molecular geralmente entre 500 e 1500 g mol<sup>-1</sup> e compreendem a fração do petróleo que precipita em alcanos leves como pentano, hexano e heptano. Estas moléculas contêm maior quantidade de heteroátomos (O, S e N) e compostos organometálicos contendo Ni, V e Fe.<sup>37</sup> As resinas, por sua vez, também possuem heteroátomos em sua constituição, porém são estruturas menores, solúveis em alcanos leves. Os ácidos naftênicos são classificados como resinas.<sup>3,38</sup> Devido a elevada aromaticidade e presença de heteroátomos, as moléculas de asfaltenos formam agregados que são solvatados pelas resinas.<sup>18,33</sup> Na Figura 1, adaptada de Yang *et al.*<sup>18</sup>, está mostrado esquematicamente o mecanismo segundo o qual ocorre a formação dos agregados e do filme interfacial responsável por estabilizar as emulsões A/O.



**Figura 1.** Formação do agregado de asfaltenos solvatado por resinas e a deposição na interface água-óleo. Adaptado de Yang *et al.*<sup>18</sup>

Na Figura 1, em (A) está representada a formação do agregado de asfaltenos, solvatado pelas resinas. Em seguida, o agregado adsorve na interface (B) e começa a

formar uma película (C) através de interações com moléculas de resinas e asfaltenos da fase contínua.<sup>18</sup> A rigidez do filme interfacial depende da relação entre a concentração de asfaltenos e resinas.<sup>18,33</sup>

Sólidos finamente divididos presentes no petróleo também são descritos como responsáveis por aumentar a estabilidade das emulsões A/O.<sup>28,39-40</sup> Segundo alguns trabalhos, sólidos inorgânicos interagem com os asfaltenos e por isso, ficam adsorvidos na estrutura dos agregados de asfaltenos.<sup>27</sup> Este efeito aumentaria a rigidez do filme interfacial e conseqüentemente a estabilidade da emulsão.

### 3.2. DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEO

A formação de emulsões estáveis é um problema para a indústria do petróleo. A presença de água emulsionada aumenta a viscosidade do óleo e, por isso, dificulta o seu transporte pelas tubulações. Além disso, os custos de transporte são aumentados, uma vez que, juntamente com o óleo, é preciso também transportar a água.<sup>41</sup>

Outro problema causado pela presença de água no petróleo é que esta água possui, geralmente, uma concentração elevada de sais, principalmente NaCl.<sup>41</sup> Se estes sais não forem removidos, podem causar corrosão nas unidades de produção e refino.<sup>42</sup> Na presença de vapor d'água, os sais sofrem hidrólise, formando HCl. O HCl, na presença de O<sub>2</sub> ou SO<sub>2</sub>, reage com o Fe (da liga metálica das tubulações das torres de destilação) formando FeCl<sub>2</sub>. O FeCl<sub>2</sub> é, então, oxidado a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e libera Cl<sub>2</sub> que novamente irá atacar a base do metal, tornando o processo cíclico.<sup>42-43</sup> Outro problema é a formação de depósitos salinos, tanto nos permutadores de calor das baterias de pré-aquecimento do petróleo e nos tubos dos fornos, como nas unidades de produção de coque. Estes depósitos prejudicam o aquecimento do petróleo, o que se traduz em perda de eficiência térmica e maior consumo de energia para manter o aquecimento dos fornos. Formações de depósitos salinos também são verificados nas unidades de craqueamento catalítico, causando obstruções.<sup>41</sup>

Devido a todos estes problemas, a água precisa ser removida do petróleo logo após a produção.<sup>6</sup> Este processo é feito em uma etapa chamada de processamento primário do petróleo.<sup>2</sup> No processamento primário do petróleo podem ser utilizados

vários métodos para promover a desestabilização da emulsão. Geralmente, são utilizadas substâncias químicas com a capacidade de remover os emulsificantes naturais adsorvidos na superfície das gotas de água.<sup>44</sup> Estas substâncias são chamadas de desemulsificantes.<sup>45</sup> Quando o desemulsificante é adicionado, ocorre a substituição do filme asfáltico formado na interface A/O pelo desemulsificante.<sup>46</sup> Em seguida, ocorre a drenagem do filme interfacial e a coalescência das gotas de água, que corresponde a fusão entre as gotas de água formando uma gota maior.<sup>46</sup> Uma vez formadas as gotas maiores e, sem a ação dos emulsificantes, ocorre a sedimentação das gotas de água. Existem diferentes formulações de desemulsificantes e a utilização e o mecanismo de ação de cada tipo dependem das características da emulsão A/O.<sup>23,44-55</sup> A temperatura é um fator importante que contribui para a ação dos desemulsificantes. Com o aumento de temperatura, ocorre a diminuição da viscosidade da emulsão e a migração das moléculas do desemulsificantes para a interface A/O é favorecida.<sup>45</sup>

Maior eficiência de desestabilização de emulsões é conseguida através da utilização de alguns processos físicos combinados ao uso de desemulsificantes químicos. Dentre os processos físicos mais empregados, destaca-se o tratamento eletrostático.<sup>8-9,56-61</sup> A aplicação de um campo elétrico intenso provoca o alongamento das gotas de água e a formação de um dipolo induzido. O filme interfacial torna-se menos rígido e este efeito, aliado à movimentação das gotas, causada pelo alinhamento das mesmas com o campo elétrico, contribuem para a sua coalescência.<sup>60,62</sup>

Em um trabalho recente foi demonstrada a separação de emulsões água em óleo pela adição de uma fase sólida ou membranas filtrantes.<sup>63</sup> Neste caso, pequenas placas de vidro foram adicionadas a uma emulsão água-óleo para auxiliar no processo de separação pela aplicação de campo eletrostático. As placas de vidro serviriam como uma superfície onde as gotas de água ficariam adsorvidas e, pela aplicação do campo eletrostático, auxiliariam no processo de coalescência das gotas d'água.<sup>63</sup>

Outros autores demonstraram vantagens em relação ao tratamento eletrostático para a separação de emulsões água-óleo e a remoção de sal utilizando ciclones ou hidrociclones.<sup>10-11</sup> Neste caso, a separação acontece pela aplicação de forte campo centrífugo que é formado quando o fluido é injetado tangencialmente no hidrociclone,

fazendo com que as partículas sejam aceleradas contra a parede. As partículas mais pesadas tendem a migrar para as paredes do hidrociclone.

Outra tecnologia que vem sendo investigada para a desemulsificação de petróleo é a utilização da radiação micro-ondas.<sup>13,64-68</sup> A radiação micro-ondas é uma radiação do tipo não-ionizante, que promove a movimentação molecular, pela migração de íons e rotação de dipolos, sem causar modificação na estrutura das moléculas. Em sistemas com aquecimento convencional, a energia é transferida para o material por convecção, condução e radiação do calor a partir da superfície do material. Em contraste, a energia micro-ondas interage diretamente com o material através da interação molecular com o campo eletromagnético, promovendo um aquecimento rápido e uniforme. Quanto à separação de emulsões, a radiação micro-ondas promove a agitação das moléculas de água e o aquecimento localizado, ocasionando a rápida desestabilização da emulsão e, por consequência, a coalescência das gotas de água.<sup>66</sup>

Mais recentemente, a utilização do US para a desemulsificação de petróleo também vem sendo estudado. As principais características e aplicações desta energia estão descritas a seguir.

### 3.3. ULTRASSOM

Ultrassom é a classificação dada para as ondas mecânicas sonoras que se propagam em frequências superiores a 16 kHz.<sup>69</sup> Nos últimos anos, o US vem sendo cada vez mais utilizado em diversas áreas, tanto no meio acadêmico quanto em aplicações industriais.<sup>15,19,70-80</sup> Um dos principais efeitos causados pelo US é a cavitação e este efeito é aplicado principalmente na sonoquímica, com o objetivo de promover reações químicas.<sup>69,81-82</sup> Outro efeito que ocorre com ondas sonoras em qualquer frequência, mas que encontra várias aplicações em frequências na faixa compreendida pelo US é a formação de ondas estacionárias. As principais aplicações encontradas na literatura em que um campo de ondas estacionárias é utilizado é na separação de partículas.<sup>83-93</sup>

Na indústria petroquímica, o uso do US vem sendo pesquisado para diversas aplicações. Dentre estas aplicações, destacam-se o tratamento de água oleosa<sup>70,74,94</sup>,

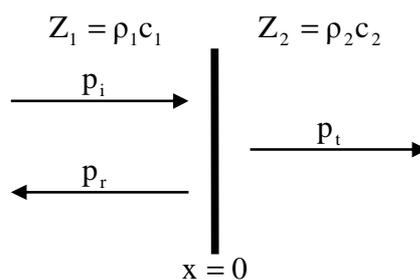
tratamento de petróleo para a remoção de enxofre e melhoria da qualidade do petróleo<sup>95-98</sup> e a desemulsificação. Outra aplicação do US que vem sendo explorada é a caracterização de emulsões e suspensões.<sup>99</sup>

### 3.3.1. Fenômenos de transmissão do US

Quando uma onda acústica que se propaga em um meio encontra uma interface com outro meio, uma parte da onda acústica é transmitida e a outra é refletida. Considerando que se trata de ondas planares e que estas incidem perpendicularmente na interface entre dois fluidos, é possível calcular a pressão acústica das ondas refletidas e transmitidas. Entretanto, a razão entre a intensidade de transmissão e reflexão da onda incidente depende da impedância acústica ( $Z$ ) e da velocidade de propagação do som ( $c$ ) nos dois meios. A relação entre  $Z$  e  $c$  é dada pela Equação 1.<sup>100</sup>

$$Z = \rho c \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $\rho$  é a densidade do meio. O fenômeno de transmissão e reflexão de uma onda acústica pode ser representado como mostra a Figura 2. A onda acústica incidente é representada por  $p_i$ , a onda refletida é representada por  $p_r$  e a onda transmitida por  $p_t$ .



**Figura 2.** Reflexão e transmissão de uma onda acústica em uma interface entre dois meios. Adaptado de Kinsler *et al.*<sup>100</sup>

Os coeficientes de transmissão ( $T$ ) e de reflexão ( $R$ ) são definidos por

$$T = \frac{P_t}{P_i} \quad \text{Equação 2}$$

$$R = \frac{P_r}{P_i} \quad \text{Equação 3}$$

Onde  $P_i$  é a amplitude da onda incidente,  $P_r$  é a amplitude da onda refletida e  $P_t$  é a amplitude da onda transmitida. A Figura 2 mostra uma onda plana  $p_i$  que se propaga em um meio de impedância  $Z_1$  e atinge a interface com outro meio com impedância acústica  $Z_2$ . Parte desta onda é então transmitida e parte é refletida. Relacionando as equações 2 e 3 com as equações matemáticas que representam o movimento oscilatório da onda e fazendo as operações algébricas necessárias, é possível chegar nas Equações 4 e 5, que representam a relação entre as taxas de transmissão e reflexão com a impedância acústica.<sup>100</sup>

$$T = \frac{2Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad \text{Equação 4}$$

$$R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad \text{Equação 5}$$

De acordo com as Equações 4 e 5, é possível observar que quanto maior a diferença de impedâncias acústicas entre dois meios, maior será a porcentagem da onda refletida. Quando a impedância do meio da onda incidente for igual a impedância do meio em que a onda é transmitida, não ocorre reflexão da onda, ou seja, toda onda é transmitida.<sup>100</sup>

### 3.3.2. Cavitação acústica

A cavitação acústica pode ser explicada da seguinte maneira: as ondas ultrassônicas, assim como todas as ondas sonoras, consistem de ciclos de compressão e expansão. Ciclos de compressão exercem uma pressão positiva no líquido, empurrando as moléculas. Ciclos de expansão exercem pressão menor, movimentando as moléculas no sentido contrário. Durante o ciclo de expansão, pode ocorrer a formação de cavidades (bolhas), desde que a pressão associada ao ciclo de expansão seja maior do que a tensão entre as moléculas do líquido. Resumidamente, a cavitação pode ser descrita como a formação, crescimento e implosão ou colapso de bolhas no líquido.<sup>82,101</sup> Moléculas de gás dissolvido no líquido favorecem a formação de

cavidades. Quando ocorre o colapso das bolhas de cavitação, vários efeitos podem ser gerados, como ondas de choque, microjatos, turbulência, etc.<sup>101-102</sup> Estes efeitos encontram aplicações que incluem reações químicas (sonoquímica)<sup>96-97</sup>, emulsificação<sup>103</sup>, extração<sup>104</sup>, preparo de suspensões<sup>105</sup>, limpeza de materiais<sup>106</sup> e outras<sup>107-108</sup>.

A cavitação auxilia a concentração da energia difusa do som. O rápido colapso das bolhas produz aquecimento local intenso, da ordem de 5000 °C, e alta pressão, de cerca de 500 atm. A velocidade do som em líquidos é de cerca de 1500 m s<sup>-1</sup>. As frequências de US mais utilizadas encontram-se entre 16 kHz e 10 MHz, o que corresponde a comprimentos de onda de 10 a 0,01 cm. Por isso, não ocorre nenhuma interação do campo acústico com espécies químicas em nível molecular.<sup>82</sup>

O crescimento das bolhas em um líquido homogêneo pode ocorrer através de diferentes mecanismos. Para a aplicação de US de alta intensidade, uma cavidade pode crescer rapidamente. Se a taxa de expansão é muito rápida, não haverá tempo para a expansão durante o ciclo acústico. Sob intensidades acústicas mais baixas, o crescimento da cavidade é mais lento, devido à área superficial da cavidade ser um pouco maior durante a expansão (ou rarefação) do que durante a compressão. Por isso, a expansão das bolhas é um pouco mais rápida do que na compressão, fazendo com que ocorra o crescimento da cavidade após vários ciclos de expansão e compressão. Em determinado momento, a cavidade atinge um tamanho em que não é capaz de absorver mais energia sonora eficientemente e não consegue se manter, implodindo (colapso). De maneira geral, durante a etapa de compressão, a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em "vácuo". Este ciclo de expansão e compressão gera as cavidades.<sup>50</sup>

Trabalhos tem sido desenvolvidos para elucidar o tempo de formação e duração das bolhas de cavitação em sistema homogêneos.<sup>102,109</sup> De acordo com Ashokkumar<sup>109</sup>, na frequência de 515 kHz, são necessários 15 ciclos com duração de 4 ms até que uma bolha de cavitação atinja o tamanho máximo.

Quando a compressão da cavidade ocorre no meio líquido, o colapso é mais rápido do que o transporte térmico e, por isso, o aquecimento é localizado em pontos dentro do líquido que se encontra em temperatura mais baixa. As altas temperaturas locais geradas e as rápidas taxas de aquecimento e resfriamento que ocorrem durante

a cavitação permitem que o US seja usado para a geração de energia em processos químicos.<sup>82</sup>

No caso de sistemas sólido-líquido, a cavitação próxima à interface é muito diferente da cavitação em meio homogêneo. A assimetria próxima a interface induz à deformação da cavidade durante o colapso e leva ao rápido movimento de líquido através da superfície da cavidade com velocidades superiores a  $100 \text{ m s}^{-1}$ . Este movimento de líquidos é chamado de microjatos. Os microjatos são os responsáveis pelos processos de erosão localizada que ocorre, por exemplo, quando o US é utilizado para a limpeza de materiais.<sup>101</sup>

### 3.3.1.1. Fatores que afetam a cavitação

As condições do meio em que é aplicado o US podem ter grande efeito sobre a intensidade de cavitação. Os principais fatores que afetam a cavitação são a frequência, a viscosidade do meio, a tensão superficial do líquido, a pressão de vapor, a temperatura, a potência acústica aplicada e a pressão externa.<sup>101</sup>

Recentemente, Mason *et al.*<sup>110</sup> avaliaram o efeito da cavitação acústica em relação a frequência de US utilizada. Neste trabalho, placas de um material polimérico foram expostas ao US nas frequências de 20, 40, 582, 863 e 1142 kHz. Os autores observaram que em frequências mais baixas, ocorreu uma modificação física da estrutura do polímero devido a ação abrasiva dos microjatos. Esta modificação foi comprovada pela verificação de perda de massa do material. Em frequências mais elevadas, a perda de massa foi baixa e medidas feitas por espectroscopia de raios-X mostraram que houve oxidação da superfície do material. As reações de oxidação podem ter ocorrido pela formação química de radicais através da sonólise da água. Este efeito foi mais intenso na frequência de 863 kHz. Com isso, ficou evidenciado que a cavitação acústica ocorre em uma ampla faixa de frequência. Entretanto, em frequências mais baixas (20 e 40 kHz) ocorre um maior efeito mecânico, pela ação dos microjatos. Já em frequências mais altas (863 kHz) ocorre maior efeito químico pela formação de radicais.

,,,,,,A ocorrência de cavitação torna-se mais difícil em líquidos mais viscosos. Para que ocorra a formação das bolhas de cavitação, o vácuo gerado durante a

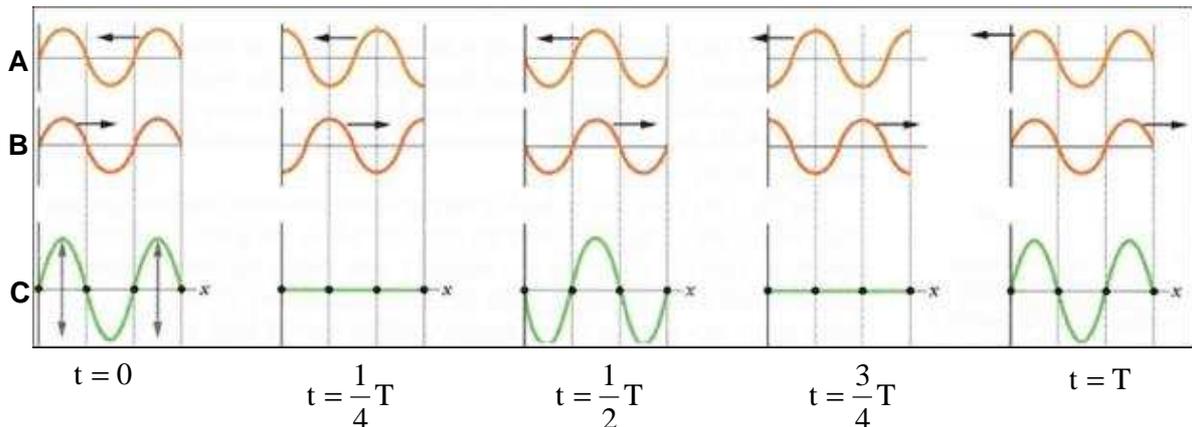
rarefação deve ser maior do que as forças coesivas entre o líquido e, no caso de líquidos mais viscosos, estas forças são maiores.<sup>101</sup>

A cavitação é facilitada em líquidos com pressão de vapor mais elevadas. Entretanto, neste caso, haverá mais vapor que irá entrar para a bolha durante a sua formação, levando ao colapso menos violento. Por isso, como o aumento de temperatura causa o aumento da pressão de vapor, o efeito será o mesmo descrito anteriormente. Por outro lado, se um líquido for submetido ao US na temperatura de seu ponto de ebulição, poucos efeitos serão observados, uma vez que grande quantidade de bolhas será gerada, as quais servirão de barreira para a propagação das ondas sonoras.<sup>101</sup>

A intensidade ou potência acústica está relacionada com a amplitude de vibração da fonte de US. De maneira geral, o aumento na intensidade irá aumentar o efeito sonoquímico. Além disso, a potência também é dependente da frequência operacional.<sup>69</sup>

### **3.3.3. Ondas estacionárias**

As ondas acústicas podem ser divididas em dois grupos: ondas progressivas e ondas estacionárias. As ondas progressivas se propagam sem a interferência de outras ondas. As ondas estacionárias são resultado da interferência entre ondas que se propagam em direções opostas. Uma onda estacionária também pode ocorrer quando uma onda é refletida por uma superfície. A onda refletida interfere com a onda incidente resultando na formação de um paralelo de planos estacionários de máxima intensidade (ou amplitude), chamado de anti-nó de vibração. Em outros pontos, entretanto, ocorre a formação de mínimos de pressão e intensidade, ou nós de vibração estacionária. Estas ondas são chamadas de ondas estacionárias porque os padrões de onda não se movem em nenhum sentido. Em outras palavras, desde que a frequência seja mantida constante, os locais de máximos e mínimos não mudam.<sup>111</sup> Uma representação do fenômeno de ocorrência de ondas estacionárias está mostrado na Figura 3.



**Figura 3.** Representação do efeito da sobreposição de duas ondas e a formação de uma onda estacionária (C). A e B são duas ondas idênticas, porém se propagando em sentidos opostos, no mesmo tempo,  $t$  ( $T$  é o período da oscilação). Adaptado de Walker.<sup>111</sup>

Na Figura 3, nos tempo  $t=0$ ,  $t=1/2T$  e  $t=T$ , ocorrem interferências construtivas devido à sobreposição de dois pontos de máximo e dois pontos de mínimo de onda. Nos tempos  $t=1/4T$  e  $t=3/4T$ , ocorrem interferências destrutivas por causa da sobreposição de um ponto de máximo com um ponto de mínimo de onda. Os pontos, marcados em preto, nunca oscilam e correspondem aos nós de vibração. Outros pontos da onda sofrem máxima oscilação e correspondem aos anti-nós.<sup>111</sup>

No anti-nó, a pressão de amplitude pode chegar ao dobro da pressão de amplitude no início da onda, desde que a superfície refletora não absorva parte da energia. O movimento das ondas mostradas na Figura 3 (A e B) é matematicamente representado pelas Equações 6 e 7.<sup>111</sup>

$$y_A(x, t) = y_m \text{sen}(kx - \omega t) \quad \text{Equação 6}$$

$$y_B(x, t) = y_m \text{sen}(kx + \omega t) \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $y$  é a amplitude,  $x$  é a distância percorrida no intervalo de tempo  $t$ ,  $k$  é uma constante e  $\omega$  é o momento angular da oscilação. A formação de uma onda estacionária é descrita como a combinação das Equações 6 e 7, e resulta na Equação 8.<sup>111</sup>

$$y'(x, t) = [2y_m \text{sen}kx] \text{cos}\omega t \quad \text{Equação 8}$$

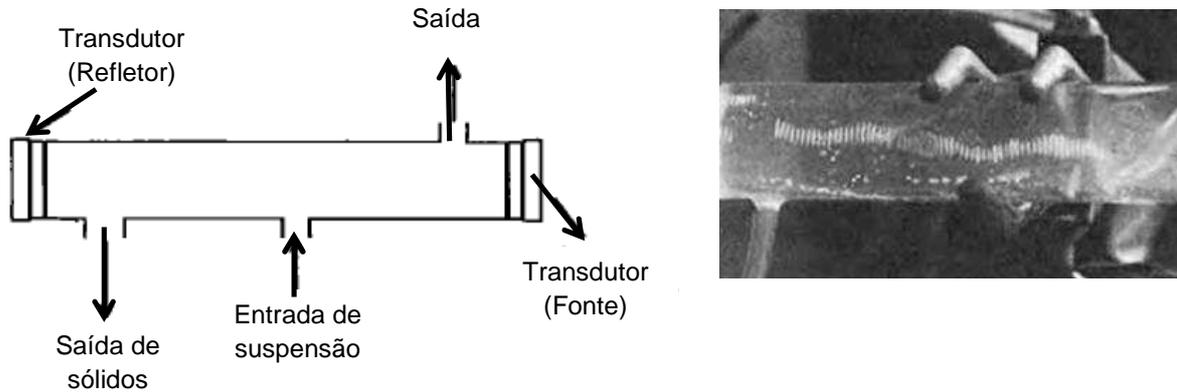
Na Equação 8, o termo  $[2y_m \text{sen}kx]$  pode ser entendido como a variação da amplitude com a distância percorrida. Ondas estacionárias se formam quando existe

uma superfície refletora posicionada a uma distância igual a múltiplos ( $n$ ) de  $\lambda/2$  da fonte de ondas sonoras ( $\lambda$  é o comprimento de onda). Desta forma, a distância  $L$  em que a superfície refletora deve estar posicionada é dada pela Equação 9.<sup>111</sup>

$$L = n \frac{\lambda}{2} \quad \text{Equação 9}$$

A ocorrência de ondas estacionárias pode ser observada quando ondas ultrassônicas se propagam em um líquido contendo partículas dispersas, contido em um tubo de vidro de pequena seção transversal. O resultado deste efeito é que as partículas dispersas ficam concentradas em zonas específicas e separadas entre si por uma distância igual a meio comprimento de onda.<sup>93</sup> Outro efeito produzido por um campo de ondas estacionárias é a levitação acústica, que também pode ser entendida como a separação de partículas.<sup>112-114</sup>

Tolt e Feke<sup>115</sup> construíram um sistema em fluxo em um tubo vidro para a geração de um campo de ondas estacionárias para promover a separação de partículas de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro em uma suspensão. No sistema desenvolvido, dois transdutores foram posicionados frontalmente em cada extremidade do sistema. Um dos transdutores serviu como fonte para a geração do US, enquanto o outro serviu como superfície refletora, e, ao mesmo tempo, serviu para monitorar o funcionamento do sistema, pois foi conectado a um osciloscópio. Uma representação deste sistema está mostrada na Figura 4, à esquerda, enquanto à direita é mostrada uma foto onde é possível visualizar a separação das partículas ao longo do tubo de vidro.



**Figura 4.** Representação esquemática do reator utilizado para os experimentos com o campo de ondas estacionárias (esquerda) e a foto mostrando a separação das partículas no tubo de vidro (direita). Adaptado de Tolt e Feke.<sup>115</sup>

A frequência utilizada para a separação das partículas no sistema mostrado na Figura 4 foi de 725 kHz. É possível observar que as partículas se encontram igualmente distribuídas e a distância entre elas equivale a  $\lambda/2$ . A posição em que ocorre a aglomeração das partículas corresponde aos nós ou região de menor energia no campo de ondas estacionárias. No caso da frequência utilizada, esta distância é de 1,02 mm.<sup>115</sup>

Em outro trabalho<sup>88</sup>, um campo de ondas estacionárias foi criado para promover o fracionamento de partículas de poliestireno, de acordo com a distribuição de tamanho desejada. A separação das partículas foi feita em um campo acústico ressonante e o fracionamento das partículas foi controlado pela força do campo acústico aplicado. O deslocamento das partículas ocorreu ortogonalmente à aplicação do campo acústico. Um transdutor piezoelétrico e uma superfície refletora rígida foram posicionados a uma distância  $\lambda/2$  entre si. As partículas apresentam trajetórias diferentes de acordo com o tamanho, em relação ao comprimento de onda empregado. Desta forma, ocorre o fracionamento, permitindo que a separação das partículas ocorra de acordo com o tamanho das mesmas.

Bekker *et al.*<sup>93</sup> utilizaram US com campo de ondas estacionárias para separar suspensões de água e talco. Os primeiros experimentos foram conduzidos com o objetivo de criar um campo de ondas estacionárias e, após, foram feitos ensaios para verificar a eficiência de separação, sob diferentes condições. O sistema consistiu de um

gerador, um amplificador, um osciloscópio e um tubo de vidro (20 mm de diâmetro), com uma tampa plana contendo um transdutor. Dois transdutores foram utilizados, um deles operando a 41 kHz e outro a 36 kHz. Inicialmente, foi necessário ajustar a frequência para promover a geração do campo de ondas estacionárias de acordo com a distância utilizada entre o gerador e a superfície refletora. Após este ajuste, os autores observaram a separação das partículas, conforme esperado, em distâncias correspondentes a  $\lambda/2$ . É importante destacar que, no caso da suspensão de talco e água, as partículas sólidas (talco) tenderam a se acumular nas regiões de anti-nós, por estas apresentarem a densidade inferior a da água. A eficiência de separação obtida neste trabalho foi de 65%.

### 3.3.4. Geração do US

A geração do US é feita através de dispositivos chamados transdutores. Os transdutores são responsáveis pela conversão de energia elétrica em energia sonora. Normalmente, são constituídos de um material piezoelétrico, como quartzo, o qual se expande e se contrai de acordo com o campo elétrico alternado aplicado, produzindo ondas sonoras. O quartzo foi o primeiro material usado em transdutores, porém, devido a sua fragilidade, foi substituído por outros materiais como titanato de bário, metaniobato de chumbo ou a mistura zirconato-titanato de chumbo. Estes materiais não podem ser obtidos na forma de cristais grandes e são sinterizados sob pressão e temperatura de 1000 °C para formar uma cerâmica. Os dispositivos piezoelétricos não são adequados para o uso contínuo sob elevadas temperaturas porque o material cerâmico pode degradar sob estas condições.<sup>101</sup>

#### 3.3.4.1. Equipamentos de US e aplicações industriais

Os principais equipamentos utilizados em laboratórios são os banhos ultrassônicos e as sondas. Os banhos consistem, geralmente, de blocos retangulares de aço, com transdutores fixados na base. A transmissão do US para o meio ocorre de maneira indireta, ou seja, do material do qual é composto o banho para o meio líquido e deste para o meio reacional em questão.<sup>101</sup>

Nos sistemas com sonda, esta é colocada diretamente em contato com o meio e a energia ultrassônica é conduzida diretamente do transdutor para o meio reacional. A energia é amplificada de acordo com o tipo de sonda utilizada.<sup>82</sup>

Nos últimos anos, equipamentos de US para a utilização em escala industrial também estão sendo desenvolvidos para diversas aplicações.<sup>106,116-120</sup> Entretanto, a utilização dos transdutores piezoelétricos convencionais possui algumas limitações, pois não podem ser fabricados em grandes dimensões. Por isso, para aplicações industriais é necessária a utilização de vários transdutores. Na tentativa de minimizar esta limitação do US, foram construídos alguns novos materiais para serem adaptados aos transdutores convencionais e permitir uma melhor transmissão do campo acústico (“*radiators*”).<sup>106,121</sup> O desenvolvimento de novos dispositivos tem possibilitado a construção de diversos equipamentos de US para aplicações industriais, principalmente para a indústria de alimentos.<sup>103-104,107</sup>

Outra aplicação industrial do US é na construção de máquinas de lavar roupa.<sup>106</sup> O efeito de limpeza é produzido pela intensa cavitação gerado por um transdutor plano no líquido onde o material (roupa) é introduzido. De acordo com os autores desta invenção, o efeito alcançado é bastante homogêneo, além de não prejudicar o tecido.

A utilização dos efeitos abrasivos do US, causado pelos microjatos e ondas de choque, também tem despertado o interesse da indústria de materiais. Uma das vantagens é que, com a aplicação do US, é possível atingir temperaturas e pressões elevadas em pontos localizados, com o reator mantido à temperatura ambiente. Além disso, o US é considerado uma forma de energia limpa (embora haja consumo de energia elétrica para a geração do US) e que possibilita a minimização do uso de reagentes.<sup>120</sup>

### 3.4. DESEMULSIFICAÇÃO ASSISTIDA POR US

Há poucos trabalhos descritos na literatura sobre a utilização do US para a desemulsificação e, entre os poucos trabalhos encontrados, tanto o efeito de cavitação, quanto a presença de um campo de ondas estacionárias são reportados como responsáveis pela separação de emulsões do tipo A/O ou O/A. É importante ressaltar

que ambos os efeitos sempre estão presentes em qualquer sistema de US.<sup>122-123</sup> Entretanto, para que o efeito de formação de um campo de ondas estacionárias seja mais significativo do que o efeito de cavitação, as dimensões do sistema precisam ser perfeitamente ajustadas. Neste caso, é necessário que uma superfície refletora seja posicionada a uma distância equivalente a, exatamente, múltiplos de meio comprimento de onda da fonte de US.

### **3.4.1. Desemulsificação assistida por US baseado no efeito de cavitação**

Um dos primeiros trabalhos sobre a utilização do US para a desemulsificação foi a invenção de May.<sup>17</sup> Nesta patente, foi utilizado um sistema em fluxo contínuo para a separação de emulsões do tipo A/O e promover a separação de gás. De acordo com as descrições, a emulsão foi bombeada para um tanque de aquecimento, de formato cilíndrico, onde também foi aplicado o US, através de um transdutor. A vibração provocada pela cavitação provocava a separação da água. Em seguida, o óleo era direcionado para outro tanque onde ocorre a separação das fases água, óleo e gás. A eficiência de desemulsificação não foi mencionada pelo autor. De acordo com as descrições apresentadas no trabalho, foi possível observar que a aplicação do US foi feita de maneira direta na emulsão.

Em 1966, Schoppel e Howard<sup>16</sup> propuseram a separação de água de emulsões de petróleo utilizando US. O sistema empregado consistiu em um gerador de US, com potência de 500 W e frequência de 40 kHz e a aplicação foi feita em um banho de US, onde a emulsão foi posicionada no centro. A temperatura usada foi de 47,8 °C. Foram investigadas três emulsões contendo os teores de água de 5 a 7%, 7 a 8% e 30 a 50% e desemulsificante químico. O processo de separação consistiu da homogeneização das emulsões, seguido do aquecimento em banho-maria e posterior aplicação de US. Após a aplicação do US, as emulsões foram novamente aquecidas em banho-maria e então submetidas a um tempo de sedimentação por 24 h. Os autores observaram que o teor de água separada foi significativamente maior com o uso de US por 60 e 120 min, em comparação com o método utilizando somente aquecimento em banho-maria. Além disso, a taxa de separação foi maior com o uso de maiores tempos de aplicação de US.

Entretanto, para emulsões com elevada viscosidade a eficiência de desemulsificação foi baixa. Apesar dos resultados de desidratação obtidos, cabe destacar que neste trabalho foi feito o uso de desemulsificante e o tempo de aplicação de US foi relativamente elevado, sendo da ordem de 1 a 2 h. Além disso, foi necessário um tempo adicional de 24 h para sedimentação.

A combinação de desemulsificante com a aplicação de US baseado no efeito de cavitação foi explorado por Yang *et al.*<sup>20</sup> para promover a separação de emulsões A/O, contendo 35% de água. A eficiência de desemulsificação foi investigada através da variação da potência, do tempo de irradiação e de sedimentação, da temperatura e da quantidade de desemulsificante utilizada para emulsões com diferentes teores de água. O sistema para a aplicação de US consistiu de um gerador de US e um transdutor fixado na célula de recepção, onde a emulsão foi inserida. Portanto, a aplicação do US foi feita de forma direta. Na primeira etapa, foi feita a adição do desemulsificante e vários frascos graduados contendo 10 ml desta emulsão foram coletados. Parte destes recipientes foi submetida somente ao aquecimento em um banho-maria a 75 °C, enquanto que a outra parte foi submetida ao aquecimento em banho-maria, seguida da aplicação de US. A avaliação da separação de água foi feita pela visualização do volume de água separado no frasco graduado e pela determinação do teor de água no óleo. A potência de US foi avaliada de 20 a 120 W e foi observado que, após 10 min de aplicação do US, a taxa de desidratação aumentou com o uso de até 100 W. Para potências mais elevadas, ocorreu a diminuição da eficiência de desemulsificação. Este resultado foi atribuído à cavitação, que poderia ter gerado uma turbulência muito intensa no meio, capaz de promover a emulsificação, ao invés da desemulsificação. O tempo de aplicação do US também foi estudado e foi observado que com o uso de 10, 15 ou 30 min, a eficiência de remoção de água foi a mesma, sendo de 97,7%. Para tempos superiores a 30 min, houve a redução na eficiência, o que também foi atribuído ao efeito de cavitação. Após a desemulsificação, tempos maiores de exposição ao US poderiam ter provocado novamente o cisalhamento da água, devido à cavitação durante um período muito prolongado. Posteriormente, foi feita a comparação entre a eficiência de desidratação obtida utilizando apenas desemulsificante e aquecimento e com aplicação do US, nas temperaturas de 55, 65 e 75 °C. Foi observado que em temperaturas mais baixas (55°C) a diferença entre a eficiência de desemulsificação

obtida pelos dois métodos foi mais significativa, sendo de 48,2 e 79,2% sem e com o US, respectivamente. Com o aumento da temperatura para 75 °C, a diferença entre a eficiência de desemulsificação obtida com e sem a aplicação do US foi inferior a 2%. Os autores destacaram que a velocidade e a quantidade de água separada são maiores para as emulsões contendo maiores teores de água.

Em uma patente de aplicação do US para a melhoria da qualidade de petróleo, Varadaraj<sup>124</sup> propôs um sistema em que a viscosidade do óleo foi reduzida após o tratamento com US devido à degradação de ácidos naftênicos e asfaltenos. A aplicação do US foi feita com energia de 400 W cm<sup>-2</sup> e adição de ácidos minerais (ácido sulfúrico, fosfórico ou clorídrico). A aplicação de US foi iniciada a temperatura ambiente. Entretanto, como não houve controle, temperaturas de até 70 °C foram alcançadas devido ao aquecimento gerado durante a aplicação do US. O mesmo autor<sup>125-126</sup> também depositou duas patentes sugerindo a desemulsificação de petróleo (emulsões A/O) utilizando US. De acordo com a invenção, a aplicação do US foi feita de maneira direta, com energia entre 25 e 500 W cm<sup>-2</sup> e a utilização de desemulsificante químico foi sugerida para aumentar a eficiência de desemulsificação. Após a aplicação do US, na presença ou não de desemulsificante, foi feita a separação gravitacional das fases água e óleo.

Bjorndalen e Islam<sup>12</sup> utilizaram a radiação micro-ondas ou US para remover precipitados de asfaltenos e parafinas formados durante a produção de óleo. Os experimentos com US foram feitos utilizando uma sonda operando a 3,5 MHz e foram avaliados os tempos de aplicação do US de 30, 60 e 120 s. A sonda foi posicionada na parte externa de uma tubulação e um dos parâmetros para avaliar o processo foi a determinação da viscosidade do fluido. Foi verificado que houve a redução na viscosidade, o que possibilitou a remoção dos precipitados. De acordo com os autores, o emprego de US e micro-ondas tornaria possível a remoção de precipitados de asfaltenos e parafinas das tubulações sem que a produção tivesse que ser interrompida.

Davis *et al.*<sup>127</sup> propuseram a utilização de energia acústica seguido de tratamento eletrostático, em um sistema em fluxo, para separação de emulsões de petróleo contendo até 90% de água. Os autores sugeriram a faixa de frequências entre 0,5 e 10 kHz sendo que para os resultados apresentados, a frequência empregada foi de 1,25

kHz. O termo “energia acústica” foi utilizado justamente porque a faixa de frequência descrita não é classificada como US. O sistema descrito consistiu das seguintes partes: i) tanque para a separação gravitacional da água não emulsionada; ii) câmara acústica, onde um transdutor foi fixado em uma câmara para a aplicação da energia acústica; iii) tanque de sedimentação; iv) unidade de aquecimento rápido do óleo. Segundo a descrição da invenção, após a separação gravitacional da água não emulsionada, o óleo seguiu para a câmara acústica. Antes desta unidade, pode ser feita a adição de desemulsificante, em linha. Em seguida, energia acústica na frequência de 1,25 kHz foi aplicada diretamente na emulsão. Após o tratamento, a emulsão pode ser aquecida entre 45 e 82 °C e seguiu para um tanque de sedimentação. O tempo de sedimentação neste tanque variou entre 1,5 e 4 h. Finalmente, o óleo seguiu para uma unidade de aquecimento onde pode ser aquecido até 125 °C. Os autores sugeriram que o sistema pode ser empregado tanto para petróleos leves como para petróleos pesados ( $^{\circ}\text{API} < 20$ ). De acordo com resultados apresentados para óleos leves, utilizando o mesmo sistema, com desemulsificante, porém sem a aplicação de energia acústica, o teor de água presente no óleo no final do processo ficou entre 1 e 5%. Por outro lado, quando a separação de emulsão foi feita com energia acústica, a presença de água não foi detectada ao final do processo. Os autores também destacaram que a quantidade de desemulsificante utilizada foi reduzida em até 35% com o uso de energia acústica.

Em uma invenção descrita por Gou *et al.*<sup>128</sup> também foi proposto o uso de um sistema em fluxo para a separação de emulsão de petróleo empregando energia acústica. Foram usadas frequências de 10 e 20 kHz, sendo que melhores resultados foram obtidos empregando 20 kHz. No sistema descrito, dois transdutores foram posicionados paralelamente ao fluxo de óleo. No primeiro, a energia acústica foi aplicada de modo a se propagar na direção do fluxo de óleo e, no segundo, a propagação da energia acústica ocorreu no sentido inverso ao fluxo do óleo. Após o tratamento com US, o óleo seguiu para um separador eletrostático. De acordo com os resultados apresentados, a eficiência de separação de água e sal foi, pelo menos, 50% superior quando foi utilizado US seguido de tratamento eletrostático, em comparação com o uso de apenas tratamento eletrostático.

### 3.4.2. Desemulsificação assistida por US com campo de ondas estacionárias

Para que ocorra a coalescência em uma emulsão A/O, as gotas de água devem entrar em contato umas com as outras e a “barreira de energia” ou a tensão superficial que existe entre elas precisa ser rompida. Quando um campo acústico de ondas estacionárias é usado, a pressão gerada pode proporcionar uma força capaz de atrair todas as gotas para uma mesma região dentro da emulsão, fazendo com que ocorra a coalescência. A força do campo acústico é proporcional a sua amplitude e ao tempo de aplicação, sendo sua direção dependente da natureza, da compressibilidade e da densidade do meio. Em um campo tridimensional, o componente vertical da radiação pode contrabalancear a força gravitacional enquanto que os componentes horizontais podem guiar as gotas umas contra as outras, produzindo a coalescência, desde que a barreira física que circunda as gotas tenha sido removida.<sup>122</sup>

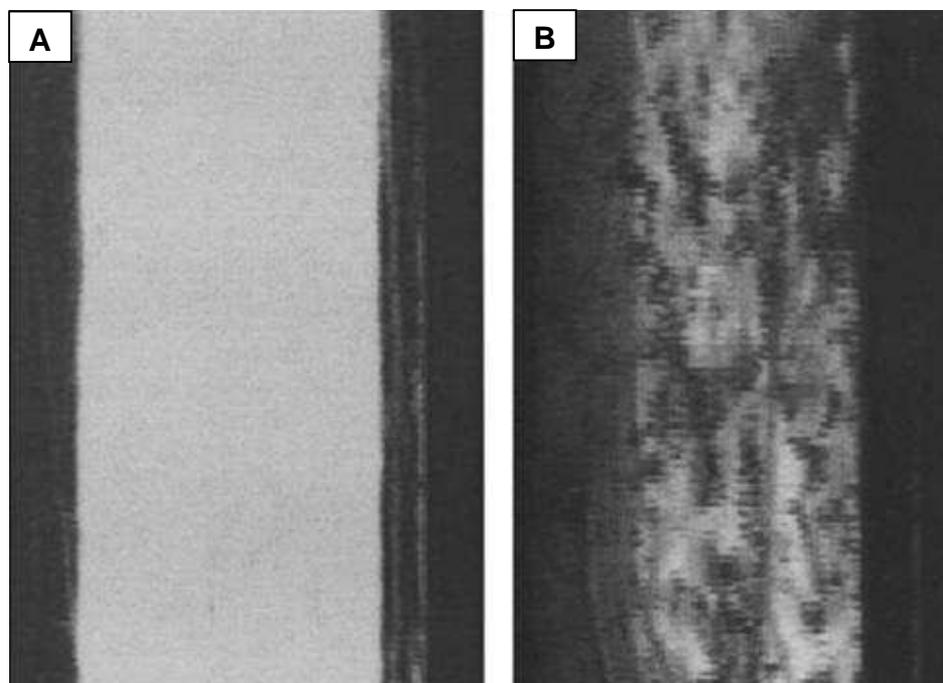
Um campo de ondas estacionárias foi utilizado por Ye *et al.*<sup>19</sup> para a remoção de sal e água de emulsões de petróleo. Para este estudo, foram preparadas emulsões sintéticas contendo 5% de água, através da adição de água e desemulsificante ( $400 \mu\text{g g}^{-1}$ ) em uma amostra de petróleo ( $d_{20 \text{ } ^\circ\text{C}} = 0,9207 \text{ g ml}^{-1}$ ). A frequência utilizada para criar o campo de ondas estacionárias foi de 10 kHz (intensidade de  $0,38 \text{ W cm}^{-2}$ ) e o tempo de aplicação do US foi 5 min. Durante o tratamento, a temperatura foi mantida em  $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Através da avaliação do tempo de sedimentação foi possível verificar que foram necessários 90 min, após a aplicação do US, para atingir a máxima eficiência de extração de sal (87,9%) e água (92,6%). Em outro trabalho, do mesmo grupo<sup>15</sup> e utilizando o sistema com campo de ondas estacionárias para a desemulsificação, foi proposta a adição de água para aumentar a eficiência de extração de sal. Desta forma, inicialmente a água e o desemulsificante foram misturados com o petróleo e, em seguida, a emulsão foi transferida para o sistema onde foi aplicado o US com campo de ondas estacionárias. Os autores ressaltam que a eficiência de desemulsificação foi maior utilizando o US com desemulsificante do que usando apenas desemulsificante. Neste trabalho também foram estudados a frequência e a potência do ultrassom e a temperatura da emulsão mais adequada para a remoção de água e sal do petróleo. As maiores eficiências foram obtidas utilizando 10 kHz, 150 W e  $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ . A combinação do sistema para desemulsificação de petróleo com campo de ondas estacionárias e de

tratador eletrostático de alta intensidade também foi sugerida em outro trabalho (utilizando desemulsificante).<sup>129</sup> Os teores de água e sal no petróleo após aplicação de campo elétrico foram 0,72% e 7,125 mg l<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto que, quando foi feita a combinação deste com US, os resultados obtidos para água e sal foram 0,24% e 3,243 mg l<sup>-1</sup>, respectivamente.

Recentemente, Xu *et al.*<sup>79</sup> utilizaram US para o tratamento de água oleosa, onde a emulsão era do tipo O/A. Neste trabalho, foram avaliados dois sistemas, operando em frequência de 28 e 40 kHz e em diferentes temperaturas. Os transdutores foram fixados nas paredes de um tanque e, após um tempo de aplicação do US, o óleo foi separado da água por flotação. Os resultados obtidos foram avaliados com base na redução do teor de óleo na água. A melhor condição foi alcançada utilizando a frequência de 28 kHz e temperatura de 40 °C, onde a eficiência de remoção do óleo foi aumentada em 55,6% quando comparada à não utilização do US. Os autores atribuíram o efeito observado à cavitação causada pelo US. É importante destacar que neste trabalho foi evidenciado que na frequência de 28 kHz a amplitude da pressão acústica foi menor do que na frequência de 40 kHz.

Em outro trabalho para a separação de emulsões do tipo O/A, Pangu *et al.*<sup>90</sup> desenvolveram um método para a recuperação da fase óleo a partir de emulsões de óleo vegetal em água. Neste trabalho, a separação das fases foi feita utilizando um campo de ondas estacionárias. Inicialmente, foram preparadas emulsões sintéticas em que o teor de óleo na água foi de 5%. Estas emulsões foram preparadas através da sonicação de uma mistura de óleo vegetal e água durante 7 a 8 min na frequência de 20 kHz. Para a separação das emulsões, foi produzido um campo de ondas estacionárias em uma câmara acústica retangular com refletor de aço inox e preenchida com material altamente poroso. As emulsões foram submetidas ao campo de US com a frequência de 680 kHz durante 20 min. Para o estudo sobre o efeito do material de preenchimento da câmara, foram feitos testes sem o uso deste material e, também, variando a sua composição. Quando não foi utilizado nenhum tipo de material poroso, foi observado que, com a aplicação de US ocorreu o aumento do tamanho de gota da fase óleo e a migração desta fase para a superfície da câmara. A recuperação do óleo no final do processo foi de 30%. Quando diferentes tipos de preenchimentos foram utilizados, como esferas de vidro, alumínio e poliéster, ocorreu maior migração das

gotas para o interior da câmara. Desta forma, a emulsão ficou mais exposta ao campo de ondas estacionárias, aumentando a eficiência de recuperação do óleo. A recuperação de óleo foi 31, 50 e 75% com uso de esferas de vidro, alumínio e poliéster, respectivamente. O tempo de residência e a potência foram avaliados em função do teor de óleo recuperado e foi verificado que quanto maior o tempo de residência, maior a percentagem de óleo recuperado da emulsão. Na Figura 5 é mostrada a foto da seção longitudinal da câmara de separação antes (A) e depois da aplicação do campo acústico (B).



**Figura 5.** Vista da seção longitudinal da câmara de separação acústica com campo de ondas estacionárias. A: antes da aplicação do US; B: depois da aplicação do US. Adaptado de Pangu e Feke.<sup>90</sup>

Na Figura 5 (B) é possível observar a coalescência das gotas de óleo após a aplicação do US.<sup>90</sup>

Nii *et al.*<sup>130</sup> utilizaram um campo de ondas estacionárias com frequências de 400 kHz e 2 MHz, para a separação de uma emulsão O/A (óleo de canola). Também foram preparadas emulsões sintéticas, utilizando uma sonda de US, na frequência de 20 kHz. A emulsão foi colocada em uma célula com volume de 0,4 cm<sup>3</sup> e esta célula foi imersa

em um recipiente com volume de  $100 \text{ cm}^3$ , preenchido com água, contendo um transdutor na parte inferior com capacidade para irradiar US em 2 MHz ou 400 kHz e potência na faixa de 2 W. Os autores observaram que, imediatamente após a irradiação com US (2 W), ocorreu o início da flocculação das gotas de óleo e após 20 s de irradiação, as gotas de óleo alcançaram diâmetro de 0,11 a 0,18 mm. Este comportamento foi observado utilizando as duas frequências avaliadas, porém, melhores resultados foram obtidos na frequência de 2 MHz. Após a interrupção da irradiação com US, não ocorreu a coalescência das gotas de óleo. Posteriormente, foram avaliadas as potências de 12, 30 e 45 W por 3 min, onde foi observado que com potências mais elevadas a emulsão foi desestabilizada em maior extensão. O efeito foi atribuído à maior temperatura alcançada com potências mais elevadas.

Gardner e Apfel<sup>122</sup> desenvolveram um estudo para avaliar o fenômeno da coalescência em um campo de ondas estacionárias. Para tanto, uma emulsão do tipo O/A foi utilizada e, no sistema utilizado, a coalescência das gotas de óleo foi observada na frequência de 45,45 kHz. Neste trabalho, também foi avaliado o efeito de cavitação sobre a desemulsificação com campo de ondas estacionárias. Foi observado que, devido a cavitação, dependendo da energia aplicada, poderia ocorrer a emulsificação ou a coalescência das gotas em uma emulsão. Estes dois fenômenos foram resultantes do rompimento da superfície da gota devido à oscilação violenta das bolhas de cavitação. Desta forma, os autores puderam concluir que um intenso campo ultrassônico pode resultar na formação de emulsões quando a cavitação que acontece dentro da gota causa o rompimento da mesma em gotas menores. Além disso, também pode ocorrer emulsificação quando a cavitação aumenta a velocidade do líquido em direção às regiões da interface óleo-água, resultando na ruptura da superfície. O rompimento da interface ocorre pela entrada do meio (solução aquosa) na gota, que rapidamente é destruída, tornando impossível a coalescência. Contudo, a cavitação pode ser utilizada para estimular a coalescência das gotas se energia suficiente é fornecida à superfície para que as barreiras existentes entre as gotas vizinhas sejam quebradas sem, entretanto, disponibilizar energia para causar a destruição das gotas formando gotas menores. Neste caso, a energia proveniente da cavitação pode causar uma deformação da superfície da gota que se propaga até que um ponto de aproximação entre duas gotas seja atingido. Essa deformação forma uma pequena

lacuna de água entre duas gotas vizinhas, diminuindo a distância entre elas para uma situação em que as forças atrativas de London-Van der Waals (no caso de gotas constituídas de óleo) superam as forças de repulsão entre os filmes interfaciais de cada gota.

Pangu e Feke<sup>131</sup> desenvolveram um modelo para explicar o fenômeno de separação de emulsões do tipo O/A através da coalescência em um campo de ondas estacionárias. O modelo foi construído assumindo o formato esférico das gotas. Foram formuladas equações para explicar a velocidade de migração das gotas no campo acústico, a trajetória das gotas e o aumento do tamanho das gotas com o tempo. O modelo foi avaliado através de experimentos, utilizando uma câmara acústica, onde foi conectado um transdutor e uma superfície refletora. A frequência utilizada foi de 2 MHz e a distância entre o transdutor e a superfície refletora foi de 18,5 mm (esta distância corresponde a  $50 \times \lambda/2$ ). Foi preparada uma emulsão sintética a partir de óleo vegetal e água, sendo que o teor de óleo na água foi de 0,05%. Cabe destacar que o volume de emulsão na câmara acústica foi de 40 cm<sup>3</sup>. Os autores concluíram que os resultados experimentais foram coerentes com as previsões do modelo.

## 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products, and Lubricants, ASTM D 4175-96. (1996).
2. Thomas, J. E., Fundamentos de engenharia de petróleo, 2ª ed., Interciência, Rio de Janeiro, 2004, 267 p.
3. Sjoblom, J., Aske, N., Auflem, I. H., Brandal, O., Havre, T. E., Saether, O., Westvik, A., Johnsen, E. E., Kallevik, H., Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100 (2003) 399-473.
4. Schramm, L. L., Petroleum emulsion - basic principles, *Adv. Chem. Ser.*, (1992) 1-49.
5. Kokal, S., Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review, *Spe Prod. Fac.*, 20 (2005) 5-13.
6. James H. Gary, G. E. H., Petroleum refining - Technology and economics, 4ª ed., Marcel Dekker, New York, 2001, 441 p.
7. Kumar, K., Nikolov, A. D., Wasan, D. T., Mechanisms of stabilization of water-in-crude oil emulsions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 3009-3014.
8. Sams, G. W., Zaouk, M., Emulsion resolution in electrostatic processes, *Energy Fuel*, 14 (2000) 31-37.
9. Eow, J. S., Ghadiri, M., Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology, *Chem. Eng. J.*, 85 (2002) 357-368.
10. Bai, Z.-S., Wang, H. L., Crude oil desalting using hydrocyclones, *Chem. Eng. Res. Des.*, 85 (2007) 1586-1590.
11. Bai, Z.-S., Wang, H.-l., Tu, S.-T., Oil-water separation using hydrocyclones enhanced by air bubbles, *Chem. Eng. Res. Des.*, 89 (2011) 55-59.
12. Bjorndalen, N., Islam, M. R., The effect of microwave and ultrasonic irradiation on crude oil during production with a horizontal well, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 43 (2004) 139-150.
13. Diehl, L. O., Moraes, D. P., Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Santos, M. D. P., Guimaraes, R. C. L., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Separation of heavy crude oil emulsions using microwave radiation for further crude oil analysis, *Sep. Sci. Technol.*, 46 (2011) 1358-1364.

14. Moraes, D. P., Antes, F. G., Pereira, J. S. F., dos Santos, M. D. P., Guimaraes, R. C. L., Barin, J. S., Mesko, M. F., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Microwave-assisted procedure for salinity evaluation of heavy crude oil emulsions, *Energy Fuel*, 24 (2010) 2227-2232.
15. Ye, G. X., Lu, X. P., Han, P. F., Shen, X., Desalting and dewatering of crude oil in ultrasonic standing wave field, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 70 (2010) 135-139.
16. Schoepfel, R. J., Howard, A. W., Effect of ultrasonic irradiation on coalescence and separation of crude oil-water emulsions, *J. Petrol. Technol.*, 18 (1966) 1099-1105.
17. May, R. D., System for the sonic treatment of emulsions and for resolving te same into constituent parts, US 3,200,567, 17/08/1965.
18. Yang, X. L., Verruto, V. J., Kilpatrick, P. K., Dynamic asphaltene-resin exchange at the oil/water interface: Time-dependent W/O emulsion stability for asphaltene/resin model oils, *Energy Fuel*, 21 (2007) 1343-1349.
19. Ye, G. X., Lu, X. P., Han, P. F., Peng, F., Wang, Y. R., Shen, X., Application of ultrasound on crude oil pretreatment, *Chem. Eng. Process.*, 47 (2008) 2346-2350.
20. Yang, X. G., Tan, W., Tan, X. F., Demulsification of crude oil emulsion via ultrasonic chemical method, *Pet. Sci. Technol.*, 27 (2009) 2010-2020.
21. McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, 189 (1997) 242-253.
22. Auflem, I. H., Westvik, A., Sjoblom, J., Destabilization of water-in-crude oil emulsions based on recombined oil samples at various pressures, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 24 (2003) 103-112.
23. Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., Taylor, S. E., Dewatering of crude-oil emulsions .1. rheological behavior of the crude-oil water Interface, *Colloid. Surface A*, 80 (1993) 223-235.
24. Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., Taylor, S. E., Dewatering of crude-oil emulsions .2. Interfacial properties of the asphaltic constituents of crude-oil, *Colloid. Surface A*, 80 (1993) 237-242.
25. Poindexter, M. K., Chuai, S., Marble, R. A., Marsh, S. C., Solid content dominates emulsion stability predictions, *Energy Fuel*, 19 (2005) 1346-1352.
26. McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, 196 (1997) 23-34.
27. Sullivan, A. P., Kilpatrick, P. K., The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 3389-3404.
28. Sullivan, A. P., Zaki, N. N., Sjoblom, J., Kilpatrick, P. K., The stability of water-in-crude and model oil emulsions, *Can. J. Chem. Eng.*, 85 (2007) 793-807.
29. Turgman-Cohen, S., Smith, M. B., Fischer, D. A., Kilpatrick, P. K., Genzer, J., Asphaltene adsorption onto self-assembled monolayers of mixed aromatic and aliphatic trichlorosilanes, *Langmuir*, 25 (2009) 6260-6269.
30. Verruto, V. J., Kilpatrick, P. K., Water-in-model oil emulsions studied by small-angle neutron scattering: Interfacial film thickness and composition, *Langmuir*, 24 (2008) 12807-12822.

31. Verruto, V. J., Le, R. K., Kilpatrick, P. K., Adsorption and molecular rearrangement of amphoteric species at oil-water interfaces, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 13788-13799.
32. Yang, X. L., Verruto, V. J., Kilpatrick, P. K., Dynamic asphaltene-resin exchange at the oil/water interface: Time-dependent W/O emulsion stability for asphaltene/resin model oils, *Energy Fuel*, 21 (2007) 1343-1349.
33. Gafonova, O. V., Yarranton, H. W., The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins, *J. Colloid Interface Sci.*, 241 (2001) 469-478.
34. Varadaraj, R., Brons, C., Molecular origins of crude oil interfacial activity part 3: Characterization of the complex fluid rag layer formed at crude oil-water interfaces, *Energy Fuel*, 21 (2007) 1617-1621.
35. Varadaraj, R., Brons, C., Molecular origins of heavy crude oil interfacial activity part 2: Fundamental interfacial properties of model naphthenic acids and naphthenic acids separated from heavy crude oils, *Energy Fuel*, 21 (2007) 199-204.
36. Varadaraj, R., Brons, C., Molecular origins of heavy oil interfacial activity part 1: Fundamental interfacial properties of asphaltenes derived from heavy crude oils and their correlation to chemical composition, *Energy Fuel*, 21 (2007) 195-198.
37. Speight, J. G., The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 22 (1999) 3-15.
38. Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, John Wiley & Sons, New York, 2001, 519 p.
39. Cloud, R. W., Marsh, S. C., Linares-Samaniego, S., Poindexter, M. K., Further Investigations into the Nature of Salt Spheres and Inorganic Structures at the Crude Oil-Water Interface, *Energy Fuel*, 24 (2010) 2376-2382.
40. Poindexter, M. K., Chuai, S., Marble, R. A., Marsh, S. C., Solid content dominates emulsion stability predictions, *Energy Fuel*, 19 (2005) 1346-1352.
41. Speight, J. G., Handbook of petroleum product analysis, John Wiley & Sons, New York, 2002, 454 p.
42. Bryers, R. W., Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 22 (1996) 29-120.
43. Jayaraman, A., Saxena, R. C., Corrosion and its control in petroleum refineries - A review, *Corros Prevent Contr*, 42 (1995) 123-131.
44. Wu, J., Xu, Y., Dabros, T., Hamza, H., Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion, *Energy Fuel*, 17 (2003) 1554-1559.
45. Ramalho, J., Lechuga, F. C., Lucas, E. F., Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-B-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism, *Quim. Nova*, 33 (2010) 1664-1670.
46. Kim, Y. H., Wasan, D. T., Effect of demulsifier partitioning on the destabilization of water-in-oil emulsions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 1141-1149.

47. Xu, X. R., Yang, J. Y., Zhang, B. L., Gao, J. S., Demulsification of extra heavy crude oil, *Pet. Sci. Technol.*, 25 (2007) 1375-1390.
48. Rondon, M., Bouriat, P., Lachaise, J., Salager, J. L., Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action, *Energy Fuel*, 20 (2006) 1600-1604.
49. Le Follotec, A., Pezron, I., Noik, C., Dalmazzone, C., Metlas-Komunjer, L., Triblock copolymers as destabilizers of water-in-crude oil emulsions, *Colloid. Surface A*, 365 (2010) 162-170.
50. Mason, S. L., May, K., Hartland, S., Drop size and concentration profile determination in petroleum emulsion separation, *Colloid. Surface A*, 96 (1995) 85-92.
51. Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., Taylor, S. E., The effect of demulsifiers on the interfacial rheology and emulsion stability of water-in-crude-oil emulsions, *Colloid. Surface A*, 91 (1994) 129-139.
52. Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., Taylor, S. E., Dewatering of crude-oil emulsions .3. emulsion resolution by chemical means, *Colloid. Surface A*, 83 (1994) 261-271.
53. Razi, M., Rahimpour, M. R., Jahanmiri, A., Azad, F., Effect of a different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 2936-2945.
54. Nikolov, A. D., Randie, M., Shetty, C. S., Wasan, D. T., Chemical demulsification of oil-in-water emulsion using air-flotation: The importance of film thickness stability, *Chem. Eng. Commun.*, 153 (1996) 337-350.
55. Shetty, C. S., Nikolov, A. D., Wasan, D. T., Bhattacharyya, B. R., Demulsification of water in oil-emulsions using water-soluble demulsifiers, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 13 (1992) 121-133.
56. Alinezhad, K., Hosseini, M., Movagarnejad, K., Salehi, M., Experimental and modeling approach to study separation of water in crude oil emulsion under non-uniform electrical field, *Korean J. Chem. Eng.*, 27 (2010) 198-205.
57. Kim, B. Y., Moon, J. H., Sung, T. H., Yang, S. M., Kim, J. D., Demulsification of water-in-crude oil emulsions by a continuous electrostatic dehydrator, *Sep. Sci. Technol.*, 37 (2002) 1307-1320.
58. Less, S., Hannisdal, A., Bjorklund, E., Sjoblom, J., Electrostatic destabilization of water-in-crude oil emulsions: Application to a real case and evaluation of the Aibel VIEC technology, *Fuel*, 87 (2008) 2572-2581.
59. Pekdemir, T., Akay, G., Dogru, M., Merrells, R. E., Schleicher, B., Demulsification of highly stable water-in-oil emulsions, *Sep. Sci. Technol.*, 38 (2003) 1161-1183.
60. Eow, J. S., Ghadiri, M., Sharif, A. O., Williams, T. J., Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the current understanding, *Chem. Eng. J.*, 84 (2001) 173-192.
61. Eow, J. S., Ghadiri, M., Drop-drop coalescence in an electric field: the effects of applied electric field and electrode geometry, *Colloid. Surface A*, 219 (2003) 253-279.
62. Eow, J. S., Ghadiri, M., The behaviour of a liquid-liquid interface and drop-interface coalescence under the influence of an electric field, *Colloid. Surface A*, 215 (2003) 101-123.

63. Fukushima, J., Tatsuta, H., Ishii, N., Chen, J., Nishiumi, T., Aoki, K., Possibility of coalescence of water droplets in W/O emulsions by means of surface processes, *Colloid. Surface A*, 333 (2009) 53-58.
64. Guzman-Lucero, D., Flores, P., Rojo, T., Martinez-Palou, R., Ionic liquids as demulsifiers of water-in-crude oil emulsions: study of the microwave effect, *Energy Fuel*, 24 (2010) 3610-3615.
65. Lemos, R. C. B., da Silva, E. B., dos Santos, A., Guimaraes, R. C. L., Ferreira, B. M. S., Guarnieri, R. A., Dariva, C., Franceschi, E., Santos, A. F., Fortuny, M., Demulsification of water-in-crude oil emulsions using ionic liquids and microwave irradiation, *Energy Fuel*, 24 (2010) 4439-4444.
66. Wolf, N. O., Radio frequency microwave energy method to break oil and water emulsion, US 6,077,400, 20/06/2000.
67. Xia, L., Gong, K., Wang, S., Li, J., Yang, D., Microwave-assisted chemical demulsification of water-in-crude-oil emulsions, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 31 (2010) 1574-1578.
68. Xia, L. X., Lu, S. W., Cao, G. Y., Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins, *J. Colloid Interface Sci.*, 271 (2004) 504-506.
69. Thompson, L. H., Doraiswamy, L. K., Sonochemistry: Science and engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 1215-1249.
70. Rocha, I. C. C., Marques, J. J., Silva, A. S., Effects of ultrasound on the performance improvement of wastewater microfiltration through a porous ceramic filter, *Braz. J. Chem. Eng.*, 26 (2009) 641-648.
71. Rodrigues, S., Gomes, M. C. F., Gallao, M. I., Fernandes, F. A. N., Effect of ultrasound-assisted osmotic dehydration on cell structure of sapotas, *J. Sci. Food Agric.*, 89 (2009) 665-670.
72. Sawarkar, A. N., Pandit, A. B., Samant, S. D., Joshi, J. B., Use of ultrasound in petroleum residue upgration, *Can. J. Chem. Eng.*, 87 (2009) 329-342.
73. Senorans, F. J., Ibanez, E., Cifuentes, A., New trends in food processing, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 43 (2003) 507-526.
74. Shu, L., Xing, W. H., Xu, N. P., Effect of ultrasound on the treatment of emulsification wastewater by ceramic membranes, *Chin. J. Chem. Eng.*, 15 (2007) 855-860.
75. Suslick, K. S., Price, G. J., Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29 (1999) 295-326.
76. Teipel, U., Leisinger, K., Mikonsaari, I., Comminution of crystalline material by ultrasonics, *Int. J. Miner. Process.*, 74 (2004) S183-S190.
77. Thompson, L. H., Doraiswamy, L. K., The rate enhancing effect of ultrasound by inducing supersaturation in a solid-liquid system, *Chem. Eng. Sci.*, 55 (2000) 3085-3090.
78. Wittel, F. K., Single particle fragmentation in ultrasound assisted impact comminution, *Granular Matter*, 12 (2010) 447-455.
79. Xu, N., Wang, W. X., Han, P. F., Lu, X. P., Effects of ultrasound on oily sludge deoiling, *J. Hazard. Mater.*, 171 (2009) 914-917.

80. Mason, T. J., Paniwnyk, L., Lorimer, J. P., The uses of ultrasound in food technology, *Ultrason. Sonochem.*, 3 (1996) S253-S260.
81. Cintas, P., Mantegna, S., Gaudino, E. C., Cravotto, G., A new pilot flow reactor for high-intensity ultrasound irradiation. Application to the synthesis of biodiesel, *Ultrason. Sonochem.*, 17 (2010) 985-989.
82. Suslick, K. S., Sonochemistry, *Science*, 247 (1990) 1439-1445.
83. Feke, D. L., Bava, L., Manas-Zloczower, I., Rowan, S. J., Control of particle cluster dispersion using responsive polymeric additives, *J. Colloid Interface Sci.*, 319 (2008) 160-168.
84. Feke, D. L., Hazony, D., Acoustic suspension processing, *J. Acoust. Soc. Am.*, 81 (1987) S52-S52.
85. Feke, D. L., Pangu, G. D., Droplet transport and coalescence kinetics in emulsions subjected to acoustic fields, *Ultrasonics*, 46 (2007) 289-302.
86. Gupta, S., Feke, D. L., Acoustically driven collection of suspended particles within porous media, *Ultrasonics*, 35 (1997) 131-139.
87. Gupta, S., Feke, D. L., Filtration of particulate suspensions in acoustically driven porous media, *AIChE J.*, 44 (1998) 1005-1014.
88. Johnson, D. A., Feke, D. L., Methodology for fractionating suspended particles using ultrasonic standing wave and divided flow fields, *Separ. Technol.*, 5 (1995) 251-258.
89. Kumar, M., Feke, D. L., Belovich, J. M., Fractionation of cell mixtures using acoustic and laminar flow fields, *Biotechnol. Bioeng.*, 89 (2005) 129-137.
90. Pangu, G. D., Feke, D. L., Acoustically aided separation of oil droplets from aqueous emulsions, *Chem. Eng. Sci.*, 59 (2004) 3183-3193.
91. Tolt, T. L., Feke, D. L., Separation of dispersed phases from liquids in acoustically driven chambers, *Chem. Eng. Sci.*, 48 (1993) 527-540.
92. Whitworth, G., Grundy, M. A., Coakley, W. T., Transport and harvesting of suspended particles using modulated ultrasound, *Ultrasonics*, 29 (1991) 439-444.
93. Bekker, M. C., Meyer, J. P., Pretorius, L., Van der Merwe, D. F., Separation of solid-liquid suspensions with ultrasonic acoustic energy, *Water Res.*, 31 (1997) 2543-2549.
94. Matouq, M., Al-Ayed, O., Al-Anber, Z., Al-Shannag, M., Kloub, N., Tagawa, T., Aljbour, S., Wastewater treatment resulting from an oil shale retorting at high frequency ultrasound waves with a chemical elemental analysis, *Energ. Source Part A*, 32 (2010) 1878-1884.
95. Upgrading crude oil with ultrasound cracking, *Hydrocarbon Process.*, 86 (2007) 32-32.
96. Duarte, F. A., Mello, P. A., Bizzi, C. A., Nunes, M. A. G., Moreira, E. M., Alencar, M. S., Motta, H. N., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process, *Fuel*, 90 (2011) 2158-2164.
97. Mello, P. A., Duarte, F. A., Nunes, M. A. G., Alencar, M. S., Moreira, E. M., Korn, M., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock, *Ultrason. Sonochem.*, 16 (2009) 732-736.

98. Wu, Z., Ondruschka, B., Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of liquid fuels and its industrial application, *Ultrason. Sonochem.*, 17 (2010) 1027-1032.
99. Babick, F., Hinze, F., Ripperger, S., Dependence of ultrasonic attenuation on the material properties, *Colloid. Surface A*, 172 (2000) 33-46.
100. Kinsler, L. E., Frey, A. R., Coppens, A. B., Sanders, J. V., Fundamentals of acoustics, 4<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 2000, 548 p.
101. Mason, T. J., Practical sonochemistry - User's guide to applications in chemistry and chemical engineering, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1991, 186 p.
102. Grieser, F., Brotchie, A., Ashokkumar, M., Characterization of acoustic cavitation bubbles in different sound fields, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 11010-11016.
103. Leong, T. S. H., Wooster, T. J., Kentish, S. E., Ashokkumar, M., Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification, *Ultrason. Sonochem.*, 16 (2009) 721-727.
104. Chemat, F., Zill-e-Huma, Khan, M. K., Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction, *Ultrason. Sonochem.*, 18 (2011) 813-835.
105. Patil, M. N., Pandit, A. B., Cavitation - A novel technique for making stable nano-suspensions, *Ultrason. Sonochem.*, 14 (2007) 519-530.
106. Gallego-Juarez, J. A., Riera, E., Acosta, V., Rodriguez, G., Blanco, A., Ultrasonic system for continuous washing of textiles in liquid layers, *Ultrason. Sonochem.*, 17 (2010) 234-238.
107. Ashokkumar, M., Bhaskaracharya, R., Kentish, S., Lee, J., Palmer, M., Zisu, B., The ultrasonic processing of dairy products - An overview, *Dairy Sci Technol*, 90 (2010) 147-168.
108. Baglayeva, G., Popova, I. E., Kozliak, E. I., Efficient extraction of fuel oil hydrocarbons from concrete, *Sep. Sci. Technol.*, 46 (2011) 254-264.
109. Ashokkumar, M., Hodnett, M., Zeqiri, B., Grieser, F., Price, G. J., Acoustic emission spectra from 515 kHz cavitation in aqueous solutions containing surface-active solutes, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 2250-2258.
110. Mason, T. J., Cobley, A. J., Graves, J. E., Morgan, D., New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound, *Ultrason. Sonochem.*, 18 (2011) 226-230.
111. Walker, J., Halliday, Resnick - Fundamentals of physics, 8<sup>a</sup> (estendida) ed., John Willey & Sons, New York, 2008, 1248 p.
112. Andrade, M. A. B., Estudo da força de radiação acústica em partículas produzida por ondas progressivas e estacionárias, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010, 95 p.
113. Foresti, D., Bjelobrk, N., Nabavi, M., Poulikakos, D., Investigation of a line-focused acoustic levitation for contactless transport of particles, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011).
114. Vandaele, V., Delchambre, A., Lambert, P., Acoustic wave levitation: Handling of components, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011).

115. Tolt, T. L., Feke, D. L., Separation devices based on forced coincidence response of fluid-filled pipes, *J. Acoust. Soc. Am.*, 91 (1992) 3152-3156.
116. Collings, A. F., Gwan, P. B., Sosa-Pintos, A. P., Large scale environmental applications of high power ultrasound, *Ultrason. Sonochem.*, 17 (2010) 1049-1053.
117. Leonelli, C., Mason, T. J., Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry, *Chem. Eng. Process.*, 49 (2010) 885-900.
118. Nikitenko, S. I., Venault, L., Pflieger, R., Chave, T., Bisel, I., Moisy, P., Potential applications of sonochemistry in spent nuclear fuel reprocessing: A short review, *Ultrason. Sonochem.*, 17 (2010) 1033-1040.
119. Pingret, D., Fabiano-Tixier, A.-S., Petitcolas, E., Canselier, J.-P., Chemat, F., First investigation on ultrasound-assisted preparation of food products: Sensory and physicochemical characteristics, *J. Food Sci.*, 76 (2011) C287-C292.
120. Shchukin, D. G., Skorb, E., Belova, V., Moehwald, H., Ultrasonic cavitation at solid surfaces, *Adv. Mater.*, 23 (2011) 1922-1934.
121. Gallego-Juarez, J. A., Rodriguez-Corral, G., Moraleda, J. C. G., Yang, T. S., A new high-intensity ultrasonic technology for food dehydration, *Drying Technol.*, 17 (1999) 597-608.
122. Gardner, E. A., Apfel, R. E., Using acoustics to study and stimulate the coalescence of oil drops surrounded by water, *J. Colloid Interface Sci.*, 159 (1993) 226-237.
123. Faid, F., Contamine, F., Wilhelm, A. M., Delmas, H., Comparison of ultrasound effects in different reactors at 20 kHz, *Ultrason. Sonochem.*, 5 (1998) 119-124.
124. Varadaraj, R., Viscosity reduction of oils by sonic treatment, US 6,544,411 B2, 08/04/2003.
125. Varadaraj, R., Demulsification of water-in-oil emulsions, US 6,555,009 B2, 29/04/2003.
126. Varadaraj, R., Demulsification of water-in-crude-oil emulsions, US 6,716,358 B2, 06/04/2004.
127. Davis, R. M., Hadley, H. W., James, M. P., Method and apparatus for breaking hydrocarbon emulsions, US 5,885,424, 23/05/1999.
128. S., G., J., D., Y., Z., P., H., J., Z., Method and apparatus for demulsifying an oil-water emulsion via ultrasonic, US 7,708,895 B2, 04/05/2010.
129. Lu, X., Peng, F., Ye, G., You, H., Han, P., Xie, W., Raw oil dewatering and desalting process includes steps of raw oil is added with fresh water and demulsifier and mixed in static mixer, and acted with stationary or traveling ultrasonic wave, and dewatered and desalted in electric desalter, CN1772845-A, 2006.,
130. Nii, S., Kikumoto, S., Tokuyama, H., Quantitative approach to ultrasonic emulsion separation, *Ultrason. Sonochem.*, 16 (2009) 145-149.
131. Feke, D. L., Pangu, G. D., Kinetics of ultrasonically induced coalescence within oil/water emulsions: Modeling and experimental studies, *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009) 1445-1454.