

Tese de Doutorado

UTILIZAÇÃO DE UMA COLUNA DE FLOTAÇÃO PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DA ÁGUA DE PRODUÇÃO

Lêda Maria Oliveira de Lima

Natal, dezembro de 2009

Lêda Maria Oliveira de Lima

**UTILIZAÇÃO DE UMA COLUNA DE FLOTAÇÃO PARA
REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DA ÁGUA DE
PRODUÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e Co-orientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Dezembro/2009
Natal – RN

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / CT / PPGEQ / Biblioteca Setorial
“Professor Horácio Nicolas Solimo”.

Lima, Leda Maria Oliveira de.

Utilização de uma coluna de flotação para remoção de compostos orgânicos da água de produção. – Natal, 2009.

155 f. : il.

Orientadora: Eduardo Lins de Barros Neto.

Co-orientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Flotação – Tese. 2. Efluentes oleosos – Tese. 3. Petróleo – Tese. 4. Óleo de coco – Tese. 5. Tensoativo – Tese. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 622.765.2 (043.2)

LIMA, Lêda Maria Oliveira de - Utilização de uma coluna de flotação para remoção de compostos orgânicos da água de produção. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Áreas de concentração: Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (UFRN)

Co-orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (UFRN)

RESUMO:

Tecnologias inovadoras que usam materiais tensoativos têm aplicabilidade em vários campos industriais, dentre eles petróleo e gás natural. Este estudo busca investigar o uso de um tensoativo, derivado de óleo de coco (OCS - óleo de coco saponificado), no processo de recuperação de compostos orgânicos presentes em efluentes oleosos da indústria de petróleo. Para este fim, foram realizados experimentos em uma coluna de bancada objetivando verificar a influência do tensoativo OCS na eficiência de remoção de óleo. Desta forma, foram preparadas emulsões com quantidades fixas de óleo (50, 100, 200 e 400 ppm), determinando-se a concentração ótima de tensoativo para cada uma delas. Foram, também, realizados alguns ensaios com água de produção da indústria de petróleo, visando comparar o resultado com o das emulsões. O processo de separação consiste no uso de bolhas gasosas formadas quando um fluxo de gás passa em uma coluna líquida, com concentrações de tensoativo, ocorrendo a coalescência das gotas de óleo dispersas e, conseqüentemente, o transporte delas ao topo da coluna, formando uma nova fase oleosa contínua. O processo fundamenta-se na saturação de tensoativo na interface gás-líquido, dependendo da concentração de tensoativo usada, resultando na flotação da fase óleo dispersa. Um filtro de prato poroso, com tamanho de poro que varia de 40 a 250 μm , foi colocado à base da coluna para permitir uma operação hidrodinâmica estável. Durante os procedimentos experimentais, o volume operacional da fase líquida foi mantido constante e a taxa de fluxo de ar variada em cada experimento. Os resultados experimentais do estudo hidrodinâmico demonstraram que a captura do óleo foi influenciada pelos diâmetros das bolhas e vazões de ar. Com o aumento da vazão de 300 para 900 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, ocorreu um aumento de remoção da fase óleo de 44% para 66% e a cinética de remoção do óleo foi definida como uma reação de 1ª ordem.

Palavras chaves: flotação; efluentes oleosos; petróleo; óleo de coco; tensoativo.

LÊDA MARIA OLIVEIRA DE LIMA

UTILIZAÇÃO DE UMA COLUNA DE FLOTAÇÃO PARA REMOÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS DA ÁGUA DE PRODUÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e coorientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Aprovado (a) em 21 de dezembro de 2009.



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Orientador - UFRN



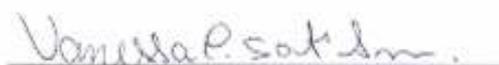
Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Coorientador - UFRN



Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira
Membro Externo - UFERSA



Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Membro Interno - UFRN



Profa. Dra. Vanessa Cristina Santanna
Membro Externo - DTQA/CT/UFPB



Dra. Maria Carlenise P. de Alencar Moura
Membro Interno - NTI/UFRN

ABSTRACT

Innovative technologies using surfactant materials have applicability in several industrial fields, including petroleum and gas areas. This study seeks to investigate the use of a surfactant derived from coconut oil (SCO – saponified coconut oil) in the recovery process of organic compounds that are present in oily effluents from petroleum industry. For this end, experiments were accomplished in a column of small dimension objectifying to verify the influence of the surfactant SCO in the efficiency of oil removal. This way, they were prepared emulsions with amount it fastens of oil (50, 100, 200 and 400 ppm), being determined the great concentrations of surfactant for each one of them. Some rehearsals were still accomplished with produced water of the industry of the petroleum to compare the result with the one of the emulsions. According to the experiments, it was verified that an increase of the surfactant concentration does not implicate in a greater oil removal. The separation process use gaseous bubbles formed when a gas stream pass a liquid column, when low surfactant concentrations are used, it occurs the coalescence of the dispersed oil droplets and their transport to the top of the column, forming a new continuous phase. Such surfactants lead to a gas-liquid interface saturation, depending on the used surfactant concentration, affecting the flotation process and influencing in the removal capacity of the oily dispersed phase. A porous plate filter, with pore size varying from 40 to 250 μm , was placed at the base of the column to allow a hydrodynamic stable operation. During the experimental procedures, the operating volume of phase liquid was held constant and the rate of air flow varied in each experiment. The resulting experimental of the study hydrodynamic demonstrated what the capturing of the oil was influenced by diameter of the bubbles and air flow. With the increase flow of 300 about to 900 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, occurred an increase in the removal of oil phase of 44% about to 66% and the removal kinetic of oil was defined as a reaction of 1° order.

Keywords: flotation; oily effluents; petroleum; coconut oil; surfactant.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais:

Paulo Timóteo de Oliveira e

Maria da Soledade Ferreira

Com minha eterna gratidão e carinho.

Aos meus queridos sobrinhos:

Josué

Geovanna

Pedro Murilo e

Mariana Dolores

Sinônimos de alegria e pureza.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Virgem Maria, por terem caminhado sempre ao meu lado, me conduzindo por caminhos não tão fáceis, mas necessários para o crescimento de qualquer ser humano que pretende tornar-se melhor, capaz e mais fortalecido.

Aos Professores Eduardo Lins de Barros Neto e Afonso Avelino Dantas Neto, por aceitarem fazer parte deste trabalho como orientadores e acreditarem na minha capacidade em poder realizá-lo.

À Professora Dra. Tereza Neuma, pela competência e iniciativa de criar e dedicar grande parte de sua vida à pesquisa ligada a área de tecnologia de tensoativos, porta de entrada para qualificação de diversos profissionais.

Ao Professor Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica, pela amizade e colaboração, de grande importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Osvaldo Chiavone, Romualdo e Tarcílio Viana, pela valiosa experiência profissional e acadêmica.

À Doutora Maria Carlenise Paiva de Alencar, pela colaboração, dedicação e incomparável paciência.

Aos colegas do Laboratório de Processos de Separação: Roberta Pegado, Manoel, Shirley, Fabíola, e a todos que convivem e compartilham o mesmo ambiente de trabalho do PRH14.

Aos bolsistas Alberto e José Hilton e aos amigos, Geraldine Angélica, Josilma Silva, Damilson Ferreira e José Roberto, pelo incentivo e ajuda constante na realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ao Departamento de Engenharia Química, à Base de Pesquisa em Tecnologia de Tensoativos e a ANP/Finep pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xviii
NOMENCLATURA	xix
CAPÍTULO – I.....	1
I – INTRODUÇÃO GERAL.....	2
CAPÍTULO – II.....	1
II - ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE.....	5
PARTE I.....	5
ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO.....	5
II.1 – Introdução.....	5
II.2 – O petróleo.....	5
II.3 – Considerações gerais sobre a indústria do petróleo.....	6
II.3.1 - A exploração do petróleo.....	6
II.3.2 - Exploração de campos de petróleo.....	6
II.3.3 - O transporte do petróleo.....	7
II.3.4 - O refino do petróleo.....	7
II.3.5 - A distribuição do petróleo.....	7
II.3.6 - Água sob forma emulsionada.....	7
II.3.7 - Compostos dissolvidos na água produzida.....	8
II.3.7.1 - Compostos inorgânicos.....	9
II.3.7.2 - Compostos orgânicos.....	9
II.3.7.3 - Produtos químicos.....	9
II - ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE.....	10
PARTE II.....	10
ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE LEGISLAÇÃO E IMPACTO AMBIENTAL RELACIONADOS AOS DESCARTES OLEOSOS.....	10
II.1 – Introdução.....	10
II.2 – Impacto e legislação ambiental.....	11
II.3 - Métodos de tratamento.....	12

II.3.1 - Métodos de remoção de compostos dispersos.....	12
II.3.2 - Métodos de remoção de compostos dissolvidos.....	13
II.3.2.1 – Precipitação.....	13
II.3.2.2 - Troca iônica.....	14
II.3.2.3 - Adsorção em carvão ativado.....	14
II.3.2.4 – Adsorção em zeólitos sintéticos.....	15
II.3.2.5 – Adsorção/dessorção (vermiculita).....	15
II.3.2.6 - Filtração por membranas.....	16
II.3.2.7 - Borbulhamento com gás (stripping).....	16
II.3.2.8 - Tratamento biológico.....	17
II.3.2.9 – Redução e oxidação química.....	18
II.3.2.10 – Floculação e sedimentação.....	18
II.3.3 - Considerações a respeito dos métodos de tratamento.....	19
II.4 – A PETROBRAS e o meio ambiente.....	20
II - ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE.....	21
PARTE III.....	21
ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE O PROCESSO DE FLOTAÇÃO.....	21
II.1 – Introdução.....	21
II.2 – Flotação.....	22
II.2.1 – Aplicações e importância da flotação.....	23
II.2.2 – Variáveis que podem afetar a seletividade do processo.....	23
II.2.2.1 - Influência do pH.....	23
II.2.2.2 - Influência do tempo.....	24
II.2.2.3 – Influência da temperatura.....	24
II.2.2.4 – Influência da aeração.....	25
II.2.3 – Adsorção na interface líquido-gás.....	29
II.2.4 – Óleo livre dissolvido e não-dissolvido.....	29
II.2.5 – Contato das bolhas de gás.....	30
II.2.5.1 – Hidrodinâmica de borbulhamento óleo/gás.....	31
II.2.5.2 Colisão.....	31
II.2.6 – Coalescência.....	32
II.2.6.1 Fatores que previnem ou retardam a coalescência.....	32
II.2.6.2 Frequência de ocorrência da coalescência.....	33
II.2.6.3 Probabilidade de ocorrência da coalescência.....	34

II.2.7 – Comportamento reológico dos fluidos.....	34
II.2.7.1 – Reologia	34
ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE TENSOATIVOS	44
II.1 – Introdução	44
II.2 - Tensoativos.....	45
II.2.1 Classificação	45
II.2.1.1 Quanto à carga do grupo polar.....	45
II.2.1.2 Quanto à estrutura química	46
II.2.2 Propriedades dos tensoativos	47
II.2.2.1 Balanço hidrófilo – lipófilo (BHL).....	47
II.2.2.2 Adsorção nas interfaces	49
II.2.3 Micelas	49
II.2.3.1.1 Micelas diretas	49
II.2.3.1.2 Micelas inversas.....	50
II.2.4 Micelização em meio aquoso – Noção de CMC.....	50
II.2.4.1 Fatores que influenciam a CMC em meio aquoso.....	51
II.2.4.2 Determinação experimental da CMC.....	52
II.2.5 Tensão superficial	53
II.2.5.1 Determinação da CMC por tensão superficial.....	53
II.2.5.2 Determinação da área da parte polar dos tensoativos	54
CAPÍTULO – III	4
III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
III.1 Introdução	61
III.2 Desenvolvimento do sistema.....	62
III.2.1 Introdução	62
III.3 Obtenção dos dados hidrodinâmicos	72
III.3.1 Introdução	72
III.3.2 Determinação do diâmetro das bolhas de ar.....	72
III.3.3 Determinação do número de bolhas	74
III.3.4 Determinação da porosidade do leito	75
III.3.5 Determinação do perfil de velocidade das bolhas de ar	75
III.3.6 Vazão de gás.....	75
III.3.7 Coalescência das bolhas de ar	76
III.3.8 Cinética de remoção da fase oleosa.....	76

III.3.9 Determinação das concentrações de óleo e graxa	76
III.3.10 Metodologia de análise	76
III.3.11 Alimentação e amostragem	76
III.3.12 Preparo de emulsões óleo/água.....	76
III.4 Ponto de coleta da água de produção.....	76
III.4.1 Introdução.....	76
III.5 Preparação do tensoativo	76
III.5.1 Introdução.....	76
III.5.2 Composição do óleo de coco.....	76
III.5.3 Obtenção do sabão de óleo de coco.....	76
III.6 Comportamento reológico	76
III.6.1 Introdução.....	76
III.6.2 Medição da viscosidade.....	76
CAPÍTULO – I V	76
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
IV.1 - COMPORTAMENTO DO OCS EM ÁGUA DESTILADA E EM ÁGUA PRODUZIDA	76
IV.1.1 Introdução.....	76
IV.1.2 Determinação da concentração micelar crítica.....	76
IV.2 - ESTUDO HIDRODINÂMICO - 1	76
IV.2.1 Introdução.....	76
IV.2.2 Estudo da vazão no limite inferior ($300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).....	76
IV.2.3 Estudo da vazão no limite superior ($900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).....	76
IV.3 - ESTUDO HIDRODINÂMICO - 2	76
IV.3.1 Introdução.....	76
IV.3.2 Variações das vazões para os filtros 1, 2 e 3.....	76
IV.3.3 Distribuição do tamanho das bolhas.....	76
IV.3.4 Coalescência das bolhas de ar	76
IV.4 - CINÉTICA DE REMOÇÃO DA FASE OLEOSA	76
IV.4.1 Introdução.....	76
IV.4.2 Remoção da fase óleo da água de produção a uma vazão de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$..	76
IV.4.3 Cinética de remoção	76
IV.4.4 Comparação visual da água de produção antes e depois do tratamento.....	76
IV.4.5.1 Introdução.....	76

IV.4.5.2	Preparação das emulsões óleo/água	76
IV.4.5.3	Remoção do óleo	76
IV.4.5.4	Correlação experimental.....	76
V.4.5.5	Obtenção dos dados cinéticos.....	76
IV.5	- COMPORTAMENTO REOLÓGICO	76
IV.5.1	Introdução.....	76
IV.5.2	Viscosidade do sistema	76
CAPÍTULO – V	76
V	- CONCLUSÕES.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXOS	76

Lista de Figuras

Figura 1. Comportamento (a) e (b) relacionando a biodegradabilidade com a estrutura da cadeia carbônica (Borsato, Moreira e Galão, 1999).	18
Figura 2. Introdução de bolhas de gás para um sistema óleo-gás-água.	26
Figura 3. Espalhamento do óleo sobre a bolha de gás (Moosai e Dawe, 2003).	27
Figura 4. Estreitamento do filme de água representado pelas etapas a, b, c e d.	27
Figura 5. Hidrodinâmica de subida das gotas de óleo e bolhas de gás (Dabros, 2000).	31
Figura 6. Escoamento de um fluido entre duas placas paralelas.	35
Figura 7. Comportamento reológico de diversos tipos de fluidos.	36
Figura 8. Fluido com comportamento intermediário entre os fluidos Bingham e os fluidos pseudoplásticos (Cheftel e Cheftel, 1983).	39
Figura 9. Molécula tensoativa.	45
Figura 10. Representação esquemática de uma micela direta.	50
Figura 11. Representação esquemática de uma micela inversa.	50
Figura 12. Representação esquemática de agregação molecular em solução aquosa.	51
Figura 13. Determinação experimental da CMC.	52
Figura 14. Arranjo de forças moleculares em um líquido.	53
Figura 15. Representação gráfica de determinação da CMC por tensiometria.	54
Figura 16. Filtro de placa porosa.	63
Figura 17. Sistema de coleta de amostras.	64
Figura 18. (a) Foto do registro das bolhas de ar para um experimento aleatório.	73
Figura 18. (b) Foto do registro das bolhas de ar para um experimento aleatório.	73
Figura 20. Ponto de coleta (ângulo 1).	76
Figura 21. Ponto de coleta (ângulo 2).	76
Figura 22. Etapas envolvidas na obtenção do tensoativo.	76
Figura 23. Gráfico para a obtenção da concentração micelar crítica (CMC) à 25°C.	76
Figura 24. Curvas para obtenção da concentração micelar crítica em água destilada e água de produção a T = 25°C.	76
Figura 25. Linearização das curvas em água destilada e água de produção para obtenção da CMC a T = 25°C.	76
Figura 26. Variação do diâmetro médio das bolhas (dbm) em função os filtros para a vazão de ar de 300 cm ³ .min ⁻¹	76

Figura 27. Variação da concentração de óleo na água de produção em função do tempo de flotação e em função dos filtros porosos para uma vazão de ar de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	76
Figura 28. (a) Registro fotográfico das bolhas de ar na região $R = 1$ (base da coluna) para o filtro nº 0.....	76
Figura 28. (b) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 1$ (base da coluna) para o filtro nº 1.....	76
Figura 28. (c) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 2$ (centro da coluna) para o filtro nº 2.....	76
Figura 28. (d) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 1$ (base da coluna) para o filtro nº 3.....	76
Figura 29. Variação do diâmetro médio das bolhas (dbm) em função dos filtros para a vazão de ar de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	76
Figura 30. Variação da concentração de óleo na água de produção em função do tempo de flotação e em função dos filtros porosos para uma vazão de ar de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	76
Figura 31. (a) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 2$ (centro da coluna) para o filtro nº 1.....	76
Figura 31. (b) Registro das bolhas de ar para a vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 1$ (base da coluna) para o filtro nº 2.....	76
Figura 31. (c) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 2$ (centro da coluna) para o filtro nº 3.....	76
Figura 32. Diâmetro médio das bolhas de ar em função dos filtros 1, 2 e 3 para as vazões de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	76
Figura 33. Eficiência de remoção da fase óleo em função do diâmetro médio das bolhas de ar para as vazões de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	76
Figura 34. Eficiência de remoção da fase óleo versus tempo para as vazões de ar de 300, 500, 700 e $900 \text{ cm}^3/\text{min}$ e filtro nº 1.....	76
Figura 35. Eficiência de remoção da fase óleo versus tempo para as vazões de ar de 300, 500, 700 e $900 \text{ cm}^3/\text{min}$ e filtro nº 2.....	76
Figura 36. Eficiência de remoção da fase óleo versus tempo para as vazões de ar de 300, 500,	76
Figura 37. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 1, vazão $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e tempo total de operação de 90 minutos.....	76
Figura 38. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 1, vazão $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e tempo total de operação de 90 minutos.....	76

Figura 39. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 1, vazão $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e tempo total de operação de 90 minutos.	76
Figura 40. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 1, vazão $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e tempo total de operação de 90 minutos.	76
Figura 41. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 3, vazão $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e tempo total de operação de 90 minutos.	76
Figura 42. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 3, vazão $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e tempo total de operação de 90 minutos.	76
Figura 43. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 3, vazão $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e tempo total de operação de 90 minutos.	76
Figura 44. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 3, vazão $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e tempo total de operação de 90 minutos.	76
Figura 45. Distribuição do diâmetro de bolhas de ar para a melhor vazão de operação encontrada de $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ em função dos filtros 1, 2 e 3.	76
Figura 46. Diâmetros de bolhas de ar em função do tempo para as vazões de 300, 500, 700 e $900 \text{ cm}^3/\text{min}$ e filtro nº 1.	76
Figura 47. Diâmetros de bolhas de ar em função do tempo para as vazões de 300, 500, 700 e $900 \text{ cm}^3/\text{min}$ e filtro nº 2.	76
Figura 48. Diâmetros de bolhas de ar em função do tempo para as vazões de 300, 500, 700 e $900 \text{ cm}^3/\text{min}$ e filtro nº 3.	76
Figura 49. Relação C/C_0 do óleo disperso em função do tempo para uma vazão de ar de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$	76
Figura 50. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para as concentrações de tensoativo (OCS) trabalhadas e vazão de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$	76
Figura 51. Eficiência de remoção do óleo em função da concentração de tensoativo (OCS) para um tempo de operação na coluna de 20 minutos.	76
Figura 52. Gráfico para obtenção dos parâmetros η e κ	76
Figura 53. Amostras da água de produção na sua concentração inicial (esquerda) e após o tratamento na coluna com tensoativo OCS (direita).	76
Figura 54. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para uma emulsão O/A com 50 ppm e concentrações de tensoativo OCS em uma vazão de ar de $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25°C).	76
Figura 55. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para uma emulsão O/A com 100 ppm e concentrações de tensoativo OCS em uma vazão de ar de $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25°C). ..	76

Figura 56. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para uma emulsão O/A com 200 ppm e concentrações de tensoativo OCS em uma vazão de ar de 700 cm ³ /min (25°C). ..	76
Figura 57. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para uma emulsão O/A com 400 ppm e concentrações de tensoativo OCS em uma vazão de ar de 700 cm ³ /min (25°C). ..	76
Figura 58. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para a água de produção com concentrações de tensoativo OCS e uma vazão de ar de 700 cm ³ /min (25°C).	76
Figura 59. Eficiência máxima de remoção do óleo em função das concentrações de tensoativo OCS para a água de produção e emulsões com 50, 100, 200 e 400 ppm e uma vazão de ar de 700 cm ³ /min (25°C).....	76
Figura 60. Eficiência de remoção do óleo calculada em função da eficiência de remoção experimental para as emulsões e concentrações de tensoativo OCS trabalhadas (25°C).....	76
Figura 61. Cinética de remoção do óleo em função do tempo para a emulsão com 50 ppm e concentrações de tensoativo OCS (25°C).....	76
Figura 62. Cinética de remoção do óleo em função do tempo para a emulsão com 100 ppm e concentrações de tensoativo OCS (25°C).....	76
Figura 63. Cinética de remoção do óleo em função do tempo para a emulsão com 200 ppm e concentrações de tensoativo OCS (25°C).....	76
Figura 64. Cinética de remoção do óleo em função do tempo para a emulsão com 400 ppm e concentrações de tensoativo OCS (25°C).....	76
Figura 65. Cinética de remoção do óleo em função do tempo para a água de produção e concentrações de tensoativo OCS (25°C).....	76
Figura 66. Modelo contendo os dados cinéticos experimentais e calculado para os parâmetros estudados da vazão, filtro, emulsão e concentração de tensoativo OCS (25°C).....	76
Figura 67. Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para as concentrações de tensoativo OCS (25°C).....	76

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tecnologias aplicadas à remoção de compostos <i>dissolvidos</i> (Hansen e Davies, 1994) e (Belhateche, 1995).	13
Tabela 2. Composição química e propriedades do vidro borossilicato (Vlack, 1973).	62
Tabela 3. Especificações dos filtros porosos.	63
Tabela 4. Características do óleo.	76
Tabela 5. Composição média do óleo de coco (Moura, 2001).	76
Tabela 6. Equação linear das retas, concentração micelar crítica (CMC), excesso interfacial (Γ) e área da cabeça do tensoativo (A) para água de produção e água destilada à 25°C.	76
Tabela 7. Eficiência máxima variando com o diâmetro médio das bolhas de ar para as vazões de 300 cm ³ .min ⁻¹ e 900 cm ³ .min ⁻¹	76
Tabela 8. Eficiência do processo de flotação de óleo como uma função do filtro, da vazão e do diâmetro da bolha de ar.	76
Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir da cinética de reação em função da concentração de tensoativo.	76
Tabela 10. Pontos de eficiência máxima para as emulsões de óleo trabalhadas.	76
Tabela 11. Valores das constantes cinéticas de remoção de óleo para os experimentos com as emulsões e com a água de produção.	76

Nomenclatura

- A – área da cabeça do tensoativo (Å)
A_B – área superficial das bolhas de ar
ABS - absorvância
C – concentração (mg/L)
A/O – água em óleo
API – american petroleum institute (°)
A_T – área superficial total das bolhas
BHL – balanço hidrófilo-lipófilo
C – concentração (mg/L)
C_f – concentração final de óleo (mg/L)
C_o – concentração inicial (mg/L)
C_s – concentração de tensoativo (mg/L)
CMC – concentração micelar crítica
CONAMA – conselho nacional do meio ambiente
C/T – razão cotensoativo/tensoativo
C_x – concentração dos co-íons
(C+C_x) – concentração dos contra-íons
d – diâmetro das gotas (mm)
der - derivada
d₁₀ – diâmetro numérico significativo (mm)
d₃₀ – diâmetro volumétrico significativo (mm)
d₃₂ – diâmetro de sauter (mm)
dpq – diâmetro de bolhas significativo (mm)
D_p – diâmetro das partículas (mm)
D_{bm} e ou d_{pm} – diâmetro médio das bolhas (mm)
dv/dy – gradiente de velocidade
E – eficiência (%)
EPA – environmental protection agency
ETE – estação de tratamento de efluentes
Fa – fase água
Fo – fase óleo

g – aceleração gravitacional
GAC – carvão ativado granulado
GLP – gás liquefeito de petróleo
Hi – frequência relativa
k – índice de consistência do fluido
 κ – velocidade específica
 M^+ – contra-íon
MDIF – misturador-decantador à inversão de fases
n – índice de comportamento de escoamento do fluido
 η – parâmetro influência da concentração
 N_B – número de bolhas dentro da coluna
O/A – óleo em água
OCS – óleo de coco saponificado
PARCOM – the paris commission recommendation on best available techniques and best environmental practice
R – coeficiente de regressão não-linear
R – constante universal dos gases (J/mol.K)
 S^- – tensoativo
 S_o – coeficiente de espalhamento do fluido
t – tempo (s) ou (min)
T - tensoativo
TOG – teor de óleo e graxas
V – velocidade de subida das gotas
 V_b – volume unitário das bolhas de ar
 V_v – volume de vazios
 V_t – volume total
S – área da cabeça do tensoativo (m^2)
 X^- – co-íon

Letras gregas

α_b – efetividade
 Φ – porosidade
 γ – taxa de deformação

Γ – tensão superficial (mol/m^2)

τ – tensão de cisalhamento (g/cm^2)

τ_{ag} – tensão água-gás (g/cm^2)

τ_{oa} – tensão óleo-água (g/cm^2)

τ_{og} – tensão óleo-gás (g/cm^2)

μ -viscosidade (g m/s)

μm – micrômetro ($1\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$)

μ_w – viscosidade dinâmica da fase contínua (g m/s)

$(\rho_a - \rho_o)$ – diferença de densidade entre a fase contínua e a de gotas (óleo ou gás) (g/cm^3)

CAPÍTULO – I
INTRODUÇÃO GERAL

I – INTRODUÇÃO GERAL

A questão da preservação do meio ambiente é indiscutivelmente um dos assuntos mais preocupantes na atualidade, principalmente em se tratando dos recursos naturais não-renováveis. A indústria de petróleo convive diariamente com a questão da água que é extraída juntamente com o petróleo, durante as atividades de produção nas áreas petrolíferas. Os processos de recuperação de petróleo necessitam, muitas vezes, de grandes volumes de água para a manutenção da pressão do reservatório produtor. A consequência desse fato é a geração de grandes volumes de água a serem tratados e, posteriormente, descartados no mar. Esta água, denominada água de produção, geralmente contém altos teores de sais e uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, e acarreta ao longo dos anos uma poluição de graves consequências. A composição da água produzida sofre variações durante a vida do campo e seu volume tende a crescer à medida que o campo envelhece.

O custo do tratamento desta água tem forte influência sobre a continuidade operacional do campo e sobre a quantidade final de óleo recuperado. Para que esses efluentes possam ser descartados no mar, esta água precisa ser tratada adequadamente, obedecendo os limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente.

O estudo da recuperação de compostos orgânicos utilizando sistemas contendo tensoativos, moléculas que possuem dupla afinidade por sistemas polares e apolares, possibilita através da redução da tensão interfacial, uma solubilidade total ou parcial entre os compostos orgânicos e aquosos, antes totalmente imiscíveis.

A escolha do tensoativo utilizado foi baseada em estudos desenvolvidos por Leite (1995) e Moura (2001), nos quais o óleo de coco saponificado (tensoativo) se destacou em diversos processos de recuperação de contaminantes. Por se tratar de um tensoativo iônico (carboxilatos de ácidos graxos), seus elevados valores de recuperação de petróleo, sua capacidade de suportar altas temperaturas, sua estrutura carbônica linear que favorece a biodegradação e, do ponto de vista econômico, de fácil obtenção através da saponificação de óleos vegetais, são fatores que corroboram para o aumento do interesse da indústria do petróleo para aplicação em seus processos produtivos, bem como, em novas pesquisas.

Várias técnicas de separação para a água oleosa foram propostas nas últimas décadas, dentre elas incluem-se: métodos gravitacionais, tratamento químico, flotação, separação por membrana, tratamento biológico e combinações dos métodos anteriores. Porém, alguns métodos de separação são restringidos pelo diâmetro crítico das gotas de óleo. Outras técnicas

que poderiam ser utilizadas tornam-se limitadas economicamente devido ao grande volume de água que necessita ser tratada. Por estas razões, o uso da flotação para a separação de óleo emulsificado na água tem despertado grande interesse, devido à maior eficiência de separação, baixos investimento de capital e custo operacional (Gu & Chiang, 1999).

As amostras de água de produção, necessárias para o desenvolvimento desse estudo, foram coletadas na Estação de Tratamento de Efluentes (Guamaré/PETROBRAS – RN). Em 2001, a ETE de Guamaré possuía uma capacidade de tratamento de 85.000 m³/dia, sendo 25.000 m³/dia via flotador 632-11, e 60.000 m³/dia via flotador 632-12, com previsão estimada acima de 135.000 m³/dia para os anos futuros. O custo com o tratamento destas águas é bastante elevado e as companhias de petróleo vêm se empenhando para minimizar tais custos, certificando-se que seus efluentes se enquadrem nos limites estabelecidos pela legislação ambiental.

A coluna de flotação, em escala de bancada, foi montada no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação, do NUPEG-UFRN, onde foram realizados estudos com relação à hidrodinâmica da coluna, influência da concentração do tensoativo e da fase oleosa, visando obter as melhores condições de trabalho para o processo de remoção de compostos orgânicos presentes em efluentes oleosos, deixando-os com níveis mínimos de contaminantes agressivos ao meio ambiente.

As universidades têm a responsabilidade de proporcionar pesquisas científicas e formar profissionais sensíveis às questões de interesse global, e disseminar tais informações baseadas no conhecimento científico, em benefício da humanidade e em respeito ao ambiente em que vivemos.

Para uma melhor compreensão do estudo desenvolvido, o presente trabalho foi dividido em capítulos. O Capítulo I, esta introdução geral, abrange todos os aspectos estudados e os fatores que justificam o desenvolvimento deste trabalho. Os aspectos teóricos e estado da arte, para os tópicos estudados, estão apresentados no Capítulo II. No Capítulo III estão descritos os materiais e a metodologia experimental aplicada para o desenvolvimento desse estudo. O Capítulo IV traz os resultados obtidos e as discussões e no Capítulo V estão descritas as conclusões gerais obtidas com o desenvolvimento desta pesquisa.

CAPÍTULO – II

ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

II - ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

PARTE I

ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

II.1 – Introdução

Na sociedade atual, dificilmente encontramos um ambiente, um produto ou um bem que não contenha compostos derivados do petróleo, ou que não seja produzido, direta ou indiretamente, a partir deste.

Fonte de energia de origem natural, não renovável e de ocorrência limitada, o petróleo movimenta bilhões de dólares diariamente em uma atividade industrial gigantesca, empregando milhares de trabalhadores, técnicos e cientistas. Recursos consideráveis são alocados para o seu desenvolvimento e pesquisa, fazendo surgir, a cada dia, tecnologias e equipamentos mais sofisticados para a descoberta de novas jazidas, extração, transporte e refino. A seguir será apresentado um breve resumo abordando a indústria do petróleo e os compostos e produtos químicos presentes nos efluentes gerados durante o processo de produção.

II.2 – O petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, cheiro característico, e de cor variando entre o negro e o castanho escuro.

O petróleo é encontrado nas rochas sedimentares e é originário da decomposição da matéria orgânica, consistindo numa série de compostos de *hidrogênio* (H) e *carbono* (C) que vão desde um gás leve até sólidos pesados. Estes dois elementos são arranjados em uma grande variedade de complexas estruturas moleculares.

O petróleo não permanece na rocha em que foi gerado - rocha matriz – ocorrendo a migração até encontrar um terreno apropriado, denominado rocha reservatório.

As acumulações de petróleo dependem das características e do arranjo de certos tipos de rochas sedimentares no subsolo. Basicamente, é preciso que existam *rochas geradoras* que

contenham a matéria orgânica que se transforma em petróleo, e *rochas reservatório*, compostas por espaços vazios chamados poros, capazes de armazenar o petróleo. Ali são encontrados o gás natural, na parte mais alta, e petróleo e água nas mais baixas (Dalemont, 1961).

II.3 – Considerações gerais sobre a indústria do petróleo

II.3.1 - A exploração do petróleo

A reconstrução da história geológica de uma área, através da observação das rochas e formações rochosas, determina a probabilidade da ocorrência de rochas reservatório.

A utilização de medições gravimétricas, magnéticas e sísmicas, permitem o mapeamento das estruturas rochosas e composições do subsolo. A definição do local com maior probabilidade de um acúmulo de óleo e gás é baseada na sinergia entre a Geologia, a Geofísica e a Geoquímica.

II.3.2 - Exploração de campos de petróleo

O trabalho de exploração de um campo de petróleo tem caráter multidisciplinar. Uma gama significativa de profissionais atua de forma integrada, tendo um objetivo comum: promover a produção otimizada dos hidrocarbonetos presentes nos reservatórios. As principais especialidades que atuam nesta área são as seguintes: Geologia de Reservatórios, Engenharia de Reservatórios, Perfuração, Avaliação, Completação e Produção. A nível de interação, a Geologia de Reservatórios se relaciona mais intimamente com os profissionais de Engenharia de Reservatórios, Avaliação e Perfuração. As informações geológicas são críticas para essas três especialidades.

II.3.3 - O transporte do petróleo

Pelo fato dos campos petrolíferos não serem localizados, necessariamente, próximos dos terminais e refinarias de óleo e gás, é necessário o transporte da produção através de embarcações, caminhões, vagões, ou oleodutos e gasodutos (Dalemont, 1961).

II.3.4 - O refino do petróleo

Apesar da separação da água, óleo, gás e sólidos produzidos, ocorrer em estações ou na própria unidade de produção, é necessário o processamento e refino da mistura de hidrocarbonetos proveniente da rocha reservatório, para a obtenção dos componentes que serão utilizados nas mais diversas aplicações (combustíveis, lubrificantes, plásticos, fertilizantes, medicamentos, tintas, tecidos, etc.). As técnicas mais utilizadas de refino são: destilação, craqueamento térmico, alquilação e craqueamento catalítico.

II.3.5 - A distribuição do petróleo

Os produtos finais das estações e refinarias (gás natural, gás residual, GLP, gasolina, nafta, querosene, lubrificantes, resíduos pesados e outros destilados) são comercializados pelas distribuidoras, que se incumbirão de oferecê-los, na sua forma original ou aditivada, ao consumidor final.

II.3.6 - Água sob forma emulsionada

No processo de produção de petróleo é comum a produção de água sob a forma emulsionada. Esta água pode se originar da própria formação produtora ou ser consequência da utilização de processos de recuperação. A formação de emulsões tipo água em óleo (A/O), durante o processo de produção, é altamente indesejável, tendo em vista o incremento da viscosidade do petróleo.

A eliminação da água associada ao petróleo, pode proporcionar uma série de benefícios, como:

- redução do tempo/custo de manutenção e consumo de produtos químicos (amônia, para neutralizar o ácido clorídrico gerado nas torres, inibidores de corrosão);

- proporciona um tempo de operação mais longo das diversas unidades e equipamentos;
- propicia operações de produção, transporte e refino dentro dos padrões de segurança e qualidade, com menores custos.

De acordo com Oliveira; Carvalho; Marques (1992), os vários estudos apresentados têm sido conduzidos de modo a prevenir a formação desse tipo de emulsão ou mesmo promover a inversão de fases durante o processo de produção, dando origem a emulsões tipo óleo em água (O/A) de baixa viscosidade.

O processo de inversão de fases em uma emulsão está diretamente relacionado à proporção volumétrica da fase dispersa, a natureza e a quantidade do agente emulsificante. Geralmente, o aumento do conteúdo da fase dispersa favorece o processo da inversão de fases. Para gotas de mesmo diâmetro, teoricamente, a inversão de fases se processa quando sua proporção volumétrica dispersa atinge 75% em volume. Porém, este valor não deve ser considerado como um valor exato, tendo em vista que as emulsões, em geral, apresentam uma distribuição de diâmetro de gotas (Carvalho e Oliveira, 1997).

O tratamento da água tem, por finalidade, recuperar parte do óleo nela presente, em emulsão, e condicioná-la para reinjeção ou descarte. Todo óleo recuperado nas várias etapas é recolhido em um tanque recuperador de óleo, retornando ao processo. Os hidrociclones e a flotação são os processos de separação óleo/água mais utilizados pela indústria do petróleo (Thomas, 2001).

II.3.7 - Compostos dissolvidos na água produzida

Os compostos da água produzida geralmente incluem minerais dissolvidos oriundos da formação produtora, constituintes oleosos dissolvidos e dispersos, produtos químicos empregados durante o processo de produção, sólidos e gases dissolvidos. Parte destes compostos dissolvidos são bastante refratários aos processos de tratamento convencionais.

Segundo Hansen e Davies (1994) a dispersão ou dissolução de um óleo na água de produção é governada por um número de fatores complexos e inter-relacionados que incluem: a composição do óleo, pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos, temperatura da água, relação óleo/água, tipo e quantidade de produtos químicos presentes, tipo e quantidade de compostos estabilizantes (ceras, asfaltenos, sólidos finos).

II.3.7.1 - Compostos inorgânicos

As águas produzidas apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ...), sendo estes íons responsáveis pelo potencial de incrustação destas águas. Além destes íons, estas águas também contêm traços de vários metais pesados (Hansen e Davies, 1994).

II.3.7.2 - Compostos orgânicos

Os compostos orgânicos naturais presentes nas águas produzidas podem ser divididos em quatro grupos principais: alifáticos (incluindo os naftênicos), aromáticos, polares e ácidos graxos. A quantidade relativa e a distribuição de peso molecular destes compostos variam de poço para poço. Os compostos alifáticos de maior interesse são aqueles mais leves ($< \text{C}_5$). Compostos aromáticos, tais como: benzeno, tolueno, xileno e naftalenos, juntamente com os alifáticos, constituem os chamados hidrocarbonetos da água produzida. Os compostos polares, como os fenóis, também são relativamente solúveis na água. Todavia, como estes compostos estão presentes em pequenas quantidades no petróleo, sua concentração na água produzida é menor do que a dos compostos aromáticos (Hansen e Davies, 1994).

II.3.7.3 - Produtos químicos

Além dos compostos naturais presentes nas águas produzidas, uma grande variedade de produtos químicos é adicionada durante o processo de produção. Os produtos químicos são geralmente chamados de aditivos e são empregados para resolver ou prevenir problemas operacionais. Cada sistema de produção é único na necessidade de utilização destes aditivos, gerando, desta forma, efluentes com diferentes características físico-químicas. Os principais aditivos adicionados durante o processo de produção de petróleo são: inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, biocidas, desemulsificantes, aditivos para o tratamento da água (coagulantes e floculantes), inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e antiespumantes (Mariano, 2001).

II - ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

PARTE II

ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE LEGISLAÇÃO E IMPACTO AMBIENTAL RELACIONADOS AOS DESCARTES OLEOSOS

II.1 – Introdução

Os impactos ambientais mais relevantes na perfuração exploratória e produção de petróleo são decorrentes dos descartes de efluentes, como águas oleosas, sobre rios e mares. Na fase inicial de operação, os poços produzem apenas óleo e gás. Com o passar do tempo, a camada de óleo diminui, a de água aumenta e uma mistura de água e óleo é trazida à superfície, em conjunto com o óleo (Burmam, 2000).

Essa água, denominada de água de produção, contém uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, cuja composição varia ao longo da vida de um campo produtivo. A água de produção ocorre tanto em campos de óleo como de gás e a quantidade gerada aumenta drasticamente com a idade do poço. É considerada como rejeito de maior volume em todo o processo de exploração e produção de petróleo.

De acordo com Freire (1999), o volume de água de produção pode exceder até 10 vezes o volume de óleo produzido, tornando-se, frequentemente, um gargalo nas atividades de exploração e produção de campos de petróleo, de modo que o seu tratamento tem um efeito importante na estimativa da produtividade do campo e da quantidade final de óleo recuperado. Trabalhando-se com volumes dessa magnitude, a disposição final desta água torna-se de suma importância, tanto por razões operacionais como ambientais.

Nesta etapa serão destacados alguns aspectos com relação ao impacto e legislação ambiental, bem como os métodos de tratamento das águas contaminadas com óleo bruto. Será, também, apresentado um breve resumo com relação ao posicionamento da Petrobras e a questão do meio ambiente. É necessário ressaltar que as limitações ambientais do mundo em que vivemos têm de prevalecer sobre os interesses econômicos.

II.2 – Impacto e legislação ambiental

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é, geralmente, avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. Os contaminantes presentes nas águas produzidas podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente. Após o descarte, alguns destes contaminantes permanecem dissolvidos, ao passo que outros tendem a sair de solução. Acredita-se que os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida.

Geralmente, a salinidade e o teor de óleo presente nas águas produzidas são os fatores determinantes para a escolha do(s) processo(s) de tratamento e do local de descarte do efluente tratado. Na indústria de petróleo, o termo óleo é normalmente empregado para descrever o material orgânico que, em águas produzidas, pode incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos. O material orgânico está presente nas águas produzidas tanto na forma dispersa como na forma dissolvida.

O EPA (United States Environmental Protection Agency), estabeleceu limites, em termos de teor de óleo e graxas (TOG) livres, para o descarte de águas produzidas em plataformas. Os limites são de 29 mg/L, como média mensal, e de 42 mg/L, como limite máximo diário permitido. A resolução nº 393/07, art. 5º, de 08/08/2007 do CONAMA se encontra dentro dos mesmos limites estabelecidos pela EPA.

A Convenção de Paris (PARCOM – The Paris Commission Recommendation on Best Available Techniques and Best Environmental Practice) para a prevenção de poluição marinha por fontes baseadas em terra, reduziu o limite de TOG livre médio mensal de 40 mg/L para 30 mg/L nos oceanos Ártico e Atlântico Nordeste. Todavia, no Mar do Norte o limite de TOG livre continua sendo de 40 mg/L como média mensal.

Dentre as substâncias indicadas pela PARCOM como de elevada toxicidade estão o mercúrio, o cádmio e seus compostos. Estes metais pesados estão presentes nas águas produzidas em quantidades detectáveis, e fazem parte da lista negra, segundo classificação da PARCOM (Mariano, 2001).

A legislação ambiental brasileira regulamentada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, dispõe de resoluções acerca dos corpos de água, condições e padrões de lançamento de efluentes e, mais especificamente, sobre o descarte contínuo de água de

processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Embora muito se observe em relação às restrições ao TOG (teor de óleos e graxas), outros contaminantes também são preocupantes em relação à preservação do meio ambiente. Algumas dessas resoluções podem ser consultadas no anexo deste documento.

II.3 - Métodos de tratamento

Os métodos de tratamento das águas produzidas dependem de muitos fatores, incluindo os volumes envolvidos, a constituição da água, a localização do campo e os limites da legislação ambiental vigente. Para serem viáveis, as tecnologias de tratamento devem apresentar baixo custo operacional e elevada eficiência. No caso de instalações em mar, estas tecnologias também devem ser compactas, devido às restrições de espaço e peso.

II.3.1 - Métodos de remoção de compostos dispersos

Quando os fluidos produzidos deixam a cabeça-do-poço, estes são transferidos para algum sistema de separação. Os separadores bifásicos são usados para separar o gás natural e os líquidos, ao passo que os separadores trifásicos separam o gás natural, os hidrocarbonetos líquidos e a água produzida.

Muitas vezes, no processamento de petróleo, os separadores não são eficientes na dispersão de emulsões estáveis. Neste caso, podem ser empregados tanques de decantação de maiores dimensões e tempo de residência, tornando a separação mais eficiente. Ao final do processo de separação gravitacional, a água produzida ainda possui elevada concentração de hidrocarbonetos que precisam ser removidos antes de seu descarte.

Dentre os processos convencionais de tratamento, citam-se os vasos gravitacionais, os sistemas de filtração em meio granular, a flotação por gás induzido ou dissolvido, a centrifugação e o emprego de hidrociclones. Na prática, estes métodos são utilizados de forma combinada, visando atingir maior eficiência na separação dos compostos dispersos nas águas produzidas (Hansen e Davies, 1994).

II.3.2 - Métodos de remoção de compostos dissolvidos

Os compostos dissolvidos merecem maior atenção, pois são certamente os maiores causadores de poluição nos meios aquáticos onde as águas produzidas são descartadas. Existem tecnologias que podem ser aplicadas para a remoção de alguns compostos específicos dissolvidos nas águas produzidas. Na Tabela 1, apresenta-se um resumo de algumas das tecnologias aplicadas na remoção de metais pesados, compostos orgânicos e produtos químicos dissolvidos (Hansen e Davies, 1994).

Tabela 1. Tecnologias aplicadas à remoção de compostos dissolvidos (Hansen e Davies, 1994) e (Belhateche, 1995).

Técnicas convencionais de tratamento	
<i>Precipitação química</i>	<i>Adsorção em zeólitos sintéticos</i>
<i>Troca iônica</i>	<i>Adsorção em carbono ativado</i>
<i>Adsorção/dessorção (vermiculita)</i>	<i>Stripping</i>
<i>Tratamento biológico</i>	<i>Redução e oxidação química</i>
<i>Filtração por membrana</i>	<i>Floculação e sedimentação</i>

II.3.2.1 – Precipitação

A precipitação química pode converter através de reações químicas, contaminantes solúveis em forma de insolúveis. Os sólidos precipitados podem ser removidos empregando outros métodos, como filtração, floculação, coagulação, etc..

Os metais pesados, como o cádmio, cobre, cromo, níquel e zinco, podem ser precipitados na forma de hidróxidos ou carbonatos, na faixa de pH entre 8,5 e 9,5. Nestas condições, a concentração de metais ainda em solução é relativamente baixa, atendendo, na maioria dos casos, às exigências da legislação ambiental. A precipitação pode ser mais efetiva, quando esse efluente que contém o metal é tratado isoladamente (Belhateche, 1995).

II.3.2.2 - Troca iônica

O processo de troca iônica é pouco utilizado para o tratamento de efluentes e, quando empregado, visa à reutilização da água. A troca iônica é uma reação química reversível, onde íons de uma solução são trocados por outros íons ligados a um leito de resina imobilizado.

No tratamento da água produzida, a remoção de íons de metais pesados pode ser realizada por meio de resina de troca catiônica em leito recheado ou coluna. Como o leito de resina é facilmente obstruído pelo óleo disperso e pelos sólidos suspensos, torna-se necessário um pré-tratamento da água produzida, utilizando-se meios filtrantes que devem ser instalados abaixo do sistema de tratamento.

A escolha adequada da resina de troca iônica é fundamental para garantir uma boa eficiência da planta. No caso do tratamento de águas produzidas, as resinas devem ser escolhidas para dar uma seletividade preferencial aos íons de metais pesados, pois outros cátions estão também presentes nestas águas. Desta forma, devido à complexidade e variedade das águas produzidas, é necessário a realização de ensaios preliminares, em laboratório, antes da escolha do tipo de resina a ser utilizada na planta industrial (Belhateche, 1995).

II.3.2.3 - Adsorção em carvão ativado

A utilização do carvão ativado tem por base o processo de adsorção, no qual os compostos aderem a superfície dos grãos de carvão ou ficam presos dentro dos poros destes grãos. O carvão ativado tem uma elevada superfície de contato por unidade de massa, maximizando assim sua capacidade de adsorção.

Um dos processos de adsorção utilizados para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos presentes nas águas produzidas é o leito móvel de carvão ativado granulado. Este processo tem a vantagem sobre o leito de fixo, pois o carvão granulado, já saturado, pode ser continuamente removido do processo e regenerado num sistema de oxidação a gás úmido. Neste sistema de oxidação, os compostos nitrogenados são convertidos em amônia, os compostos de enxofre são convertidos em sulfatos e os hidrocarbonetos são convertidos em gás carbônico e água. Em outras condições, pode-se formar ácido acético, a partir da oxidação dos hidrocarbonetos (Hansen e Davies, 1994).

II.3.2.4 – Adsorção em zeólitos sintéticos

Os zeólitos atuam da mesma forma que as resinas de troca iônica. Os zeólitos hidrofóbicos são usualmente empregados para a adsorção de compostos orgânicos dissolvidos nas águas produzidas. Como o zeólito pode reduzir-se a fragmentos, utiliza-se o processo em leito fixo. Antes da passagem da água produzida através do leito adsorvedor, é necessária a remoção do óleo disperso e dos sólidos em suspensão.

No processo de adsorção em leito de zeólitos sintéticos, a temperatura da água produzida deve ser mantida próxima à temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C). A etapa de regeneração do leito requer primeiro a retirada da umidade por evaporação. Posteriormente, os compostos orgânicos são removidos pela passagem de uma fase gasosa aquecida a temperaturas entre 200 °C e 300 °C. A fase gasosa é resfriada a 20 °C e as fases líquidas (orgânica e aquosa) condensadas, são separadas (Hansen e Davies, 1994).

II.3.2.5 – Adsorção/dessorção (vermiculita)

O emprego de um argilomineral no reaproveitamento ou reuso de efluentes contaminados com petróleo e seus derivados, através de processos de adsorção e dessorção, é promovida pela adição da vermiculita hidrofobizada. A metodologia consiste na utilização de um hidrofobizante produzido por um polímero natural onde o mesmo adquire afinidade com o petróleo.

Após classificação granulométrica, o argilomineral é submetido a uma expansão, realizado em forno de mufla a 1073K, durante 30 minutos. Após a expansão, a vermiculita é revestida por um polímero natural, este processo é necessário para que o argilomineral adquira afinidade pelo adsorvato e rejeição à água.

O procedimento utilizado para a dessorção do petróleo da superfície do material é bastante simples. A vermiculita com óleo é espalhada sobre uma superfície porosa e submetida a um pequeno aquecimento, para que não haja a queima do contaminante, pois se trata de um combustível fóssil. Para a comprovação do processo de dessorção são necessárias análises de Termogravimetria, DR-X e Espectroscopia na Região do Infravermelho (Pinto, 1994).

II.3.2.6 - Filtração por membranas

As membranas utilizadas no processo de filtração podem ser divididas em quatro classes principais: microfiltração (até 0,05 μm), ultrafiltração (até 0,005 μm), nanofiltração (até 0,0008 μm) e osmose reversa (até 0,0001 μm).

A nanofiltração apresenta-se como o processo de filtragem de maior potencial de aplicação na remoção de compostos dissolvidos. Como a celulose é pouco porosa, este tipo de membrana apresenta baixa tendência à obstrução. Neste caso, a água passa através desta membrana pelo processo de difusão.

Tendo em vista que este processo é indicado para a remoção de constituintes dissolvidos, é fundamental que o óleo disperso e os sólidos em suspensão sejam previamente removidos. Outro fato importante para garantir a integridade física da membrana é a manutenção da temperatura de processo, abaixo de 50 °C (Hansen e Davies, 1994).

II.3.2.7 - Borbulhamento com gás (stripping)

O borbulhamento com gás, também chamado de *stripping*, é empregado para transferir para a fase gasosa um componente volátil presente, inicialmente, numa mistura líquida, podendo ser empregados para este fim, ar, nitrogênio, gás natural ou vapor. Tanto quanto os parâmetros físicos, a taxa de remoção dos compostos voláteis da mistura líquida para a fase gasosa é governada pela temperatura e pelas propriedades químicas e físicas das fases e dos componentes a serem removidos.

Vários recursos podem ser utilizados para aumentar a área de contato gás/líquido. As colunas recheadas têm sido amplamente aplicadas em indústrias petroquímicas e no tratamento de águas produzidas.

Alguns problemas operacionais podem ocorrer caso a água produzida possibilite a formação de incrustações de sulfatos (Oliveira, 1997 e 1999).

II.3.2.8 - Tratamento biológico

Existem dois tipos de tratamentos biológicos: aeróbico e anaeróbico. Contudo, apenas o aeróbico pode ser considerado como economicamente viável para tratamento de águas produzidas em áreas aquáticas, uma vez que o processo anaeróbico é muito lento.

No caso do tratamento aeróbico, é fundamental que a carga seja misturada aos nutrientes (fósforo, nitrogênio e traços de minerais) e a biocultura seja realizada em presença de excesso de ar, para que haja alta taxa de biodegradação.

O desempenho deste processo de tratamento é governado pela biodegradabilidade da água produzida, apesar da maioria destas águas serem consideradas de fácil degradação. A presença de compostos tóxicos nas águas produzidas, tais como os biocidas e o metanol, reduzem, consideravelmente, a taxa de biodegradação.

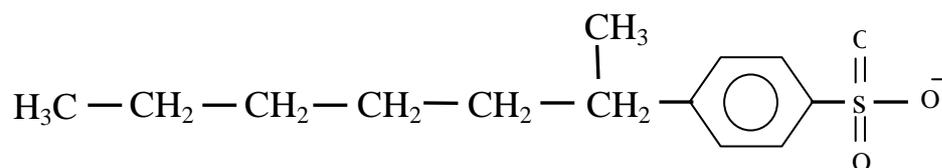
O tensoativo obtido através da saponificação do óleo de coco, por ser de origem vegetal, e objeto de interesse neste estudo, não apenas pelos efeitos na recuperação da fase oleosa mas, também, por ser biodegradável e não interferir na fauna e flora aquática, normalmente, não apresenta qualquer ação poluente (Borsato, Moreira e Galão, 1999). O tópico seguinte aborda a biodegradabilidade, por ser uma das características dos tensoativos de origem vegetal.

- Biodegradabilidade

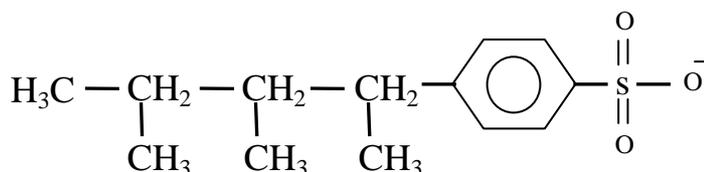
Os efeitos da carga de poluição decorrente da presença de sabões e detergentes sintéticos é bastante desfavorável para a poluição das águas, dificultando os procedimentos normais de tratamento. Os sabões feitos de matérias graxas são totalmente biodegradáveis. Usualmente, ao entrarem em contato com águas receptoras, reagem com alguns sais, formando compostos insolúveis em água, sendo rapidamente biodegradados em sua parte orgânica e não possibilitando a formação de espumas. Produtos formulados, que constituem os sabões feitos de gorduras e óleos animais ou vegetais, não apresentam qualquer inconveniente sob o aspecto ecológico. Já os detergentes sintéticos, que geralmente empregam ingredientes ativos aniônicos, ramificados ou lineares, e pequenas quantidades do tipo não-iônico, promovem a formação acentuada de espumas. Para que ocorra a biodegradação desses detergentes, é necessário a existência de condições aeróbias.

Considera-se biodegradável a substância tensoativa susceptível de decomposição por microorganismos. Um tensoativo é mais biodegradável quanto mais linear for seu radical lipofílico (apolar). A biodegradação é normalmente causada por microorganismos que utilizam as cadeias como fonte de carbono.

Os sabões, pelo fato de apresentarem cadeia carbônica linear, são rapidamente biodegradados no meio ambiente (Borsato, Moreira e Galão, 1999). A Figuras 1 representa os comportamentos (a) e (b) com relação ao grau de biodegradabilidade associado à estrutura da cadeia carbônica (C – H) do tensoativo.



(a) Mais biodegradável (cadeia linear).



(b) Menos biodegradável (cadeia ramificada).

Figura 1. Comportamento (a) e (b) relacionando a biodegradabilidade com a estrutura da cadeia carbônica (Borsato, Moreira e Galão, 1999).

II.3.2.9 – Redução e oxidação química

Consistem em reações em que as moléculas de um reagente perdem elétrons (oxidação) enquanto as do outro ganham elétrons (redução). As reações de oxidação e redução são importantes para o tratamento de efluentes contendo íons metálicos e produtos inorgânicos tóxicos e para o tratamento de muitos poluentes orgânicos como fenóis, pesticidas, aminas e clorofenóis (Belhateche, 1995).

II.3.2.10 – Flocculação e sedimentação

A flocculação, na presença ou não de coagulantes, trata-se de um processo de mistura lenta com a finalidade de fazer com que os sólidos dispersos formem partículas

maiores denominadas flocos. Para a formação de flocos grandes e com densidade suficiente para promover uma boa sedimentação, utiliza-se auxiliares de coagulação, que são polieletrólitos catiônicos ou aniônicos (Nunes, 1996).

A sedimentação é um processo onde partículas suspensas em um líquido de densidade inferior, sob ação da gravidade, sedimentam com uma velocidade constante até o momento em que a resistência do líquido se iguala ao peso efetivo da partícula. O processo ocorre em tanques decantadores, havendo uma maior velocidade de decantação para os flocos mais adensados (Leme, 1984).

II.3.3 - Considerações a respeito dos métodos de tratamento

Em função da variedade e elevada toxicidade dos contaminantes presentes, as águas produzidas são de difícil tratamento. Os produtos adicionados durante a produção do petróleo são, em muitos casos, agentes complicadores para o tratamento destas águas. A adsorção em carvão ativado e a oxidação biológica têm sido utilizadas como processos para a remoção de metais pesados. No caso de sistemas de tratamento instalados em áreas aquáticas, outras tecnologias, tais como: troca iônica, coagulação/floculação e precipitação eletroquímica, têm sido identificadas como de elevado potencial de aplicação, apesar dos problemas de separação e descarte dos precipitados formados.

Em geral, os tratamentos de água produzida geram subprodutos que necessitam de posterior manuseio ou descarte. A troca iônica produz ácido clorídrico, contaminado com íons metálicos. O processo biológico produz uma lama que requer disposição final. Os processos de adsorção em zeólitos e a filtração em membranas geram correntes de água contaminada que devem ser recicladas para o sistema de processamento primário. A oxidação com ar úmido, o tratamento biológico e o sistema de borbulhamento com gás também produzem emissões atmosféricas. Nestes casos, também podem ocorrer emissões de mercúrio elementar e de H₂S.

Dentre os processos possíveis, alguns requerem elevadas temperaturas (oxidação com ar úmido e adsorção em zeólitos) e elevadas pressões (oxidação com ar úmido). Nos processos de adsorção com carvão ativado ou com zeólitos, é necessária a reposição periódica dos adsorvedores. Na troca iônica, a água reciclada pode ser reutilizada no processo industrial e os contaminantes podem ser recuperados por regeneração da resina, para isto, utiliza-se soluções cáusticas ou ácidas. No processo de filtração em membranas, é necessária a troca periódica das mesmas (Hansen e Davies, 1994).

II.4 – A PETROBRAS e o meio ambiente

A constante preocupação da PETROBRAS com o meio ambiente está diretamente associada ao desenvolvimento de recursos humanos próprios, para superar o desafio de tornar nosso país auto-suficiente nas tecnologias de exploração, produção e refino de petróleo, preservando o meio ambiente com base na legislação vigente de cada país.

O investimento na formação e capacitação de equipes de excelência, que abrangem os mais diversos campos de especialidades, permitem que esses profissionais, em parceria com diversos órgãos, desenvolvam melhor suas habilidades que estarão voltadas para as necessidades específicas da área de petróleo (Brasil, 1999).

A implementação pela PETROBRAS do Sistema de Gestão Integrada de Meio Ambiente, Qualidade, Saúde e Segurança Industrial (ISO 14.001 e BS 8.800), tem como principais objetivos apresentar um cenário nacional dos riscos ambientais e de segurança operacional das instalações, realizar análise dos planos de contingência, propor planos de investimentos a médio e longo prazos, redução dos riscos ambientais a curto prazo, além de diretrizes para Organização, Política e Gestão Ambiental. No desenvolvimento dos projetos destacam-se medidas como: análises ambientais ao lado de avaliações dos impactos sócio-econômicos dos projetos, recuperação ambiental de áreas afetadas, recomposição paisagística, além de tratamento e adequação de resíduos sólidos e líquidos gerados.

Com relação aos resíduos, a destinação das borras oleosas, oriundas de refinarias e terminais marítimos, para co-processamento em indústrias cimenteiras (combustível), busca garantir uma destinação ambientalmente correta para este tipo de resíduo (Mariano, 2001).

Os investimentos relacionados com o meio ambiente alcançam o patamar de milhões de dólares anuais, não deixando de mencionar as parcerias com diversos centros de pesquisas e universidades voltadas para o aprimoramento da qualidade de seus produtos (Brasil, 1999).

II - ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

PARTE III

ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE O PROCESSO DE FLOTAÇÃO

II.1 – Introdução

Dentre os vários métodos de tratamento das águas oriundas de formações produtoras de hidrocarbonetos, é preciso destacar a flotação, onde, sua principal vantagem é ser uma operação suficientemente eficiente, a um custo substancialmente mais baixo que outros processo de separação.

Os processos de flotação são recomendados para a separação de uma grande variedade de espécies, com o objetivo de extrair os produtos de interesse econômico. A flotação de minérios é um processo que tem sido usado industrialmente em grande escala, e é, indiscutivelmente, a mais importante e versátil técnica de processamento.

O campo de aplicação ampliou-se a ponto de incluir usos tão divergentes como a separação da tinta de papel reciclado, separação de ervilhas de suas vagens, de finas partículas minerais, de óleo dos resíduos industriais e de íons metálicos, bactérias, proteínas e partículas coloidais da água. Essa variedade de espécies, que se apresentam das mais diversas formas, podem ser favorecidas pelo uso do processo de flotação. Trata-se de um processo que recupera o material de interesse através de separação gravitacional, sem agredir ao meio ambiente e tem sido utilizado, como instrumento auxiliar, no combate às agressões impostas pelo ser humano ao meio ambiente (Aplan, 1980).

II.2 – Flotação

A flotação é um processo de separação de misturas heterogêneas que explora as diferenças nas características de superfície entre as espécies presentes no sistema aquoso, baseado na “aderência” preferencial de um deles sobre a superfície de bolhas de um gás que permeia a suspensão. A aderência seletiva do material a ser recuperado sobre as bolhas é determinada pelo comportamento do mesmo frente à água. Materiais pouco molháveis pela água, tais como metais em estado nativo, sulfetos de metais, ou espécies como grafita, talco, carvão, entre outros, são corpos naturalmente hidrofóbicos. Os que têm comportamento inverso, ou seja, se deixam molhar pela água, são chamados hidrofílicos. Incluem-se nesta classe todos os minerais na forma de óxidos, sulfetos, silicatos, carbonatos e a maioria dos minerais estéreis (Sutulov, 1963).

Na flotação, quando a substância a ser removida não possui hidrofobicidade natural, adiciona-se à polpa uma substância química ativadora da superfície (ou tensoativo) – o coletor – que adsorve-se na superfície do material de interesse formando uma camada hidrofóbica, ávida por ar. Com agitação e aeração da polpa, geralmente na presença de um espumante, a cobertura hidrofóbica age como uma ponte, permitindo a adesão do material às bolhas, que os transportam até a superfície da célula de flotação, de onde são recolhidos. Os materiais indesejados adsorvem preferencialmente a água, mantendo suas superfícies inalteradas pela ação do coletor, ou pelo uso de agentes modificadores e, em seguida, decantam no líquido (Kelly e Spottiswood, 1982).

No processo de flotação para a remoção de óleos emulsionados, ao se introduzir gases, na forma de bolhas de pequeno tamanho, os poluentes que se encontram na forma de gotas finamente dispersas, formam aglomerados de tamanhos maiores através da ação dos agentes tensoativos, podendo, dessa forma, ser removidos pelo arraste das bolhas de ar até a parte superior da célula de flotação, restando nas camadas mais baixas o efluente clarificado.

Os óleos vegetais estão sendo utilizados com sucesso como matérias-primas para coletores nos processos de flotação. Estes óleos são constituídos, principalmente, de triésteres de glicerina e ácidos graxos livre. Para auxiliar no processo de remoção da fase oleosa presente no efluente, o óleo de coco saponificado foi utilizado neste estudo e avaliado com relação às implicações da presença desse coletor no desempenho da flotação.

II.2.1 – Aplicações e importância da flotação

De acordo com Figueira (1981) e Kelly e Spottiswood (1982) o surgimento do processo de flotação, no início do século, revolucionou a indústria mineral. Tornou-se possível, a partir de então, o aproveitamento de minérios de baixo teor, bem como aqueles que exigem uma moagem fina para atingir a liberação. Por ser um processo relativamente seletivo, o seu emprego possibilitou a separação e concentração de minérios complexos. Atualmente, quase todo o suprimento de cobre, chumbo, zinco e prata é obtido através de uma concentração prévia por flotação.

O método de flotação é indiscutivelmente a mais importante e versátil técnica de separação, aplicada aos mais diversos materiais. Pode ser aplicado em processos, como: na retirada de partículas coloidais da água, drenagem de minas ácidas, águas residuais de processamento das indústrias têxtil, de couro, gráfica, de carnes, etc..

A cada dia novas tecnologias mais promissoras surgem para ampliar ainda mais o campo de aplicação da flotação (Vidal et al., 1982).

II.2.2 – Variáveis que podem afetar a seletividade do processo

Pryor (1985) descreve uma série de vinte e seis principais variáveis que podem afetar o processo de flotação. Dentre essas, destacam-se as que afetam mais de imediato a seletividade da operação: a temperatura, concentração do coletor, o pH, a densidade, o tempo de condicionamento, a qualidade da água, as propriedades físicas e químicas do material envolvido.

Apesar da maioria dessas variáveis não terem sido exploradas, é importante destacar a importância de algumas, e acrescentar que neste trabalho foram feitas observações quanto à influência da concentração do coletor em função do tempo, sobre a flotabilidade.

II.2.2.1 - Influência do pH

O pH pode alterar a carga de superfície dos materiais que se deseja recuperar em um processo de flotação. Em uma solução aquosa, os íons H^+ e OH^- estão presentes em quantidades variadas, e através do controle do pH é possível aumentar ou diminuir a

competição oferecida pelo íon coletor sobre a superfície do material que será recuperado na flotação (Gaudin, 1939).

O pH controla a ionização da espécie molecular para a espécie iônica, especialmente nos coletores tipo ácidos graxos e aminas, o que por sua vez influencia a adsorção do coletor e, portanto, a flotação (Aplan, 1980).

De acordo com Sutherland e Wark (1995) existe um pH crítico característico para cada material, esse pH irá determinar se ocorrerá ou não a flotação da espécie desejada. Este conceito, aplicado em um determinado sistema, é dependente da natureza do material, do coletor envolvido e da temperatura. A definição do pH de operação para um dado sistema é de fundamental importância, portanto, quando é necessário escolher o reagente regulador de pH. Neste caso, verifica-se na literatura e posteriormente testa-se em laboratório para o sistema estudado, procurando otimizar os custos do processo.

II.2.2.2 - Influência do tempo

Na flotação, esse tempo se desenvolve em duas etapas. O condicionamento é a fase em que ocorrem as transformações físico-químicas necessárias para impor seletividade à polpa. A adsorção dos reagentes, ao longo dessa fase, é função de sua composição química, da solubilidade, da dissociação, da concentração e temperatura da polpa. O tempo de condicionamento se comportará de forma distinta, em função de cada sistema específico. Em condições industriais, esse tempo pode variar de 3 a 30 minutos (Sutulov, 1963).

A segunda etapa refere-se a flotação propriamente dita, demarcada pelo início da aeração da polpa, durante a qual ocorre a interação das partículas com as bolhas de ar, tornando as partículas hidrofóbicas pela ação do coletor, onde as mesmas, se fixam sobre as superfícies das bolhas e são transportadas até o topo do equipamento. Estas etapas são subsequentes e se realizam em tempos distintos entre si, diferindo de acordo com cada sistema.

II.2.2.3 – Influência da temperatura

A velocidade dos fenômenos que ocorrem na interface geralmente aumenta com o aumento da temperatura. Esse aumento intensifica a flotação mas, geralmente, reduz a seletividade. Quando se usam ácidos graxos como coletores, a elevação da temperatura traz efeitos benéficos, o que não acontece com os xantatos (Figueira, 1981).

Segundo Cassola (1992), os ácidos esteárico e palmítico usualmente apresentam baixíssimas recuperações a temperaturas inferiores a 50°C, embora sejam capazes de proporcionar maior seletividade ao sistema de flotação quando utilizados em meio aquecido, utilizando ácidos graxos saturados de cadeia longa.

II.2.2.4 – Influência da aeração

Uma das principais funções do ar no processo de flotação é devido ao ar ser o meio de transporte do material que se deseja extrair, até a parte superior da célula de flotação, para uma posterior coleta. Os diâmetros das bolhas, bem como as vazões de ar e os aditivos químicos, estão diretamente relacionados ao acréscimo ou redução do percentual de recuperação da espécie de interesse econômico, durante o processo de flotação (Moosai e Dawe, 2003).

Na flotação se utiliza a injeção de ar para dar início ao processo de separação. O ar é composto basicamente por nitrogênio (78,10%), oxigênio (20,96%), pequenas quantidades de dióxido de carbono e gases inertes. As bolhas de gás são injetadas em uma fase aquosa que contém gotas de líquido imiscível (óleo) ou partículas sólidas oleosas e, assim que as bolhas de gás se prendem às gotas de óleo, a diferença de densidade entre o aglomerado (óleo/gás) e a água é aumentada durante a subida, promovendo uma separação mais rápida e efetiva da fase aquosa. O material sobe até a superfície sendo posteriormente recolhido (Moosai e Dawe, 2002).

- Introdução de bolhas de gás

De acordo com Strickland (1984), em prática de campo há dois métodos principais:

a) Flotação por gás induzida – é injetado por um tipo especial de dispersor com impulsores rotativos ou ejetores, usados em algumas instalações de produção de óleo. As bolhas de gás chegam a 1000µm e o tempo de retenção na unidade de tratamento pode ser abaixo de 4 minutos.

b) Flotação por gás dissolvida – é quando a água é saturada com gás a pressões de aproximadamente 4 atm e posteriormente coloca-se na célula de flotação, onde a pressão é reduzida a 1 atm, que conduz ao lançamento de bolhas de gás com diâmetros de 20 - 100µm,

com uma média de aproximadamente 60 μ m. O tempo de retenção de 15 – 30 minutos é considerado razoável.

Há outros métodos mais sofisticados para geração de bolhas, mas sua utilização implicaria em maiores custos. Outros gases de campo já foram utilizados para o processo de flotação. No caso do metano, seu uso implicaria em vários riscos, por ser explosivo e provocar o efeito estufa, por ser 20 vezes mais potente que o gás carbônico. Em algumas situações, a utilização do ar pode oxidar o óleo e criar uma massa pegajosa e sua combinação com a mistura de outros gases implicaria em riscos de segurança (Strickland, 1980).

Gu e Chang (1999) e Youyi et al. (2001) descrevem as etapas da Figura 2 que envolvem o processo de introdução de bolhas de gás para um sistema óleo-gás-água.

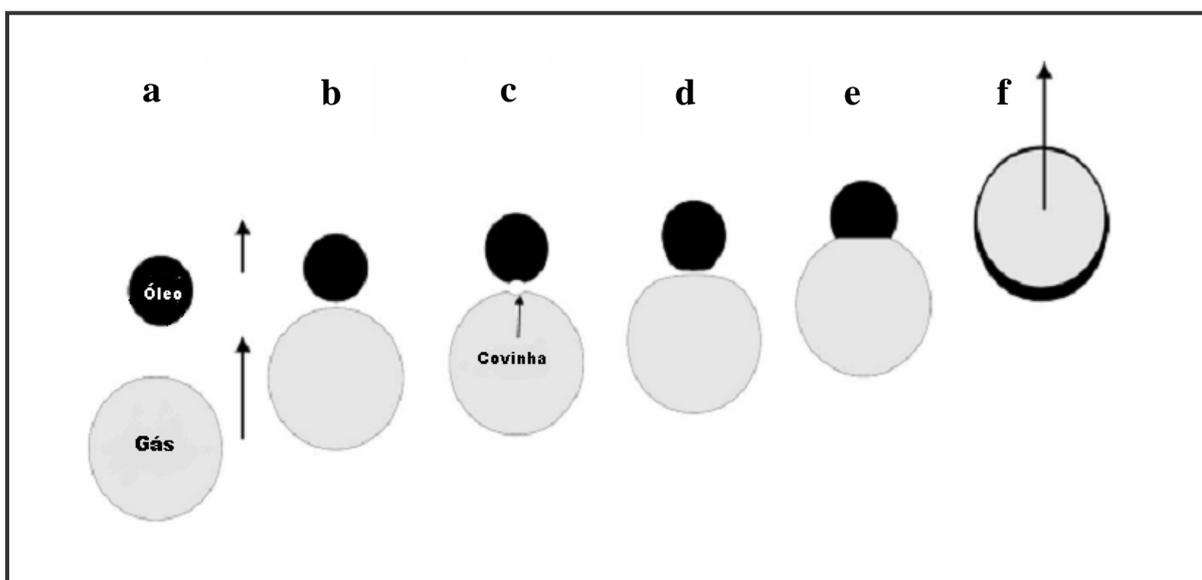


Figura 2. Introdução de bolhas de gás para um sistema óleo-gás-água.

Descrição das etapas:

- a) Aproximação da bolha de ar com a gota de óleo;
- b) Estreitamento do filme de água entre as gotas;
- c) Covinha – causada pelo gradiente de tensão interfacial;
- d) Estreitamento da “covinha” como se fosse drenada;
- e) O filme de espessura crítica se rompe e se as condições de espalhamento estão presentes, o óleo se distribuirá ao redor da bolha de gás como pode ser observado na Figura 3, descrita por Moosai e Dawe (2003).

- f) Este aglomerado continuará subindo e se as etapas anteriores não acontecerem dentro de um tempo de aproximação correto, a gota não se prenderá na bolha de ar.

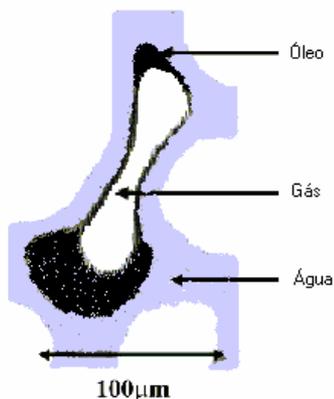


Figura 3. Espalhamento do óleo sobre a bolha de gás (Moosai e Dawe, 2003).

– Estreitamento do filme de água

Esta etapa do processo, representada na Figura 4, foi detalhada com maior precisão para que os efeitos envolvidos possam explicar toda a progressão até a ruptura da célula (Chesters, 1991; Nikolov et al. 1996).

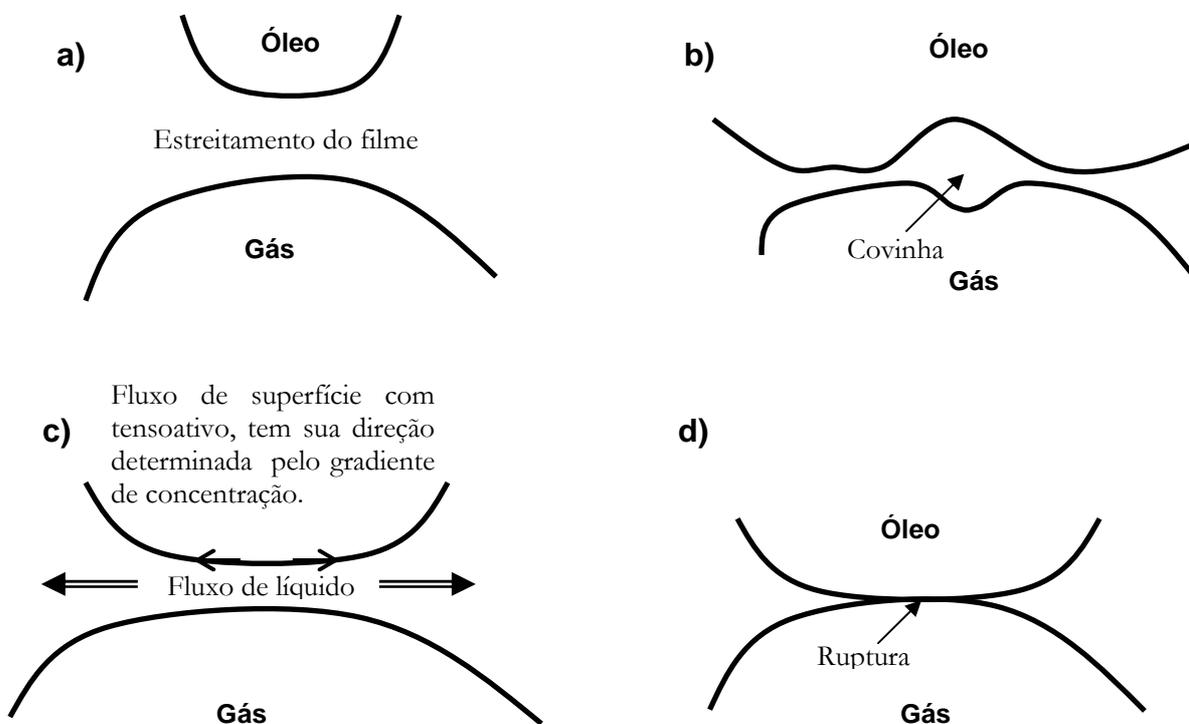


Figura 4. Estreitamento do filme de água representado pelas etapas a, b, c e d.

a) Aproximação da gota de óleo com a bolha de gás

A primeira etapa descreve a aproximação da gota de óleo com a bolha de gás, onde ocorre a drenagem do filme líquido. Com o escoamento do líquido, os filmes afinam até uma espessura crítica, a partir da qual interações de van der Waals e propriedades elétricas da superfície, entre outros fatores, passam a governar o processo de estreitamento do filme.

b) Efeito Gibbs/ Marangoni

Conforme o líquido drena, moléculas do tensoativo são carregadas com o fluxo produzindo irregularidade na sua concentração ao longo da superfície. Devido à variação local de tensão superficial, as moléculas tentam restabelecer a tensão de equilíbrio, provocando uma força oposta ao fluxo. Essa habilidade de restaurar deformações locais é resultado do efeito combinado da elasticidade de Gibbs, que considera uma tensão superficial de equilíbrio e da elasticidade de Marangoni, efeito este mais superficial, associado às variações instantâneas de tensão superficial. A elasticidade aumenta a resistência do filme e contribui para que sua espessura seja mantida por mais tempo.

c) Aproximação do óleo/bolha para ruptura

O movimento principal do filme fluido acontece na direção radial. Forças intermoleculares passam a atuar cada vez mais forte, tornando o filme laminar instável até o rompimento. O tempo de vida desse filme vai depender da taxa na qual a drenagem acontece. Após a ruptura ocorre a coalescência da gota de óleo/bolha de gás ou gota de óleo/gota de óleo.

d) Espalhamento do óleo sobre a bolha de gás

A velocidade de espalhamento pode ser afetada pelo aumento da viscosidade do óleo. Para valores positivos do coeficiente de espalhamento (S_o), descrito na equação (1), a fase óleo sempre forma um filme contínuo entre o gás e a água, garantindo o espalhamento completo sobre a bolha de gás, e essa adesão é mantida enquanto sobe até a parte superior da célula de flotação.

$$So = \tau_{ag} - \tau_{oa} - \tau_{og} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Desequilíbrio entre as (forças)} \\ \text{Tensão superficial} \\ \text{Tensão interfacial} \end{array} \right\} \quad (1)$$

Onde:

So = coeficiente de espalhamento do fluido;

τ_{ag} = tensão água-gás;

τ_{oa} = tensão óleo-água;

τ_{og} = tensão óleo-gás.

II.2.3 – Adsorção na interface líquido-gás

As substâncias que se adsorvem nas superfícies atuam no sentido de diminuir a tensão superficial. Essas substâncias, denominadas tensoativos, são constituídas por moléculas que contêm partes polares e não polares (Rabockai, 1979).

Uma das características importantes é que acima de uma determinada concentração, as moléculas formam grandes quantidades de aglomerados moleculares (micelas). Essa concentração limite é conhecida como concentração micelar crítica, ou CMC, e pode assumir distintos valores, de acordo com o sistema em estudo.

Viana (1992) descreve uma série de valores para CMC de alguns tensoativos, levando em consideração a influência de fatores como a estrutura do tensoativo, temperatura e força iônica.

II.2.4 – Óleo livre dissolvido e não-dissolvido

O óleo, quando se apresenta sob a forma dissolvida, pode ser removido por troca iônica ou bioremediação. A indústria prefere optar por métodos gravitacionais, utilizando ciclones para a remoção do óleo não-dissolvido, mas com a diferença de densidade entre o óleo e a água se tornando menor, há menos fluatibilidade entre as duas fases, tornando ineficaz esse processo (Arnold e Wtewart, 1998).

Os óleos crus pesados possuem densidade próxima da água e em combinação com propriedades como viscosidades altas, características espumantes, eles tendem a formar emulsões estáveis com a água devido às ceras, partículas alifáticas e impurezas. Assim, a flotação de gás destaca-se como o único método efetivo para óleos não-dissolvidos quando o óleo é pesado (Khatib, 1998).

II.2.5 – Contato das bolhas de gás

As bolhas de gás são geralmente maiores que as gotas de óleo e subirão de 10 - 100 vezes mais rapidamente comparadas com as gotas de óleo de diâmetros semelhantes. É necessário alcançar uma taxa de subida razoável para que se tenha um tempo de residência satisfatório, onde o número de gotas de óleo borbulhando com o gás aumente a eficiência de contato, com as colisões resultando em uma maior quantidade de óleo removida. O óleo, agora fixado na bolha de gás, prosseguirá na subida até o topo da célula de flotação (Jameson, 1984).

De acordo com Moosai e Dawe (2003), a velocidade de subida das gotas pode ser determinada pela equação de Navier Stokes, descrita pela equação (2):

$$V = \frac{d^2 g (\rho_a - \rho_o)}{18 \mu_w} \quad (2)$$

Onde:

d - diâmetro das gotas;

g - aceleração gravitacional;

$(\rho_a - \rho_o)$ - diferença de densidade entre a fase contínua e a de gotas (óleo ou gás);

μ_w - viscosidade dinâmica da fase contínua.

II.2.5.1 – Hidrodinâmica de borbulhamento óleo/gás

Dabros (2000) avaliou a hidrodinâmica envolvendo as gotas de óleo e as bolhas de ar em uma célula de flotação e concluiu que há uma região de aproximação onde as trajetórias de ambas resultam em uma colisão (Figura 5).

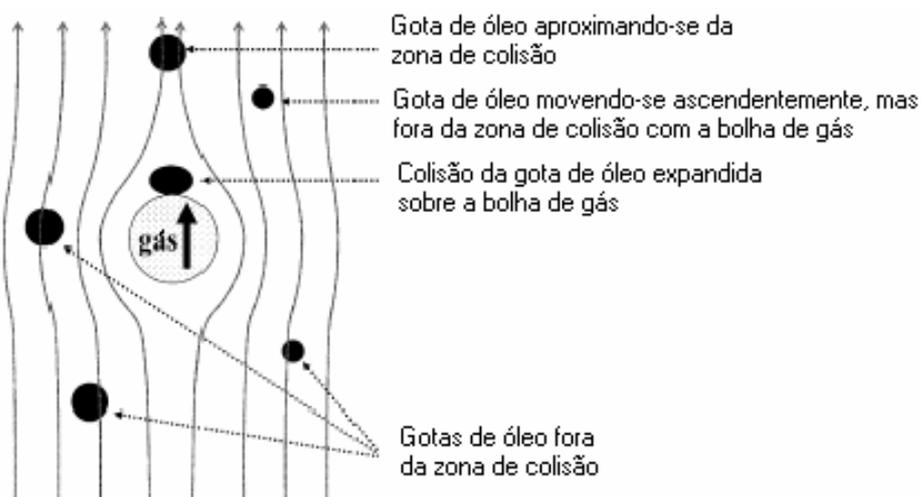


Figura 5. Hidrodinâmica de subida das gotas de óleo e bolhas de gás (Dabros, 2000).

II.2.5.2 Colisão

Uma gota de óleo em um meio contínuo está sujeita a um campo de forças interno e outro externo. O fluxo externo determina a frequência, força e duração das colisões, que por sua vez fornecem as condições de contorno para o fluxo interno. Este fluxo interno é caracterizado pela deformação da gota devido à aproximação das interfaces (colisão) e, se há tempo suficiente, para ruptura do filme e coalescência.

Com relação ao interior da câmara de flotação, existe um padrão de fluxo irregular e complexo dificultando estimar a frequência de colisão. Entre as dificuldades está o crescimento das bolhas quando ascendem, devido a uma redução da pressão hidrostática durante a subida da bolha. Uma das teorias satisfatórias é de que a eficiência não é afetada pelo tamanho das bolhas, mas é significativamente afetado pela densidade do número de bolhas.

Reay e Ratcliff (1973) e Dabros (2000) sugerem que as gotas de óleo, quando maiores, fornecem uma maior área de colisão e que, quando menores, implicam em um tempo

de residência mais longo. No aglomerado óleo/gás existe uma adesão forte da bolha de gás com a gota de óleo, caso contrário, colisões adicionais durante o movimento de ascensão fariam com que se separassem.

Casamatta (1976) fez referências a várias emulsões do tipo óleo/água, para as quais a fração volumétrica dispersa do óleo atingiu um valor máximo de (0,96), em condições particulares onde a coalescência não era favorecida. Foi verificado que essa coalescência pode ser influenciada com o uso de um tensoativo.

Segundo Kumar (1983), do ponto de vista puramente geométrico, o aglomerado máximo de um mesmo diâmetro de gotas é de 74%. Em uma situação típica de confinamento, a colisão entre duas gotas que coalescem, pode ser suficiente para conduzir outras à coalescência, culminando ao final com uma inversão de fases.

II.2.6 – Coalescência

Para facilitar a recuperação do óleo disperso em água na forma de gotas muito pequenas, promove-se a coalescência, processo no qual as gotas colidem e se fundem formando gotas maiores ou uma fase de óleo contínua, facilitando o processo de recuperação do óleo que antes encontrava-se disperso.

A coalescência favorecida pela ação dos coletores, aumenta o tamanho das gotículas de óleo e o arraste, facilitando o processo de flotação (Nunes, 1993; Belhateche, 1995).

II.2.6.1 Fatores que previnem ou retardam a coalescência

Segundo Finborud et al. (1999) os fatores que retardam ou previnem a coalescência são:

- Força de repulsão entre as gotas devido às cargas eletrostáticas;
- Estabilização por agentes químicos na superfície da gota;
- Estabilização causada por partículas finas adsorvidas na superfície da gota;
- A salinidade da água influencia diretamente nas cargas eletrostáticas da gota de óleo, influenciando a coalescência destas. Quanto maior a salinidade, menor a carga eletrostática das gotas;

- Tratamentos químicos para evitar a precipitação de parafina, ou mesmo o combate às bactérias que podem afetar diretamente a coalescência das gotas;
- Partículas de matérias na água produzida, tais como: argilas, óxidos de ferro, precipitação de carbonatos, previnem a coalescência.

II.2.6.2 Frequência de ocorrência da coalescência

A diferença de velocidades relativas entre duas gotas dentro de um separador, provocando a colisão entre elas, pode ser causada basicamente por dois motivos:

- “Forças gravitacionais” – Diferença de velocidade de ascensão de duas gotas de diâmetros diferentes. Pela lei de Stokes, a gota maior tem velocidade maior e poderá colidir com a gota menor.
- “Forças cisalhantes” – Diferença de pressão causada por fluxo turbulento no separador, pela distorção do fluxo laminar nas proximidades da parede, ou quando novos fluidos entram no separador.

A frequência de colisão entre as gotas de óleo aumentará quando:

- Aumenta a densidade das gotas;
- Houver diminuição do tamanho das gotas, mantendo-se a densidade delas;
- Discrepância entre o tamanho das gotas.

Quando as gotas colidem para que haja ruptura do filme e união das gotas (coalescência entre gotas), estas deverão ficar juntas durante um período de tempo suficiente.

Segundo Hafskjold et al. (1999) vários fatores afetam o processo de coalescência, entre eles:

- Velocidade relativa entre as gotas – se a velocidade relativa for demasiada, as gotas podem se separar antes que a coalescência ocorra;
- Estabilização do filme devido à presença de materiais ativos na superfície;
- Deformação da gota, reduzindo a velocidade de drenagem.

II.2.6.3 Probabilidade de ocorrência da coalescência

Coulaloglou e Tavlarides (1977) desenvolveram um modelo matemático para quantificar a probabilidade de ocorrência da coalescência. O modelo obtido não fornece bons valores de probabilidade quando os diâmetros das gotas são demasiadamente pequenos. Esta deficiência foi corrigida e demonstrada pelo modelo proposto por Hafskjold et al. (1999).

II.2.7 – Comportamento reológico dos fluidos

Na indústria de petróleo, os conhecimentos básicos de reologia auxiliam na análise do comportamento reológico dos diversos tipos de fluidos empregados nas etapas de perfuração e produção de poços, transporte e refino do petróleo. Entre outras aplicações, a definição dos parâmetros reológicos, por sua vez, permitirá que se estime as perdas de pressão por fricção, também denominadas de perdas de carga, a capacidade de transporte e sustentação de sólidos, além de especificar e qualificar fluidos, materiais viscosificantes, petróleo e derivados. A determinação exata das propriedades reológicas, seguida de análise e interpretação coerente, conduzem a processos mais otimizados, em qualquer segmento tecnológico relacionado com a engenharia de petróleo: prospecção e perfuração de poços, produção, refino ou transporte de petróleo (Machado, 2002).

II.2.7.1 – Reologia

Reologia pode ser genericamente definida como o estudo da deformação e do escoamento da matéria ou, ainda, o estudo da mobilidade dos fluidos.

Seja uma película delgada de fluido entre duas placas planas separadas por uma distância d_y , conforme mostra a Figura 6. Supondo que a placa inferior permanece fixa e que uma força de intensidade constante é aplicada sobre a placa superior, esta passa a se movimentar a uma velocidade d_v . Ocorre então transferência de quantidade de movimento na direção y , da placa superior para a camada ou lâmina de fluido adjacente e assim consecutivamente para as demais camadas, estabelecendo-se em condições de estado estacionário, um perfil de velocidade entre as duas placas.

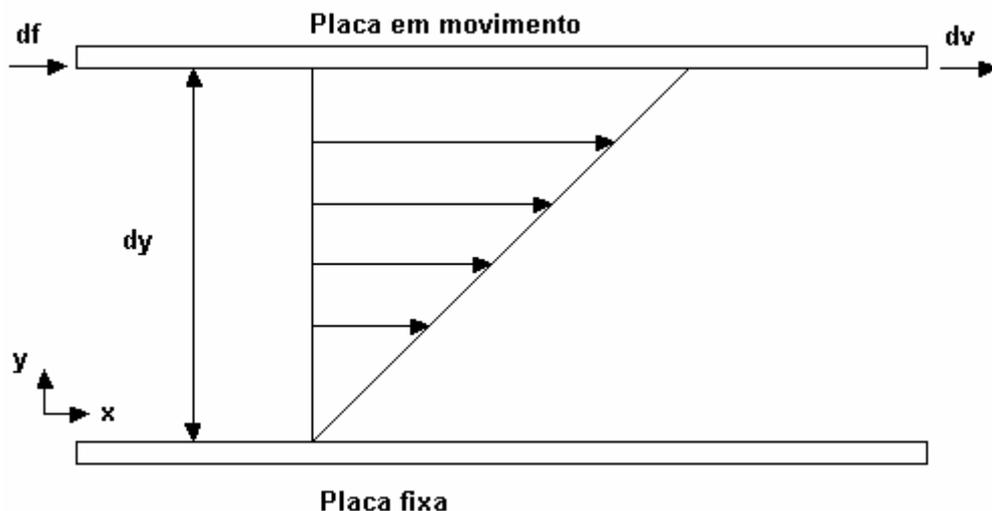


Figura 6. Escoamento de um fluido entre duas placas paralelas.

A força de fricção que se opõe ao escoamento de uma camada em relação a camada adjacente, segundo Cheftel e Cheftel (1983), é proporcional a superfície da zona interfacial e ao gradiente de velocidade dv/dy entre as camadas. Sob condições de escoamento laminar a tensão de cisalhamento, τ , definida como a razão entre a força aplicada e a área da placa, é dada pela equação (3):

$$\tau = \mu \cdot \frac{dv}{dy} \quad (3)$$

A constante de proporcionalidade μ , é a viscosidade do fluido, que representa a quantidade de movimento transferida de camada a camada do fluido quando o mesmo se encontra em movimento. Esta equação representa a lei de escoamento viscoso estabelecida por Newton. Todos os fluidos que, em escoamento laminar, apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade, são denominados fluidos Newtonianos. A viscosidade do fluido Newtoniano é independente do gradiente de velocidade, variando com a temperatura e a pressão exercida sobre o fluido; para líquidos decresce exponencialmente com a temperatura e aumenta com a pressão (Cheftel e Cheftel, 1983).

Segundo Bobbio e Bobbio (1992), nos fluidos Newtonianos não há qualquer interação entre seus componentes, ocorrendo apenas efeitos de atrito mecânico cujos níveis energéticos aproximam-se do nível energético para ruptura e formação de pontes de hidrogênio num líquido. Não existem, naturalmente, fluidos ideais, mas tão somente fluidos cujo comportamento se aproxima do ideal, como é o caso de líquidos puros, soluções verdadeiramente diluídas e poucos sistemas coloidais.

Quando há interação entre os componentes de um fluido e essas interações dependem e afetam a velocidade de deformação causada por forças externas, o fluido é chamado não-Newtoniano. Estes fluidos não seguem a Lei de Newton e a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade não é linear. A classificação dos diversos fluidos não-Newtonianos depende da natureza da relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade. O comportamento de diversos tipos de fluido é ilustrado na Figura 7, através das curvas de tensão de cisalhamento em função do gradiente de velocidade.

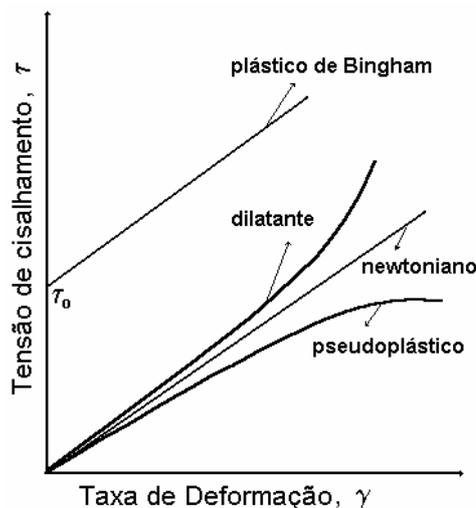


Figura 7. Comportamento reológico de diversos tipos de fluidos.

A maioria dos fluidos podem ter seu comportamento representado pela lei da potência, dada pela equação (4):

$$\tau = k \cdot \left(\frac{dv}{dy} \right)^n \quad (4)$$

onde k é o índice de consistência do fluido e n o índice de comportamento de escoamento do fluido. Quando n=1, o fluido é Newtoniano e o índice de consistência corresponde a

viscosidade do fluido, enquanto $n > 1$ caracteriza o fluido dilatante. Para a maioria dos fluidos não Newtonianos, $n < 1$, e estes fluidos são caracterizados como pseudoplásticos (Feitosa, 1997).

Para fluidos não-Newtonianos, a viscosidade chamada viscosidade aparente (μ_{ap}), é definida como a razão entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade. Para fluidos que seguem o modelo da potência, tem-se a equação (5):

$$\mu_{ap} = \frac{\tau}{\gamma} = k \cdot \gamma^{(n-1)} \quad (5)$$

onde $\gamma = \frac{dv}{dy}$ (gradiente de velocidade).

Quando a força aplicada aumenta a fluidez do sistema, ou seja, a viscosidade diminui independentemente do tempo de aplicação da força, o fluido é do tipo pseudoplástico ($n < 1$). Após cessado o efeito da força aplicada, o fluido passa a ter a mesma viscosidade aparente inicial. Segundo Cheftel e Cheftel (1983) o comportamento dos fluidos pseudoplásticos pode ser explicado:

- a) por presença, nas suspensões ou emulsões, de macro moléculas ou de partículas não esféricas, assimétricas, que se orientam na direção do fluxo a partir de uma certa velocidade (caso de colóides hidrofílicos que formem ou não géis);
- b) por presença de partículas hidratadas, cuja interação com a fase dispersante aquosa e a forma possam se modificar com a velocidade;
- c) pela deformação progressiva de macromoléculas;
- d) pela ruptura de agregados de partículas, correspondente a ruptura de ligações de hidrogênio ou de ligações de van der Waals; esta ruptura pode provocar a liberação do solvente absorvido sobre as partículas.

De uma forma geral, conforme cita Cheftel e Cheftel (1983), as distintas razões que motivam a diminuição de viscosidade aparente, apresentadas anteriormente, se relacionam com a diminuição do diâmetro aparente das partículas em suspensão.

Quando a fluidez diminui, ou seja, a viscosidade aparente aumenta sob efeito de uma força uniforme aplicada, o fluido é do tipo dilatante. Neste caso, o fluido ao ser submetido à ação da força, aumenta sua resistência ao movimento, aumentando,

conseqüentemente, a viscosidade aparente. Independentemente do tempo de aplicação da força, o fluido retorna a estrutura inicial, quando cessa a ação da força aplicada.

Há casos, entretanto, em que os efeitos descritos e produzidos pela aplicação da força externa perduram parcialmente. Tais fluidos são denominados tixotrópicos e reopéticos. Nos fluidos tixotrópicos a viscosidade aparente diminui com o tempo de exposição, para um dado gradiente de velocidade fixo. Já os fluidos reopéticos apresentam comportamento inverso, para um gradiente de velocidade constante, a viscosidade aparente aumenta com o tempo. Esses fluidos exibem histerese, isto é, quando sujeitos a uma força por um determinado tempo (t), sua viscosidade não é a mesma, quando medida no mesmo (t), após cessada a ação da força (Bobbio e Bobbio, 1992). O tixotropismo pode ser atribuído à presença de ligações de hidrogênio entre as micelas coloidais que, rompidas pela agitação, voltam a se formar no sistema fluido à medida que se diminui esta agitação.

Em certos casos, conforme cita Cheftel e Cheftel (1983) a agitação pode originar uma redução progressiva e reversível do tamanho das partículas em suspensão, originando uma diminuição irreversível da viscosidade.

Para um fluido com características plásticas, o movimento só principia quando a tensão inicial aplicada excede um valor mínimo (τ_{B0}), tensão inicial de cisalhamento de Bingham. Os fluidos não Newtonianos que apresentam este comportamento são conhecidos como fluidos de Bingham. O modelo reológico que caracteriza esses fluidos é dado pela equação (6):

$$\tau = \pm \tau_{B0} + \mu_p \cdot \gamma \quad \text{para} \quad \tau \geq \tau_{B0} \quad (6)$$

onde μ_p é o coeficiente de rigidez ou viscosidade plástica.

Quando estão sujeitos a tensões menores que τ_{B0} , estes fluidos comportam-se como sólidos. Atingida a tensão mínima, os fluidos de Bingham escoam de forma similar aos fluidos Newtonianos, apresentando uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade, conforme cita Cunha (1999) e de acordo com as curvas ilustradas na Figura 7.

Cheftel e Cheftel (1983) citam ainda os fluidos com comportamento intermediário entre os fluidos de Bingham e os fluidos pseudoplásticos (Figura 8).

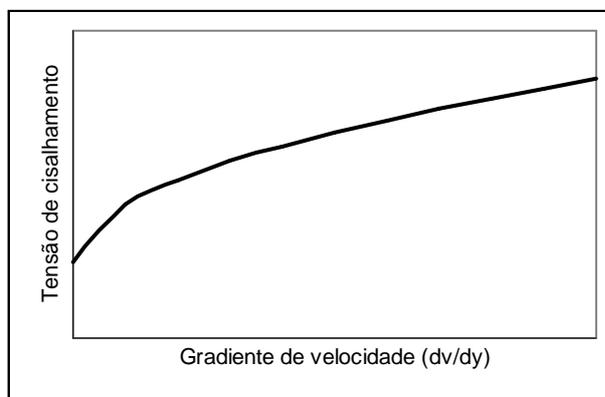


Figura 8. Fluido com comportamento intermediário entre os fluidos Bingham e os fluidos pseudoplásticos (Cheftel e Cheftel, 1983).

A seguir são apresentadas algumas referências complementares, abordando alguns processos de separação e ressaltando o caminho mais promissor em que cada assunto se destaca.

Dudenhov et al.(1980) observou que ao aumentar a cadeia carbônica da molécula do alquilsulfato de 10 para 12 átomos de carbono ou elevando a sua concentração, reduziu-se a velocidade inicial de flotação. O autor relacionou este fenômeno com a elevada capacidade deste reagente em formar micelas e à baixa velocidade de sua decomposição, sendo assim, recomendou empregar soluções diluídas ou aumentar a duração do tempo de condicionamento.

Carvalho (1992) realizou um estudo comparativo do desempenho de coletores derivados de óleos vegetais na recuperação de rejeitos da scheelita em uma célula de flotação. Neste estudo, buscou-se avaliar a eficiência destes produtos como possíveis substitutos de coletores de flotação comerciais. Os coletores estudados foram o óleo de coco saponificado, óleo de mamona e de dendê. Com a análise global dos resultados este autor concluiu que o óleo de coco saponificado, derivado de uma mistura de ácidos graxos saturados, apresentou maior atividade coletora frente aos óleos de dendê e mamona.

Hafskjold et al. (1994) analisou o desempenho de dois separadores óleo/água. Um dos modelos consta de uma planta piloto de laboratório e o outro de um separador de uma plataforma marítima. Em ambos os casos a análise de separação foi baseada em medidas da qualidade do efluente, taxa de fluxo, tempo de retenção, coalescência, etc. Para relacionar os parâmetros com relação ao desempenho do equipamento, foi utilizado um modelo matemático para os resultados obtidos nos dois equipamentos. Alguns fatores foram importantes no processo de eficiência, como a coalescência e o tempo de retenção. Os efeitos das variações de fluxo, comprimento e largura do separador, eficiência hidráulica podem ser analisados através do modelo computacional para diferentes condições operacionais. Concluiu-se que a taxa de coalescência das gotículas de óleo e taxa de separação de água foram funções altamente não-linear do tempo, o que significa que a coalescência foi um importante mecanismo de separação em ambos os separadores. O tempo de permanência foi o parâmetro de concepção crítica para ambos os separadores. Devido à importância da coalescência, um aumento no corte de entrada de água para melhorar a eficiência de separação, de fato, produzem petróleo com menos água.

Chíavenato (1999) propôs um novo projeto de um misturador-separador chamado de MDIF (misturador-decantador à inversão de fases), com o objetivo de avaliar a eficiência de separação de fases para dispersões e/ou emulsões do tipo óleo/água. O estudo deste novo equipamento constitui uma alternativa em relação aos misturadores-separadores convencionais, devido ao seu “design” verticalizado, a sua fácil operação e manutenção. Para alimentações com teor de óleo em torno de 41mg/L, obteve-se eficiência de separação de 70%, enquanto que para alimentações com 4.609mg/L foi obtida uma eficiência de separação de 99,6 %. Os resultados mostraram que quanto maior a quantidade de óleo bruto na dispersão, maior a eficiência de separação do MDIF.

Finboroud et al. (1999) trabalhou em um separador conhecido como Hidroflok, que tem como base de funcionamento a adição de um agente coagulante, para neutralizar as cargas eletrostáticas das gotas de óleo e, depois, um floculante, para facilitar a coalescência entre gotas, gerando gotas maiores e, conseqüentemente, mais fáceis de serem separadas.

Gu & Chiang (1999) desenvolveram uma coluna de flotação para estudar seu desempenho na recuperação de águas oleosas. A característica principal do equipamento consistia no uso de tubos internos, que proporcionavam uma maior hidrodinâmica e uma

maior eficiência de separação. As constantes cinéticas foram correlacionadas aos parâmetros hidrodinâmicos, diâmetro de bolhas e a taxa de circulação de líquidos. Foi concluído que com o aumento da circulação de líquido, houve um contato maior entre as partículas, resultando em uma melhora na eficiência de remoção. A melhor desempenho foi alcançado para o desenho de tubos menores. A eficiência de remoção mais alta alcançou 96 - 97% dentro de 5 minutos de flotação. Para operação contínua, as eficiências de remoção de óleo oscilaram entre 90% a 93% para as taxas de alimentação de 1 - 3,8 l.min⁻¹.

Rulyov (2001) estudou os fatores principais que limitam a taxa e seletividade de recuperação na microflotação turbulenta, discutindo em termos de aproximação cinética. Para isto, foi mostrado, teoricamente e experimentalmente, que pode ser melhorada a eficiência de microflotação significativamente, com base nas tecnologias convencionais, via tratamento hidrodinâmico de misturas multifásicas (água/partícula/microbolhas) no fluxo turbulento. Os principais princípios da 'microflotação turbulenta' foram formulados e os parâmetros definidos. Fatores responsáveis pela alta eficiência da recuperação: (1) pré-agregação (coagulação, floculação) de partículas para alcançar o tamanho agregado de $D_p > 7\mu\text{m}$; (2) utilização de microbolhas nas dimensões iniciais $d_b < 40\mu\text{m}$; (3) manter agregação das microbolhas (coalescência) com efetividade $\alpha_b < 0,03$. As corridas experimentais, na planta piloto, provaram ser válida a teoria proposta para microflotação turbulenta.

Rubio et al. (2002) fizeram uma avaliação dos diversos processos de flotação encontrados, bem como sua utilização na recuperação de águas contaminadas com vários tipos de poluentes. Estes autores concluíram que múltiplos fatores deveriam ser levados em consideração ao selecionar um equipamento de flotação, sua capacidade e as técnicas a serem empregadas. Alguns fatores são destacados, como: o tamanho das bolhas formadas, a natureza dos poluentes que podem ser voláteis, inorgânicos, orgânicos, livres ou em forma de complexos, mistura de um ou mais compostos e em que concentrações se apresentam. A necessidade da utilização de coletores e os fatores como temperatura, pH, tempo de residência, densidade, viscosidade, tensão superficial, etc., também foram avaliadas. Como avaliação final, consideraram o uso da flotação vantajoso, devido à capacidade de tratar grandes volumes de efluentes, alta seletividade e eficiência de separação a um baixo custo operacional.

Eskin et al. (2004) estudou uma aproximação para simulação de comportamento de bolhas de ar em um reator slurry. Este estudo baseou-se em estabelecer uma relação entre o fluxo de dissipação da taxa de energia e a dinâmica de colisão de partículas sólidas. Este problema é de extrema importância no hidrotransporte. A dinâmica de bolhas de ar distribuída no slurry foi investigada com base em dois modelos: um modelo de turbulência e um modelo de movimento de colisão de partículas. Com base nos modelos, foi possível obter dados referentes à taxa de separação de bolhas de ar, como também o de coalescência. Neste estudo foram discutidos os principais parâmetros que governam a separação de bolhas e coalescência.

Niewiadomski et al. (2007) estudaram as interações de bolhas de ar e gotículas de óleo na flotação centrífuga, considerando às condições presentes durante o processo (ASH) flotação. A eficiência do encontro das gotículas de óleo com bolhas de ar foi significativamente menor quando comparado ao encontro da eficiência de partículas minerais. A colisão e tempos de contato de deslizamento foram determinadas. A colisão foi considerada insuficiente para o contato bem-sucedido entre as gotas de óleo e bolhas de ar enquanto que o deslizamento permite a ruptura do filme, dependendo das condições específicas do sistema. Embora a tenacidade de fixação gota de petróleo para uma bolha de ar seja maior que a tenacidade de uma partícula mineral, a emulsificação do petróleo em dispositivos de flotação centrífuga ocorre com grande dissipação de energia ineficiente e, portanto, requer o uso de alto peso molecular para os floculantes poliméricos.

Reali et al. (2007) apresentaram os resultados de um estudo realizado com uma planta piloto de tratamento de esgoto composto por um reator aeróbio seguido de uma unidade de flotação. Para a coagulação do efluente anaeróbio, diferentes dosagens de cloreto férrico foram aplicadas através de duas abordagens: a aplicação de doses constante durante o ensaio e variando as dosagens de acordo com a turbidez do efluente anaeróbio. Para obter mais de 95% TSS, COD 90% e 70% das remoções de fósforo as relações químicas críticas exigidas vão 0,012-0,013 (em termos de Fe / Turbidez). Quando visando maior remoção de fósforo (acima de 95%), o intervalo exigido na relação (Fe / turbidez) subiu para 0,016-0,018.

Peleka, et al. (2007) investigaram um novo processo híbrido para a limpeza de águas residuais, que combina flotação e membrana de microfiltração. O processo híbrido combina as vantagens da flotação e o da separação por membranas: a célula de flotação remove uma

grande proporção de partículas sólidas em suspensão, enquanto o módulo de membrana produz água limpa para efluentes. A prova de conceito para o processo de separação híbrido sólido / líquido foi investigada através de uma suspensão aquosa de partículas finas e ultrafinas (adsorventes sintéticos, resinas de troca iônica). A viabilidade deste processo combinado foi investigado na recuperação de cátions metálicos (cobre) de uma mina de cobre de efluentes búlgaro.

Hadler et al. (2009) estudou a fração de ar que entra uma célula de flotação que é uma importante medida de estabilidade de espuma. Os experimentos tinham como objetivo encontrar a relação entre a estabilidade de espuma e o desempenho da flotação em função do fluxo de ar injetado. Os resultados mostraram que um pico na recuperação foi observado quando a taxa de ar aumentou. Isto pode ser explicado através da compreensão das mudanças resultantes nas características estruturais da espuma, que sugere que o desempenho da flotação pode ser alcançado em condições que resultem em um máximo de estabilidade de espuma.

II - ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

PARTE IV

ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE TENSOATIVOS

II.1 – Introdução

Nas últimas décadas, o uso de tensoativos teve um aumento significativo em praticamente todos os campos, devido as suas características em modificar diferentes propriedades reacionais associadas ao crescente emprego destes compostos nos mais variados produtos de forma natural ou sintética.

Os tensoativos são frequentemente empregados para modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e, em alguns casos, a estereoquímica destas, dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc.) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc.) da micela (Maniasso, 2001).

A ampla utilização dos tensoativos em óleos para automóveis, na prospecção de petróleo, em fármacos, em produtos domésticos, tais como xampus, suavizantes, condicionadores, detergentes, cosméticos, etc, são indicativos de sua versatilidade.

Os problemas iniciais relacionados ao uso de tensoativos nos mais diferentes produtos eram relativos ao emprego de compostos não biodegradáveis, os quais proporcionavam sérios problemas de contaminação ao meio ambiente. Para solucionar estes inconvenientes, novos tensoativos biodegradáveis denominados “produtos verdes”, foram desenvolvidos. O desenvolvimento destes novos produtos, associados aos já existentes, propiciaram um incremento do uso dos mesmos.

Desta forma, cabe enfatizar que o emprego de agentes tensoativos, têm se mostrado um campo de interesse de aplicação e exploração cada vez mais promissor.

II.2 - Tensoativos

Tensoativos (surfactantes - definição baseada na contração da frase em inglês que descreve “surface-active agents”), são substâncias que atuam em um sistema, modificando as características físico-químicas de sua superfície ou das interfaces de separação com outros meios. Sua estrutura química é composta de uma parte hidrofóbica ou apolar, geralmente com doze ou mais átomos de carbono, ligada a grupos funcionais hidrofílicos ou polares, capazes de interagir nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial nesses meios. A Figura 9 mostra um esquema da estrutura química de uma molécula tensoativa.

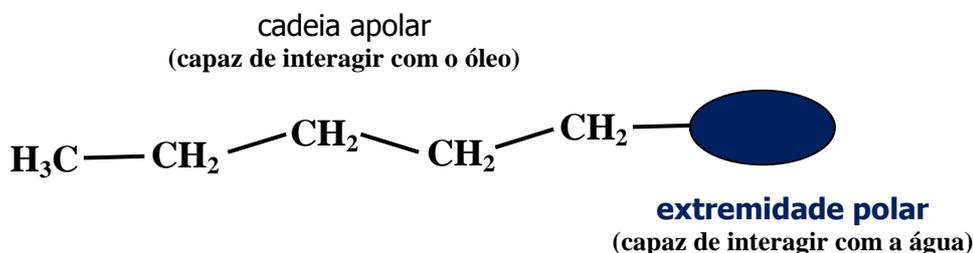


Figura 9. Molécula tensoativa.

Devido à capacidade de atuar nas interfaces de sistemas dispersos, muitos processos tecnológicos já fazem uso dos tensoativos.

II.2.1 Classificação

Geralmente são classificados segundo a natureza do grupo polar ou quanto à estrutura química.

II.2.1.1 Quanto à carga do grupo polar

Em função da carga apresentada por sua cabeça polar após disposição da molécula neutra em solução aquosa, o tensoativo pode ser classificado em:

- Tensoativos catiônicos

Ao se ionizarem em solução, fornecem íons orgânicos carregados positivamente.

- Tensoativos aniônicos

Ao se ionizarem em solução, fornecem íons orgânicos carregados negativamente.

- Tensoativos anfóteros

Quando em solução aquosa, exibem características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução.

- Tensoativos não-iônicos

Não fornecem íons em solução aquosa e sua solubilidade em água deve-se à presença de grupamentos funcionais que possuem afinidade pela água.

II.2.1.2 Quanto à estrutura química

Os tensoativos podem ser classificados da seguinte forma:

- Monocatenário clássico

Possui apenas uma cadeia hidrocarbônica simples.



- Bicatenário clássico

Possui duas cadeias hidrocarbônicas simples ligadas à cabeça polar.



- Tricatenário clássico

Possui três cadeias hidrocarbônicas simples ligadas à cabeça polar.



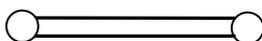
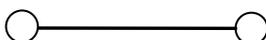
- Geminado

Possui duas cabeças polares, cada uma apresentando uma cadeia alquilada e unidas por uma pequena cadeia hidrofóbica.



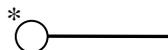
- Bolaforme com cadeias simples e dupla

Constituído por duas cabeças polares unidas entre si por uma ou duas cadeias hidrocarbônicas.



- Assimétrico

Possui um ou mais centros de quilaridade em sua cabeça polar.



II.2.2 Propriedades dos tensoativos

II.2.2.1 Balanço hidrófilo – lipófilo (BHL)

Uma propriedade característica das moléculas anfifílicas, que determina suas propriedades superficiais e de volume, e conseqüentemente sua utilização, é a razão entre as porções hidrófilas e hidrófobas (lipófilas) da molécula, conhecida como balanço hidrófilo-lipófilo ou BHL.

Desenvolvido por Griffin, em 1949, é uma das maneiras de selecionar o tensoativo adequado à formulação de uma emulsão estável (Martens, 1964). Griffin escolheu dois tensoativos de referência, o ácido oléico e o oleato de sódio, e fixou arbitrariamente de 1 a 20 os números BHL, respectivamente. Desta maneira, os tensoativos mais hidrófilos possuem valores de BHL mais altos e atuarão principalmente em emulsões óleo/água.

Analogamente, os que possuem menores valores de BHL, são mais lipofílicos e atuarão nas emulsões água/óleo.

O cálculo de BHL, para os tensoativos não-iônicos considera o índice de saponificação do éster e a acidez do ácido graxo. Às vezes, torna-se difícil a determinação precisa do índice de saponificação e por este motivo, utiliza-se uma relação de composição, tomando como base a percentagem em peso (Lange, 1999).

Para o cálculo do BHL dos tensoativos iônicos, o método da percentagem em peso não pode ser utilizado, em função da ionização do grupo hidrofílico que tende a aumentar o caráter hidrofílico, e como alternativa para este caso, podemos destacar o método de Davies (Florêncio, 1995).

No método de Davies e Rideal (1963) o valor do BHL é calculado através do somatório das contribuições hidrófila e lipófila. A soma de todas as contribuições acrescida de 7, expressa o BHL do tensoativo.

O BHL pode ser calculado através da equação (7):

$$BHL = - \sum_{i=1}^n Hi - \sum_{i=1}^n Li + 7 \quad (7)$$

Onde:

BHL : balanço hidrofílico-lipofílico;

Hi e Li: contribuição dos grupos hidrofílicos e lipofílicos, respectivamente.

Para valores de BHL altos os tensoativos são hidrófilos. Nas moléculas que predominam o caráter lipófilo existe uma maior afinidade com produtos não polares, sendo visível sua solubilidade nestes. Quando o grupo hidrófilo da molécula for maior, conseqüentemente, sua solubilidade será maior em solventes polares (Martin, 1970).

O método do BHL de um tensoativo apenas dá uma indicação do tipo de emulsão que se pode esperar, visto que inversões do caráter emulsificante de um mesmo

tensoativo podem ser facilmente conseguidas através de variações de temperatura, concentração, etc (Donald, 1970).

II.2.2.2 Adsorção nas interfaces

A natureza anfifílica de uma molécula tensoativa determina uma tendência natural a se adsorver nas interfaces água-ar, água-óleo ou nas interfaces de sólidos não polares de forma orientada, reduzindo a tensão interfacial.

As relações quantitativas entre o grau de adsorção nas interfaces (líquido-gás ou líquido-líquido) e a redução da energia livre da superfície foram estudadas por Gibbs sob o ponto de vista termodinâmico (Frank, 1975).

II.2.3 Micelas

São agregados moleculares em equilíbrio com as moléculas a partir das quais são formadas (Shott, 1969).

II.2.3.1 Tipos de micelas

A união de moléculas em forma de agregados foi estudada em solventes polares e apolares. De acordo com o tipo de solvente, ocorre a formação de moléculas diretas ou inversas.

II.2.3.1.1 Micelas diretas

São aquelas que se formam em solventes polares. Neste tipo de agregação, as moléculas tensoativas apresentam suas caudas apolares voltadas para o centro do agregado. É possível obter-se micelas “diretas” em outros solventes polares que não seja a água, tais como o etileno-glicol, n-metilacetamida, etc. Estes solventes são suficientemente polares e estruturados para permitir a agregação molecular de maneira semelhante ao que ocorre com a água. Este agregado está representado na Figura 10.

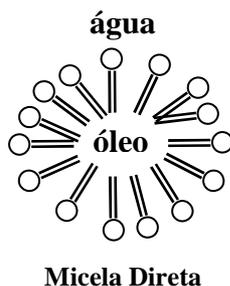


Figura 10. Representação esquemática de uma micela direta.

II.2.3.1.2 Micelas inversas

As micelas inversas se formam em solventes apolares. Este tipo de agregação apresenta as moléculas tensoativas com as cabeças polares dirigidas para o centro do agregado. Este agregado está representado na Figura 11.

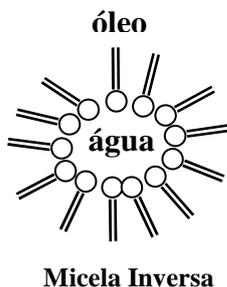


Figura 11. Representação esquemática de uma micela inversa.

II.2.4 Micelização em meio aquoso – Noção de CMC

Em soluções diluídas, as moléculas tensoativas atuam como eletrólitos típicos na forma de monômeros, se orientando preferencialmente nas interfaces, de forma a reduzir a tensão interfacial. A água atrai, por forças eletrostáticas, os grupos polares enquanto a parte hidrófoba é repelida pela fase aquosa (Rico, 1983).

À medida que se aumenta a concentração em tensoativos, tende-se a um valor limite no qual ocorre a saturação da interface. A partir daí, as moléculas não podem mais se adsorver na interface e se inicia o processo de formação espontânea de agregados moleculares denominados “micelas” (Nome, Neves, Ionescu, 1982).

Num agregado, a parte hidrófoba da molécula tensoativa se agrupa no interior, de forma a ter um mínimo de superfície em contato com a água, enquanto as cabeças polares ficam dirigidas para o meio aquoso. A Figura 12 representa este sistema.

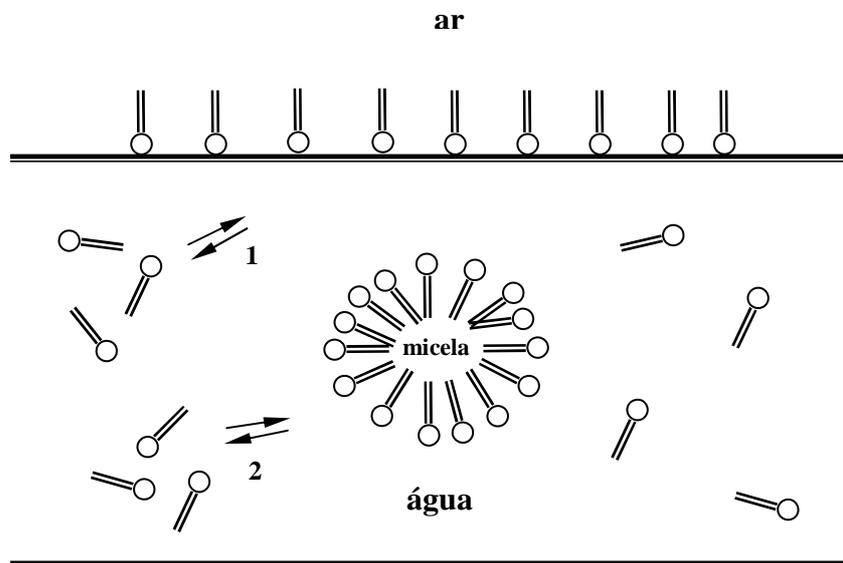


Figura 12. Representação esquemática de agregação molecular em solução aquosa.

1-Formação de um filme interfacial.

2-Formação de uma micela.

A concentração, a partir da qual ocorre o processo de micelização, é chamado de concentração micelar crítica – CMC, que é característica de cada tensoativo, a uma dada temperatura.

A concentração micelar crítica pode ser determinada pela mudança de diversas propriedades físico-químicas das soluções quando se varia a concentração do tensoativo. Alguns fatores podem influenciar a CMC em meio aquoso, entre eles destacam-se: a estrutura do tensoativo, a adição de eletrólitos e a temperatura.

II.2.4.1 Fatores que influenciam a CMC em meio aquoso

Entre os fatores que afetam a CMC em meio aquoso estão:

- a) A estrutura do tensoativo
- b) Adição de eletrólitos
- c) Temperatura

II.2.4.2 Determinação experimental da CMC

Os métodos utilizados para a determinação da CMC baseiam-se no fato de que, quando as micelas são formadas, todas as propriedades da solução do tensoativo sofrem uma variação brusca e esta variação é mais rápida quanto mais alto é o número de micelas formadas. Plotando-se uma destas propriedades em função da concentração, observa-se uma súbita descontinuidade na curva resultante, acima e abaixo do valor da CMC, conforme ilustrado na Figura 13. A faixa de concentração em que ocorrem as descontinuidades é bastante estreita, tornando possível, por extrapolação das curvas, obter-se com boa precisão o ponto de interseção das tangentes, que representa o valor da concentração micelar crítica.

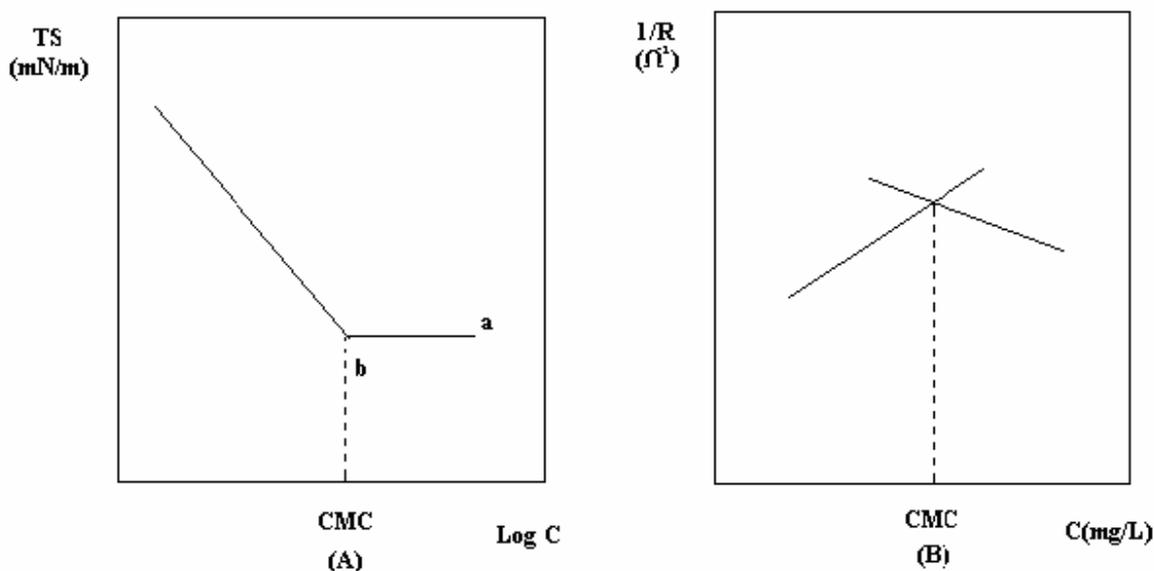


Figura 13. Determinação experimental da CMC.

(A) Tensão superficial (B) Condutimetria

Várias propriedades físicas podem ser utilizadas para determinar a CMC, dentre elas: Viscosidade, tensão superficial, densidade, condutimetria, pressão osmótica, etc.

II.2.5 Tensão superficial

As moléculas situadas no interior de um líquido são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas e, por isso, a resultante das forças que atuam sobre cada molécula é praticamente nula (Figura 14). As moléculas da superfície do líquido, entretanto, sofrem apenas atração lateral e inferior. Esta força para o lado e para baixo cria a tensão na superfície, que faz a mesma comporta-se como uma película elástica. A força resultante dá origem a tensão superficial. Com a tensão superficial, os líquidos se comportam como se a sua superfície estivesse revestida por uma membrana invisível que causa uma resistência à penetração. A forma esférica das gotas dos líquidos é justificada pela tensão superficial.

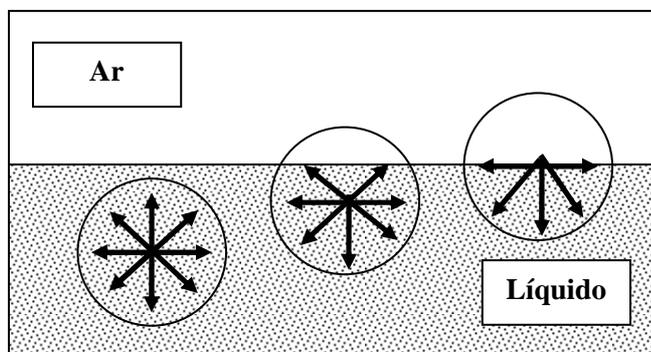


Figura 14. Arranjo de forças moleculares em um líquido.

II.2.5.1 Determinação da CMC por tensão superficial

A determinação da CMC por tensão superficial, foi o método empregado neste trabalho para obtenção desses dados, portanto, será feita, a seguir, uma descrição mais detalhada desse processo.

Princípio:

Os fenômenos de tensão superficial e interfacial são prontamente explicáveis em termos das forças de atração de van der Waals. As moléculas situadas em um líquido estão sujeitas as forças de atração, iguais em todas as direções, uma vez que se encontram rodeadas de moléculas de natureza idênticas. Essas moléculas, portanto, apresentam resultante nula, enquanto que as moléculas situadas na superfície ou interface do sistema, apresentam uma resultante diferente de zero, uma vez que as forças que estas moléculas suportam provenientes

de cima (superfície), são diferentes daquelas, devido às moléculas iguais situadas nos lados e abaixo das mesmas (Larsen et al., 1980).

Esta resultante de forças produz uma tensão aplicada na superfície do líquido. Esta tensão superficial (γ) é definida como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um processo isotérmico e reversível.

Dentre os métodos utilizados para determinar a tensão superficial, o mais utilizado é o método do anel de Donouy. Neste método, mede-se a força necessária para desprender um anel de platina-irídio de uma superfície ou interface através de torção provocada num fio, sendo registrada em dynas/cm no dial de calibração (Toral, 1973).

A representação de $\log(C)$ versus a tensão superficial permite a obtenção da CMC, através de uma quebra na curva do gráfico (observar exemplo na Figura 15).

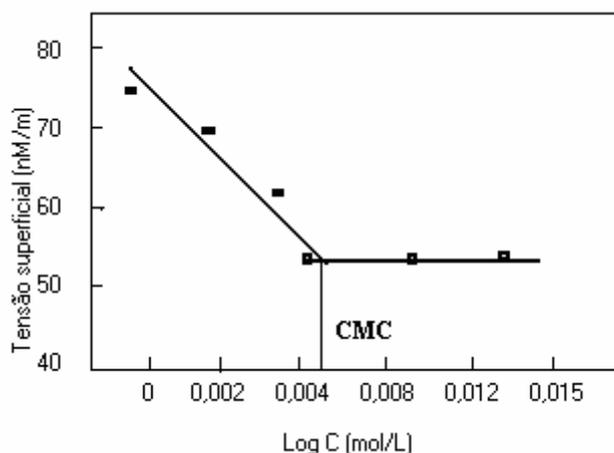


Figura 15. Representação gráfica de determinação da CMC por tensiometria.

II.2.5.2 Determinação da área da parte polar dos tensoativos

A concentração de excesso de superfície de tensoativo na interface ar-solução, Γ , e a área da superfície por molécula (A) foi determinada usando a equação da isoterma de adsorção de Gibbs. Como a maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando postas em contato com um meio polar (aquoso), o óleo de coco saponificado (OCS) adquire características aniônicas, por ser um sabão, produto que apresenta substâncias orgânicas tensoativas naturais derivadas de ácidos graxos. Essa carga superficial influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Íons de carga oposta (contra-íons) são

atraídos pela superfície, e íons de carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos para mais longe da superfície. Esse fato, mais a tendência à mistura provocada pela agitação térmica, leva a formação de uma dupla camada elétrica constituída por duas partes, uma superfície carregada, e um meio polar em que se distribuem de maneira difusa, contra-íons (estes em excesso para manter a neutralidade elétrica) e co-íons (Shaw, 1975).

A expressão matemática que representa o excesso superficial equivalente à superfície adsorvida (adsorção de Gibbs), considerando a região de interface inteira e ignorando a espessura finita da dupla camada elétrica, é dada pela equação (8).

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right) \quad (8)$$

Onde γ , é a tensão superficial, em mN/m; Γ , é uma quantidade adsorvida, em mol/m²; T, é a temperatura absoluta, R = 8,314 J/mol K e N_a é o número de Avogadro.

A equação de Gibbs se aplica aos tensoativos não-iônicos, bem como, aos tensoativos iônicos em presença de um excesso de eletrólito inerte. Para os tensoativos iônicos em solução, suas moléculas estão dissociadas no meio não necessariamente na forma de micelas ou adsorvida na superfície. As espécies iônicas podem ser representadas pela equação de Gibbs, como na equação (8a)

$$d\gamma = -RT \left(\Gamma_{M^+} d \ln C_{M^+} + \Gamma_{S^-} d \ln C_{S^-} + \Gamma_{X^-} d \ln C_{X^-} \right) \quad (8a)$$

Sendo o Γ o excesso superficial, S⁻ o tensoativo, M⁺ o contra-íon e X⁻ o co-íon, eletrólito suporte inorgânico. Para este caso, há também uma dissociação do eletrólito suporte em solução que apresenta um íon comum ao tensoativo iônico e que pode causar um decréscimo na tensão superficial comparando com a ação do tensoativo estando sozinho no meio. Estudos realizados com radioisótopos têm demonstraram que a tensão decresce com o aumento da valência do contra-íon (Motomura et al., 1982), mostrando que o Γ_{X^-} desaparece na expressão (Castro Dantas et al., 2002; Moura, 2002). A equação (8a) se reduz para a condição de tensoativo monovalente (8b).

$$d\gamma = -RT\Gamma[d \ln(C + C_X) + d \ln C] \quad (8b)$$

onde:

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta;

Γ = excesso superficial adsorvido;

C = concentração de íons de tensoativo;

C_X = concentração dos co-íons;

$(C + C_X)$ = concentração dos contra-íons $-M^{+/-Z}$, considerando a eletroneutralidade do sistema interfacial. Admitindo-se que os limites sejam de $C_X = 0$ e $C_X \gg C$, a equação (8b) reduz expressão, transformando-a na equação (8c).

$$d\gamma = -2RT\Gamma d \ln C \quad \text{ou} \quad \Gamma = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right) \quad (8c)$$

Considerando apenas os íons produzidos pela molécula tensoativa, e que a concentração de eletrólito inerte seja baixa (solução diluída). Esta forma de equação de Gibbs tem sido aplicada na literatura (Attwood e Florence, 1983).

A área pode ser determinada por: $A = (N_a \Gamma)^{-1}$.

Referências complementares que tiveram como base de suas pesquisas as moléculas tensoativas:

Leite (1992) avaliou o desempenho do óleo de mamona saponificado (OMS) como coletor na flotação de barita e comparou seu desempenho com outros coletores encontrados comercialmente. Avaliou parâmetros que influenciam na flotação e, após a otimização desses parâmetros, testou um modelo matemático que correlacionou algumas variáveis do processo de flotação. Os resultados obtidos a partir do modelo foram comparados com os obtidos experimentalmente. A correlação aplicada através do modelo matemático apresentou resultados satisfatórios para o sistema estudado, com respostas próximas aos resultados

observados em laboratório. Fazendo-se a comparação entre os coletores estudados, ficou evidente que o OMS trabalhando nas mesmas condições de flotação, mostrou-se mais seletivo e, portanto, atingindo valores maiores de recuperação da barita.

Viana (1992) estudou alguns óleos vegetais obtidos de matéria-prima regional, com a finalidade de obter novos produtos com propriedades tensoativas. Os óleos vegetais estudados foram o óleo de mamona e dendê, cujas composições apresentam alto teor de ácido ricinoléico (86%) e oleico (43%), respectivamente. Os produtos obtidos foram caracterizados através de métodos clássicos de análise e testes relacionados ao comportamento dos tensoativos em solução, ou seja, estudo de agregação molecular. Testes relacionados a possíveis aplicações industriais para o produto obtido e uma avaliação econômica do processo finalizaram o estudo.

Maniasso (2001) avaliou que o uso de tensoativos em química analítica tem se mostrado um campo altamente promissor, uma vez que o mesmo pode propiciar um aumento de sensibilidade e/ou seletividade para um grande número de reações. Outro fator positivo está no emprego para a pré-concentração em substituição aos solventes orgânicos, pois o uso desta técnica possui fatores de pré-concentração similares à extração líquido-líquido e também pelo fato de ser incluída na chamada “Química Verde”.

Patrício (2006) estudou o tensoativo OCS (óleo de coco saponificada) em uma coluna de flotação, avaliando a influência do diâmetro de bolha e da vazão de ar para a remoção de óleo oriundo de indústrias petrolíferas. Os estudos realizados para a vazão, demonstraram que a maior eficiência de remoção da fase oleosa foi alcançada com a vazão de 700 cm³/min. A melhor eficiência foi em função de uma maior quantidade de bolhas distribuída no interior da coluna, gerada pelo filtro de placa porosa de menor porosidade (16 – 40 μm). Para o cálculo do diâmetro de bolhas, ele utilizou a distribuição gaussiana para a ocorrência de diferentes diâmetros de bolhas dentro da coluna, com destaque para o de maior frequência relativa (1 mm). Sobre a coalescência das bolhas de ar dentro da coluna, foi observado um aumento no diâmetro dessas bolhas ao longo do tempo, devido ao fato das concentrações de óleo e de tensoativo diminuírem no decorrer do processo, aumentando a tensão superficial de contato.

Haverd et al. (2000) estudaram filmes surfactantes para interagir na interface ar / solução usando a técnica de flotação iônica. Observou-se que ocorre um aumento da força de ligação na ordem $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, com exceção de filmes de dodecanoato, para as quais os íons têm afinidade igual, e os diânion hexadecil fosfato, para que a seqüência de seletividade é $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$. Em contraste, a ligação dos contra-íons de amônio quaternário de filmes adsorvidos de tensoativos aniônicos, tem uma dependência marcante no grupo principal do surfactante. Os resultados são interpretados através de um modelo que inclui solvatação e são comparados com ligações competitivas de fosfato, sulfato e íons acetato em filmes de surfactantes catiônicos.

Silva (2007) aplicou o tensoativo OCS – (óleo de coco saponificado) em um processo de flotação para o tratamento de efluentes oleosos. Para auxiliar no processo de remoção da fase oleosa foram preparadas emulsões estáveis óleo/água em concentrações de 50, 100, 200 e 400 ppm. A estabilidade das emulsões preparadas por agitação mecânica tem uma duração máxima de oito horas, tempo suficiente para ser utilizado no processo de remoção da fase oleosa na coluna de flotação. A vazão de ar foi fixada em $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ e a coluna operou em batelada com um volume total de 1500 mL. As concentrações de tensoativo trabalhadas foram todas fixadas abaixo da CMC (concentração micelar crítica), fator que não influenciou em uma maior eficiência de remoção de óleo para as emulsões trabalhadas. Para este sistema, constatou-se que a cinética de remoção da fase óleo segue um modelo de 1ª ordem.

Lu et al. (2008) utilizaram surfactantes mistos para a modificação de superfícies sólidas, o que é de grande importância para muitos tipos de aplicações. A sinergia benéfica ocorre muitas vezes dependendo do tipo de surfactante e das condições de mistura. As informações sobre as propriedades das misturas de um surfactante na interface sólido / líquido pode ser útil para otimizar as interações entre a superfície e, em seguida, o seu desempenho correspondente. Neste trabalho, uma combinação de surfactantes não-iônico e aniônicos, N-dodecil- β -D maltósido sulfonato (MS) e dodecil de sódio (SDS), foi selecionado para o estudo da adsorção em um óxido sólido de alumina. A mistura dos dois tensoativos com pH opostos na adsorção em alumina apresenta algumas características únicas sinérgicas ou antagônicas que foram encontrados para ser sintonizável na região de pH 4-10. Além disso, o MS / SDS razão molar na camada adsorvida foi encontrado para diminuir a concentração na região saturada em todo o pH e as razões de mistura testada. A redução é atribuída às mudanças de concentração de monômeros em solução, devido à diferença nas atividades de superfície dos

dois surfactantes. As características ajustáveis desta mistura na interface sólido/líquido oferecem uma maneira de otimizar as propriedades, alterando as condições de mistura. Isto pode ser útil em muitas aplicações, tais como a recuperação aprimorada de petróleo, a flotação, e solubilização.

CAPÍTULO – III
MATERIAIS E MÉTODOS

III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados o projeto de construção da coluna piloto de flotação para o tratamento de efluentes oleosos, a parte referente à metodologia de obtenção dos dados hidrodinâmicos e cinéticos na coluna, local do ponto de coleta da água de produção, a técnica para obtenção do tensoativo OCS e dados reológicos de alguns ensaios experimentais. Esses dados experimentais são relevantes para uma melhor compreensão do processo utilizado para o tratamento desses efluentes, e serão melhor detalhados à medida em que forem seqüencialmente apresentados.

A infra-estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho, referente, à vidraria, reagentes e equipamentos, foi disponibilizada pelos Laboratórios de Tecnologia de Tensoativos, do Departamento de Química e Laboratórios do NUPEG-PRH14, do Departamento de Engenharia Química, da UFRN.

III.2 Desenvolvimento do sistema

III.2.1 Introdução

O sistema para o tratamento de efluentes oleosos utilizado consta de uma coluna piloto de flotação, confeccionada em vidro borosilicato, de aproximadamente 93 cm de altura, 48 mm de diâmetro interno e 50 mm de diâmetro externo. Possui filtros porosos de separação e um sistema de coleta de amostras. Por ter sido construída com vidro borosilicato, sua transparência possibilitou visualizar e registrar os diâmetros das bolhas de ar para cada filtro poroso utilizado, bem como verificar a mudança de coloração da água produzida, em função da extração da fase orgânica, no decorrer do experimento.

- Coluna de vidro (Pyrex)

O vidro borosilicato fabricado a partir de areia de quartzo, óxido de boro, alumínio, potássio e sódio, possui um baixíssimo coeficiente de dilatação, o que o torna praticamente resistente a grandes choques térmicos. Além disso, este vidro apresenta outras características interessantes como transparência, superfície lisa e resistência à maioria dos produtos químicos, mesmo a altas temperaturas. Na Tabela 2 podem ser observados algumas características do vidro borosilicato.

Tabela 2. Composição química e propriedades do vidro borosilicato (Vlack, 1973).

Tipo	Componentes Majoritários (%)					Propriedades
Borosilicato	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	- Baixa expansão térmica
(Pyrex)	(81)	(2)	(0)	(4)	(12)	- Pequena troca de íons

- Filtros de separação

Os filtros porosos acoplados na base da coluna são responsáveis pela formação de micro bolhas no interior da coluna. Devido à eficiência do processo de separação do óleo emulsificado estar relacionada diretamente com os parâmetros hidrodinâmicos (Gu & Chiang, 1999), foram avaliados quatro filtros com diferentes porosidades. A injeção de ar na base da coluna, para os vários filtros, proporciona diâmetros de bolhas distintos e taxas de circulação de líquido que influenciam na hidrodinâmica da coluna, com relação à eficiência de remoção do óleo. O filtro de placa porosa está representado na Figura 16.

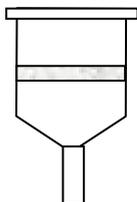


Figura 16. Filtro de placa porosa.

As especificações dos filtros porosos podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3. Especificações dos filtros porosos.

Filtro (n°)	Malha	Diâmetro (mm)	Capacidade (mL)	Porosidade (μm)
0	grossa	50	100	160 a 250
1	média grossa	50	100	100 a 150
2	média fina	50	100	40 a 100
3	fina	50	100	16 a 40

- Sistema de coleta de amostras

O sistema para coleta de amostras, representado na Figura 17, é capaz de coletar quatro amostras para um mesmo intervalo de tempo pré-determinado. Dessa forma, o perfil de concentração em função do tempo e nos sentidos radial e axial da coluna, não sofrem alterações consideráveis.

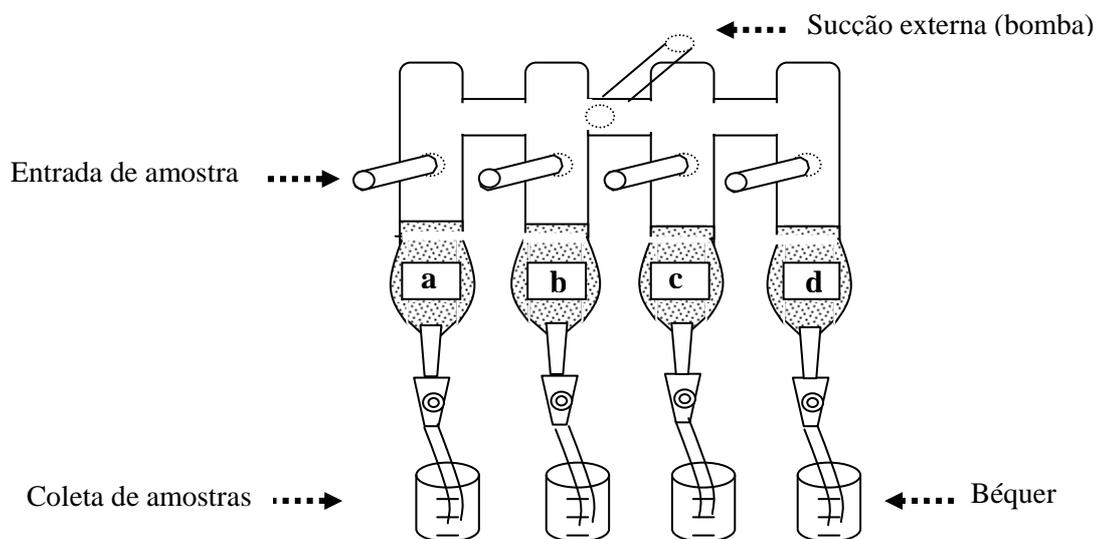


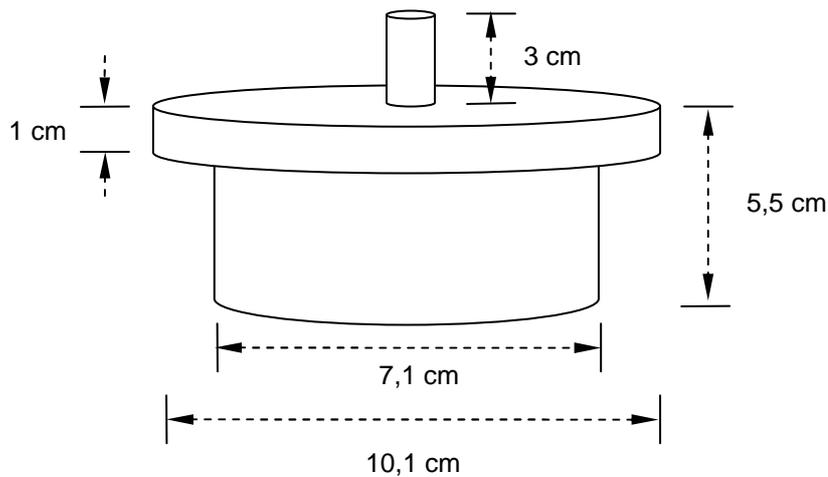
Figura 17. Sistema de coleta de amostras.

DETALHAMENTO DO SISTEMA DE
FLOTAÇÃO

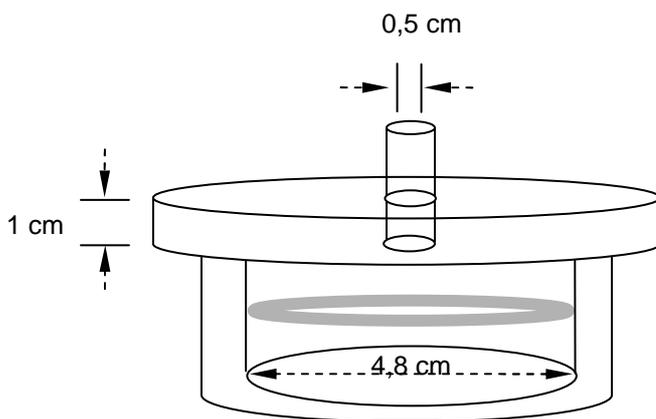
Parte superior da coluna

Na parte superior da coluna, encontra-se uma peça moldada em tecnil para as dimensões exatas da coluna, com sua forma interna e externa descrita nos itens (A) e (B). O item (C) é a borracha de vedação necessária para que a peça fique fixa na coluna. O vaso de alimentação (D) é necessário para abastecer a coluna com o efluente oleoso a ser tratado.

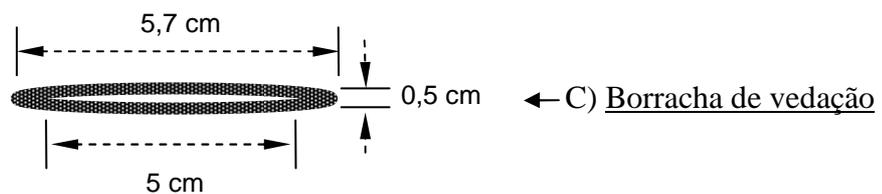
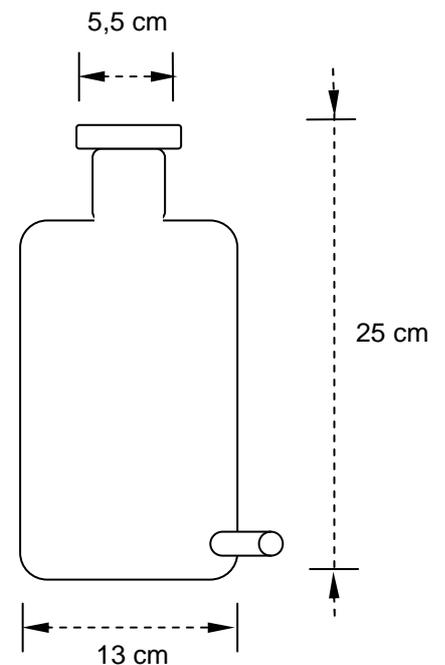
A) Visão externa



B) Visão interna

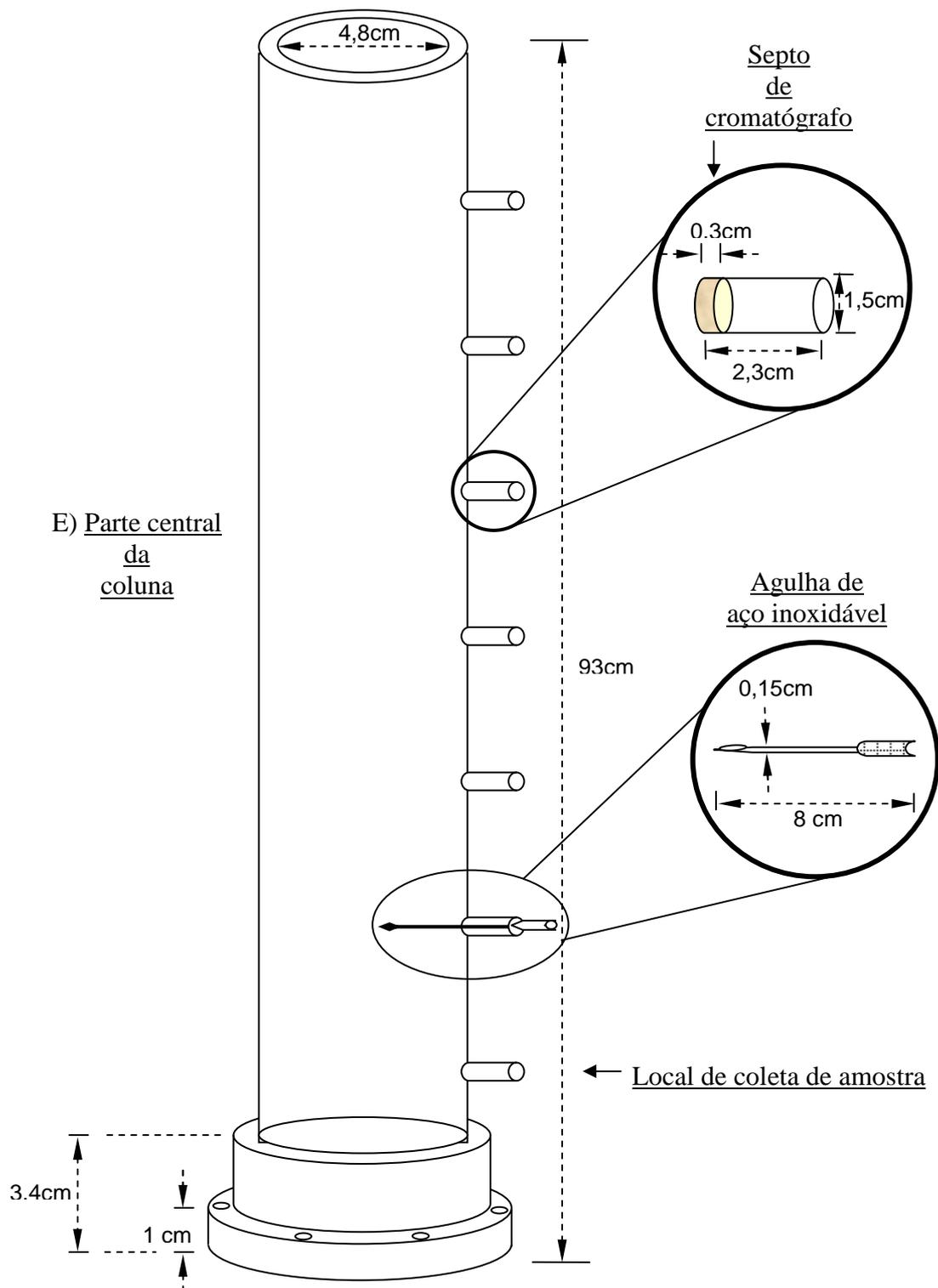


D) Vaso de alimentação



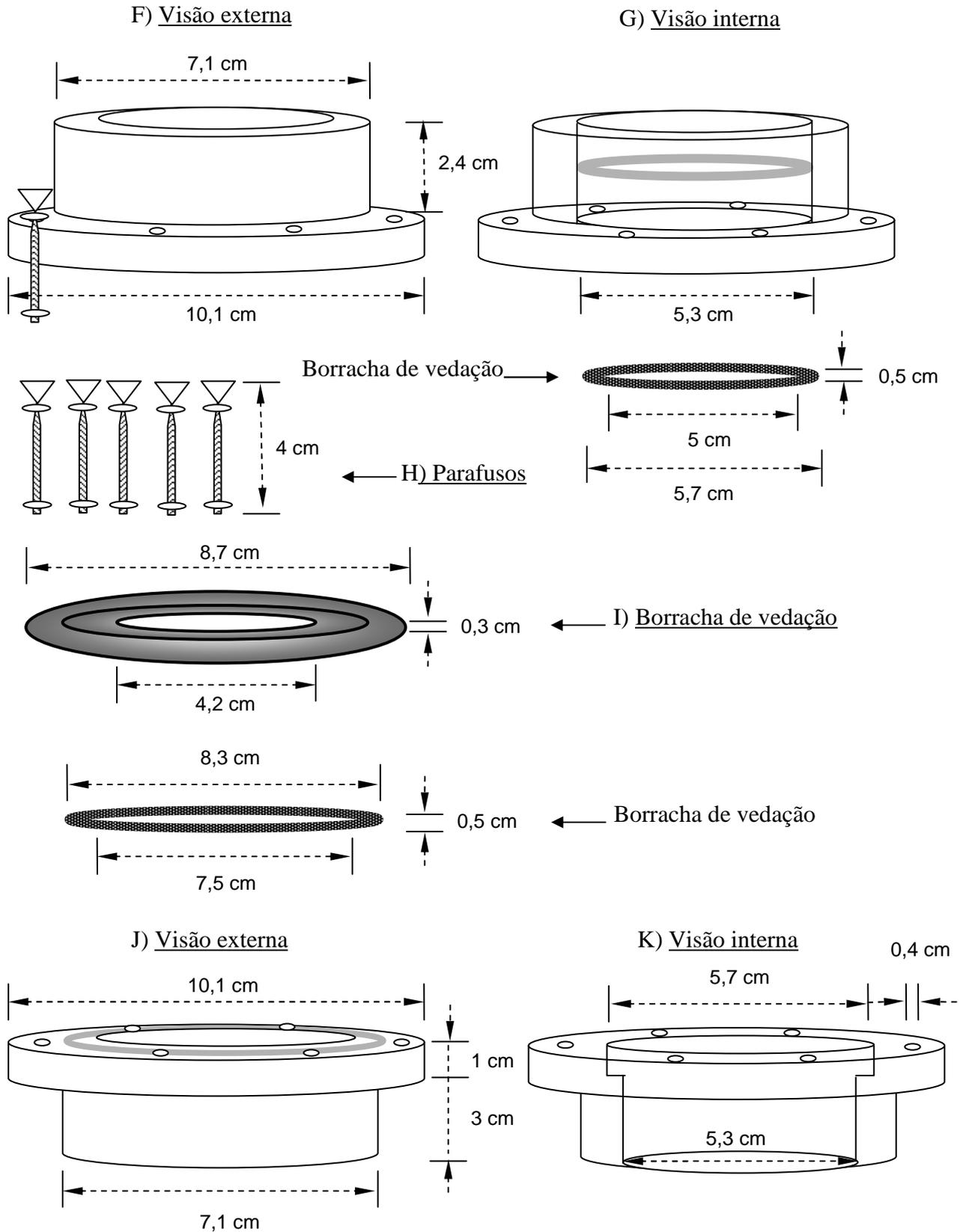
Parte central da coluna

Na parte central (E), destacam-se os locais de coleta de amostras contendo septos de cromatógrafos e agulhas de coleta em aço inox, com a finalidade de evitar qualquer contaminação do meio oleoso a ser tratado.



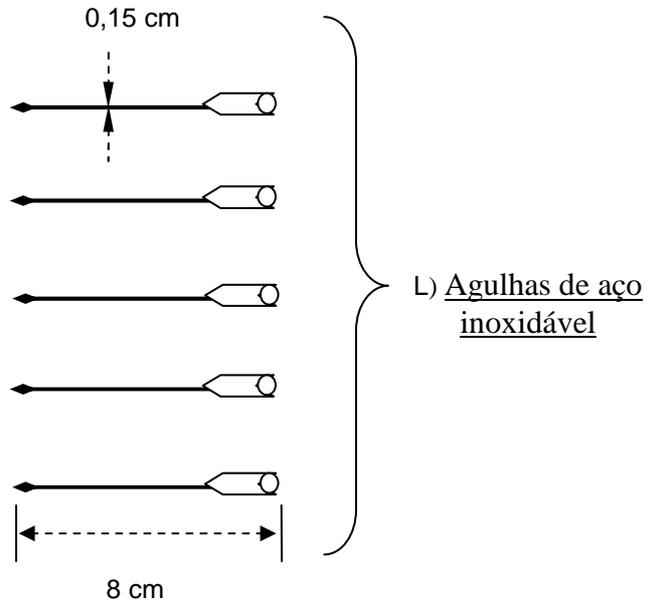
Parte inferior da coluna

As partes de (F) a (K), compõem a base de sustentação da coluna e dos filtros porosos que são removíveis.

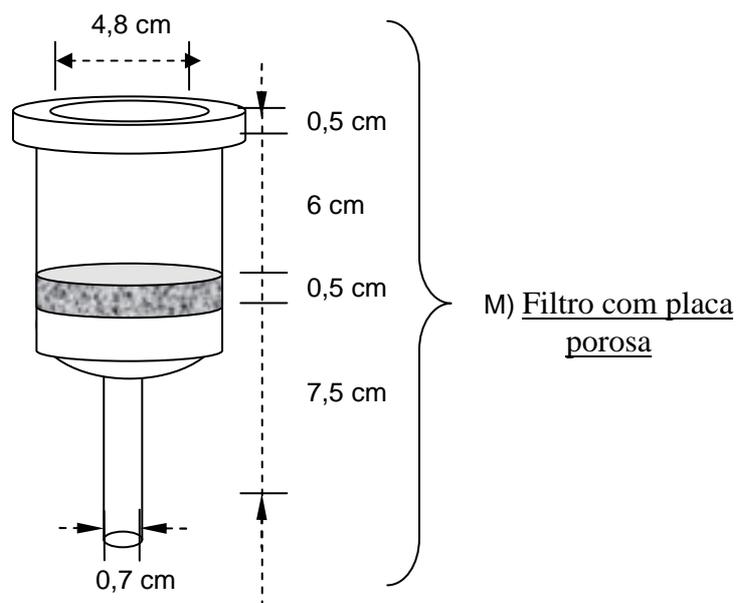


Outras partes da coluna

As agulhas em aço participam das coletas de maneira inerte, sem contaminar o meio, e possuem um tamanho que possibilita a coleta das amostras na parte central da coluna, eliminando qualquer interferência das paredes internas da coluna.

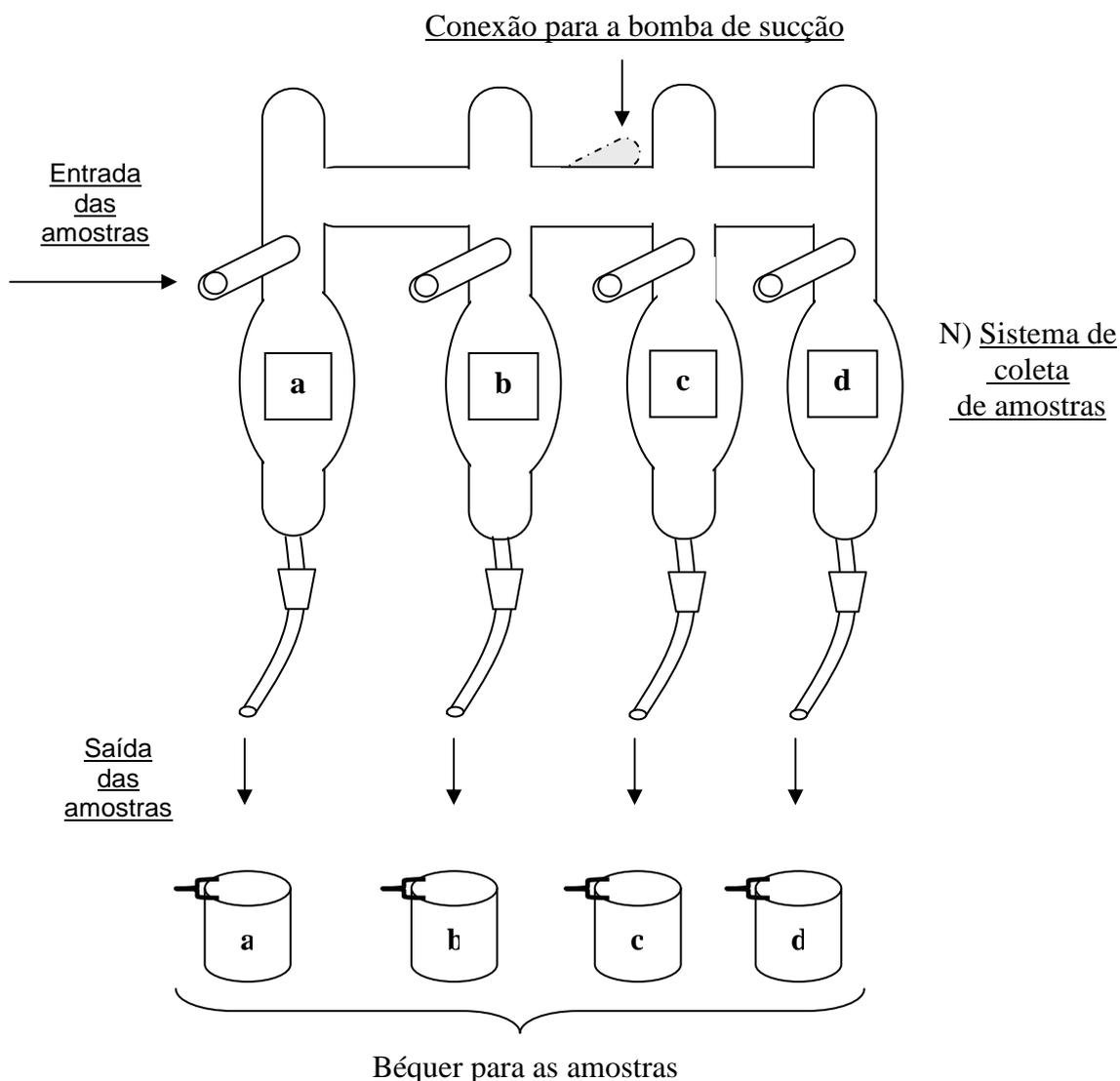


Os filtros de placa porosa (M) são removíveis, possibilitando a formação de bolhas de ar de diferentes diâmetros no interior da coluna. O estudo desses diâmetros é de fundamental importância na remoção da fase oleosa presente no meio aquoso.



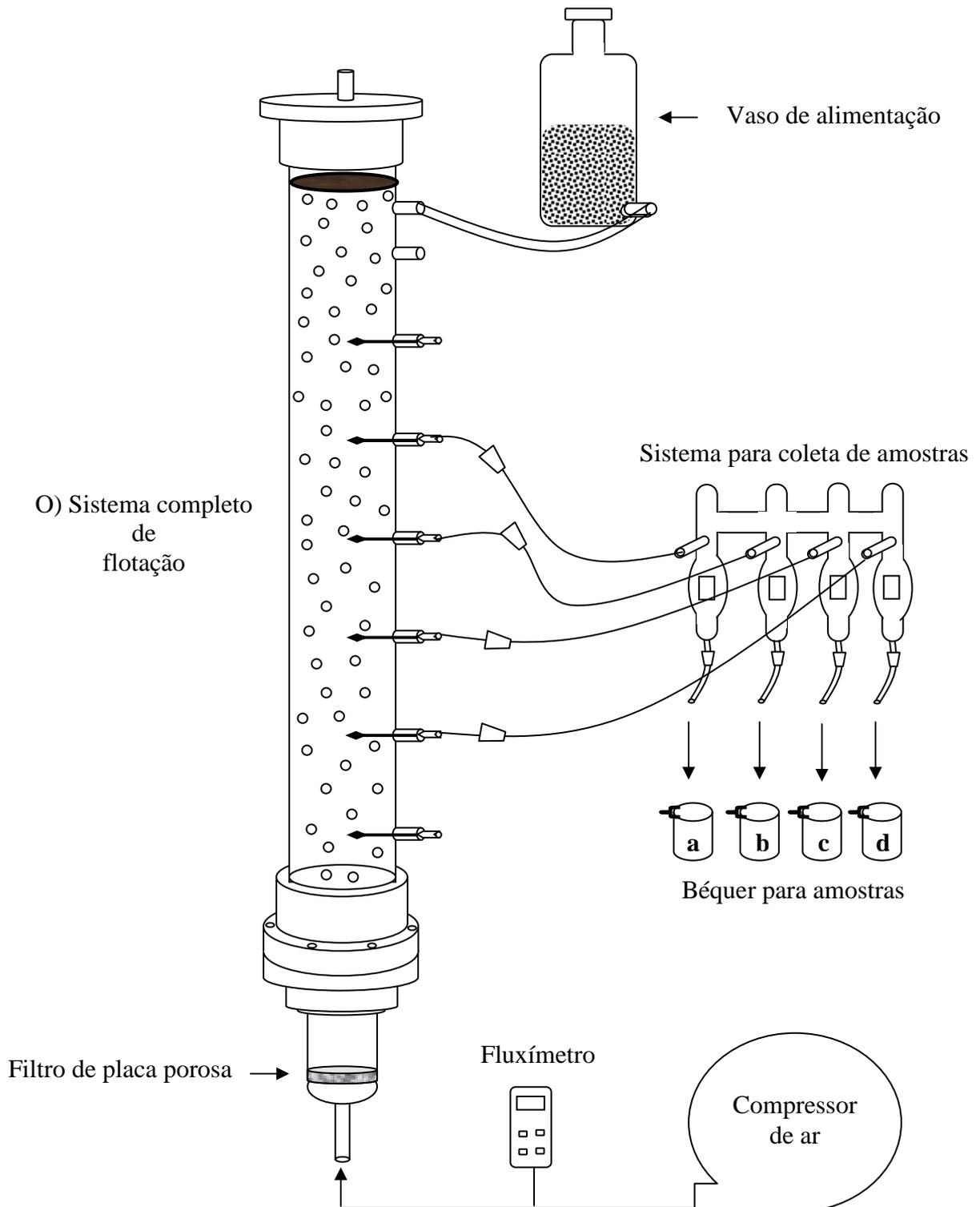
Outras partes da coluna

O sistema para coleta das amostras (N) foi confeccionado em vidro, nas dimensões exatas para abastecer em cada ponto (a, b, c e d), a quantidade mínima necessária de efluente oleoso, que será preparado e depois levado para análise. Este sistema, possibilitou fazer simultaneamente a coleta de quatro amostras em pontos distintos da coluna e, possui uma conexão de saída ligada a uma bomba de sucção, que pode ser acionada em virtude de um aumento de viscosidade que influencie na coleta das amostras.



Sistema completo de flotação

No sistema completo de flotação (O) além da coluna com seu filtro poroso, o vaso de alimentação e o coletor de amostras, é necessário um compressor de ar para proporcionar a formação das bolhas no interior da coluna. O fluxímetro entra como um acessório (instrumento de medida) para medir e controlar a vazão de ar que se deseja trabalhar.



III.3 Obtenção dos dados hidrodinâmicos

III.3.1 Introdução

A obtenção dos dados hidrodinâmicos a partir do processo de recuperação da fase oleosa, e em equipamento que explora as diferenças nas características de superfície entre as espécies presentes no sistema aquoso, está baseado na “aderência” preferencial de um deles sobre a superfície das bolhas de um gás que permeiam a suspensão. Quando aplicado no caso específico da água de produção, o óleo presente, devido à alta imiscibilidade em água, aderir-se-á preferencialmente às bolhas de ar, facilitando seu processo de recuperação. No estudo do processo de recuperação da fase oleosa, verificou-se a influência de diversos parâmetros com relação à eficiência do processo, dentre eles: a vazão de gás, o perfil de velocidade de escoamento, o diâmetro das bolhas de ar e a coalescência das bolhas. Todos esses parâmetros fazem parte do estudo hidrodinâmico e são fundamentais para a caracterização e otimização do processo.

III.3.2 Determinação do diâmetro das bolhas de ar

Para calcular o diâmetro médio das bolhas de ar foi utilizada uma câmera fotográfica de alta resolução para registrar as bolhas no momento em que eram coletadas amostras para determinar a concentração de óleo em um tempo (t), possibilitando relacionar a eficiência do processo com os diâmetros das bolhas de ar. É necessário ressaltar que a câmera fotográfica foi colocada em um local fixo, com relação a sua altura e seu distanciamento da coluna de flotação. As fotos foram obtidas em regiões diferentes da coluna, no sentido axial, para que a coalescência das bolhas de ar fossem captadas. Na parte externa, por trás da coluna, foi colocado um fundo preto, para que no momento da foto as bolhas fossem melhor visualizadas. As Figuras de 18 (a) e (b) representam fotos de registro das bolhas de ar durante distintos experimentos



Figura 18. (a) Foto do registro das bolhas de ar para um experimento aleatório.

Na foto (a) acima representada, pode ser observado o papel milimetrado que estava sempre fixado ao lado da coluna e em cada experimento, bem como, uma indicação referente ao tempo do experimento em que foi registrado a foto e em que região da coluna. As regiões 1, 2 e 3 representam respectivamente, a base, o centro e a parte superior da coluna.

Com a captura dos registros fotográficos foi possível realizar modificações de aproximação dessas imagens (Figura 18 (b).), no sentido de facilitar a visualização das bolhas de ar para melhor registro de suas dimensões.

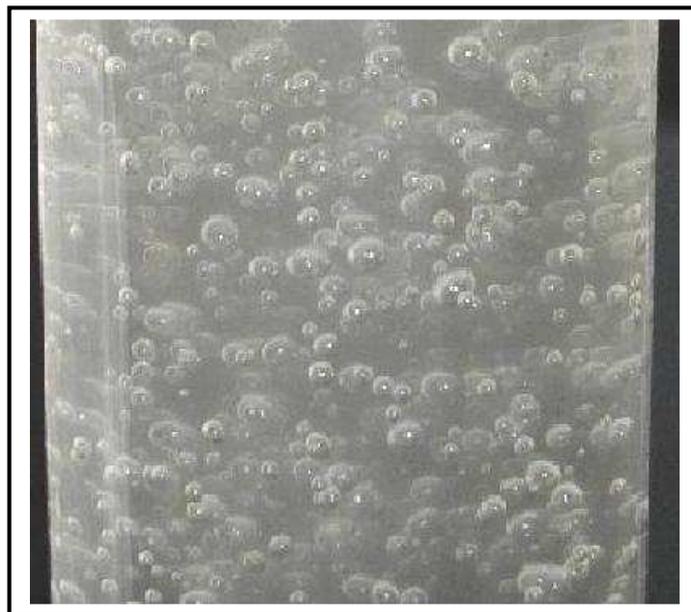


Figura 18. (b) Foto do registro das bolhas de ar para um experimento aleatório.

O dimensionamento do diâmetro das bolhas de ar foi realizado utilizando um analisador de imagens digital - timage 3.3.20C (Ribeiro Jr e Lage, 2004). Cada foto do experimento foi tirada com um papel milimetrado ao lado para relacionar o tamanho das bolhas de ar com a escala real. Esta análise possibilita a obtenção da área geometricamente desenhada na tela, em pixels, possibilitando posteriormente a determinação do diâmetro. No caso das bolhas, foi utilizada uma geometria esférica, e para o papel milimetrado, a geometria quadrada. Baseado na hipótese do posicionamento aleatório da bolha no plano fotográfico, este diâmetro foi considerado equivalente a o de uma esfera de mesmo volume. Um mínimo de 450 bolhas foram analisadas para cada condição experimental, com o intuito de garantir a significância estatística das distribuições de tamanho de bolhas determinadas.

III.3.3 Determinação do número de bolhas

Com o intuito de se determinar o número de bolhas dentro da coluna, mediu-se a expansão volumétrica em cada experimento, dividindo este valor, em seguida, pelo volume unitário das bolhas de ar (V_b), calculado pela equação (9).

$$V_b = \frac{\pi(D_{bm})^3}{6} \quad (9)$$

Em que, D_{bm} é o diâmetro médio das bolhas determinado para cada experimento.

Através do resultado obtido pela equação anterior, pode-se calcular o número de bolhas dentro da coluna utilizando a equação (10).

$$\text{Número de bolhas} = \frac{\text{Expansão do volume}}{V_b} \quad (10)$$

III.3.4 Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito pode ser obtida com o auxílio da equação (11), composta pelas equações (11.a) e (11.b) descritas a seguir:

$$\phi(\text{porosidade}) = \frac{\text{Volume de vazios}(V_v)}{\text{Volume total}(V_t)} = (\%) \quad (11)$$

- Admitindo-se bolhas compostas de formato esférico de mesmo diâmetro, podemos obter então:

$$V_v (\text{volume de vazios}) = V_{\text{cilindro}} - V_{\text{esfera}} \quad (11.a)$$

$$V_v (\text{volume de vazios}) = (\pi r^2 \cdot h) - n^{\circ}_{\text{esferas}} \cdot (4/3 \pi r^3)$$

$$V_t (\text{volume total}) = (\text{volume do cilindro}) \quad (11.b)$$

III.3.5 Determinação do perfil de velocidade das bolhas de ar

A partir da determinação da velocidade de subida das bolhas, pode-se determinar o perfil de velocidade ao longo de toda a coluna, possibilitando a caracterização do regime de escoamento. A velocidade de subida das bolhas foi estudada através da filmagem do processo e posterior captura de quadros de imagem, levando-se em consideração os tempos de deslocamento, por meio de um software de análise digital de imagens (tnimage 3.3.20C).

III.3.6 Vazão de gás

Na análise da vazão de gás, utilizou-se um medidor de vazão digital VARIAN, com o ajuste para as vazões variando de 300 cm³/min até 900 cm³/min. A vazão de gás apresenta influência direta na concentração das bolhas de ar e na velocidade das mesmas, influenciando, por conseguinte, o perfil de escoamento.

III.3.7 Coalescência das bolhas de ar

A partir da seqüência de fotos obtidas em cada região da coluna durante o processo, foi feito o estudo da coalescência das bolhas através do acompanhamento dos diâmetros de bolhas envolvidas, considerando a concentração das bolhas de ar para cada experimento, o tipo de filtro utilizado, entre outros parâmetros.

III.3.8 Cinética de remoção da fase oleosa

A análise da cinética de remoção foi realizada, através dos perfis de concentração, visando apresentar uma equação que pudesse representar o processo de extração em função de parâmetros mensuráveis.

A eficiência de remoção da fase oleosa foi avaliada relacionando as vazões de ar utilizadas, variando os filtros em cada experimento. Cada filtro utilizado possui uma porosidade diferente que faz com as bolhas formadas no interior da coluna sofram uma variação de tamanho.

- Equipamentos utilizados nas análises da fase oleosa

Foram utilizados os seguintes equipamentos: Agitador homogeneizador TECNAL (Turratec TE-102), Balança analítica GEHAKA (AG-200), Centrífuga QUIMIS (Q222T28), Compressor SCHUZ (CL-200BR), Espectrofotômetro HITACHI (U-2000), Estufa TECNAL (TE-394/1), Fluxímetro VARIAN, Placa aquecedora TECNAL (TE-0181), Tensiômetro KRÜSS (DAS-100), tendo como reagente o clorofórmio.

III.3.9 Determinação das concentrações de óleo e graxa

O método utilizado para determinar o teor de óleo e graxa é classificado como método do clorofórmio. Este método foi escolhido devido aos estudos realizados por Curbelo (2002).

O óleo utilizado foi cedido pela PETROBRAS, e possui as características apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Características do óleo.

Densidade	°API
0,856	35

Para obtenção das concentrações foi feito uma curva de calibração de *absorbância versus concentração* (Figura 19) para concentrações de óleo conhecidas, que variaram de 0 a 50 mg/L . O solvente utilizado para extração foi o clorofórmio.

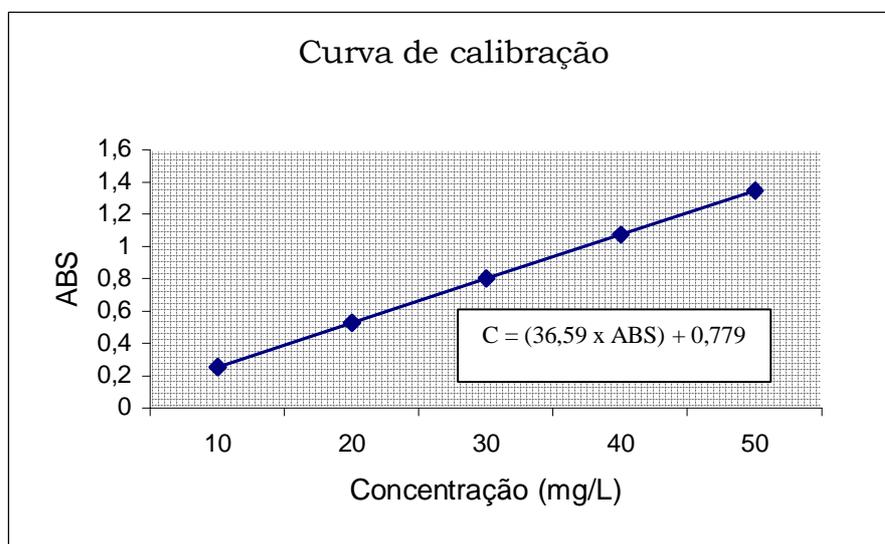


Figura 19. Curva de calibração de absorbância (ABS) versus concentração (C).

Curbelo (2002) também realizou estudo de solventes para determinar o mais indicado para o processo de extração. Entre os solventes estudados encontram-se o hexano, o xileno, o querosene e o clorofórmio. Através da varredura feita no espectrofotômetro UV-Visível, determinou-se que o clorofórmio apresentava o pico mais significativo para as amostras em estudo. Após estes testes, ficou definido que o solvente utilizado para a extração seria o clorofórmio.

III.3.10 Metodologia de análise

A técnica de determinação da quantidade de óleo presente na água consiste das seguintes etapas: coletar 10 mL de amostra; adicionar 5 mL de solvente (clorofórmio); agitar por 10 minutos; coletar a fase solvente, após a separação de fases; centrifugar a fase solvente durante 2 minutos; e, em seguida, analisar em um espectrofotômetro de absorção molecular na região UV-Visível no comprimento de onda de 260,8 nm.

III.3.11 Alimentação e amostragem

A alimentação na coluna foi realizada a partir de soluções do tensoativo, em concentrações previamente estabelecidas, em água de produção. As coletas foram realizadas simultaneamente, em intervalos de tempo pré-determinados, por um sistema acoplado à coluna, que opera por gravidade. Neste sistema pode ser acionado um agente mecânico (bomba), caso a viscosidade do fluido interfira na amostragem. Trabalhou-se com vazões estabelecidas previamente, com um volume de solução fixo de 1500 mL, sendo a coluna realimentada após cada amostragem. Ao final de cada ensaio na coluna, obtém-se um total de 36 amostras, onde a concentração para cada tempo é o resultado médio das quatro amostras coletadas simultaneamente.

III.3.12 Preparo de emulsões óleo/água

Para estudar a influência da concentração ótima de tensoativo para processos contendo grandes quantidades de óleo, foi necessário preparar emulsões (óleo/água) com concentrações definidas. Para este fim, foi utilizado um sistema com agitação mecânica de 2000 rpm de rotação, impelidor do tipo placa plana com diâmetro de 4 cm e eixo medindo 25 cm de comprimento. Foram realizados testes para comprovar a estabilidade das emulsões que durante um período de 8 horas não apresentaram decréscimo da concentração de óleo, uma vez que os experimentos realizados tiveram duração de 1 hora e 30 minutos, durante este período pode-se garantir que as emulsões estudadas são estáveis.

III.4 Ponto de coleta da água de produção

III.4.1 Introdução

A água de produção utilizada nos ensaios experimentais da coluna foi coletada em um ponto que antecede os flutuadores, na Estação de Tratamentos de Efluentes (ETE) da PETROBRAS, em Guamaré – RN. Este ponto de coleta está representado sob dois ângulos de visão, e pode ser observado nas Figuras 20 e 21.

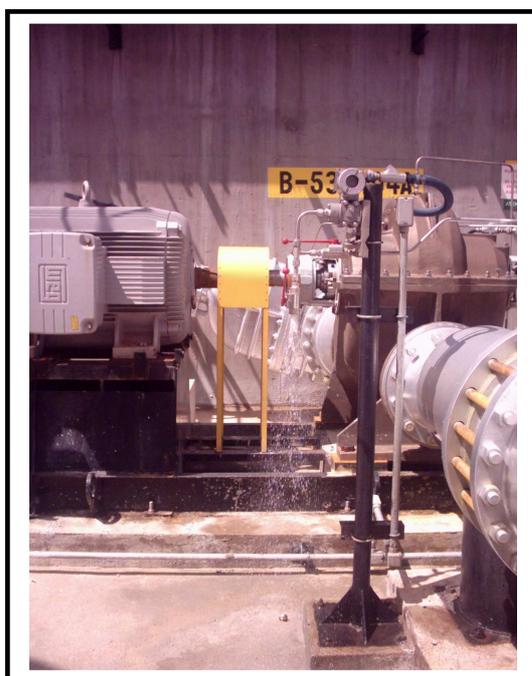


Figura 20. Ponto de coleta (ângulo 1).



Figura 21. Ponto de coleta (ângulo 2).

III.5 Preparação do tensoativo

III.5.1 Introdução

O Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT) da UFRN – tem trabalhado, desde 1984, na produção e aplicação de novos tensoativos, promovendo o desenvolvimento de novas tecnologias de interesse regional, onde, mais recentemente, tem direcionado suas pesquisas para o setor de petróleo e gás. A escolha de um óleo vegetal (fonte de ácidos graxos) com a função de coletor para auxiliar no processo de flotação, ocorreu devido a vários fatores: Por se tratar de uma matéria-prima encontrada na Região Nordeste em grandes quantidades, a um baixo custo, e com uma propriedade característica fundamental, que é a biodegradabilidade, e somando-se a esses fatores, encontram-se as pesquisas com óleos vegetais realizadas no LTT e desenvolvidas por Viana (1992), Florêncio (1995), Leite (1995) e Fontes (1998).

III.5.2 Composição do óleo de coco

O óleo de coco é constituído por uma mistura de triglicerídeos, onde predominam os ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico e oléico, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5. Composição média do óleo de coco (Moura, 2001).

Ácido Graxo	Número de Carbonos	Percentual (%)
Octanóico	8	7,6
Decanóico	10	7,3
Láurico	12	48,2
Mirístico	14	16,6
Palmítico	16	8,0
Esteárico	18	3,8
Oléico	18	5,0
Linoleico	18	2,5

III.5.3 Obtenção do sabão de óleo de coco

Para a obtenção do tensoativo utilizou-se o óleo de coco de produção regional, através da metodologia descrita na Figura 22.

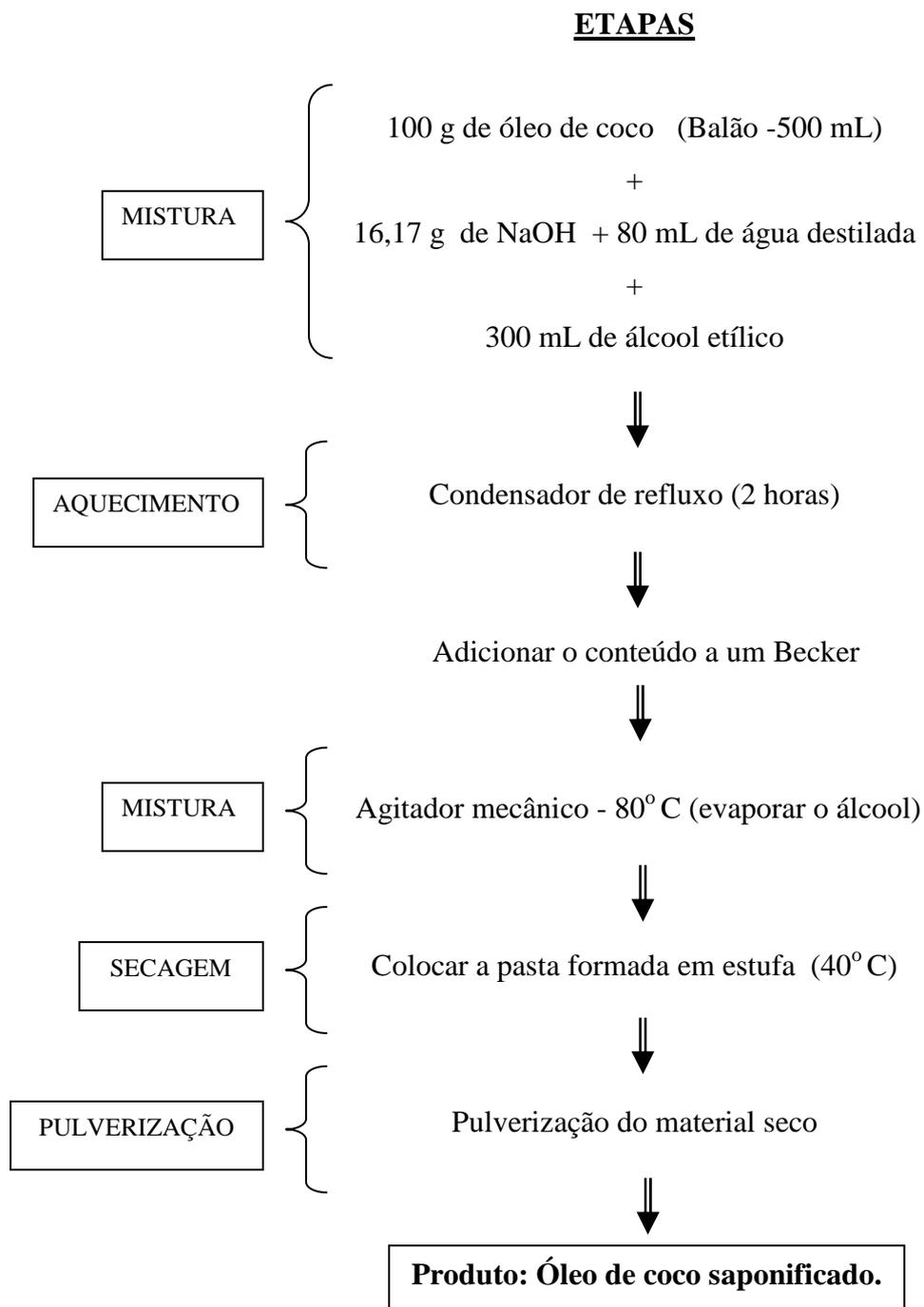


Figura 22. Etapas envolvidas na obtenção do tensoativo.

Para evitar alterações no tensoativo, o produto foi devidamente acondicionado em recipientes de vidro para evitar rehidratação.

III.5.4 Determinação da concentração micelar crítica (CMC)

A concentração a partir da qual ocorre o processo de micelização é chamada de concentração micelar crítica (CMC), que é característica de cada tensoativo, a uma dada temperatura.

Os dados da CMC para a (água de produção + tensoativo) e (água destilada + tensoativo) foram obtidos a partir de uma série de concentrações pré-definidas e uma temperatura constante de 25°C. Foi calculado, a tensão superficial (SENSADYNE INSTRUMENT) e calculou-se a saturação de Gibbs, que é determinada pela inclinação da curva tensão (τ) x concentração (C), onde se obtém a área da cabeça do tensoativo. Na Figura 23 pode ser observado um exemplo de um gráfico para a obtenção da concentração micelar crítica (CMC).

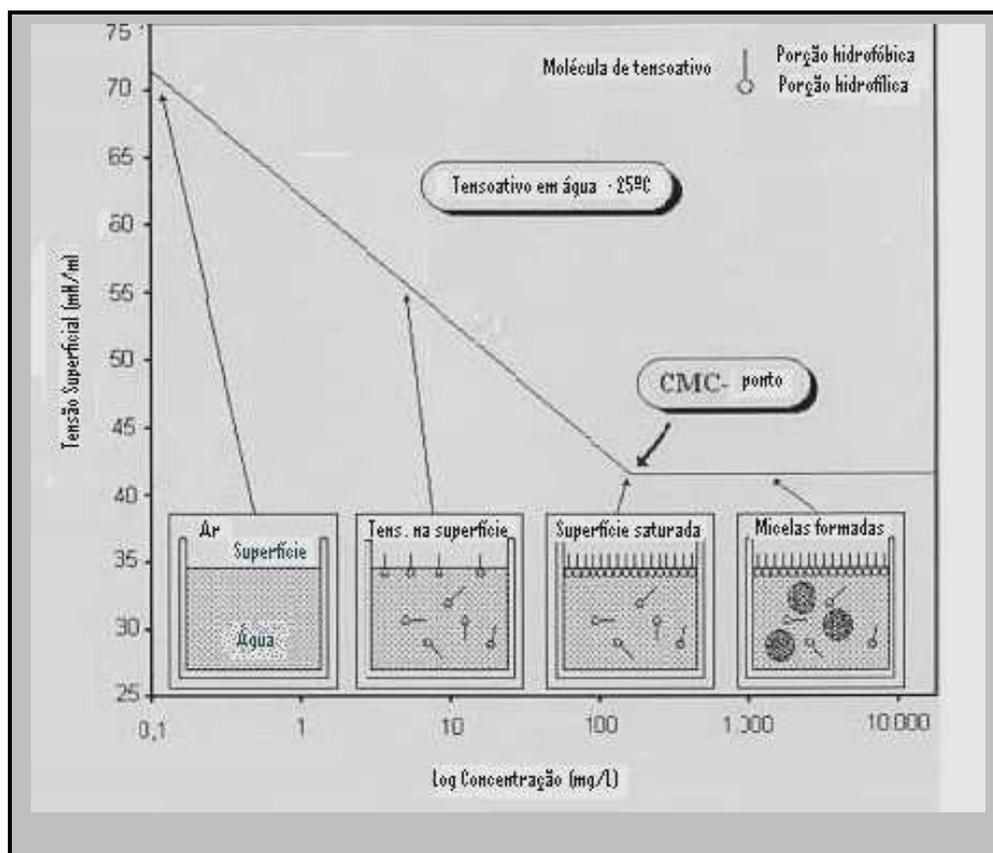


Figura 23. Gráfico para a obtenção da concentração micelar crítica (CMC) a 25°C.

III.6 Comportamento reológico

III.6.1 Introdução

O comportamento hidrodinâmico de um sistema na presença de um tensoativo está diretamente relacionado com a viscosidade desse meio. Devido a isto, realizou-se ensaios de viscosidade para o sistema contendo água de produção e as concentrações de tensoativo trabalhadas.

III.6.2 Medição da viscosidade

Os testes de viscosidade foram realizados em um Reômetro Brookfield RS 2000, a uma temperatura de 25° C, com velocidade de eixo (CC-48) de 0 a 800 rpm (rotações por minuto). A temperatura foi mantida constante e controlada através de um banho termostaticado. No experimento, 50 mL de solução foi utilizada para cada análise.

CAPÍTULO – I V
RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - COMPORTAMENTO DO OCS EM ÁGUA DESTILADA E EM ÁGUA PRODUZIDA

IV.1.1 Introdução

Em virtude dos agentes tensoativos serem substâncias que alteram fundamentalmente as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas, a determinação da concentração a partir da qual estes tensoativos migram para a interface e formam agregados micelares é de extrema importância. A esta concentração denomina-se concentração micelar crítica (CMC). As micelas, que não superam algumas dezenas de Ângstrons, são responsáveis pela grande maioria das propriedades e utilizações dos agentes tensoativos. Os dados da CMC determinados neste trabalho foram obtidos para a (água de produção + tensoativo) e (água destilada + tensoativo), a partir de uma série de concentrações do tensoativo em solução pré-definidas. Com relação a água de produção cedida pela PETROBRAS, a concentração inicial de óleo encontrava-se entre valores variando de 15mg/L a 50mg/L.

IV.1.2 Determinação da concentração micelar crítica

A CMC foi calculada a partir do estudo da tensão superficial versus concentração e os resultados dos ensaios estão ilustrados nas Figuras 24 e 25. Na Figura 24 estão as curvas obtidas para os pontos experimentais, de concentração previamente definidos, já na Figura 25 podemos observar as inclinações das retas (1) e (2) em água destilada e em água de produção, respectivamente, para assim obter a concentração micelar crítica a partir da intersecção destas retas. A dissociação de tensoativos iônicos em água origina íons carregados negativamente na sua superfície ativa e os valores encontrados para a CMC podem ser reduzidos em função da natureza do sal adicionado a concentração (C). Neste caso, a redução da CMC é explicada pela diminuição da espessura da camada iônica ao redor dos grupos polares (iônico) devido à presença do eletrólito, tendo como consequência uma diminuição da repulsão elétrica entre

eles, permitindo a formação de micelas a concentrações mais baixas. Um outro fator que pode intervir na CMC, é o caso de produtos contendo traços de impureza.

Em presença da água de produção ocorreu um aumento na CMC do tensoativo. Isto pode ser explicado pelo fato de que o óleo disperso na água aumenta a quantidade de material orgânico necessário para aumentar a estabilidade dos monômeros na solução, fazendo com que as micelas sejam formadas a concentrações mais altas. Logo, a saturação superficial ocorre a uma concentração um pouco maior, observar Tabela 6. A diferença entre estes valores levam a concluir que o tensoativo migrou para a superfície das gotículas dispersas, antes de provocar a redução da tensão superficial.

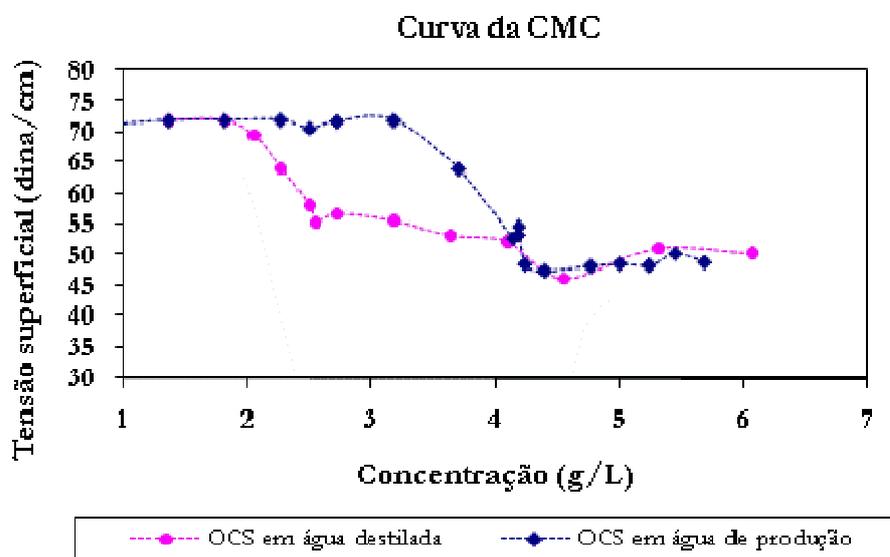


Figura 24. Curvas para obtenção da concentração micelar crítica em água destilada e água de produção a $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Outro parâmetro que pode ser obtido a partir da Figura 25 é a saturação de Gibbs, que é determinada pela inclinação da curva tensão superficial (γ) x $\ln C$, onde se obtém a área da cabeça do tensoativo. Neste caso, ao observar os dados da Tabela 6, verificou-se que o óleo não afetou a área superficial da cabeça do tensoativo. É importante evidenciar que o óleo interage com a parte apolar do tensoativo (cauda), por isto sua associação com o mesmo não provocou efeito sobre sua parte polar (cabeça do tensoativo). Pela natureza anfifílica da molécula tensoativa, é natural, quando em forma de monômeros, que estes se adsorvam nas interfaces de forma orientada, reduzindo a tensão interfacial. À medida em que se aumenta a concentração do tensoativo até um valor limite no qual ocorre a saturação da interface, há uma mudança brusca na curva, iniciando-se o processo de formação espontânea de agregados

moleculares denominados “micelas”. Esse comportamento pode ser observado nas curvas representadas no gráfico a seguir.

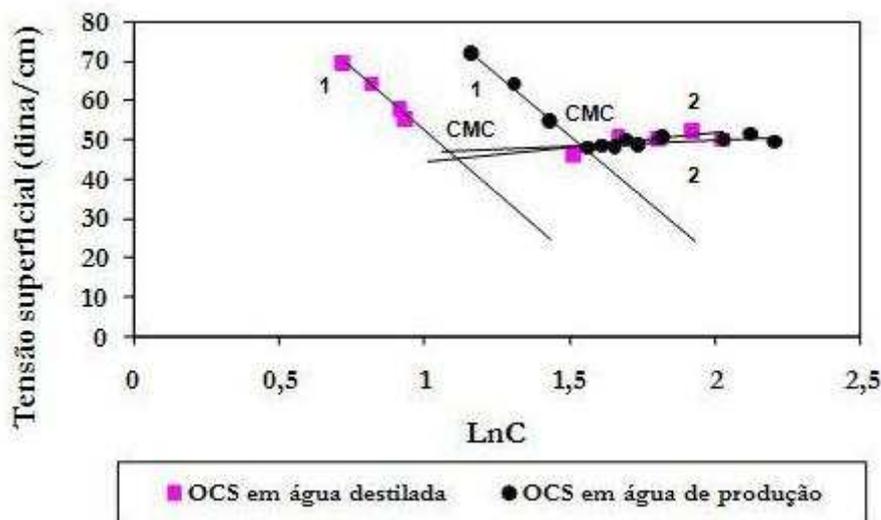


Figura 25. Linearização das curvas em água destilada e água de produção para obtenção da CMC a T = 25°C.

Tabela 6. Equação linear das retas, concentração micelar crítica (CMC), excesso interfacial (Γ) e área da cabeça do tensoativo (A) para água de produção e água destilada à 25°C.

Componente	Equação linear	R ²	Tensoativo	CMC (mol/L)	Γ (mol/m ²)	A (Å) ²
Água de produção	Y ₁ =-62,49x+144,79	0,989	OCS	0,0207	1,2611 x 10 ⁻⁵	13,167
	Y ₂ =3,33x+43,36	0,431				
Água destilada	Y ₁ =-63,05x+115,33	0,985	OCS	0,0135	1,2724 x 10 ⁻⁵	13,051
	Y ₂ =7,49x+36,66	0,436				

IV.2 - ESTUDO HIDRODINÂMICO - 1

IV.2.1 Introdução

A fim de entender a relação existente entre o diâmetro das bolhas de ar injetado na coluna, o tipo de filtro dispersor da corrente de ar e a eficiência da remoção de óleo, foram realizados ensaios preliminares utilizando filtros porosos de numeração: 0, 1, 2 e 3, medindo o diâmetro das bolhas de ar formadas no interior da coluna de flotação e acompanhando a eficiência da remoção do óleo.

Os primeiros ensaios foram realizados com a água de produção fornecida pela PETROBRAS (Guamaré-RN) e sem a presença do tensoativo OCS. Foram realizados testes para as vazões de ar de 100, 200, 300, 500, 600, 900 e 1200 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, com o objetivo de definir qual a vazão mínima e máxima alcançada no sistema de flotação. Para as vazões abaixo de 300 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, as quantidades mínimas de bolhas de ar formadas no interior da coluna contribuíram de forma negativa para a eficiência de remoção do óleo. O critério para se estabelecer 900 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ como o valor máximo da vazão alcançada, foi em função dos valores obtidos acima desta vazão terem provocado instabilidade hidrodinâmica e transbordamento da água de produção durante os experimentos.

A concentração inicial de óleo presente na água de produção utilizada no processo oscilou entre 15 e 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e as vazões de ar mínima e máxima definidas para os ensaios preliminares foram de 300 e 900 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

IV.2.2 Estudo da vazão no limite inferior ($300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

No estudo da vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ obteve-se diâmetros de bolhas que variaram de 2 a 6,5 mm para os tipos de filtros: 0, 1, 2 e 3. A Figura 26 demonstra estes resultados em função da vazão estudada.

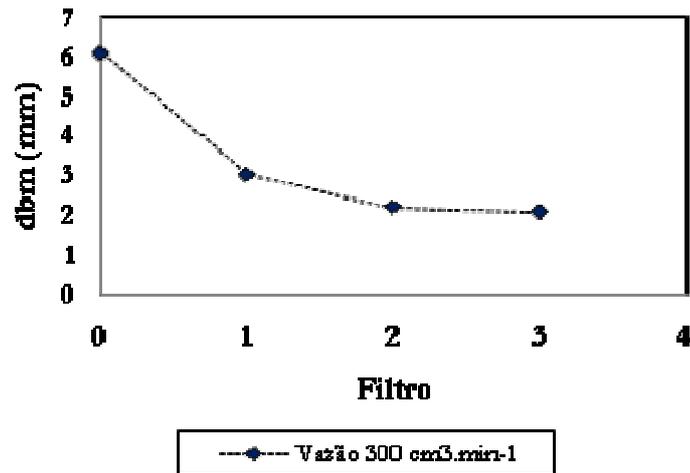


Figura 26. Variação do diâmetro médio das bolhas (dbm) em função os filtros para a vazão de ar de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Analisando a Figura 26 verificou-se que o filtro 3 é o que promove os menores diâmetros de bolhas em relação aos outros filtros, o que para o processo de flotação melhora o rendimento, pois quanto menores as bolhas de ar injetado maior é a área de contato entre as bolhas e o óleo disperso, e conseqüentemente, maior é a eficiência de remoção.

Outro estudo realizado foi o da avaliação da eficiência de remoção do óleo como função do tipo de filtro. A Figura 27 mostra os resultados obtidos neste estudo.

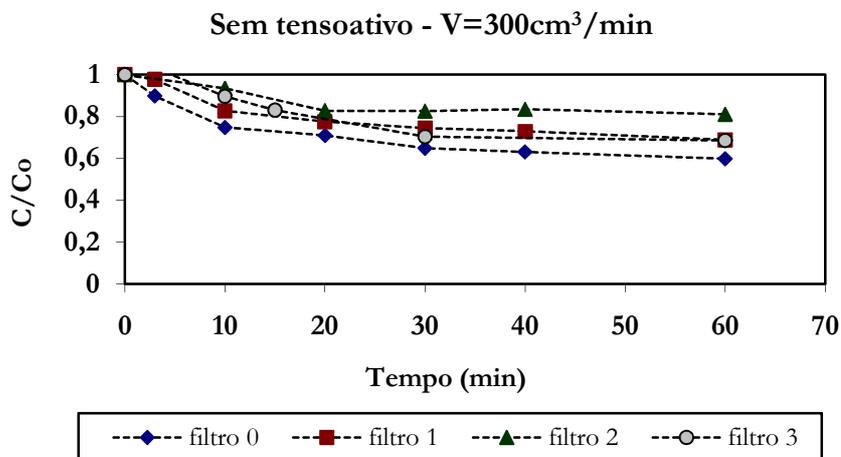


Figura 27. Variação da concentração de óleo na água de produção em função do tempo de flotação e em função dos filtros porosos para uma vazão de ar de $300\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Analisando a Figura 27 pode-se observar que há uma redução da concentração de óleo em função do tempo e também do tipo de filtro. Para a vazão no limite mínimo de trabalho ($300\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), a influência dos filtros porosos não fica claramente representada quanto para a vazão no limite máximo ($900\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), observado posteriormente na Figura 30. Por se tratar de uma placa porosa, as bolhas formadas no interior da coluna seguem um padrão irregular de distribuição para os seus tamanhos, influenciando dessa forma, a densidade de bolhas no interior da coluna, seus tamanhos, velocidade de subida e no resultado final da eficiência de remoção do óleo. Os resultados relacionados à eficiência para as duas vazões trabalhadas serão discutidos posteriormente, a partir da Tabela 7 e Figuras 33.

A Figura 28 (a) representa o registro fotográfico de um experimento utilizando o filtro nº 0.



Figura 28. (a) Registro fotográfico das bolhas de ar na região R = 1 (base da coluna) para o filtro nº 0.

A partir do registro fotográfico acima, é possível compreender a retirada do filtro zero dos ensaios experimentais posteriores. O filtro zero tinha como uma das suas especificações, a malha grossa de porosidade variando entre 160 a 250 μm (porosidade mais alta com relação aos outros filtros). A porosidade alta para este filtro implica na formação de bolhas de ar grandes no interior da coluna e em pequenas quantidades, como pode ser observado na Figura 28 (a). Com base em estudos disponíveis na literatura (Gu e Chiang, 1999; Eskin et al. 2004), com relação à influência do diâmetro das bolhas de ar em um processo de flotação, concluiu-se que, quanto menor for o diâmetro da bolha de ar, maior será a área superficial de contato, bem como a quantidade de bolhas distribuídas no meio líquido, que irão favorecer na obtenção de índices mais elevados de eficiência de coleta e de transporte por volume de ar.

Os registros fotográficos representados a seguir foram obtidos para a vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e filtros 1, 2 e 3 (Figuras 28 (b), (c) e (d)).

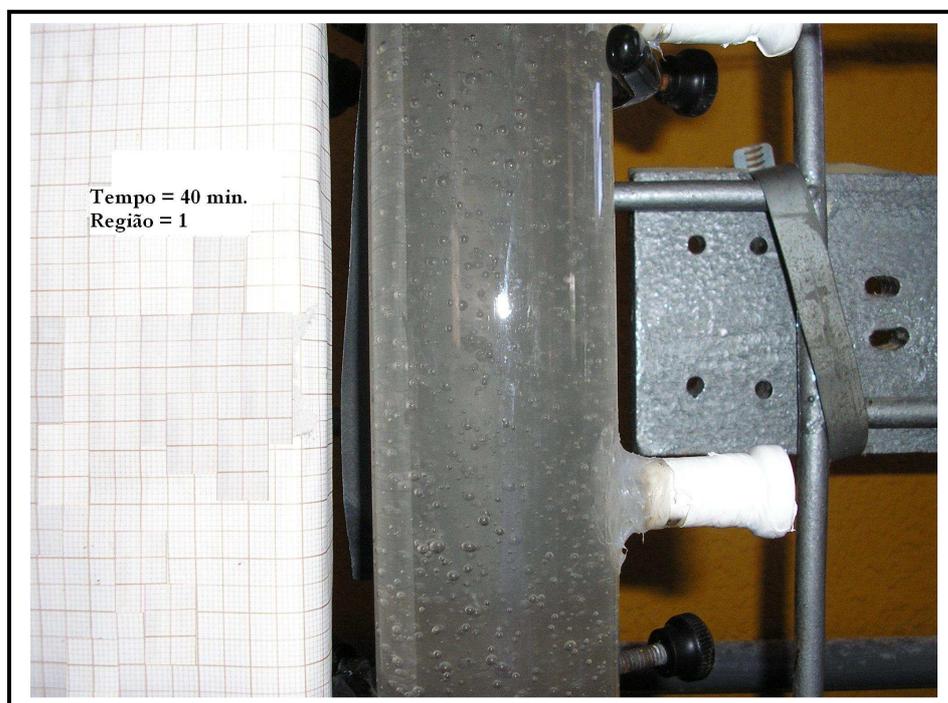


Figura 28. (b) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 1$ (base da coluna) para o filtro nº 1.

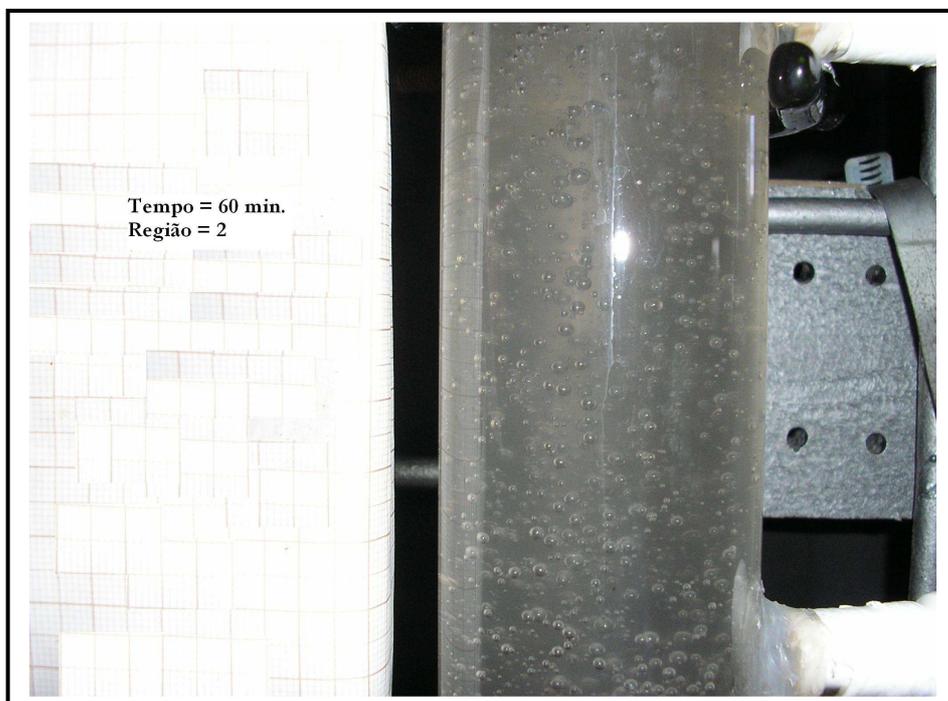


Figura 28. (c) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 2$ (centro da coluna) para o filtro nº 2.

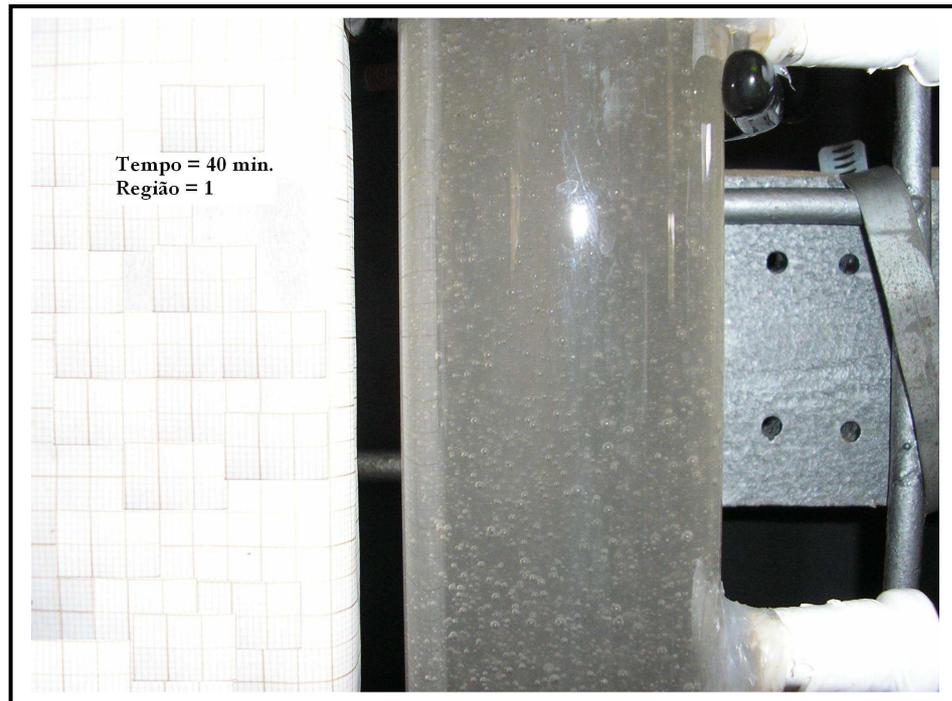


Figura 28. (d) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 1$ (base da coluna) para o filtro nº 3.

A partir dos registros fotográficos para a vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e filtros 1, 2 e 3, foi possível observar que a densidade de bolhas se intensifica a medida que a porosidade dos filtros diminui de média grossa (F=1), média fina (F=2) a fina (F=3), e, em paralelo, ocorre na mesma seqüência uma diminuição no diâmetro das bolhas de ar, influenciando diretamente na recuperação final do óleo. Os dados referentes à eficiência de recuperação do óleo serão analisados e discutidos posteriormente.

Nos registros fotográficos que foram obtidos para auxiliar no processo de dimensionamento das bolhas de ar, também estavam registrados o tempo (t), representando o momento exato em que se encontrava o processo de flotação, bem como a região (R), indicando a parte da coluna em que foi registrada a foto. As regiões estavam divididas em R=1 (base da coluna), R=2 (centro da coluna) e R=3 (parte superior da coluna), para que o efeito da coalescência das bolhas de ar que ocorre durante a subida das bolhas até o topo da coluna, fosse calculado para cada experimento realizado.

IV.2.3 Estudo da vazão no limite superior ($900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

Na vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ foi utilizado o mesmo processo de variação dos filtros porosos (0, 1, 2 e 3), realizados para o estudo da vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Os resultados são apresentados na Figura 29.

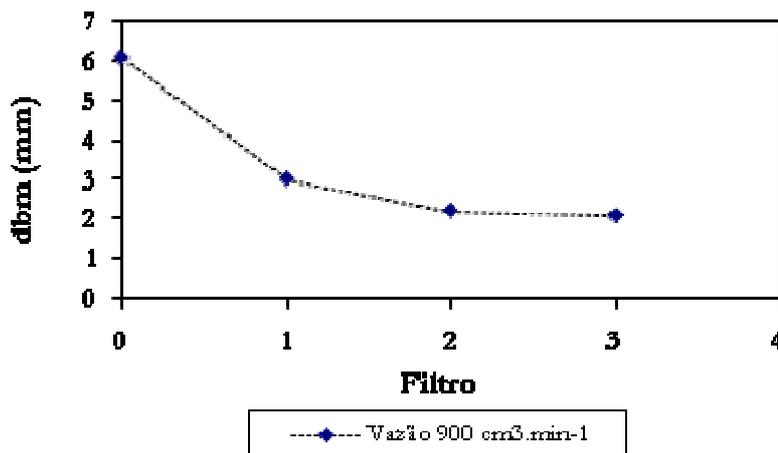


Figura 29. Variação do diâmetro médio das bolhas (dbm) em função dos filtros para a vazão de ar de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Analisando a Figura 29 pode-se observar que, assim como no estudo da vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, o filtro 3 foi o que promoveu um menor diâmetro de bolhas de ar injetado. O que gera a perspectiva de maior eficiência do processo para este tipo de filtro.

O estudo da remoção de óleo com a vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ foi realizado e está representado na Figura 30, que mostra mais claramente o efeito dos filtros porosos sobre o perfil de concentração estudado. O arraste máximo de óleo é obtido com o filtro 3, assim como no caso anterior, comprovando que quanto menor o diâmetro das bolhas maior será a eficiência da flotação.

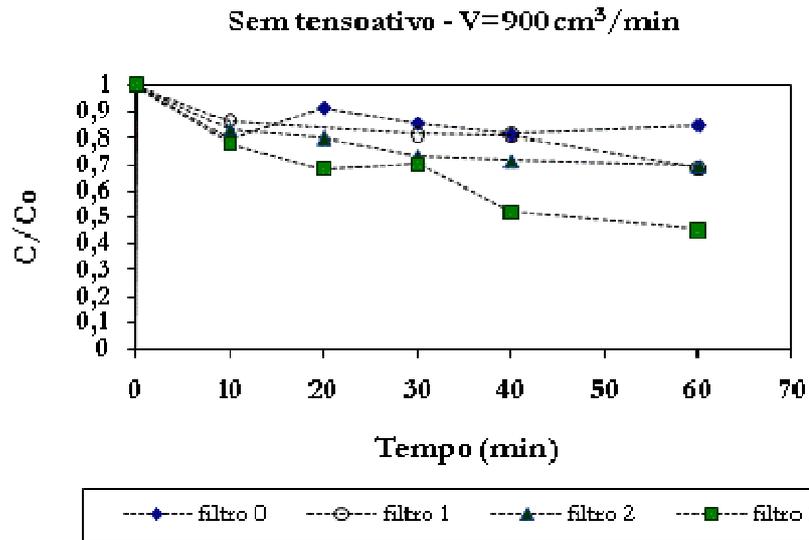


Figura 30. Variação da concentração de óleo na água de produção em função do tempo de flotação e em função dos filtros porosos para uma vazão de ar de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Os registros fotográficos representados a seguir foram obtidos para a vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e filtros 1, 2 e 3 (Figura 31.(a), (b), e (c)).

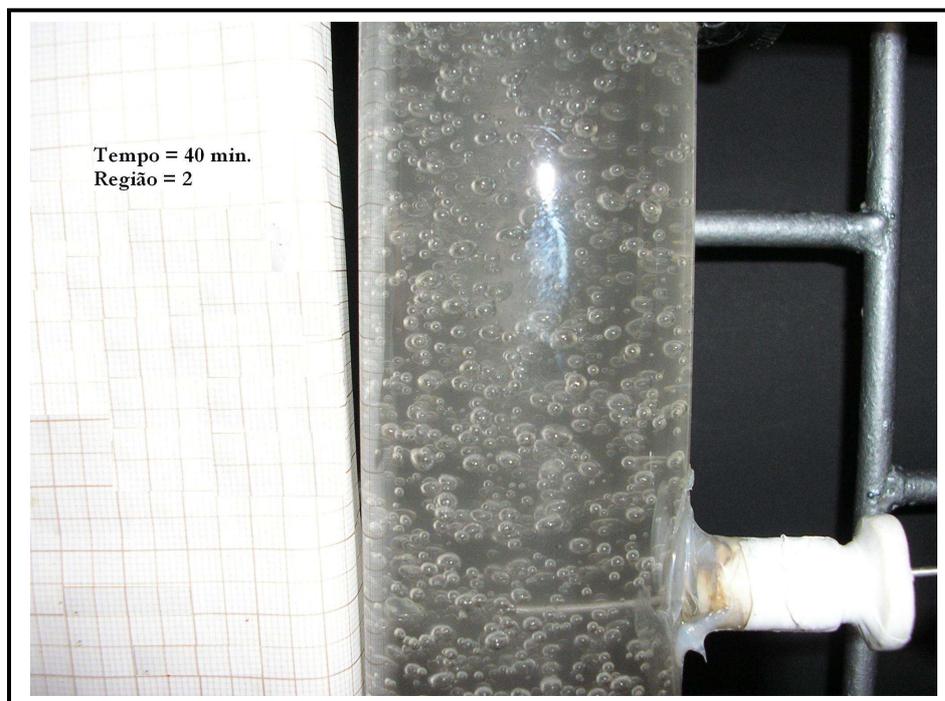


Figura 31. (a) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 2$ (centro da coluna) para o filtro nº 1.

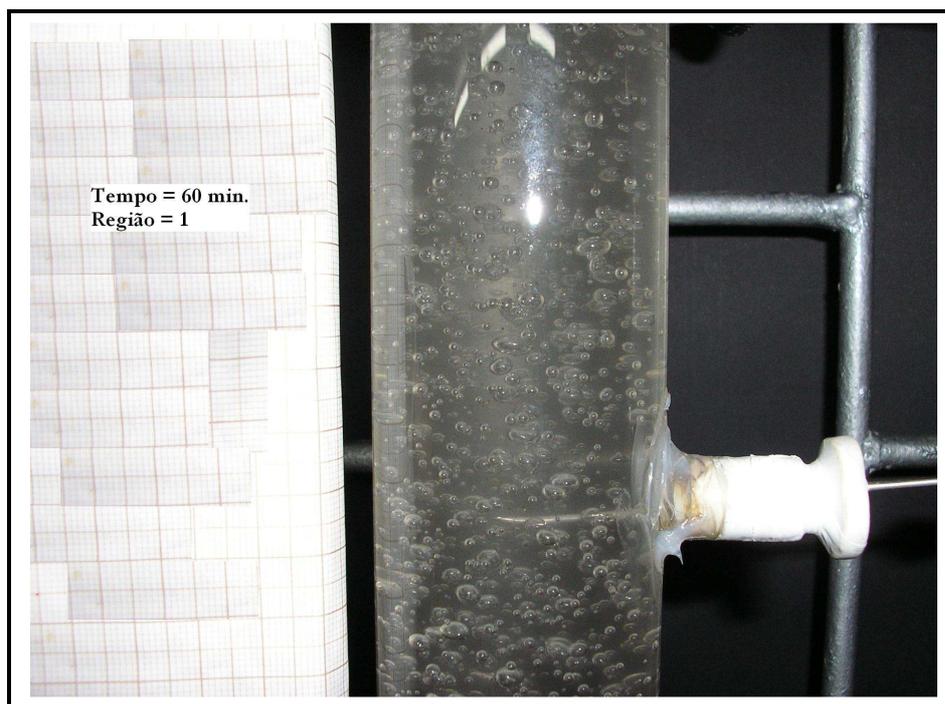


Figura 31. (b) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 1$ (base da coluna) para o filtro nº 2.

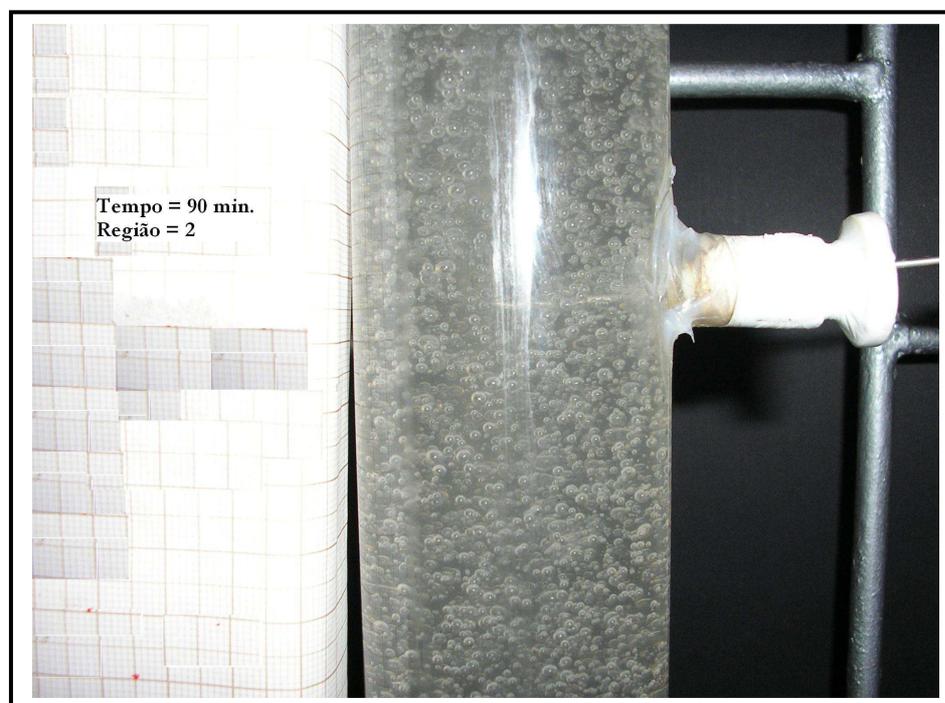


Figura 31. (c) Registro fotográfico das bolhas de ar para a vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na região $R = 2$ (centro da coluna) para o filtro nº 3.

Com os registros fotográficos para a vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e filtros 1, 2 e 3, os dois fatores visuais observados referem-se ao aumento da quantidade de bolhas de ar injetado na coluna e a diminuição no diâmetro das mesmas, que foi se tornando mais intenso em função da diminuição da porosidade dos filtros. Este comportamento já havia sido observado para a vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, mas os registros fotográficos não deixavam tão visíveis este comportamento quanto para a vazão máxima de trabalho ($900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). A pressão exercida na base da placa porosa pela vazão mínima ($300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) é muito inferior a exercida pela vazão máxima ($900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), dificultando a interpretação dos resultados com relação a formação das bolhas e a intensidade das mesmas no caso das vazões mais baixas. Na vazão máxima, a quantidade de bolhas no interior da coluna é superior, devido à velocidade de formação das bolhas ser maior. Os dados referentes à eficiência de recuperação do óleo na vazão máxima ($900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) foram superiores aos encontrados para a vazão mínima ($300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) e, serão comparados e discutidos posteriormente.

Os diâmetros médios das bolhas de ar obtidos em função dos filtros e das duas vazões ($300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) trabalhadas durante o processo de flotação estão representados na Figura 32. Os experimentos foram realizados sem a presença do tensoativo.

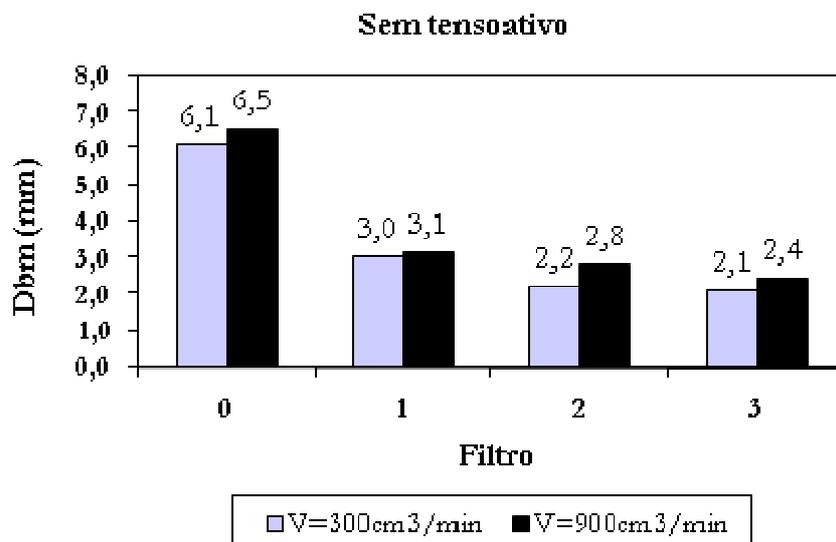


Figura 32. Diâmetro médio das bolhas de ar em função dos filtros 1, 2 e 3 para as vazões de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

A partir dos dados apresentados na Figura 32, é possível observar que o comportamento em relação à diminuição do tamanho das bolhas de ar em função dos filtros, foi mantido para as duas vazões trabalhadas. Para os dois casos, o filtro 3 apresentou os menores diâmetros de bolhas, e é o mais indicado para se obter as maiores eficiências de remoção da fase óleo. Já o filtro 0, que resultou nos maiores diâmetros de bolhas e o registro fotográfico do experimento validou esse resultado, e pode ser caracterizado como o menos indicado para o processo de flotação. Em função desses resultados, o filtro 0 foi retirado dos ensaios de flotação realizados posteriormente (estudo hidrodinâmico-2). Os experimentos foram realizados apenas com os filtros 1, 2 e 3.

- Para avaliar a eficiência de remoção da fase oleosa (%E) foi utilizada a equação (12):

$$\%E = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) * 100 \quad (12)$$

onde:

C_o é a concentração inicial do óleo;

C_f é a concentração de óleo final após o processo de flotação.

A eficiência do processo para as vazões de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ em função dos filtros porosos realizada sem a presença do tensoativo, foi estudada na etapa inicial (estudo hidrodinâmico-1) e estão representadas na Tabela 7 e Figura 33. Para o cálculo do diâmetro das bolhas foi utilizando um analisador de imagens digital - timage 3.3.20C (Ribeiro Jr e Lage, 2004_(a)).

Tabela 7. Eficiência máxima variando com o diâmetro médio das bolhas de ar para as vazões de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Filtro (nº)	V = $300 \text{ cm}^3 / \text{min}$		V = $900 \text{ cm}^3 / \text{min}$	
	Dbm (mm)	%E	Dbm (mm)	%E
0	6,1	36,70	6,5	14,49
1	3,0	32,60	3,1	38,34
2	2,2	16,21	2,8	37,63
3	2,1	44,67	2,4	63,07

Após analisar a Tabelas 7, pode-se observar que para as duas vazões estudadas $300\text{cm}^3/\text{s}$ e $900\text{cm}^3/\text{s}$, a eficiência máxima alcançada foi promovida pelo filtro 3, responsável pela formação dos menores diâmetros de bolhas. A eficiência alcançou os níveis máximos de 44% e 63% em função do aumento da vazão de $300\text{cm}^3/\text{s}$ para $900\text{cm}^3/\text{s}$.

No ambiente de menor turbulência ($300\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$) a velocidade de subida das bolhas é menor, diminuindo a coalescência e conseqüentemente a eficiência final do processo. Quando a turbulência aumenta ($900\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$), favorece a colisão das bolhas resultando em uma maior velocidade no arraste da fase óleo.

Os dados da Tabela 7 foram lançados em um gráfico (Figura 33) para uma melhor avaliação desse comportamento.

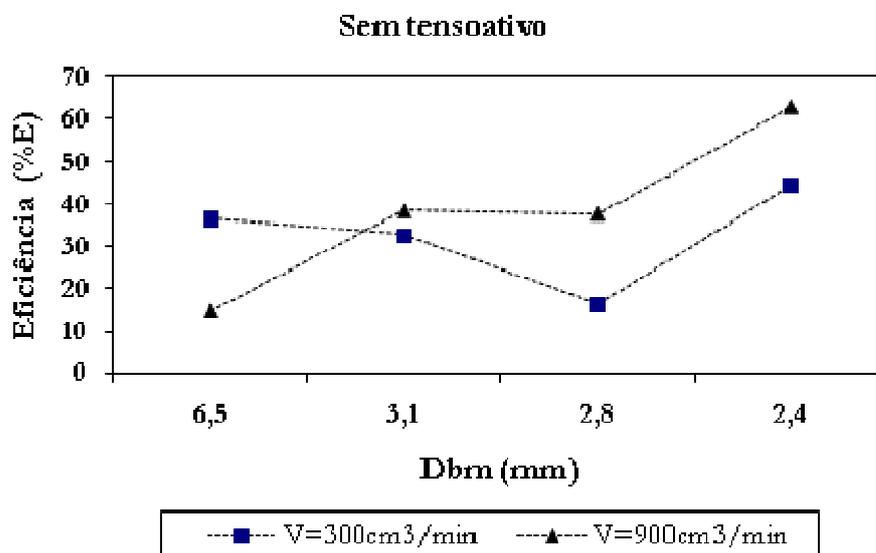


Figura 33. Eficiência de remoção da fase óleo em função do diâmetro médio das bolhas de ar para as vazões de $300\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ e $900\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$.

Apesar da oscilação de eficiência ocorrida na vazão de $300\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ para os filtros 0, 1, 2 e 3, é necessário compreender que as bolhas de ar formadas a partir de uma placa porosa, possuem diversas variações em seus diâmetros de bolhas quando estas são formadas. A predominância de um diâmetro de bolha que represente o comportamento real desse filtro, só é alcançada em determinadas vazões. Para vazões muito baixas, que é o caso de $300\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$, que se encontra no limite mínimo, essa oscilação nos diâmetros de bolhas pode se apresentar mais acentuadamente, fazendo com que as bolhas maiores adquiram uma maior velocidade de subida, aumentando a eficiência de remoção. Esse comportamento pode ser

observado para os diâmetros 6,5 e 3,1 que tiveram eficiências superiores ao diâmetro de 2,8 para a vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Para a vazão de $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, a tendência de aumento da eficiência em função dos menores diâmetros de bolhas foi verificado, tendo a eficiência máxima do filtro 3 chegado a valores de 63%. Com o aumento da vazão de $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ocorreu um aumento na quantidade de ar injetado por unidade de tempo, fazendo com que a eficiência do processo apresentasse um maior rendimento.

IV.3 - ESTUDO HIDRODINÂMICO - 2

IV.3.1 Introdução

Em função dos primeiros experimentos realizados com a água de produção apresentarem sua concentração inicial variando entre 15 e $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, estes valores serviram como parâmetro para os ensaios realizados nesta etapa, que foram preparados a partir do óleo bruto em forma de emulsão e fixado em uma concentração de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Essa concentração próxima da encontrada para a água de produção tem a finalidade de não comprometer os registros fotográficos realizados para a obtenção dos diâmetros de bolhas. Em concentrações de óleo mais elevadas fica impossível visualizar e registrar através de fotos a hidrodinâmica das bolhas durante os ensaios de flotação.

Nesta etapa (estudo hidrodinâmico-2), realizada sem a presença do tensoativo, foi mantido constante a concentração de óleo em $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, variando-se o diâmetro das bolhas de ar através da utilização de três filtros de placas porosas (filtro 1, 2 e 3), e variando-se as vazões para um número maior de pontos dentro da escala nos limites de máximo e de mínimo anteriormente estabelecido ($300, 500, 700$ e $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). As emulsões foram preparadas em laboratório por meio de agitação mecânica durante 10 minutos contínuos. Durante os experimentos, foi utilizada uma câmera fotográfica de alta resolução para registrar as imagens das bolhas, possibilitando relacioná-las com a eficiência do processo. A influência da presença do tensoativo no processo, bem como, o preparo de emulsões em concentrações de óleo mais elevadas foram estudados e serão demonstrados no decorrer do estudo.

IV.3.2 Variações das vazões para os filtros 1, 2 e 3

Nas Figuras 34, 35 e 36 pode-se verificar como a eficiência do processo varia com o aumento da vazão. Em linhas gerais, à medida que se aumenta a vazão de ar a ser injetada na coluna, aumenta-se a eficiência de remoção do processo. Este fato foi previsto nos ensaios preliminares e confirmado mais uma vez. Com o aumento da vazão de ar, aumenta-se o número de bolhas dentro da coluna e, por conseguinte, a área superficial de contato entre a bolha de ar e as gotículas de óleo dispersas, promovendo, assim, um maior arraste dessas gotículas, melhorando a eficiência de remoção.

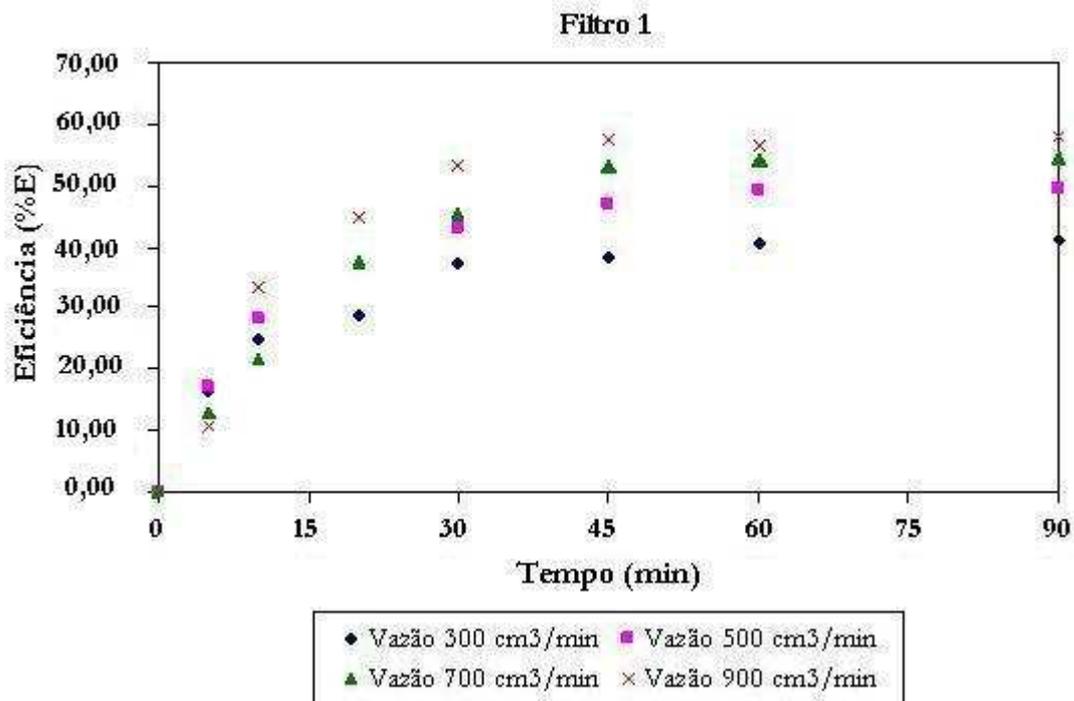


Figura 34. Eficiência de remoção da fase óleo versus tempo para as vazões de ar de 300, 500, 700 e 900 cm³/min e filtro n° 1.

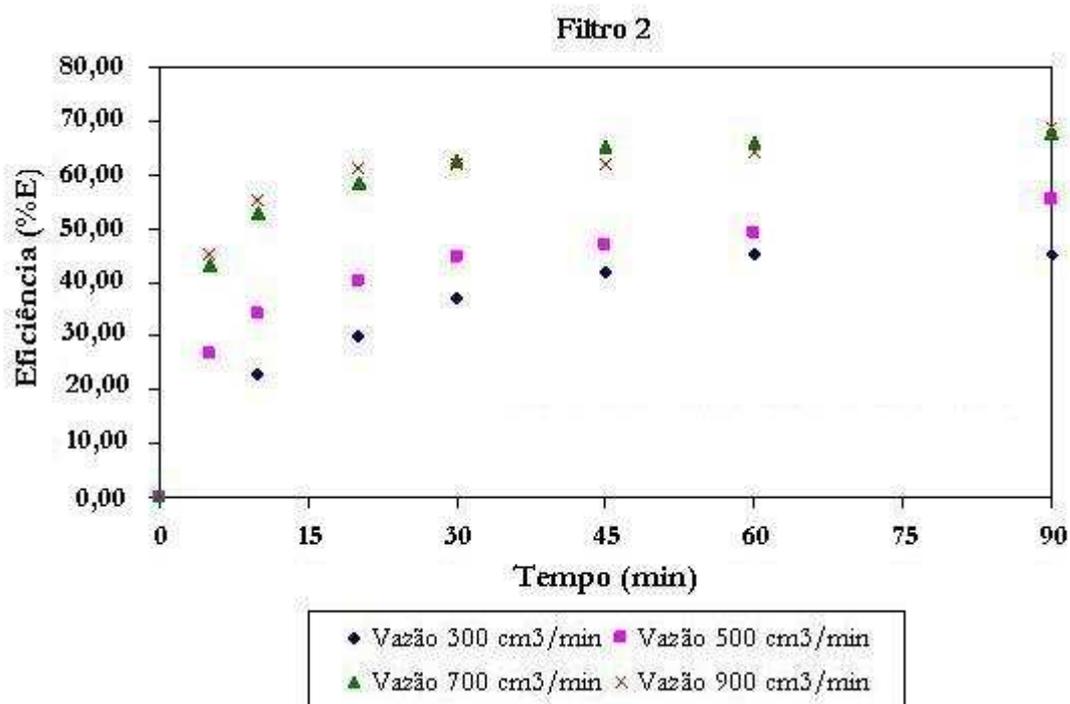


Figura 35. Eficiência de remoção da fase óleo versus tempo para as vazões de ar de 300, 500, 700 e 900 cm³/min e filtro n° 2.

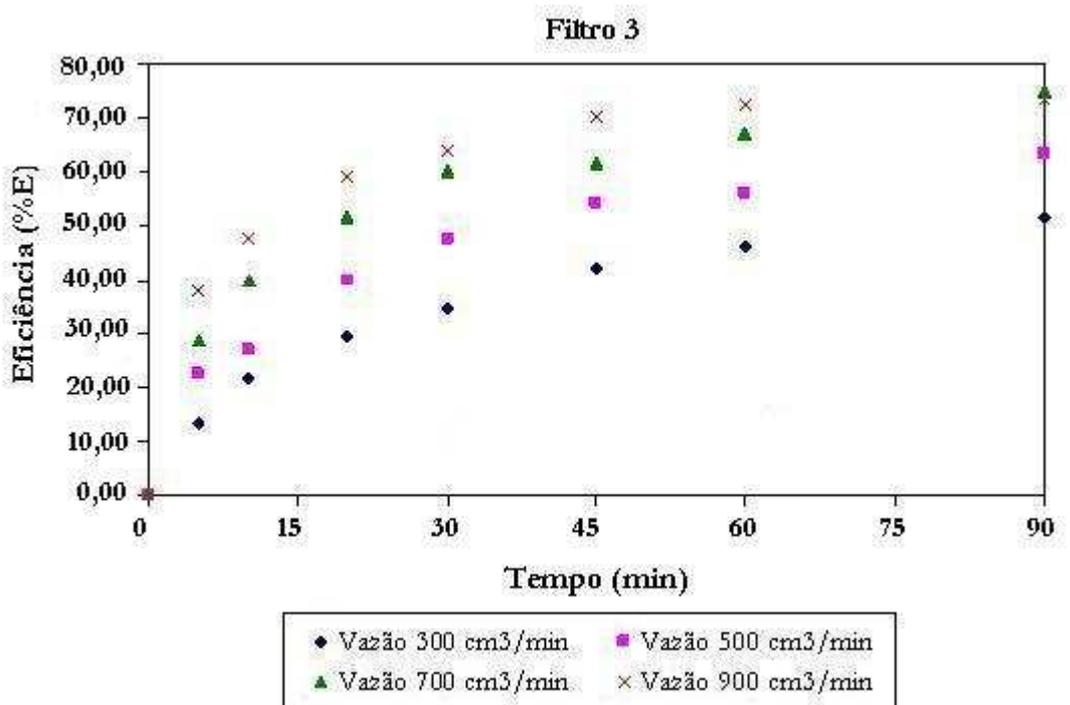


Figura 36. Eficiência de remoção da fase óleo versus tempo para as vazões de ar de 300, 500, 700 e 900 cm³/min e filtro n° 3.

Nas Figuras 34, 35 e 36 a eficiência na remoção do óleo foi proporcional ao aumento da vazão. Para cada filtro estudado (1, 2 e 3) o comportamento do perfil de remoção do óleo manteve-se coerente, independente do filtro estudado. Também pode ser verificado para as três figuras que a eficiência máxima é maior para o filtro 3, comprovando os resultados dos experimentos anteriores.

IV.3.3 Distribuição do tamanho das bolhas

Devido a não-uniformidade da placa porosa dos filtros, há uma diferença significativa entre os diâmetros das bolhas dentro da coluna de flotação. Em função disso, é importante avaliar a distribuição dos tamanhos de bolhas de ar dentro do sistema, para se entender como ocorre o mecanismo de remoção do óleo a partir do arraste pelas bolhas de ar (Ribeiro Jr e Laje, 2004_(a)). As Figuras 37, 38, 39 e 40 (referentes ao filtro-1) e as Figuras 41, 42, 43 e 44 (referentes ao filtro-3) mostram a distribuição gaussiana para os diâmetros de bolhas em função do tempo de funcionamento da coluna e do tipo de filtro, respectivamente.

A distribuição foi determinada para cada filtro (1, 2 e 3), fixando-se a vazão em (300, 500, 700 ou 900 cm³.min⁻¹). A título de demonstração, apenas os filtros 1 e 3 caracterizados como o de maior e menor porosidade, foram ilustrados com relação a variação em seus diâmetros de bolhas para as quatro vazões pré-determinadas. Os extremos com relação aos dois filtros escolhidos nos permitem visualizar melhor, a não-uniformidade em seus diâmetros de bolhas formados.

Distribuição do diâmetro das bolhas para filtro n° 1

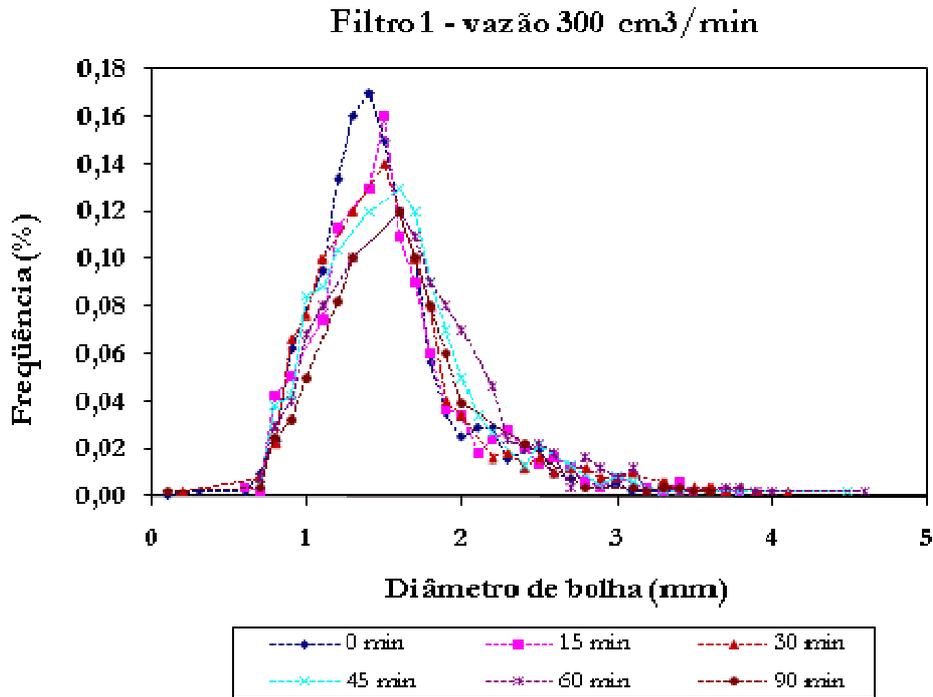


Figura 37. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 1, vazão 300 cm³. min⁻¹ e tempo total de operação de 90 minutos.

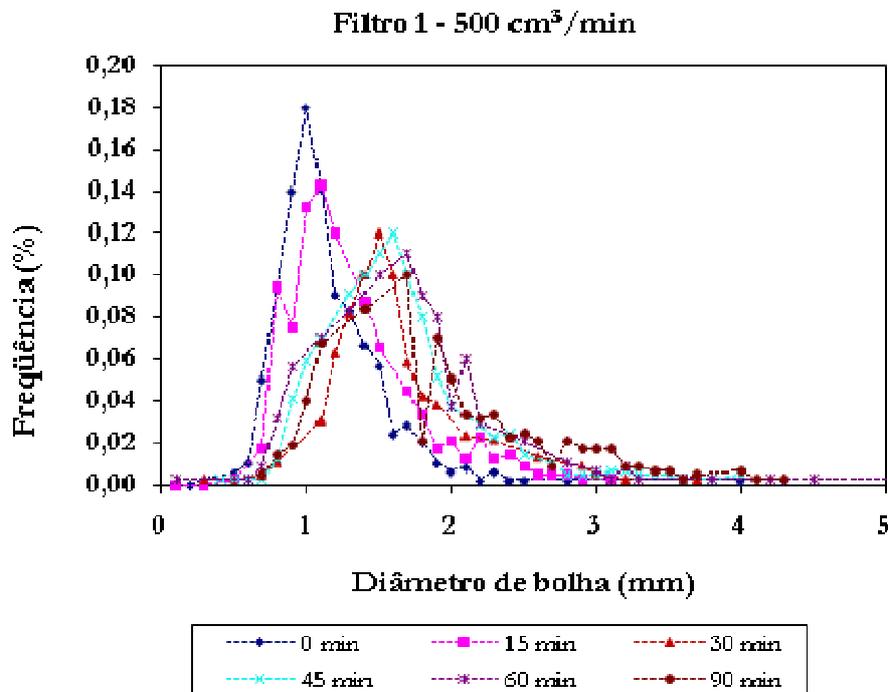


Figura 38. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 1, vazão 500 cm³. min⁻¹ e tempo total de operação de 90 minutos.

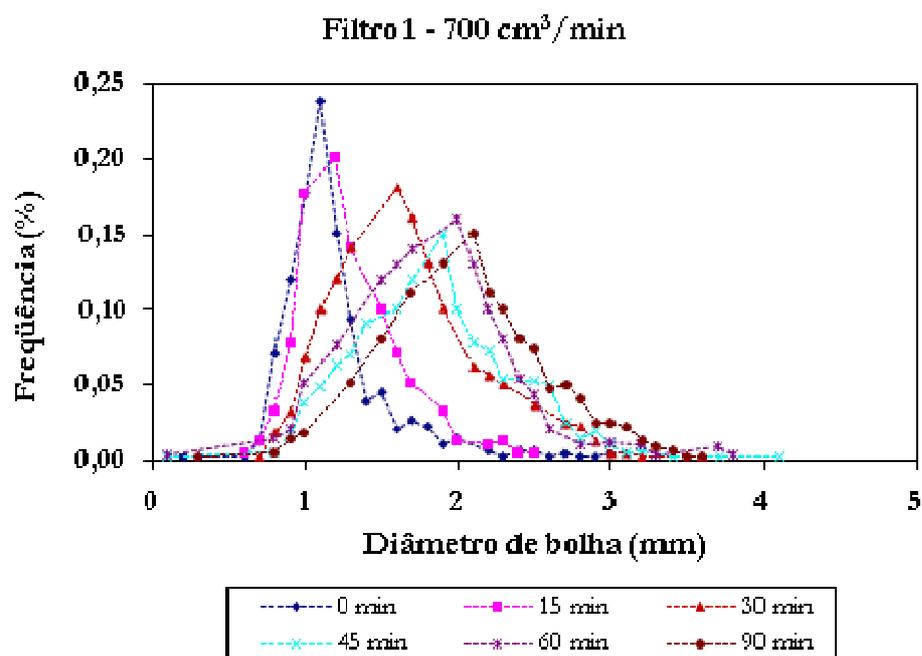


Figura 39. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 1, vazão 700 cm³. min⁻¹ e tempo total de operação de 90 minutos.

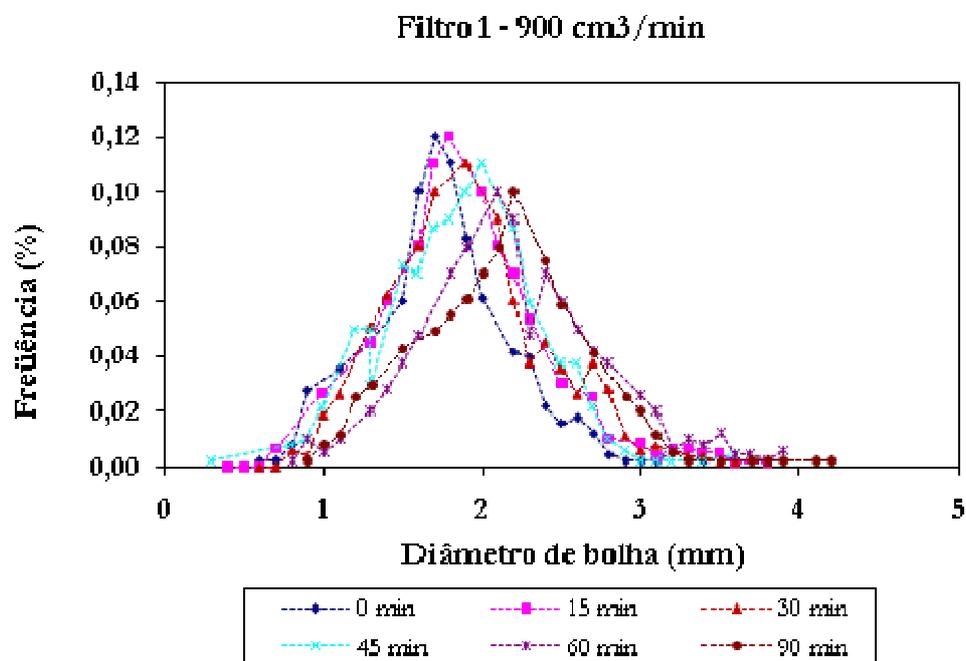


Figura 40. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 1, vazão 900 cm³. min⁻¹ e tempo total de operação de 90 minutos.

Distribuição do diâmetro das bolhas para filtro n° 3

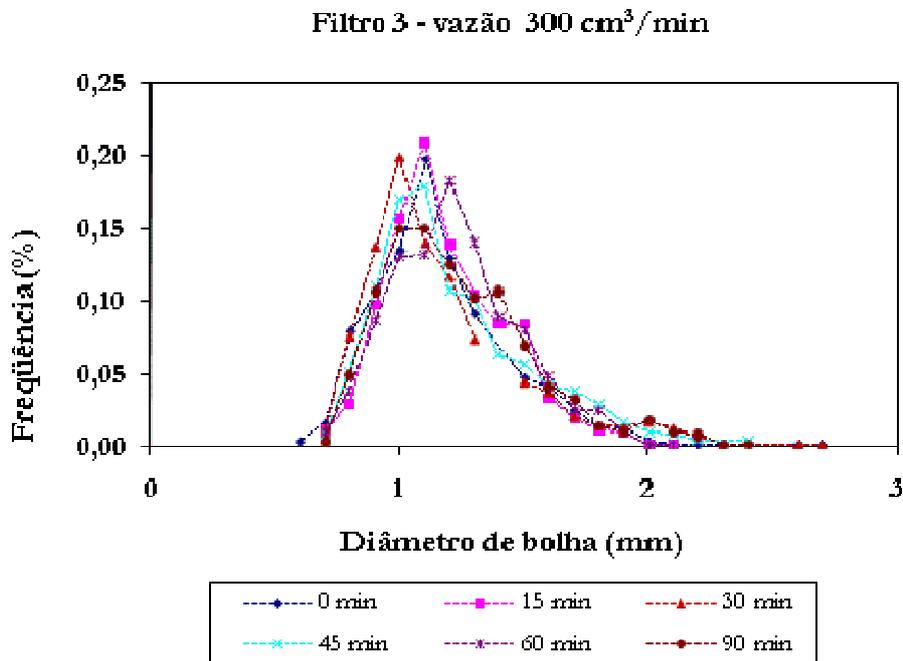


Figura 41. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 3, vazão 300 cm³. min⁻¹ e tempo total de operação de 90 minutos.

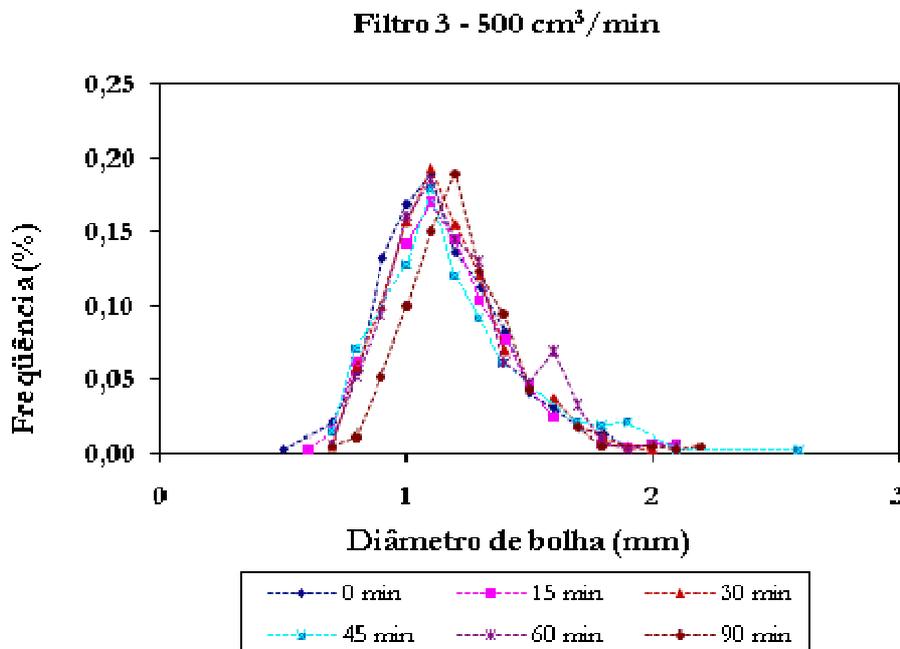


Figura 42. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 3, vazão 500 cm³. min⁻¹ e tempo total de operação de 90 minutos.

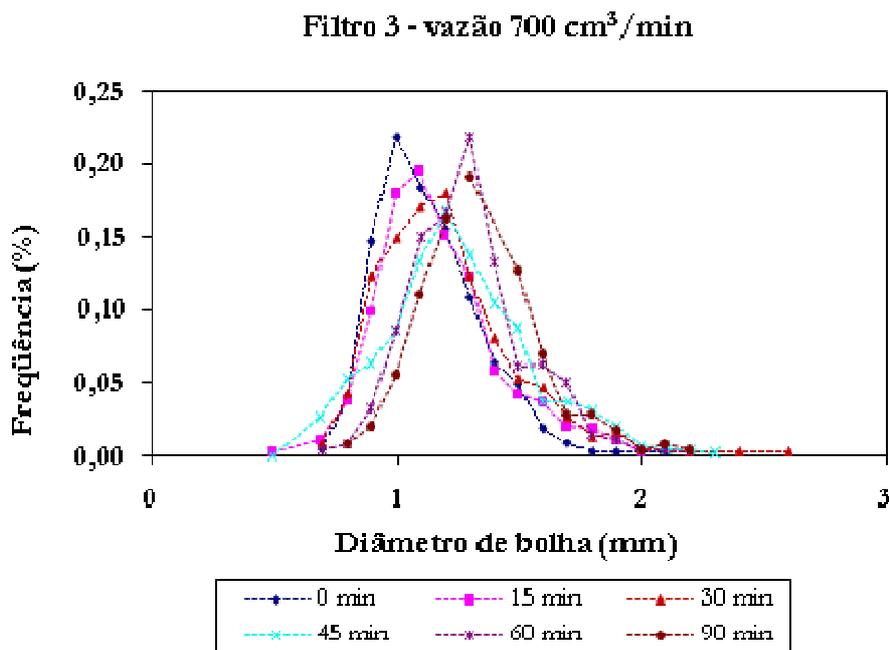


Figura 43. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 3, vazão 700 cm³. min⁻¹ e tempo total de operação de 90 minutos.

Comparando a distribuição dos diâmetros das bolhas nas quatro vazões e a frequência em que ocorrem, é possível verificar que para o filtro 1 (bolhas maiores), a não-uniformidade desses parâmetros se apresentaram mais acentuadas ao serem comparadas com o filtro 3 (bolhas menores). O filtro 3 foi o que alcançou a melhor performance com relação ao arraste da fase óleo durante os experimentos.

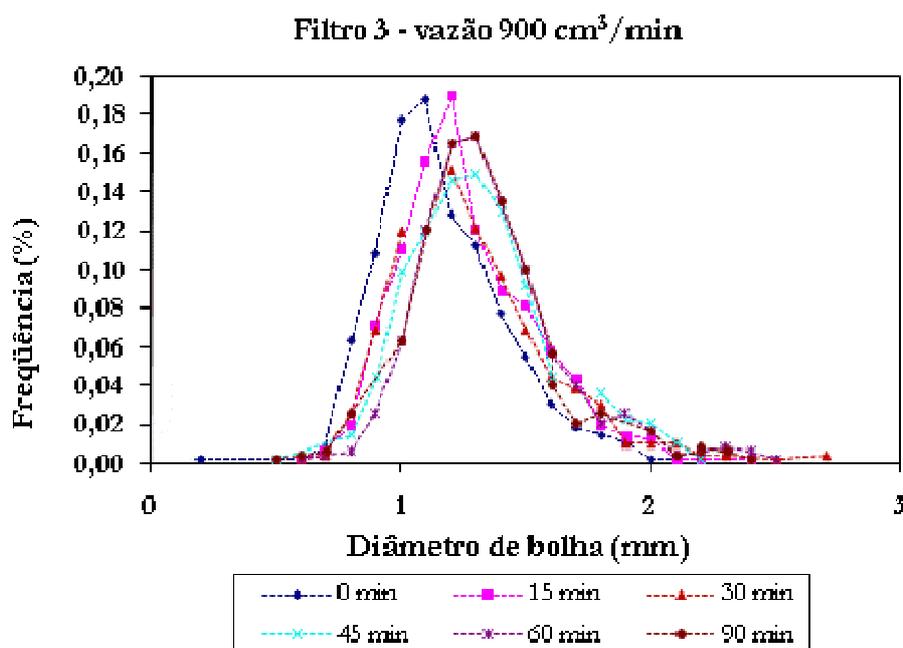


Figura 44. Distribuição do diâmetro das bolhas de ar para o filtro 3, vazão 900 cm³. min⁻¹ e tempo total de operação de 90 minutos.

Na Figura 45, é mostrada a distribuição de bolhas a $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para os filtros estudados (1, 2 e 3). Esta vazão representa a melhor vazão de operação encontrada.

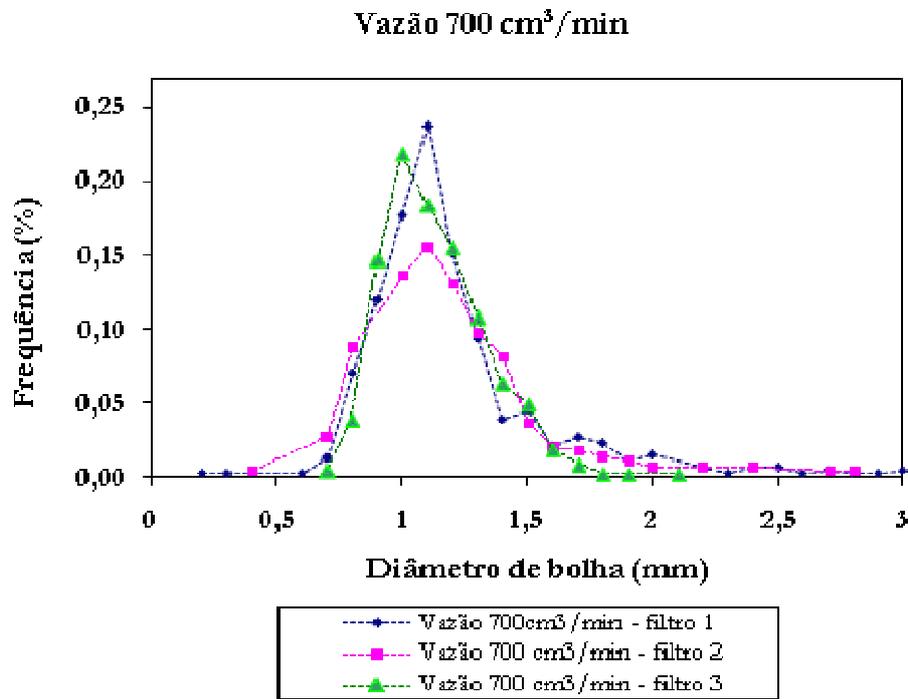


Figura 45. Distribuição do diâmetro de bolhas de ar para a melhor vazão de operação encontrada de $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ em função dos filtros 1, 2 e 3.

O melhor padrão de regularidade nos diâmetros de bolhas foi determinado na vazão de $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, tendo como destaque, a maior frequência apresentada pelo filtro 3.

A partir dos dados de distribuição das bolhas de ar e a frequência (freq) com que ocorrem, pode-se calcular qualquer diâmetro de bolhas significativos usando a equação (13):

$$(d_{pq})^{p-q} = \frac{\sum_{i=1}^{NC} d_i^p \cdot (Freq.)_i}{\sum_{i=1}^{NC} d_i^q \cdot (Freq.)_i} \quad (13)$$

Especificamente para essa etapa do trabalho, três diâmetros de bolhas significativos foram calculados: diâmetro numérico significativo (d_{10}), diâmetro volumétrico significativo (d_{30}) e o diâmetro de Sauter (d_{32}), que representa a proporção entre o volume total de gás e a área interfacial em uma mistura bifásica. Este parâmetro é usualmente utilizado em estudos relacionados aos fenômenos interfaciais.

Na Tabela 8, de acordo com os resultados experimentais, verifica-se que o diâmetro das bolhas aumenta com a vazão de ar. Isto acontece porque quanto maior é a vazão de ar, maior a turbulência na base da coluna, portanto, haverá uma maior dificuldade em se formar a bolha com menor diâmetro. A turbulência promove uma maior agitação e um aumento na coalescência, diminuindo o tempo de vida das bolhas de menor diâmetro.

Pode-se verificar, ainda, que o aumento do número de bolhas dentro da coluna e, por conseguinte, da área superficial total, aumenta a eficiência do processo. Isto ocorre porque a remoção das gotículas de óleo dispersas na fase aquosa é feita pelo seu contato com as bolhas de ar. Além desses parâmetros, a porosidade do leito alcançada quando a coluna entra em regime permanente também interfere no processo, porque uma maior porosidade implica em um decréscimo da espessura do filme entre as bolhas de ar, aumentando a eficiência do processo. Desta forma, como a área superficial total e a porosidade equivalente da coluna aumentam com o aumento do número de bolhas, verifica-se que há aumento na eficiência do processo para os filtros 2 e 3.

Tabela 8. Eficiência do processo de flotação de óleo como uma função do filtro, da vazão e do diâmetro da bolha de ar.

Vazão de ar ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	Filtro	D ₁₀ (mm)	D ₃₀ (mm)	D ₃₂ (mm)	Porosidade do Leito	N _B (bolhas)	A _T (cm^2)	Eficiência Máxima (%)
300	1	1,6	1,8	2,1	0,017	5225	723,8	41,05
	2	1,4	1,5	1,7	0,016	9144	830,3	45,00
	3	1,2	1,2	1,3	0,018	23595	1252,8	51,47
500	1	1,5	1,7	2,0	0,021	7344	922,9	49,63
	2	1,5	1,7	1,9	0,034	14108	1600,0	55,50
	3	1,2	1,3	1,4	0,033	34005	2093,9	63,31
700	1	1,7	1,9	2,0	0,031	11232	1411,5	54,60
	2	1,8	1,9	2,0	0,053	19008	2388,6	67,87
	3	1,3	1,3	1,3	0,066	86518	4593,5	75,00
900	1	1,9	2,1	2,3	0,045	10510	1746,6	58,11
	2	1,8	1,9	2,0	0,060	21600	2714,4	68,75
	3	1,3	1,3	1,4	0,087	90682	5583,8	73,20

Onde:

D_{bm} – diâmetro médio das bolhas de ar;

A_B – área superficial das bolhas de ar;

N_B – número de bolhas dentro da coluna: Com o auxílio das equações (9) e (10) descritas no Capítulo III (materiais e métodos) é possível determinar o número de bolhas, e com a equação (11) composta pelas equações (11.a) e (11.b) determina-se a porosidade do leito.

A_T – área superficial total das bolhas ($A_B \times N_B$).

Com o intuito de calcular a área superficial de uma única bolha, foi considerado que as bolhas apresentam uma geometria esférica ($A_B = \pi \times D_{bm}^2$).

IV.3.4 Coalescência das bolhas de ar

A partir da obtenção das imagens do processo, foi possível fazer o acompanhamento dos diâmetros de bolhas envolvidas e observar o efeito da coalescência ocorrida no interior da coluna de flotação. Os diâmetros das bolhas obtidos na Tabela 8, foram plotados em função do tempo para os filtros 1, 2 e 3 e vazões de ar de 300, 500, 700 e 900 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Esse fenômeno da coalescência pode ser observado nas Figuras 46, 47 e 48.

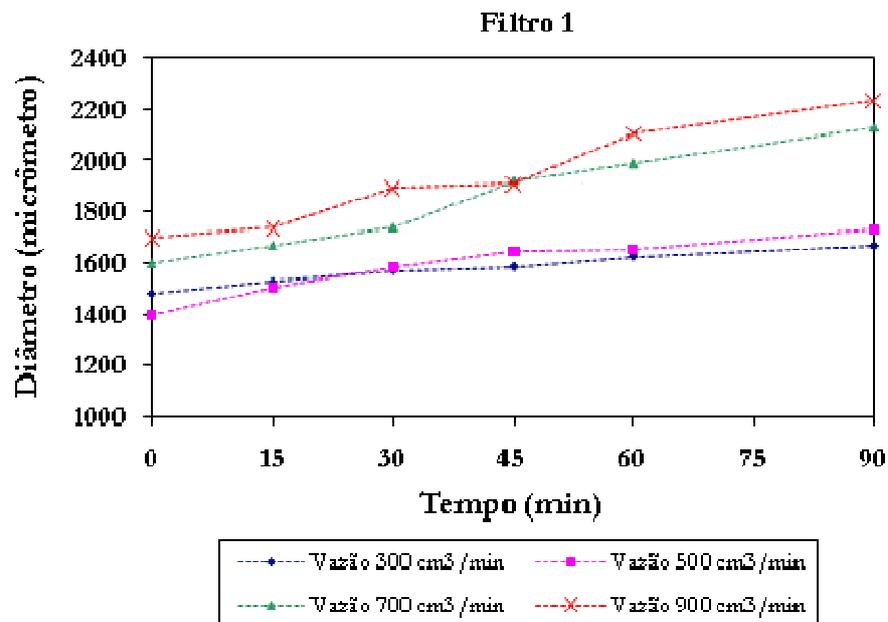


Figura 46. Diâmetros de bolhas de ar em função do tempo para as vazões de 300, 500, 700 e 900 cm^3/min e filtro nº 1.

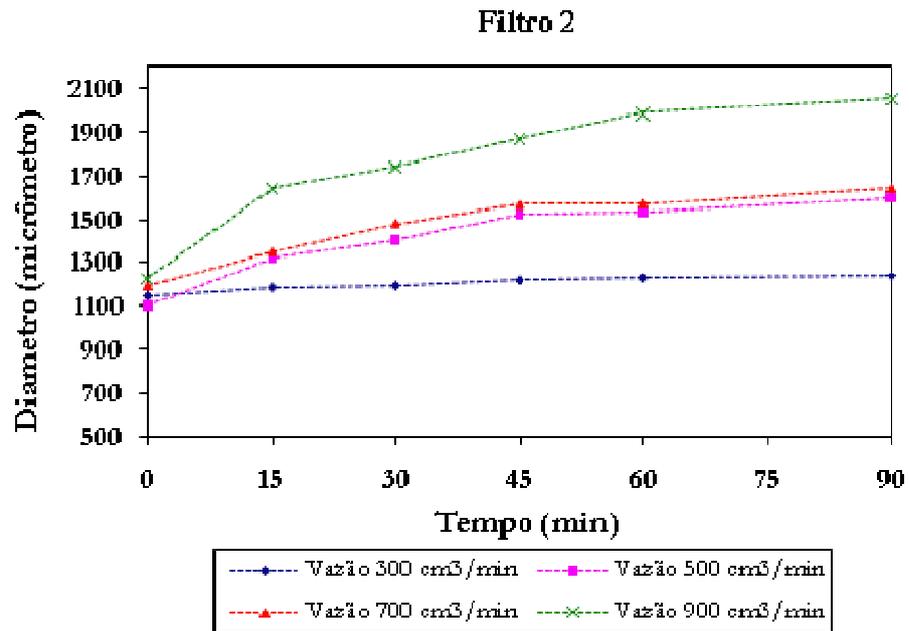


Figura 47. Diâmetros de bolhas de ar em função do tempo para as vazões de 300, 500, 700 e 900 cm³/min e filtro n° 2.

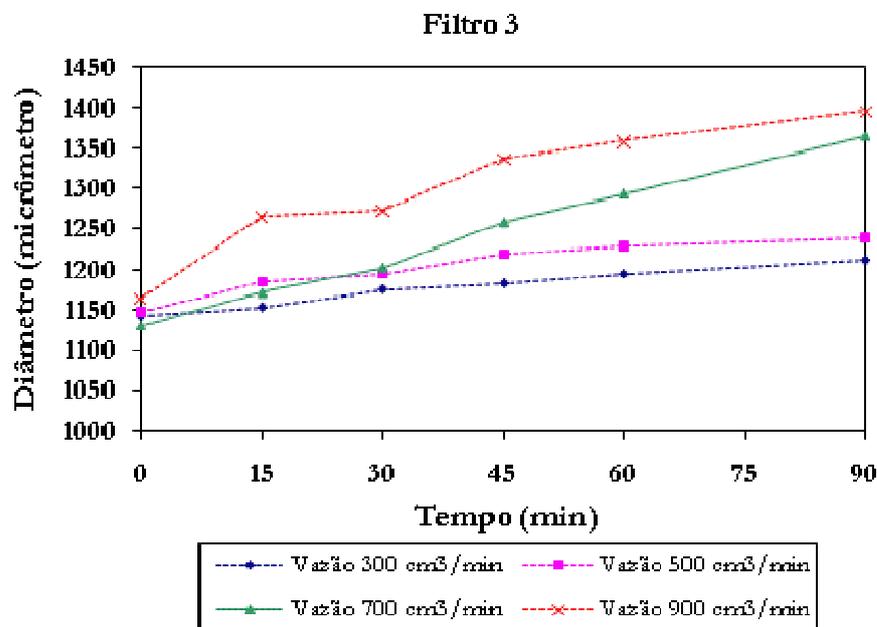


Figura 48. Diâmetros de bolhas de ar em função do tempo para as vazões de 300, 500, 700 e 900 cm³/min e filtro n° 3.

Analisando as Figuras 46, 47 e 48, é possível observar que há um comportamento crescente do diâmetro das bolhas de ar em função do aumento das vazões para os três gráficos. O aumento do diâmetro em função da porosidade dos filtros, obedeceu a seqüência 3, 2 e 1. Esse comportamento já era esperado, em virtude do filtro 1 formar bolhas de ar de tamanho maiores no interior da coluna. Na medida em que essas bolhas se deslocam, elas colidem com outras, aumentando de tamanho (coalescência) até alcançarem um máximo, que seria no topo coluna.

Foi possível constatar, também, que o diâmetro médio aumenta com o tempo, isto pode ser relacionado com as Figuras 34, 35 e 36, que no tempo de 60 minutos atingem a eficiência máxima. Logo, podemos observar que o diâmetro das bolhas na coluna aumenta com a remoção do óleo, este fato nos leva a concluir que a presença do óleo disperso na água inibe a coalescência entre as bolhas de ar.

IV.4 - CINÉTICA DE REMOÇÃO DA FASE OLEOSA

IV.4.1 Introdução

Os primeiros ensaios na coluna de flotação para o estudo cinético utilizando o tensoativo foram realizados com água de produção, obtida na estação de tratamento de efluentes da PETROBRAS (Guamaré-RN). Com o andamento do trabalho e dos resultados obtidos, foi necessário verificar se o rendimento da remoção do óleo para a água de produção (baixa concentração de óleo) mantinha-se ao se trabalhar com concentrações maiores da fase óleo. Esse estudo para altas concentrações foi realizado a partir de emulsões preparadas em laboratório, tendo como fase óleo, o petróleo bruto (PETROBRAS) diluído em água sob forte agitação mecânica.

Um problema presente no estudo da flotação utilizando água de produção nos ensaios cinéticos, está no fato de que, as amostras fornecidas pela indústria (PETROBRAS) não apresentavam uma mesma concentração inicial, como não existe uma forma de controlar a concentração inicial do óleo presente na água de produção já que os ensaios experimentais eram realizados sem nenhuma modificação previa dessas amostras, cada curva cinética realizada na coluna, apresentava sua concentração inicial do óleo própria.

IV.4.2 Remoção da fase óleo da água de produção a uma vazão de 300 cm³/min

A avaliação da remoção do óleo da água de produção foi realizada através dos perfis de concentração de tensoativo apresentados nas Figuras 49 e 50. Verificou-se que, para todos os experimentos, os percentuais mais altos de remoção da fase óleo presente foram alcançados logo nos primeiros vinte minutos de operação da coluna e que a concentração do óleo não varia de forma exponencial após os 20 minutos de operação, restando para o tempo final de duração do ensaio, um percentual de óleo muito baixo presente para ser retirado.

Ainda pode-se constatar que a adição de tensoativo no processo promove um aumento na extração da fase orgânica. Por ser o tensoativo formado por uma extremidade iônica (grupo hidrofílico) e uma cadeia carbônica longa (grupo hidrofóbico), numa interface gás-líquido, o tensoativo migra para a interface, reduzindo a tensão interfacial e facilitando a ruptura do filme interfacial que possibilita a coalescência da bolha de ar com a gotícula de óleo disperso.

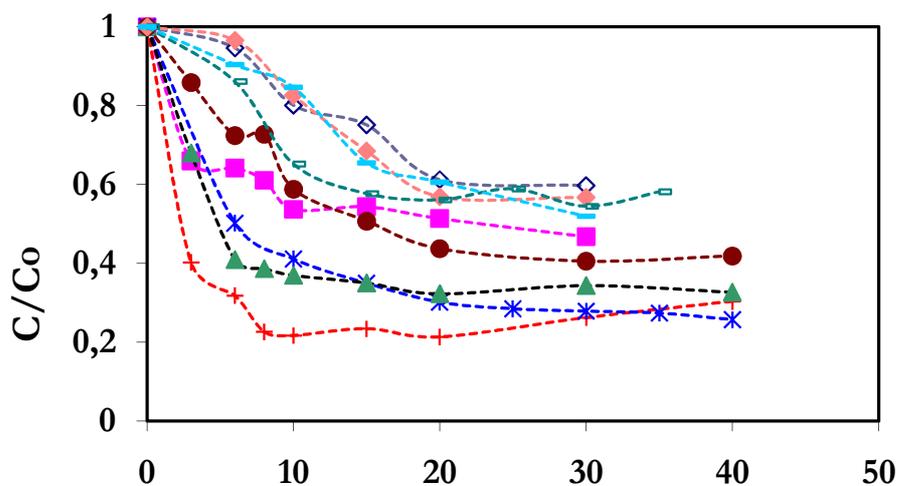


Figura 49. Relação C/C_0 do óleo disperso em função do tempo para uma vazão de ar de 300cm³/min.

O simples aumento da concentração do tensoativo não é fator decisivo para que haja um aumento na remoção do óleo, pois, segundo as curvas apresentadas nas Figuras 50 e 51, percebe-se que a eficiência da extração é máxima em uma concentração intermediária de tensoativo (0,09g/L), atingindo 80% de remoção de óleo. Isto pode ser explicado pela presença de dois fatores, o primeiro na região de baixas concentrações, onde o tensoativo age na superfície das gotículas sem saturá-la, somente viabilizando a coalescência e,

conseqüentemente, ocasionando o arraste do óleo pelas bolhas para a superfície. O outro fator ocorre na região de concentrações acima daquela de maior eficiência (0,09g/L), onde, por ser o tensoativo de alto BHL, característico para estabilizar emulsões óleo em água, o mesmo tem tendência a estabilizar as gotículas de óleo dispersas, reduzindo, assim, a eficiência da remoção do óleo.

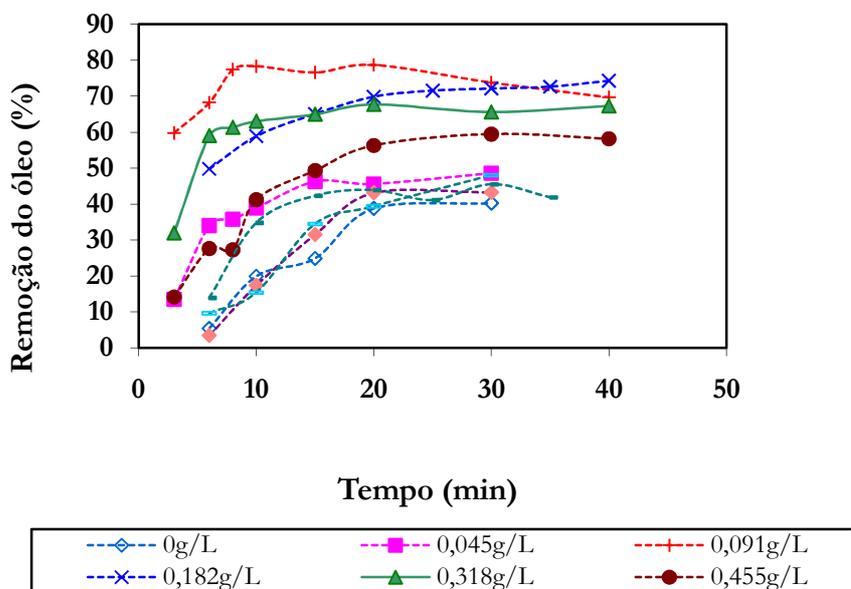


Figura 50. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para as concentrações de tensoativo (OCS) trabalhadas e vazão de 300 cm³/min.

A Figura 51 mostra a relação entre a eficiência de remoção do óleo disperso e a concentração do tensoativo.

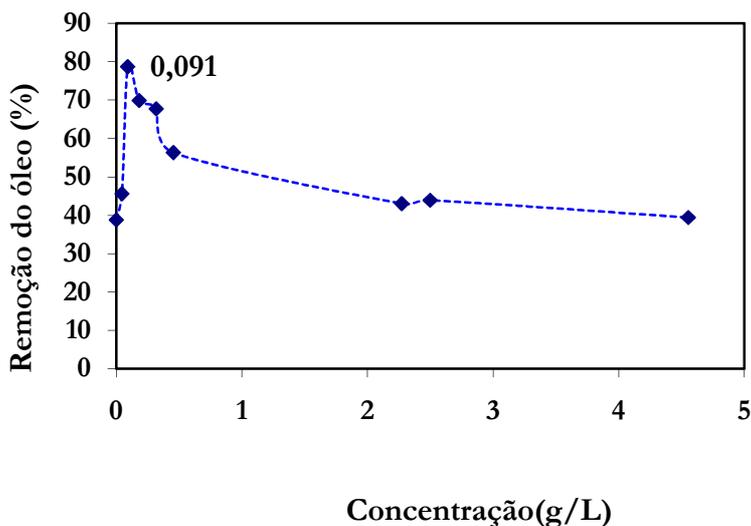


Figura 51. Eficiência de remoção do óleo em função da concentração de tensoativo (OCS) para um tempo de operação na coluna de 20 minutos.

Analisando a Figura 51 pode-se observar que existe uma concentração ideal de tensoativo para que se obtenha uma maior eficiência na remoção do óleo. Este fato ocorre devido à migração do tensoativo para a interface apenas em uma quantidade suficiente para romper o filme interfacial entre a bolha de ar e a gotícula de óleo, pois acima desta concentração o tensoativo tende a estabilizar a emulsão do óleo disperso na água.

IV.4.3 Cinética de remoção

A análise da cinética de remoção foi realizada com o intuito de apresentar uma equação que pudesse representar o processo de remoção do óleo por flotação em função de parâmetros mensuráveis. A equação (14) representa a relação entre a variação da concentração de óleo na água como função do tempo. Os parâmetros κ e η representam a constante de velocidade de remoção do óleo e a dependência da velocidade de consumo de óleo com a concentração do óleo, respectivamente.

$$-\frac{dC}{dt} = \kappa \cdot C^\eta \quad (14)$$

Os parâmetros obtidos da equação 14 linearizada são mostrados na Figura 52 e na Tabela 9.

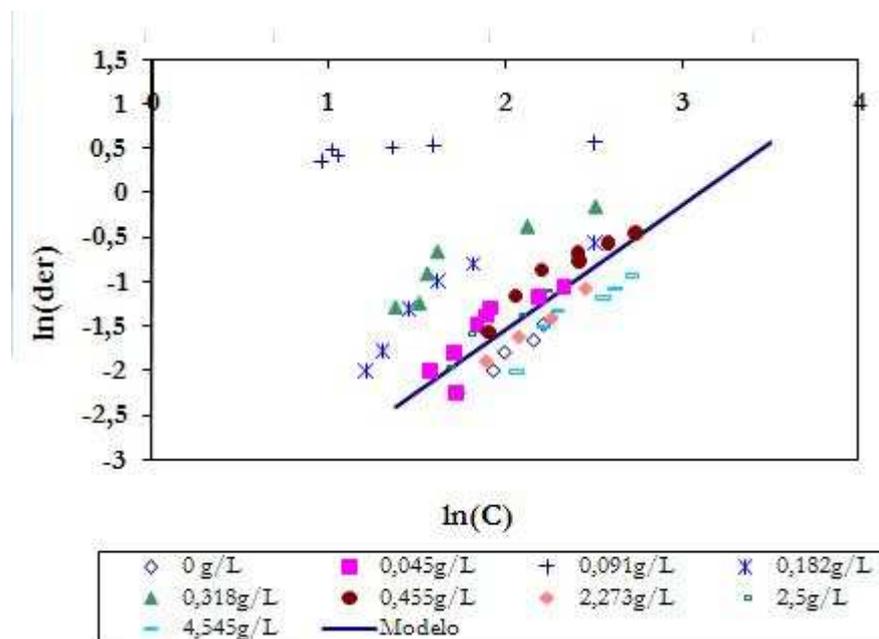


Figura 52. Gráfico para obtenção dos parâmetros η e κ .

Avaliando a Figura 52 podemos observar que existe um comportamento uniforme da velocidade de consumo do óleo, salvo no caso da concentração de 0,091g/L, onde o fenômeno de quebra do filme interfacial é diretamente afetado pela migração do tensoativo disperso no meio para a interface, reduzindo a tensão do filme quando posiciona-se entre as gotículas do óleo, favorecendo a coalescência e gerando uma espécie de sinergia no processo.

Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir da cinética de reação em função da concentração de tensoativo.

Concentração (g/L)	Parâmetro influência da concentração (η)	Velocidade específica (parâmetro físico) (κ)
0,000	1,524	0,008
0,045	1,425	0,014
0,091	0,102	1,391
0,182	1,066	0,050
0,318	0,969	0,081
0,455	1,254	0,023
2,273	1,412	0,010
2,500	1,385	0,015
4,545	1,422	0,008

Analisando a Tabela 9, podemos observar que as inclinações (η) das retas e o coeficiente linear (κ) tendem para valores médio de 1,31 e 0,026, respectivamente. Com isto podemos dizer que a coluna opera com um parâmetro de concentração igual a 1,31 e um parâmetro físico igual a 0,026, isto para qualquer concentração, salvo para o ponto de concentração de 0,091g/L, que não apresentou o mesmo comportamento devido ao fato de uma maior concentração de tensoativo presente na interface das gotículas de óleo, diminuindo a tensão e favorecendo a coalescência.

Outro ponto a ser observado nos valores da Tabela 9 é que tanto para a concentração de 4,545 g/L, concentração suficiente para estabilizar a emulsão óleo em água, quanto sem tensoativo, ambos apresentam um valor de κ igual a 0,008. O que é um indício da baixa eficiência da coluna para estas condições.

IV.4.4 Comparação visual da água de produção antes e depois do tratamento

A Figura 53 apresenta a água de produção com uma variação da concentração inicial entre (30 e 40 mg/L) e a água tratada (faixa de 10 a 7 mg/L) com o tensoativo OCS (0,091 g/L) na coluna durante um tempo de 40 minutos.



Figura 53. Amostras da água de produção na sua concentração inicial (esquerda) e após o tratamento na coluna com tensoativo OCS (direita).

Analisando a Figura 53 podemos observar claramente que a coloração escura da água de produção mudou para totalmente transparente após o tratamento com o tensoativo na coluna de flotação.

Após os experimentos na coluna de flotação, realizados com a água de produção, foi possível verificar, visualmente, que houve uma expressiva queda na concentração da fase oleosa dispersa inicialmente.

IV.4.5 Cinética de remoção da fase oleosa para emulsões sintéticas a uma vazão de $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

IV.4.5.1 Introdução

Nessa fase de experimentos, a coluna foi regulada para operar em batelada com uma solução contendo óleo de coco saponificado (OCS) e emulsões de óleo/água previamente preparadas. Para cada emulsão, a concentração do OCS foi modificada gradualmente, para se obter a concentração ótima de trabalho em função da máxima eficiência de remoção do óleo. Da mesma maneira, testes foram realizados com a água de produção. A coluna operou com um volume constante de 1500 mL. A taxa de fluxo de ar foi mantida constante em $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Ao término de cada corrida experimental, 32 amostras eram coletadas. A concentração final para cada tempo foi obtida pela média das quatro amostras coletadas em alturas diferentes da coluna.

IV.4.5.2 Preparação das emulsões óleo/água

Para estudar a influência da concentração ótima de tensoativo para processos contendo diferentes quantidades de óleo, foi necessário preparar emulsões (óleo/água) com concentrações definidas. Para este fim, foi utilizado um sistema com agitação mecânica de 2000 rpm, impelidor do tipo par plana, com diâmetro de 4 cm e eixo medindo 25 cm de comprimento. Foram, ainda, realizados testes para comprovar a estabilidade das emulsões que, durante um período de 8 horas, não apresentaram decréscimo da concentração de óleo; uma vez que os experimentos realizados tiveram duração de 1 hora e 30 minutos, durante este período pode-se garantir que as emulsões estudadas são estáveis.

IV.4.5.3 Remoção do óleo

Com o intuito de gerar um modelo matemático que relacionasse a eficiência de captura de óleo com a concentração de tensoativo, concentração de óleo e tempo de flotação, foram

preparadas emulsões com concentração fixa de óleo em (50, 100, 200 e 400 ppm). A concentração ótima de tensoativo foi determinada para cada uma das emulsões.

Pode ser observado através das Figuras 54 a 57, que para todos os experimentos não há nenhuma redução significativa de concentração de óleo após um período de 20 minutos de operação, pois, é neste intervalo de tempo que a cinética de remoção da fase óleo é mais acentuada. Para alguns casos, o patamar de estabilidade no processo de remoção pode chegar aos 60 minutos de operação.

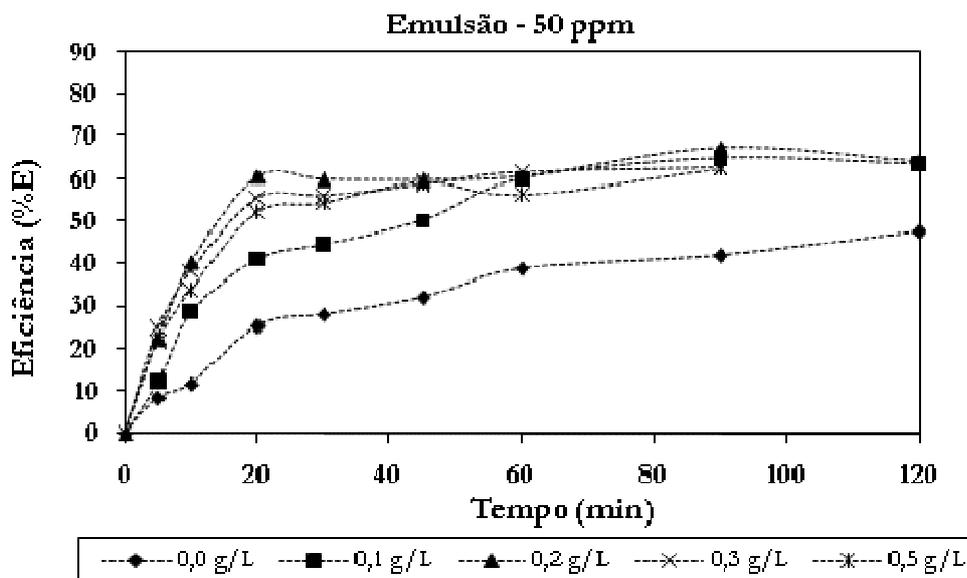


Figura 54. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para uma emulsão O/A com 50 ppm e concentrações de tensoativo OCS em uma vazão de ar de $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25°C).

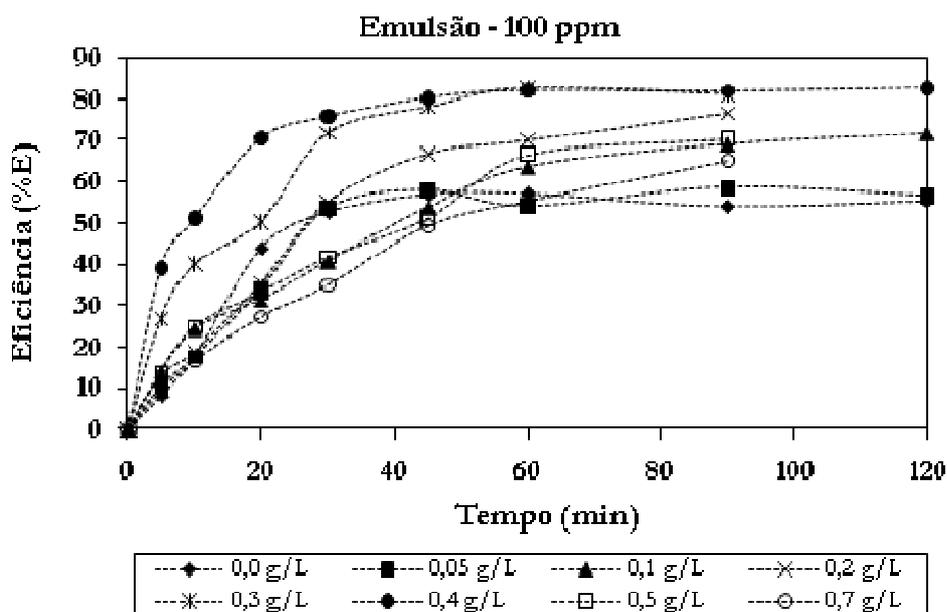


Figura 55. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para uma emulsão O/A com 100 ppm e concentrações de tensoativo OCS em uma vazão de ar de $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25°C).

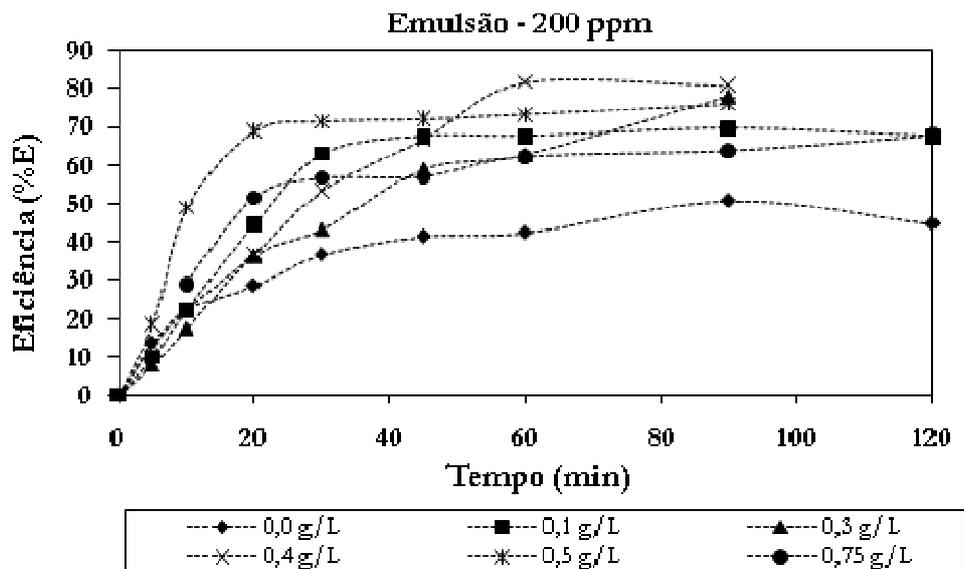


Figura 56. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para uma emulsão O/A com 200 ppm e concentrações de tensoativo OCS em uma vazão de ar de $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25°C).

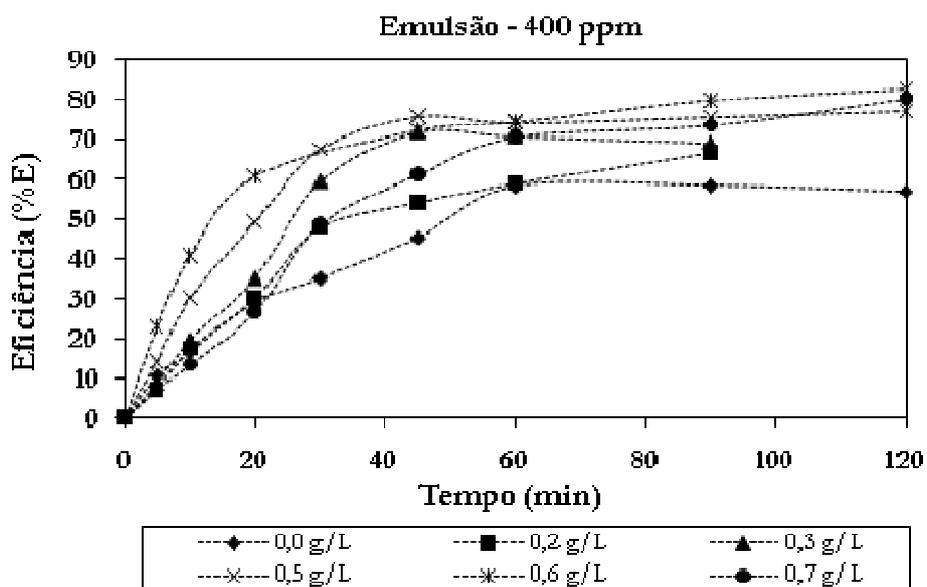


Figura 57. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para uma emulsão O/A com 400 ppm e concentrações de tensoativo OCS em uma vazão de ar de $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25°C).

Observa-se que o aumento da concentração de tensoativo não é o fator prevalecente para que haja um aumento na remoção de óleo, como pode ser observado nas Figuras 54 a 57. Temos como exemplo, o experimento com 0,3 g/L de tensoativo e emulsão de 100 ppm, onde obteve-se uma eficiência máxima de 82,05%, enquanto o experimento conduzido com 0,5 g/L, a eficiência máxima foi de 70,02%.

A Tabela 10 contém um resumo dos melhores pontos de concentração de tensoativo, com suas respectivas eficiências máximas.

Tabela 10. Pontos de eficiência máxima para as emulsões de óleo trabalhadas.

Concentração de óleo (ppm)	Concentração de tensoativo (g/L)	Eficiência máxima (%)
50	0,2	67,25
100	0,4	82,63
200	0,4	80,86
400	0,6	82,48

Com relação à eficiência do processo, apesar do aumento considerável na concentração de óleo, a coluna operou mantendo seus percentuais de eficiência final elevados e dentro da faixa já alcançada para os outros experimentos.

A Figura 58 representa a remoção do óleo em função do tempo para a água de produção, com variações na concentração de tensoativo, vazão de ar em 700 cm³/min e temperatura de 25°C.

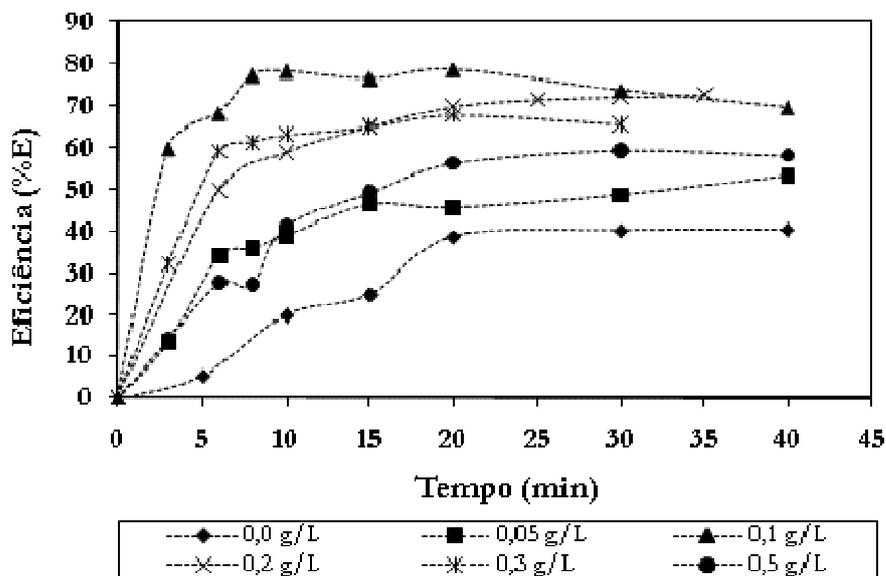


Figura 58. Eficiência de remoção do óleo em função do tempo para a água de produção com concentrações de tensoativo OCS e uma vazão de ar de 700 cm³/min (25°C).

Para a água produção, é notado que a eficiência de remoção do óleo alcança um valor máximo (80%) a uma concentração de tensoativo de 0,1 g/L. Isto pode ser explicado pela presença de dois comportamentos: o primeiro a baixas concentrações, onde a adsorção de tensoativo na superfície das gotas de óleo não causa nenhuma saturação, só tornando possível a coalescência de gotas de óleo e, por conseguinte, resultando em um arraste de óleo pelas bolhas de ar até o topo da coluna líquida. O outro acontece na região de concentração acima de 0,1 g/L, quando a eficiência do processo tende a um valor mínimo (40%) devido a um aumento na concentração de tensoativo adsorvido na interface óleo/água, fazendo esta interface carregada interferir na coalescência das gotas de óleo, devido a formação de emulsões estáveis. Isto porque, sendo o tensoativo aniônico, a sua saturação na superfície da gotícula de óleo promove uma estabilização eletrostática que é desfavorável à coalescência do óleo no processo de flotação.

Na Figura 59 as eficiências de remoção obtidas em função das concentrações de tensoativo estão representadas para as emulsões da fase óleo trabalhadas a 25 °C. As emulsões com 50, 100, 200 e 400 ppm foram plotadas em conjunto com os pontos de eficiência obtidos para a água de produção, que possui uma concentração inicial oscilando entre 30 e 40 mg/L.

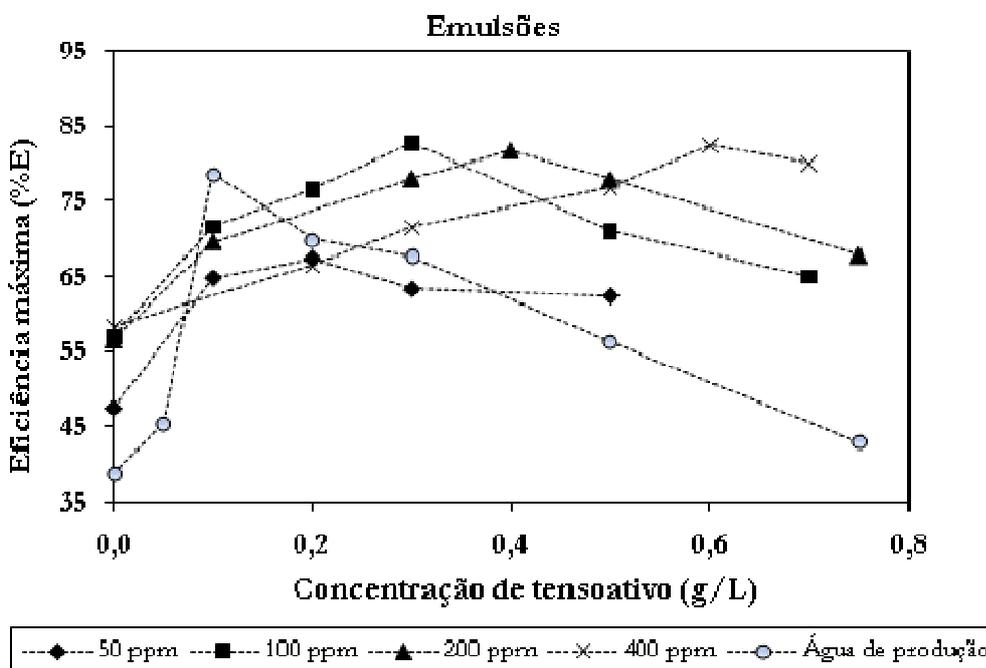


Figura 59. Eficiência máxima de remoção do óleo em função das concentrações de tensoativo OCS para a água de produção e emulsões com 50, 100, 200 e 400 ppm e uma vazão de ar de 700 cm³/min (25°C).

Para as emulsões, pode ser verificado um comportamento semelhante com o apresentado pela água de produção (Figura 58). Sendo assim, há uma concentração de tensoativo ótima para cada emulsão preparada. Este fato ocorre porque um aumento na concentração de óleo requer um aumento na concentração de tensoativo para obter eficiências de processo mais altas. Este comportamento relacionando as emulsões com os dados obtidos com a água de produção, mostra a importância de se analisar a água de produção. Como exemplo, na emulsão com 50 ppm de óleo, a concentração ótima de tensoativo foi 0,2 g/L, mas para o experimento com emulsão contendo 100 ppm de óleo, a eficiência ótima foi obtida com 0,3 g/L deste agente químico. Por haver uma maior quantidade de óleo presente, se faz necessário aumentar a quantidade de tensoativo até seu limite ótimo, para promover a coalescência das gotículas de óleo, o que viabiliza uma maior remoção de óleo.

IV.4.5.4 Correlação experimental

Uma equação empírica foi concebida para correlacionar os resultados experimentais obtidos nas diversas condições operacionais. Utilizando uma regressão não-linear chegou-se à equação (15).

$$R = 1,95512 + 1,31371t + 86.61413C_s + 0,004047C_o - 0,007583t^2 - 102,965C_s^2 \quad (15)$$

Onde t é o tempo, C_s é a concentração de tensoativo, C_o é a concentração inicial de óleo. Esta equação é válida somente para tempos entre 0 - 120 minutos, concentrações de tensoativo OCS entre 0 - 0,75 g/L e concentrações de óleo inicial entre 30 - 400 ppm. A equação obtida ajustou muito bem os dados experimentais, como podemos observar na Figura 60, com desvio médio de 7,0% e coeficientes da regressão não-linear $R = 0,94$ e $R^2 = 0,91$.

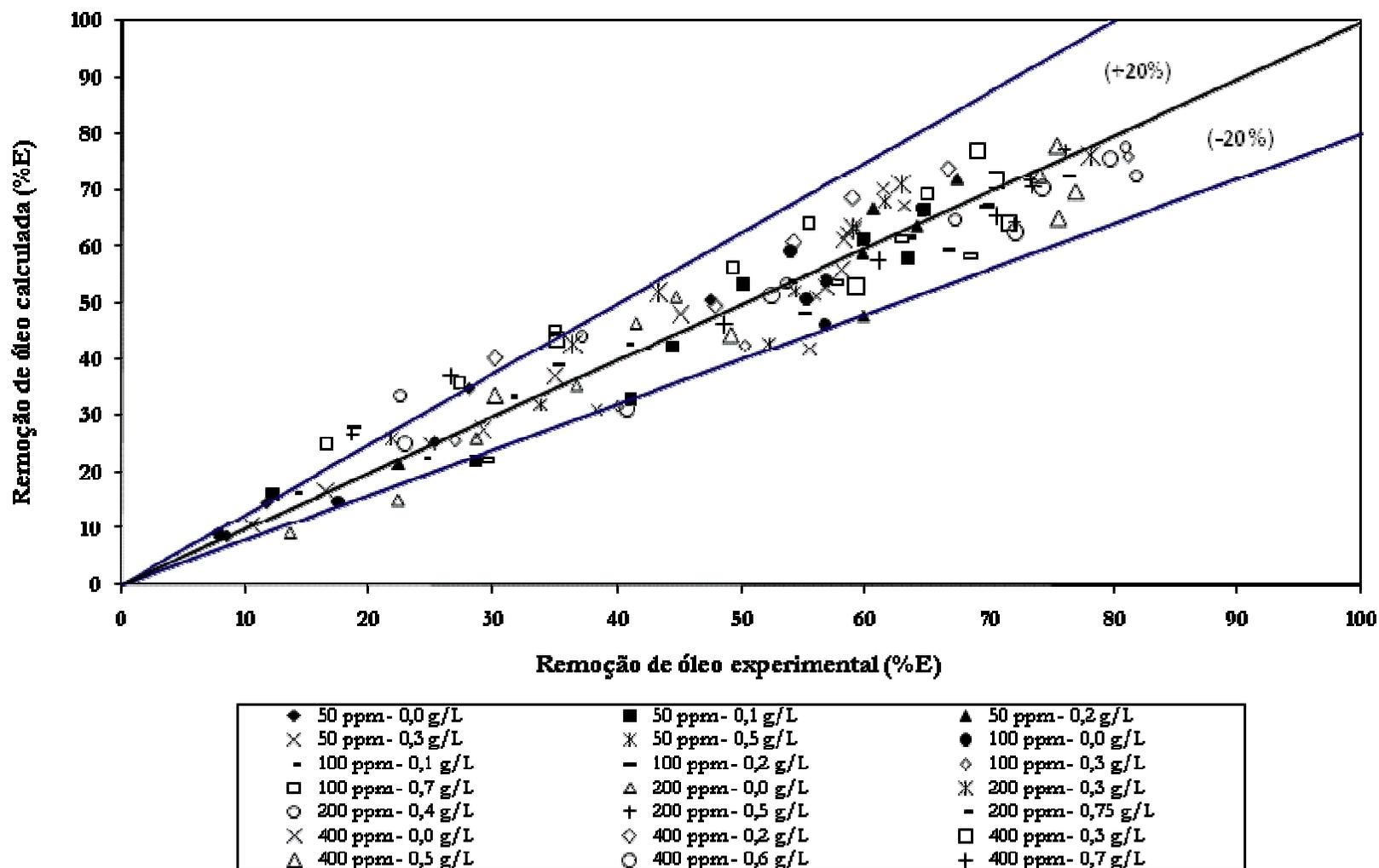


Figura 60. Eficiência de remoção do óleo calculada em função da eficiência de remoção experimental para as emulsões e concentrações de tensoativo OCS trabalhadas (25°C).

V.4.5.5 Obtenção dos dados cinéticos

Para entender o mecanismo de remoção de óleo pelas bolhas de ar, foi proposto um modelo diferencial de 1ª ordem para descrever a cinética de remoção de óleo, dado pela equação (16), citada anteriormente.

$$-\frac{dC}{dt} = \kappa \cdot C \quad (16)$$

Integrando-se a equação acima, obtém-se uma equação linear cujo coeficiente angular é a constante cinética de 1ª ordem, dada em min^{-1} (equação 17):

$$\ln C_o / C_t = \kappa \cdot t \quad (17)$$

Desta forma, plotando-se o $\ln C_o / C_t$ versus tempo, pode-se obter os valores de κ pela inclinação das retas, para cada experimento. O comportamento cinético para as emulsões está representado nas Figuras 61, 62, 63 e 64.

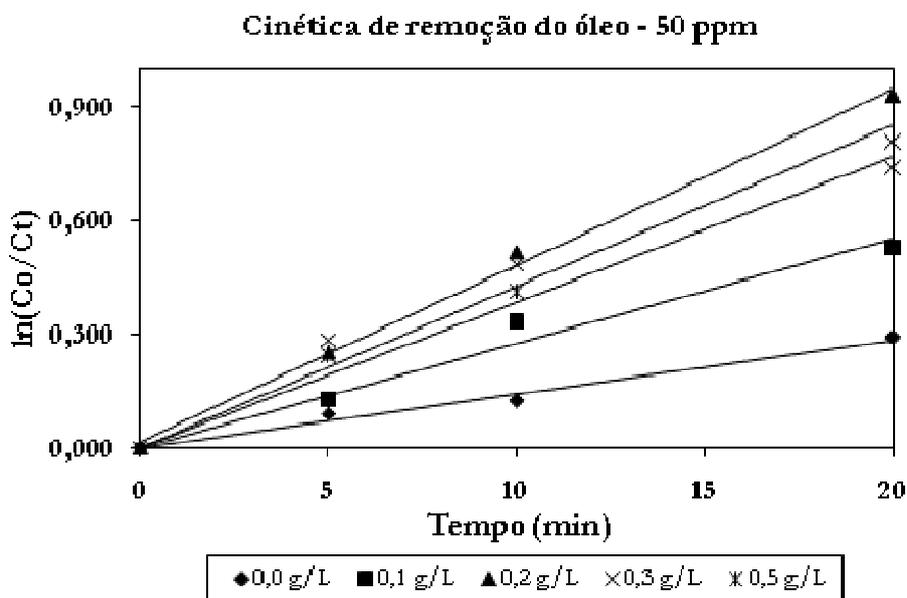


Figura 61. Cinética de remoção do óleo em função do tempo para a emulsão com 50 ppm e concentrações de tensoativo OCS (25°C).

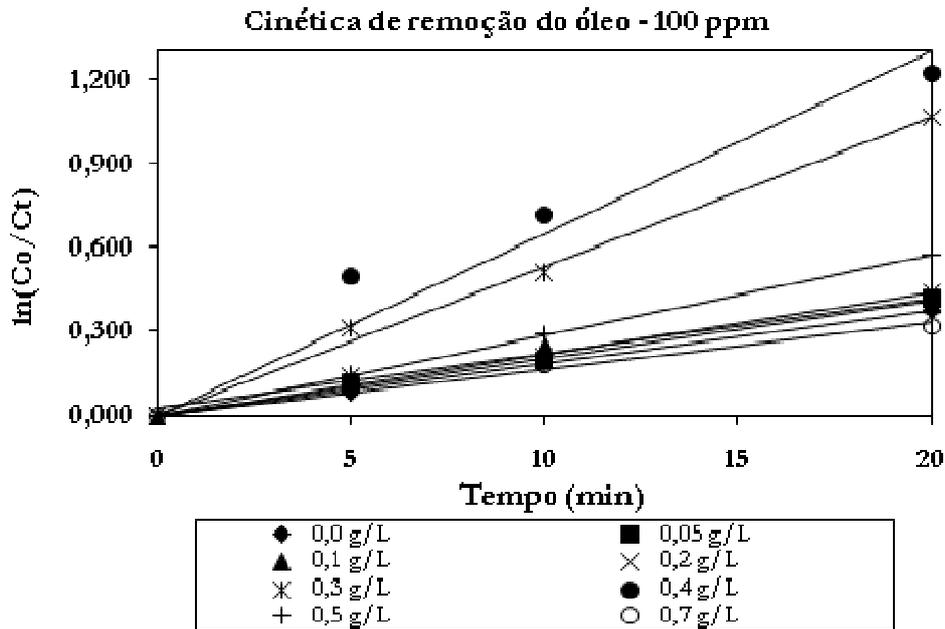


Figura 62. Cinética de remoção do óleo em função do tempo para a emulsão com 100 ppm e concentrações de tensoativo OCS (25°C).

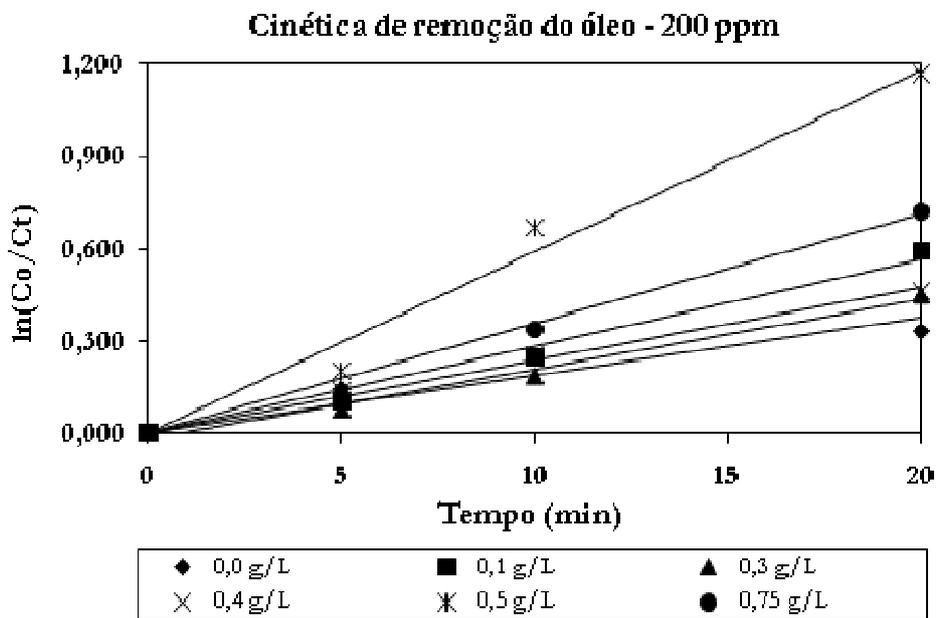


Figura 63. Cinética de remoção do óleo em função do tempo para a emulsão com 200 ppm e concentrações de tensoativo OCS (25°C).

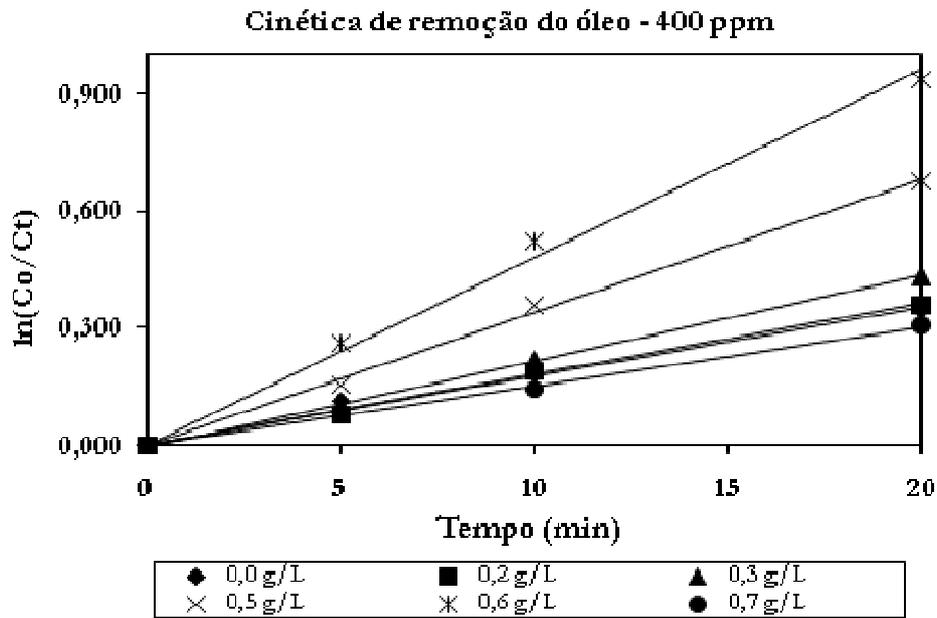


Figura 64. Cinética de remoção do óleo em função do tempo para a emulsão com 400 ppm e concentrações de tensoativo OCS (25°C).

A cinética de remoção do óleo para a água de produção foi avaliada para variações do tensoativo em função do tempo, e os dados obtidos estão representados na Figura 65.

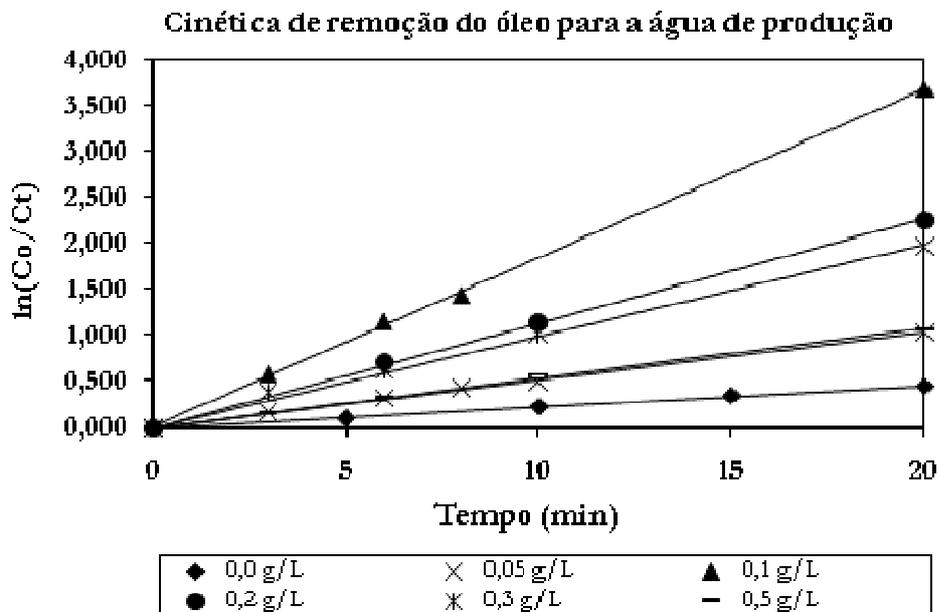


Figura 65. Cinética de remoção do óleo em função do tempo para a água de produção e concentrações de tensoativo OCS (25°C).

Analisando as Figuras 61 a 65 no intervalo de tempo de zero até vinte minutos, percebe-se que os dados experimentais obedecem a uma cinética de 1ª ordem.

Na Tabela 11 tem-se os valores de κ para cada experimento. Desta forma, podemos verificar que maiores valores desta constante implicam em maior remoção do óleo. A constante cinética κ teve seu valor aumentado pelo acréscimo da concentração de tensoativo nos experimentos até um determinado ponto, a partir do qual este agente emulsificante contribuiu para a estabilização das emulsões e, conseqüentemente, há uma maior dificuldade de captura do óleo pelas bolhas de ar.

Tabela 11. Valores das constantes cinéticas de remoção de óleo para os experimentos com as emulsões e com a água de produção.

50 ppm		100 ppm		200 ppm		400 ppm		Água de Produção	
C _{OCS}	κ								
0,0	0,0145	0,00	0,0188	0,00	0,0180	0,00	0,0175	0,00	0,0277
0,1	0,0268	0,10	0,0211	0,10	0,0284	0,20	0,0181	0,05	0,0512
0,2	0,0476	0,20	0,0216	0,30	0,0359	0,30	0,0215	0,10	0,1839
0,3	0,0276	0,30	0,0530	0,40	0,0454	0,50	0,0340	0,20	0,1132
0,5	0,0384	0,50	0,0285	0,50	0,0367	0,60	0,0481	0,30	0,0987
-	-	0,70	0,0165	0,75	0,0358	0,70	0,0152	0,50	0,0536

Pode-se constatar através da Tabela 11 que a constante cinética κ de remoção de óleo é função da concentração de tensoativo (C_{OCS}), desta forma, com o aumento da concentração deste agente químico no processo, ocorre também acréscimo na constante cinética até a concentração ótima de tensoativo. Este fenômeno ocorre por ser o OCS um tensoativo iônico, e com o acréscimo da concentração deste no meio, a superfície das gotas do óleo começam a ser cobertas com as moléculas deste agente emulsificante, o que viabiliza a coalescência das gotículas de óleo, aumentando a constante κ até o ponto de eficiência máxima. Entretanto, com o aumento contínuo da concentração do tensoativo utilizado ocorre uma estabilização eletrostática, o que dificulta, conseqüentemente, o arraste das gotículas de óleo pelas bolhas de ar, causando uma diminuição da constante cinética (κ). Outra observação que pode ser feita, é com relação à presença de sais de Ca e Mg presentes na água de produção, onde os mesmos auxiliam no processo de flotação quando em presença de tensoativos iônicos, favorecendo a cinética do processo. Ainda da Tabela 11, verifica-se que as máximas constantes cinéticas foram obtidas para as concentrações ótimas de tensoativo determinadas no estudo da remoção de óleo.

A Figura 66 mostra a relação entre os dados experimentais e os calculados pela equação (16) ajustada com os dados apresentados na Tabela 11.

Analisando os resultados apresentados na Figura 66, pode-se observar que existe uma relação considerável entre os valores calculados e experimentais, o que mostra que um ajuste na cinética de 1ª ordem representa bem o comportamento da flotação do óleo na coluna.

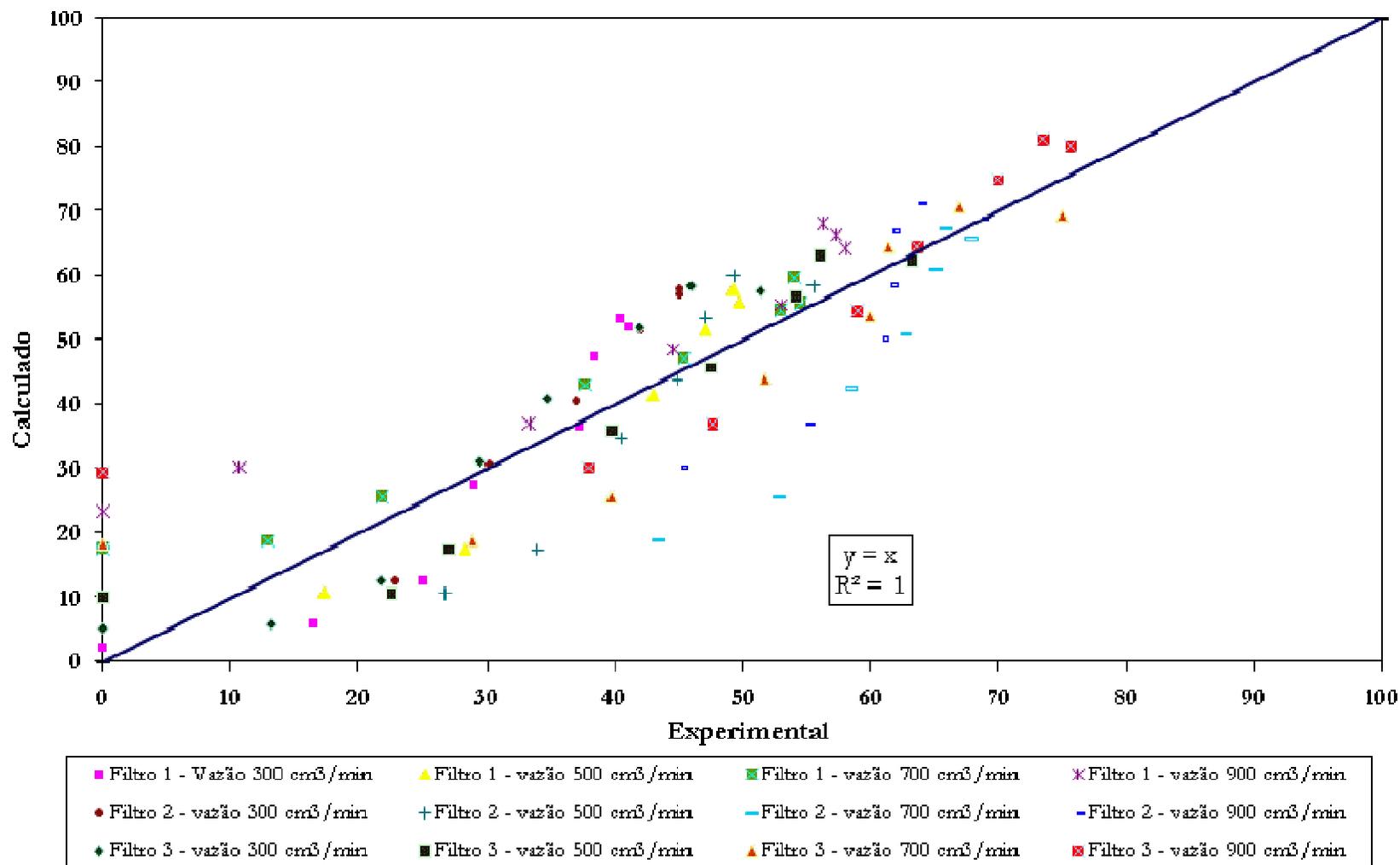


Figura 66. Modelo contendo os dados cinéticos experimentais e calculado para os parâmetros estudados da vazão, filtro, emulsão e concentração de tensoativo OCS (25°C).

IV.5 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO

IV.5.1 Introdução

Avaliar o comportamento de um sistema com relação a sua viscosidade pode ser um fator essencial para um bom desempenho de uma coluna de flotação. Quando esse sistema se apresenta contendo água de produção e óleo de coco saponificado (OCS), em determinadas concentrações: 0,045; 0,091; 0,182; 0,32; 0,45; 2,27 e 4,55 g/L^{-1} , é possível que ocorra variações significativas que venham incorrer em um maior ou menor arraste da fase oleosa que se deseja recuperar. Em função dessa possível interferência, foram obtidas algumas curvas representando esse perfil de comportamento da água de produção, para as variações de concentração do tensoativo acima descritas. A curva relacionando a concentração de OCS de 0,091 g/L^{-1} foi destacada em função de ser a curva onde foi obtido a maior eficiência de arraste da fase oleosa para a água de produção a $300\text{cm}^3/\text{min}$.

IV.5.2 Viscosidade do sistema

O comportamento hidrodinâmico de um sistema na presença de um tensoativo está diretamente relacionado com a viscosidade do meio. Devido a isto, foram realizados ensaios de viscosidade para as concentrações de trabalho utilizadas com a água de produção. Esse comportamento está representado na Figura 67.

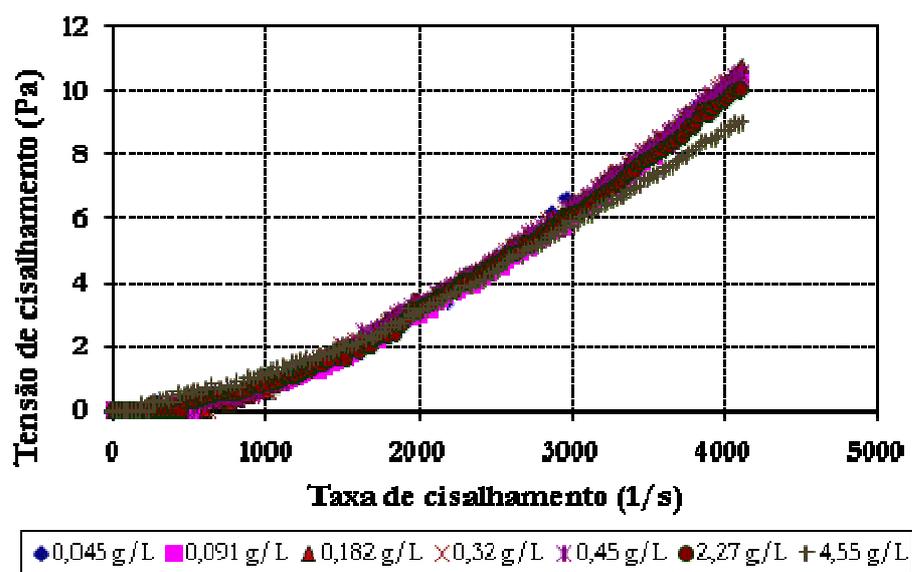


Figura 67. Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para as concentrações de tensoativo OCS (25°C).

Apesar do fluido em estudo (Figura 67) ter demonstrado um perfil de comportamento classificado como dilatante, a análise na faixa ideal de leitura aponta para um fluido de comportamento Newtoniano, no qual a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. O comportamento dilatante se deve, a alta rotação utilizada no equipamento (5000 rpm) durante a análise das amostras. Esta alta rotação promove um aumento de turbulência que interfere na leitura real da viscosidade.

O fluido Newtoniano apresenta um comportamento viscoso ideal onde a variação da taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento é linear. Para uma rotação de (1000 rpm), o que seria mais indicado, visto que as concentrações analisadas possuem uma viscosidade próxima a da água. Ao linearizar os pontos da Figura 67 na faixa de 0 a 1000 rpm, tem-se um perfil linear, portanto, o fluido estudado pode ser caracterizado como Newtoniano. Os fluidos mais comuns, como a água, o ar e a gasolina, são newtonianos em condições normais. (Fox e McDonald, 2001).

CAPÍTULO – V

CONCLUSÕES

V - CONCLUSÕES

Após o desenvolvimento desta tese pôde-se chegar às seguintes conclusões:

V.1 - DETERMINAÇÃO DA CMC

- Em função dos dados obtidos na Tabela 6 foi possível concluir que para o sistema (água de produção + tensoativo) houve um aumento da CMC do tensoativo. Devido à presença de pequenas gotículas de óleo dispersas na água, aumentando dessa forma a superfície disponível de saturação do tensoativo. O tensoativo OCS migrou para a superfície das gotículas de óleo antes de provocar a redução da tensão superficial .
- Com relação à área da cabeça do tensoativo concluiu-se que a remoção do óleo é realizada pela cauda do tensoativo, fator evidenciado pelo estudo do efeito do óleo na área superficial da parte polar do tensoativo, a qual permaneceu constante.

V.2 – ESTUDO HIDRODINÂMICO – 1

- Com os primeiros testes foi possível concluir que a captura do óleo é influenciada pelos diâmetros das bolhas de ar gerados no interior da coluna e pelas vazões, já que a concentração de tensoativo para esse experimento foi fixada em 0.091 g.L^{-1} . Desta forma, conclui-se que quanto menor forem os diâmetros das bolhas de ar, maior será a eficiência do processo visto que a área superficial das bolhas de ar aumenta, possibilitando uma maior interação bolha de ar/gota de óleo, facilitando a remoção da fase orgânica global. Os registros fotográficos para as duas vazões mostraram a diminuição no diâmetro das bolhas e no número de bolhas no interior da coluna, em função dos filtros e das vazões trabalhadas. O aumento da remoção da fase óleo aumentou de 44% para 63% com o aumento da vazão de 300 para $900 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

V.3 – ESTUDO HIDRODINÂMICO – 2

- Baseado nos resultados experimentais mais detalhados obtidos na coluna piloto, chegou-se a conclusão que a eficiência do processo é influenciada por dois principais parâmetros hidrodinâmicos: a área superficial das bolhas de ar e a vazão de ar injetada na coluna. Quanto à vazão de ar, pode-se concluir que quanto maior é o seu valor, maior é o número de bolhas de

ar dentro da coluna. Além disso, quanto menor for o diâmetro das bolhas de ar formadas, maior é a área superficial de contato disponível. Desta forma, em ambos os casos há um aumento na eficiência do processo devido a uma maior interação entre as bolhas de ar e as gotículas de óleo, facilitando a remoção da fase orgânica.

- Com relação à distribuição do tamanho das bolhas, observou-se que devido a não-uniformidade da placa porosa do filtro, há diferentes tamanhos de bolhas de ar dentro da coluna para cada filtro individual.
- A agregação eficiente (coalescência) das bolhas de ar na colisão, por sua vez, influencia diretamente na eficiência do processo. Os resultados obtidos mostraram um aumento no diâmetro da bolhas de ar em função do aumento das vazões. O aumento do diâmetro em função da porosidade dos filtros, obedeceu a seqüência 3, 2 e 1. O filtro 1 forma as bolhas de maior tamanho e a medida em que colidem (coalescem), seus diâmetros aumentam rapidamente até atingirem o topo da coluna.

V.4 – CINÉTICA DE REMOÇÃO DA FASE OLEOSA

- Dentre os resultados experimentais obtidos com a água de produção na coluna, foi possível propor uma expressão que relaciona os parâmetros físicos, aqueles totalmente independentes da concentração dos constituintes, com os parâmetros químicos, que se relacionam com os constituintes presentes no meio. Baseado em um método cinético de uma reação química, chegou-se aos valores médios de 1,31 e 0,026, que representam as inclinações das retas (η) e o coeficiente linear (κ). Os resultados mostraram que existe uma concentração mínima possível a ser atingida após o processo de remoção do óleo, isto se deve ao fato das gotículas serem muito pequenas, tornando-se praticamente impossível de serem removidas pelo método de flotação. Nesta etapa, a viscosidade da fase aquosa se torna muito alta impondo uma resistência à coalescência das gotículas de óleo. Neste nível de concentração apenas uma pequena quantia da composição do óleo está dissolvida na fase aquosa.

V.5 – CINÉTICA DE REMOÇÃO PARA EMULSÕES

- Com relação à propriedade do tensoativo de estabilizar emulsões de óleo em água, verificou-se que existe uma sinergia na remoção do óleo disperso na água, o que evidencia a movimentação das moléculas de tensoativo na interface das gotículas de óleo favorecendo sua coalescência. Este comportamento implicou em uma máxima eficiência para baixas

concentrações de tensoativo. Observou-se também que a remoção é realizada pela cadeia hidrocarbônica (parte não-polar), fato que foi claramente evidenciado pelo estudo do efeito do óleo na área superficial da cabeça do tensoativo (parte polar), que permaneceu constante. O tensoativo OCS pode ser utilizado para operar em baixas concentrações de óleo, como um agente efetivo para promover a separação de óleo-água, em uma coluna com injeção de bolhas de ar na base. Também foi observado que a 0.1 g.L^{-1} de concentração do mesmo, a taxa de coalescência alcança um máximo e mostra que o tensoativo nesta concentração age baixando a tensão interfacial, mas a superfície das gotas de óleo não é coberta pelos monômeros do tensoativo, resultando em uma repulsão eletrostática. Verifica-se ainda que a cinética de remoção do óleo é de 1ª ordem, devido aos dados terem ficado bem ajustados quando modelado com uma equação deste tipo. Constatou-se que há um acréscimo na constante cinética de remoção do óleo (K) até a concentração ótima de tensoativo, após este ponto o valor de (K) diminui devido ocorrer estabilização eletrostática em função do tensoativo utilizado ser iônico. Com os resultados experimentais foi possível obter um modelo não-linear que correlacionando a eficiência de remoção do óleo com a concentração de tensoativo, tempo de flotação e concentração de óleo. O coeficiente de regressão não-linear obtido foi $R = 0,94$.

Vale ressaltar a importância em se pesquisar e comparar novos métodos experimentais para a determinação do perfil de velocidade das bolhas na coluna, parâmetro de alta relevância para a caracterização hidrodinâmica do processo.

V.6 – COMPORTAMENTO REOLÓGICO

- A partir das análises realizadas nas amostras com água de produção e tensoativo, os resultados mostraram que os fluidos são do tipo Newtoniano, no qual a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. O perfil dilatante encontrado se deve a alta rotação utilizada no equipamento (5000 rpm) durante a análise das amostras. Esta alta rotação promoveu um aumento de turbulência que alterou a leitura real da viscosidade. Ao linearizar os pontos da Figura 67 na faixa de 1000 rpm, tem-se um perfil linear, portanto, o fluido estudado pode ser caracterizado como Newtoniano. Durante os experimentos não houve problemas referentes à viscosidade do meio. Este comportamento pode ser atribuído a uma das características do tensoativo que é a de baixar a tensão superficial, facilitando a solubilização do sistema. A eficiência de remoção do óleo ter sido alcançada com baixas concentrações de OCS é outro fator.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NR ISO 14001: 2004, Sistema de gestão ambiental – requisitos com orientações para uso, p. 1 - 24.

APLAN, F. F. *Flotation*. In: Kirk-Otmer: Encyclopedia of chemical technology. 3th. Ed., John Wiley & Sons, V.10, New York, 1980.

ARAÚJO, R. S. *Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais: aplicação às reações de sulfatação e epoxidação*. 216 f., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.

ARNOLD, K. E.; STEWART, M. *Surface production operations: design of oil handling systems and facilities*. 2.ed. Houston: Guf Publishing, 1998. v.1.

ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T. *Surfactants systems*. 1. ed. London: Chapman and hall, 1983.

BARROS NETO, E. L. *Extração de cobre utilizando microemulsões*. 69 f., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.

BELHATECHE, D. H. *Choose appropriate wastewater treatment Technologies*. Chemical Engineering Progress: vol. 91, N° 8, 32-51, 1995.

BOBBIO, A. P. e BOBBIO, F. O. *Química de processamento de alimentos*. 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1992.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; GALÃO, O. F. *Detergentes naturais e sintéticos: um guia técnico*. Londrina: UEL, 1999.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 393, de 08 de agosto de 2007. Considerando o art. 5º: O descarte de água produzida deverá obedecer a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L – In: Resoluções, 2007. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br> > acesso em: 23, dez. 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 112, de 14 de junho de 1982. Substâncias tensoativas aniônicas, utilizadas na composição de saneantes de qualquer natureza, devem ser biodegradáveis. *Diário Oficial da república federativa do Brasil*, Brasília, jun. 1982, Seção a, pt. 1, p. 10904.

BRASIL, N. I. *Introdução à engenharia química*. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 1999.

BURMANN, C. *Água: o combustível da vida*. Revista Petrobras, v.66, p. 19-21, janeiro, 2000.

CARVALHO, L. P. *Estudo comparativo do desempenho de coletores derivados de óleos vegetais na flotação de rejeitos de scheelita*. 1992. 108 f., Dissertação (Mestrado), DEQ/PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CARVALHO, C. H. M.; OLIVEIRA, R. C. G. *Estado da arte da técnica de redução de viscosidade de petróleos por emulsificação*. Rio de Janeiro: PETROBRÁS-CENPES-DIPILOT-SETRAF, 1997. 51 p. Relatório técnico.

CASAMATTA, G. *Contribution à l'analyse des mécanismes de transfert dans une membrane liquide- Mise au point d'une installation pilote*. 1976. Tese de doutorado, USP, Toulouse, França.

CASSOLA, M. S. *Análises dos reagentes utilizados no beneficiamento de fluorita por flotação*. Trabalho apresentado na disciplina "Estrutura de surfactantes na indústria mineral", EPUSP, p.419, 1992.

CASTRO DANTAS, T. N.; SOUSA, P.F. *A new alternative in petroleum emulsion break down: microemulsions*. First International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production, UFRJ Rio de Janeiro, Brazil, 267– 273, 1995.

CASTRO DANTAS, T. N. *Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion*. Elsevier Science Ltda, v.35, p.2219-2224, 2001.

CASTRO DANTAS, T. N.; MOURA, E. F.; SCATENA, H. Jr.; DANTAS NETO, A. A.; GURGEL, A. *Micellization and adsorption thermodynamics of novel surfactants at fluid interfaces*. Colloids and surface A: physicochemical and engineering aspects. vol.207, p.243–252, 2002.

CASTRO DANTAS, T. N.; NETO, M.H.L.; NETO, A.A. D. *Gallium extraction by microemulsions*. Elsevier. 56, pp.1089–1097, 2002.

CHEFTEL, J. C e CHEFTEL, H. *Introduction a la bioquímica e tecnologia de los alimentos*. Espanã: Editorial Acrebia, 1983. vol.1 e vol.2.

CHESTERS, A.K. *The modeling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding*. Trans Institution of Chemical Engineers, vol. 69, p.259-269, 1991.

CHIAVENATO, M. C. *Construção de um novo extrator para tratamento de águas residuais contaminadas com óleo*. 147 f., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1999.

COULALOGLOU, C. A.; TAVLARIDES, L. L. *Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-Liquid Dispersion*. Chem. Eng. Sci., 1977.

CUNHA, F. O. *Contribuições a análise da secagem de pastas em leito de jorro com partículas inerte*. 1999. 103 f. (Dissertação) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

CURBELO, F. D. S. *Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada*. 93 f., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2002.

DABROS, H. A. *Attachment of gas bubbles to solid surfaces from an impinging jet*. Emulsions, Foams and Thin Films, v. 24, p. 411-431, 2000.

DALEMONT, E. *O petróleo*. 2. ed. São Paulo: Difusão Européia, 1961, 186 p. Coleção Saber Atual.

DAVIES, J. T.; RIDEAL, E. K. *Interfacial Phenomena*, 2 ed., New York, Academic Press, 1963.

DONALD, E. M. *Can. J. Pharm. Sci.* n.5, p.81, 1970.

DUDENHOV, S. V.; SHUBOV, L.Y.; GLAZUNOV, L. A. *Fundamentos de la teoria y la practica de empleo de reactivos de flotacion*. Traducido por Okulik. URSS. Editorial Mir, 1980. p. 379-402.

ESKIN, D.; LEONENKO, Y.; VINOGRADOV, O. *Theoretical estimates of air bubble behavior in dense pipeline slurry flows*. Chemical Engineering and Processing, v.43, p.727-737, 2004.

FEITOSA, R. *Fundamentos de reologia de polímeros*. Caxias do Sul: Editora da Universidade de Caxias do Sul, 1997.

FINBOROUD, A.; FAUCHER, M.; SELLMAN, E. *New method for improving oil droplet growth for separation enhancement*. Society of Petroleum Engineer, Huston, Texas, 1999.

FIGUEIRA, H. V. O. *Flotação*. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1981. p. 130.

FLORENCIO, T. C. R. M. *Desenvolvimento de processos para obtenção de novos tensoativos esterificados a partir de óleos vegetais*. 112 f., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.

FONTES, M. S. B. *Estudo de sistemas microemulsionados visando sua aplicação em flotação*. 87 f., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1998.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T. *Introdução a mecânica dos fluidos*. Livro Técnico e Científico, 2001.

FRANK, F. *Wather: a comprehensive theatise*. v.4, New York, Plenum Press, 1975.

FREIRE, D. D. *Tratamento biológico de efluentes salinos - água de produção de petróleo*. 1999. Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

GAUDIN, A. M. *Principles of ore mineral dressing*. Mac Graw-Hill, New York, 1939.

- GRIFFIN, W. C. *J. Soc. Cosmetic Chem.*, n.1, p. 311,1949.
- GU, X; CHIANG, S. H. *A novel flotation column for oily water cleanup*. Separation and Purification Technology, v.16, p.193-203, january,1999.
- HADLER, K.; CILLIERS, J.J. *The relationship between the peak in air recovery and flotation bank performance*. Minerals Engineering, v.22, p.451-455, January, 2009.
- HAFSKJOLD, BJORN; CELIUS, H. K. B; AAMO, O. *Drop-drop coalescence in oil/water separation*. Society of Petroleum Engineer, New Orleans, p. 203-212, september, 1994.
- HAFSKJOLD, BJORN; MORROW, T. B.;CELIUS, H. K. B.; JOHNSON, D. R. *A new mathematical model for oil/water separation in pipes and tanks*. Society of Petroleum Engineer, Texas, 1999.
- HANSEN, B. R.; DAVIS, S. R. H. *Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water*. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, London, v. 72, p. 176-188, 1994.
- HAVERD, V. E.; WARR, G. G. *Cation Selectivity at Air/Anionic Surfactant Solution Interfaces*. Langmuir Center for Colloids and Interfaces, v. 16, n. 1, p 157–160, 2000.
- HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H. *Nature*. Londres,1943. p. 152.
- JAMESON, G. J. *Physics and hydrodynamics of bubbles*. The Scientific Basis of Flotation, v.75, p. 53-77, 1984.
- KELLY, E. G.; SPOTTISWOOD, D. J. *Introduction to minerals processing*. New York: John Wiley e Sons, 1982.
- KHATIB, Z. I. *Handling: Treatment and disposal of produced water in the offshore oil industry*. Society of Petroleum Engeneer, n.48992, 1998.
- KUMAR, A. *Droplet behaviour in liquid/liquid extraction*. Tese de doutorado, Swiss Fed. Nst. of Technology, Zurich, 1983.
- LANGE, K. R. *Surfactants: A practical handbook*. Philadelphia: Hanser Gardner Publications, 1999. p.237.
- LARSEN, D. W.; FRIBERG, S. E.; CHRISTENSON, H. *Mobility.of savent molecules in a nonaqueous lyotropic liquid crystal*. J. Am. Chem. Soc., v.102, p.6565-6566, 1980.
- LEITE, R. H. L. *Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões*. 1995. 111 f., Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- LEITE, J. Y. P. *Estudo e modelagem da flotação de barrita utilizando como coletor o óleo de mamona saponificado*.1992. 87 f., Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia,

Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

LEME, F. P. *Engenharia de saneamento ambiental*. 2ª Edição, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1984.

LU, S.; SOMASUNDARAN, P. *Tunable Synergism/Antagonism in a Mixed Nonionic/Anionic Surfactant Layer at the Solid/Liquid Interface*. Langmuir Center for Colloids and Interfaces, v. 24, n. 8, p 3874–3879, 2008.

MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos: Ênfase na indústria do petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MANIASSO, N. *Ambientes micelares em química analítica*. Química Nova, v.24, n.1, p.87-93, 2001.

MARIANO, J. B. *Impactos ambientais do refino de petróleo*. 2001. 216f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MARTEUS, C. R. *Emulsion and water – soluble paints and coating*, 1 ed., Reinhold Publishing Corporation, 1964.

MARTIN, A. N. P. *Physical pharmacy*. 2 ed., Leo e Freberg, Philadelphia, 1970.

MOOSAI, R.; DAWE, R. A. *Oily wastewater cleanup by gas flotation*. West Indian J. Eng., v. 25, n. 1, p.25-41, 2002.

MOOSAI, R.; DAWE, R. A. *Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup*, v.33, p.303-314, 2003.

MOTA, S. *Preservação e conservação de recursos hídricos*. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

MOURA, E. F. *Síntese de novos tensoativos aminados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão de aço-carbono*. 2002. 233 p., Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MOURA, M. C. P. A. *Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos*. 2001. 180 p., Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MOTOMURA, K.; IWANAGA, S.; YAMANAKA, M.; ARATONO, M.; MATUURA, R. *Thermodynamic studies on adsorption at interfaces: V. adsorption from micellar solution*. J. colloid interface Sci., v. 86, p.151-157, 1982.

NICHOLSON, J. D. *Dynamic light scattering from water microemulsions in organic median*. Department of Chemistry, Manchester, 1976.

NIEWIADOMSKI, M.; NGUYEN, A. V.; HUPKA, J.; NALASKOWSKI, J.; MILLER, J. D. *Air bubble and oil droplet interactions in centrifugal fields during air-sparged hydrocyclone flotation*. International journal of environment and pollution, v. 30, nº 2, p.313-331, 2007.

NIKOLOV, A. D.; RANDIE, M.; SHETTY, C. S.; WASEN, D. T. *Chemical demulsification of oil-in-water emulsion using air-flotation: the importance of film thickness stability*. Chem. Eng. Comm., p.337-350, 1996.

NOME, F.; NEVES, A.; IONESCU, L. G. *Solution Behavior of Surfactant: theoretical and applied aspects*, v.2, New York, 1982.

NUNES, J. A. *Tratamento Físico-Químico de Efluentes Industriais*, 5ªed., Aracaju: Gráfica e editora J. Andrade, 1993, p.277..

OLIVEIRA, R. C. G.; CARVALHO, C. H. M.; MARQUES, L. C. C. *Aprimoramento da metodologia para determinação da temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina em petróleos pesados por reologia*. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE HIDROCARBONETOS, 3., 1992, Rio de Janeiro. Trabalhos técnicos... Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro do Petróleo, 1992. p. 128.

OLIVEIRA, R. C. G.; POUBEL, U.; LUIZ, Z. N. *Levantamento da reologia do blend de petróleos do campo de albacora e suas emulsões sinteticamente preparadas*. Rio de Janeiro: PETROBRÁS-CENPES-DIPLOT-SETRAF, 1993. 16 p. Comunicação técnica SETRAF 002/93.

OLIVERIA, R. C. G.; GONZÁLEZ, G. M.; OLIVEIRA, J. F. *Aspectos interfaciais e operacionais da flotação de óleo por gás dissolvido*. Boletim Técnico Petrobrás, v.40, n.1, p.13-18, 1997.

OLIVERIA, R. C. G.; GONZALES, G.; OLIVEIRA, A. P. A.; OLIVEIRA, J. F. *Dissolved gás flotation and gás stripping techniques applied to produced water treatment*. Anais do Environmental Technology for Oil Pollution. Poland: 1999.

PATRÍCIO, A. A. R. *Estudo de parâmetros hidrodinâmicos de uma coluna de flotação utilizada para o tratamento de águas produzidas de petróleo*. 30 p. Monografia (Graduação), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PRH 14-ANP, 2006.

PELEKA, E. N.; MATIS, K. A.; BLOCHER, C.; NENOV, V. MAVROV, V. *The recovery of copper from a copper mine effluent in a hybrid flotation/microfiltration cell*. International Journal of environment and Pollution. vol. 30. n.2. p. 273-286, 2007.

PERRON, M. R. *Physicochimie des composés amphiphiles*. Centre National de La Recherche Scientifique, Paris, 1979.

PINTO, C.H.C., *“Vermiculita hidrofobizada como agente adsorvente de óleos em águas”*. Dissertação de Mestrado, Natal-RN, DEQ/UFRN, 254p,1994.

POMBEIRO, A. J. L. *Técnicas e operações unitárias em química laboratorial*. 3. ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1998, p. 175 - 182.

PRINCE, L. M. *Microemulsions: theory and practice*. London, Academic press, 1977.

- PRYOR, E. J. *Mineral Processing*. London, Elsevier, 1985.
- RABOCKAI, T. *Físico química de superfícies*. São Paulo: Organizações dos Estados Americanos, 1979. p. 3-70.
- REALI, M. A. P.; PENETRA, R. G.; CAMPOS, J. R. *Dissolved-air flotation associated with an anaerobic reactor, as applied to sewage treatment*. International Journal of environment and Pollution. vol. 30. n.2. p. 178-196, 2007.
- REAY, G. A.; RATCLIFF, G. A. *Removal of fine particles from a water by dispersed air flotation: effects of bubble size on collection efficiency*. Can. J. Chem. Eng., v.51, p. 178-185, 1973.
- RIBEIRO JR, C. P. ; LAGE, P. L. C. *Experimental Study on bubble size distributions in a direct-contact evaporator*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 21, p. 69-81, 2004_(a).
- RIBEIRO JR, C. P. ; LAGE, P. L. C. *Direct-contact evaporation in the homogeneous and heterogeneous bubbling regimes. Part I: experimental analysis*. Elsevier Science Ltda, v.47, p.3825-3840, 2004_(b).
- RICO, I. *Les microemulsions: definition et applications pratiques*. J. Chem. Phys., v.80, n.5, 1983.
- RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. *Overview of flotation as a wastewater treatment technique*. Minerals Engineering, v.15, p. 139-155, december, 2002.
- RULYOV, N. N. *Turbulent microflotation: theory and experiment*. Colloids and surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects. v. 192, p.73-91, 2001.
- SHAW, D. J. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. p. 185.
- SHOTT, H. J. *Pharm. Sci. Hidrophile-lipophile balance and nonionic surfactants*, J. Pharm. Sci. 58, p.1143-1149, 1969.
- STRICKLAND, W. T. *Laboratory results of cleaning produced water by gas flotation*. Society of Petroleum Engineer, n.7805, p. 175-190, 1980.
- STRICKLAND, J. A. *The froth flotation process: past, present and future*. The scientific basis of flotation, v. 75, p. 3-51, 1984.
- SUTHERLAND, K. L.; WARK, I. W. *Principles of flotation*. Melbourne, Aust. Inst. Min. Met. Inc., 1955.
- SUTULOV, A. *Flotacion de minerales*. Instituto de investigaciones tecnologicas. Universidade de Concepcion. Concepcion, Chile, 1963.
- THOMAS, J. E. *Fundamentos da engenharia de petróleo*. Rio Grande do Sul: Interciência, 2001.

TORAL, M. T. *Fisicoquímica das superfícies y sistemas dispersos*. Espanha: Edições Urmo, 1973.

VIDAL, F. W. H.; MUNHOZ, N. R. G. *Estudos de concentração de barritas da Bahia*. In: ENCONTRO DE HEMISFÉRIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL E IX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 1., 1982, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: 1982. v. 1, p. 461-470.

VIANA, F. A. *Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica*. 159 f., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1992.

VLACK, V.L. *Princípios de ciência e tecnologia dos materiais*. 4. ed. São Paulo: Campus LTDA, 1973. p. 566.

WINSOR, P. A. *Hydrotrophy, solubilization and related emulsification processes IX*. Trans. Faraday Soc. v. 46, p.762-772, 1950.

YOUYI, Z.; QIANG, Z.; YABIN, N. *Development of a new high effective flotation device used for water treatment*. Society of Petroleum Engineer, n.65373, February, 2001.

ANEXOS

Anexo I– A Legislação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

- No Brasil, a resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357 – Art. 21 e 34 de 17/03/2005, determina que o TOG máximo para o descarte de água produzida no mar seja de 20 mg/L (Mota, 1995).

- RESOLUÇÃO CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 68-69.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008
Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 68-69

Correlação:

- Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º do art. 34 da Resolução CONAMA nº 357/05 e acrescenta os §6º e 7º

Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, no uso das competências que lhe são conferidas pelos arts. 6º, inciso II e 8º, inciso VII, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, e tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno;

Considerando que a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece em seu art. 44 que o CONAMA, no prazo máximo de um ano, complementará, onde couber, condições e padrões de lançamento de efluentes previstos nesta Resolução, e

Considerando que a Resolução CONAMA nº 370, de 6 de abril de 2006, prorrogou o prazo para complementação das condições e padrões de lançamentos de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução CONAMA nº 357, de 2005, até 18 de março de 2007, resolve:

Art 1º O inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA nº 357, de 17 de março 2005, passam a vigorar com a seguinte redação.

“Art. 34.

§ 4º

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura, desde que não comprometa os usos previstos para o corpo d’água;

§ 5º Padrões de lançamento de efluentes:

TABELA X - LANÇAMENTO DE EFLUENTES	
PADRÕES	
Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁶⁺
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ³⁺

Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercurio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
Parâmetros orgânicos	Valor máximo
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2 cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

§ 6º O parâmetro boro total não será aplicável a águas salinas, devendo o CONAMA definir regulamentação específica, no prazo de seis meses a contar da publicação desta Resolução.

§ 7º O parâmetro nitrogênio amoniacal total não será aplicável em sistemas de tratamento de esgotos sanitários.

.....” (NR)

Art. 2º O CONAMA criará grupo de trabalho para, no prazo máximo de 180 (cento e oitenta) dias, apresentar propostas complementares sobre condições e padrões de lançamento de efluentes para o setor de saneamento.

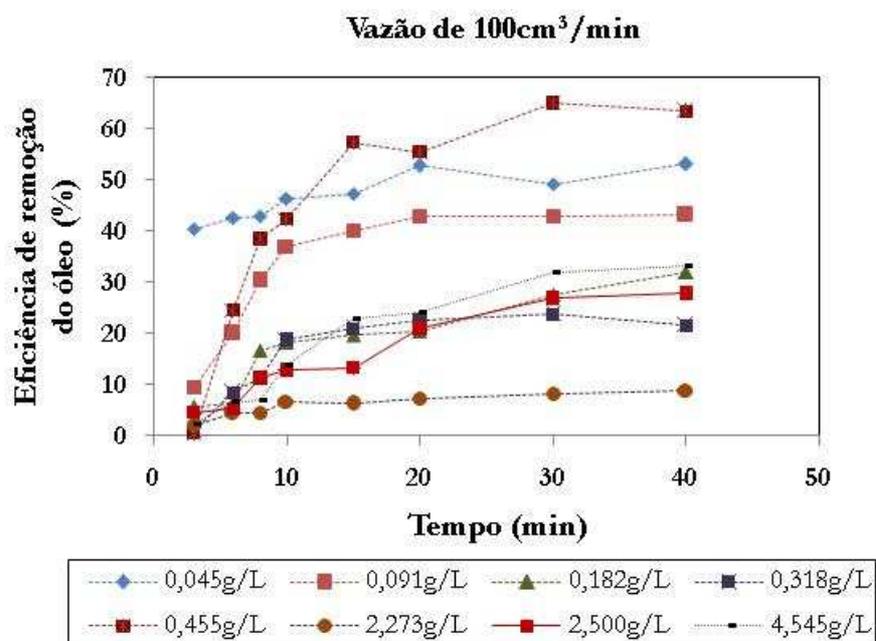
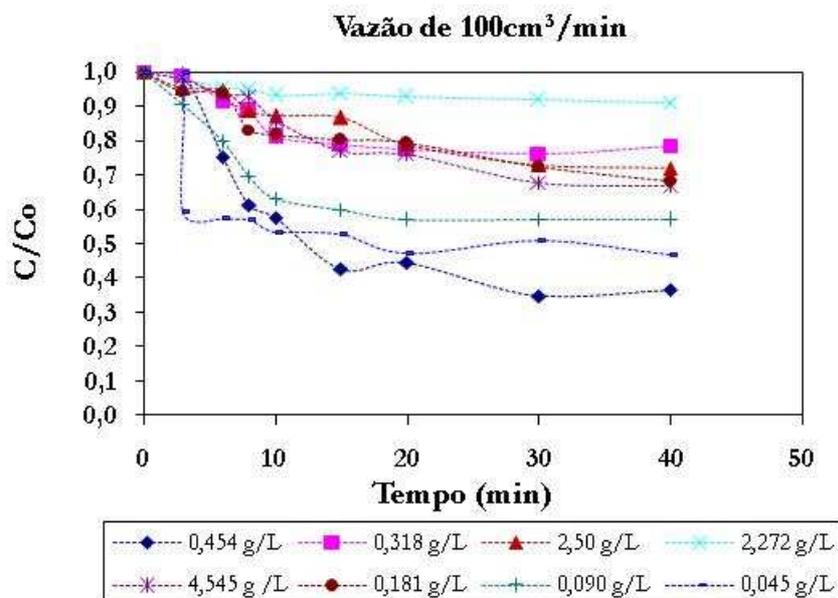
Art. 3º O CONAMA, no prazo máximo de 180 (cento e oitenta) dias, através da criação de grupo de trabalho, avaliará proposta de novos parâmetros para substâncias inorgânicas e orgânicas não contempladas na Tabela X da Resolução CONAMA n° 357, de 2005.

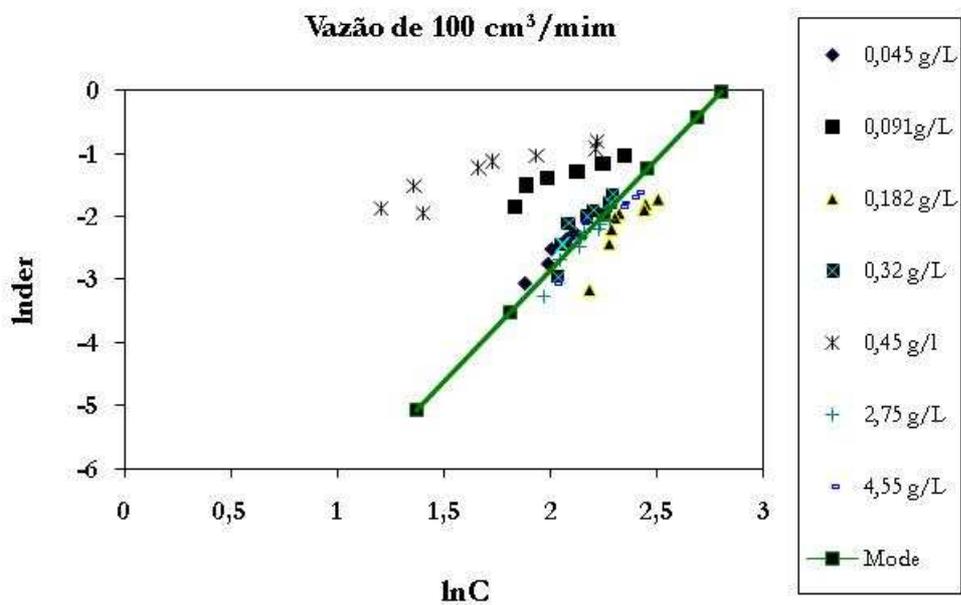
Parágrafo único. O grupo de trabalho, dentre outros parâmetros, avaliará o estabelecimento de limite para a soma das concentrações dos parâmetros de metais pesados.

Art. 4º Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

MARINA SILVA – Presidente do Conselho

Anexo II – Cinética de remoção da fase oleosa para a vazão de 100 cm³/min.





Concentração (g/L)	Parâmetro influência da concentração (η)	Velocidade específica (parâmetro físico) (κ)
0.045	3,433	0,00008
0,091	1,275	0,01821
0,182	3,740	0,00002
0,318	3,659	0,00004
0,455	1,021	0,00005
2,273	3,619	0,00004
4,545	3,213	0,00008

Anexo III – Dados cinéticos para as emulsões

Concentração de óleo 50 ppm											
Concentração de tensoativo = 0,0 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	0,609			0,609	23,06	57,66	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,556			0,556	21,12	52,81	0,9159	5	8,41	0,088	
10	0,536			0,536	20,39	50,98	0,8842	10	11,58	0,123	
20	0,450			0,450	17,24	43,11	0,7477	20	25,23	0,291	
30	0,433			0,433	16,62	41,56	0,7208	30	27,92	0,328	
45	0,352	0,463		0,408	15,69	39,22	0,6803	45	31,97	0,385	
60	0,365			0,365	14,13	35,34	0,6129	60	38,71	0,490	
90	0,298	0,392		0,345	13,40	33,51	0,5811	90	41,89	0,543	
120	0,365	0,254		0,310	12,10	30,26	0,5248	120	47,52	0,645	
Concentração de tensoativo = 0,1 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	0,607	0,442	0,445	0,498	19,00	47,50	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,513	0,357		0,435	16,70	41,74	0,8787	5	12,13	0,129	
10	0,335	0,365		0,350	13,59	33,96	0,7150	10	28,50	0,335	
20	0,285	0,449	0,483	0,285	11,21	28,02	0,5899	20	41,02	0,528	
30	0,396	0,318	0,267	0,267	10,55	26,37	0,5552	30	44,48	0,588	
45	0,281	0,289	0,238	0,238	9,49	23,72	0,4993	45	50,07	0,694	
60	0,187	0,109	0,502	0,187	7,62	19,05	0,4011	60	59,89	0,913	
90	0,265	0,162	0,232	0,162	6,71	16,77	0,3530	90	64,70	1,041	
120	0,299	0,112	0,169	0,169	6,96	17,41	0,3665	120	63,35	1,004	
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,2 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	0,362	0,338	0,402	0,367	14,22	35,55	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,219	0,315	0,309	0,281	11,06	27,65	0,7778	5	22,22	0,251	
10	0,211			0,211	8,50	21,25	0,5977	10	40,23	0,515	
20	0,142	0,128	0,127	0,132	5,62	14,05	0,3953	20	60,47	0,928	
30	0,168	0,118	0,152	0,135	5,72	14,30	0,4022	30	59,78	0,911	
45	0,151	0,131	0,124	0,135	5,73	14,33	0,4030	45	59,70	0,909	
60	0,160	0,125	0,111	0,132	5,61	14,02	0,3944	60	60,56	0,930	
90	0,123	0,085	0,110	0,106	4,66	11,64	0,3275	90	67,25	1,116	
120	0,121	0,152	0,082	0,118	5,11	12,77	0,3593	120	64,07	1,024	
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,3 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	0,260	0,274	0,422	0,348	13,51	33,79	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,240	0,285	0,245	0,257	10,16	25,41	0,7521	5	24,79	0,285	
10	0,213	0,200		0,207	8,33	20,84	0,6168	10	38,32	0,483	
20	0,140	0,167	0,123	0,143	6,02	15,06	0,4457	20	55,43	0,808	
30	0,148	0,152	0,124	0,141	5,95	14,88	0,4403	30	55,97	0,820	
45	0,139	0,124		0,132	5,59	13,98	0,4137	45	58,63	0,883	
60	0,121			0,121	5,21	13,02	0,3853	60	61,47	0,954	
90	0,096	0,182	0,073	0,117	5,06	12,64	0,3741	90	62,59	0,983	
120	0,111	0,096	0,137	0,115	4,97	12,44	0,3681	120	63,19	1,000	
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,5 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	0,166	0,182	0,266	0,266	10,51	26,28	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,235	0,172	0,156	0,204	8,23	20,56	0,7824	5	21,76	0,245	
10	0,185	0,153	0,112	0,169	6,96	17,39	0,6618	10	33,82	0,413	
20	0,133	0,099		0,116	5,02	12,56	0,4779	20	52,21	0,738	
30	0,136	0,135	0,085	0,110	4,80	12,01	0,4570	30	54,30	0,783	
45	0,065	0,078	0,144	0,096	4,28	10,70	0,4071	45	59,29	0,899	
60	0,121	0,111	0,098	0,105	4,60	11,51	0,4378	60	56,22	0,826	
90	0,071	0,097	0,077	0,087	3,96	9,91	0,3769	90	62,31	0,976	
120	0,089	0,095	0,098	0,089	4,04	10,09	0,3839	120	61,61	0,957	

Concentração de óleo 100 ppm										
Concentração de tensoativo = 0,0 g/L										
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	ln (Co/Ct)
0	0,529	0,623		0,576	21,85	109,27	1,0000	0	0,00	0,000
5	0,529	0,432		0,529	20,14	100,68	0,9213	5	7,87	0,082
10	0,458	0,485		0,472	18,03	90,16	0,8251	10	17,49	0,192
20	0,203	0,315		0,315	12,30	61,52	0,5630	20	43,70	0,374
30	0,213	0,312		0,263	10,38	51,92	0,4751	30	52,49	0,744
45	0,237			0,237	9,45	47,25	0,4325	45	56,75	0,838
60	0,236			0,236	9,41	47,07	0,4308	60	56,92	0,842
90	0,254			0,254	10,07	50,36	0,4609	90	53,91	0,775
120	0,246			0,246	9,78	48,90	0,4475	120	55,25	0,804
Obs:										
Concentração de tensoativo = 0,05 g/L										
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	ln (Co/Ct)
0	0,563	0,623		0,593	22,48	112,38	1,0000	0	0,00	0,000
5	0,529			0,529	20,14	100,68	0,8958	5	10,42	0,110
10	0,385	0,485		0,485	18,53	92,63	0,8242	10	17,58	0,193
20	0,385	0,315		0,385	14,87	74,33	0,6614	20	33,86	0,413
30	0,152	0,377		0,265	10,46	52,29	0,4653	30	53,47	0,765
45	0,237	0,238		0,238	9,47	47,35	0,4213	45	57,87	0,864
60	0,337	0,185		0,261	10,33	51,64	0,4596	60	54,04	0,777
90	0,213	0,254		0,234	9,32	46,61	0,4148	90	58,52	0,880
120	0,246			0,246	9,78	48,90	0,4351	120	56,49	0,832
Obs:										
Concentração de tensoativo = 0,1 g/L										
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	ln (Co/Ct)
0	1,411	1,688		1,688	62,54	156,36	1,0000	0	0,00	0,000
5	1,449	1,882		1,449	53,80	134,49	0,8602	5	13,98	0,131
10	0,970	1,573		1,272	47,30	118,26	0,7563	10	24,37	0,249
20	1,151			1,151	42,89	107,24	0,6858	20	31,42	0,397
30	0,919	1,065		0,992	37,08	92,69	0,5928	30	40,72	0,523
45	0,672	0,865		0,769	28,90	72,25	0,4620	45	53,80	0,772
60	0,623	0,582		0,603	22,82	57,06	0,3649	60	63,51	1,008
90	0,530	0,485		0,508	19,35	48,37	0,3094	90	69,06	1,173
120	0,365	0,563		0,464	17,76	44,39	0,2839	120	71,61	1,259
Obs:										
Concentração de tensoativo = 0,2 g/L										
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	ln (Co/Ct)
0	0,593	0,535	0,685	0,604	22,89	114,46	1,0000	0	0,00	0,000
5	0,517	0,530	0,670	0,524	19,93	99,67	0,8708	5	12,92	0,138
10	0,531	0,513	0,461	0,487	18,60	92,99	0,8124	10	18,76	0,208
20	0,382	0,385	0,287	0,384	14,81	74,06	0,6470	20	35,30	0,435
30	0,268	0,252	0,438	0,260	10,29	51,46	0,4496	30	55,04	0,799
45	0,180	0,194	0,349	0,187	7,62	38,11	0,3329	45	66,71	1,100
60	0,828	0,167	0,279	0,167	6,89	34,45	0,3010	60	69,90	1,201
90	0,333	0,126	0,645	0,126	5,39	26,95	0,2354	90	76,46	1,446
120										
Obs:										
Concentração de tensoativo = 0,3 g/L										
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	ln (Co/Ct)
0	0,568	0,642	0,654	0,648	24,49	122,45	1,0000	0	0,00	0,000
5	0,443	0,394	0,569	0,469	17,93	89,64	0,7320	5	26,80	0,312
10	0,442	0,444	0,256	0,381	14,71	73,54	0,6006	10	39,94	0,510
20	0,312	0,442		0,312	12,20	60,98	0,4980	20	50,20	1,066
30	0,277	0,395	0,321	0,358	13,88	34,70	0,2833	30	71,67	1,261
45	0,219	0,327		0,273	10,77	26,92	0,2198	45	78,02	1,515
60	0,211			0,211	8,50	21,25	0,1735	60	82,65	1,751
90	0,213	0,251		0,232	9,27	23,17	0,1892	90	81,08	1,665
120										
Obs:										
Concentração de tensoativo = 0,4 g/L										
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	ln (Co/Ct)
0	0,775	0,900	1,265	0,775	29,14	72,84	1,0000	0	0,00	0,000
5	0,455	0,463		0,463	17,72	44,30	0,6082	5	39,18	0,497
10	0,415	0,318	0,373	0,369	14,27	35,67	0,4897	10	51,03	0,714
20	0,226	0,232	0,185	0,214	8,62	21,55	0,2959	20	70,41	1,218
30	0,156	0,169	0,193	0,173	7,10	17,74	0,2436	30	75,64	1,412
45	0,112	0,126	0,171	0,136	5,77	14,42	0,1979	45	80,21	1,620
60	0,096	0,112	0,133	0,123	5,26	13,15	0,1806	60	81,94	1,712
90	0,091	0,116	0,132	0,124	5,32	13,29	0,1825	90	81,75	1,701
120	0,142	0,113	0,096	0,117	5,06	12,65	0,1737	120	82,63	1,751
Obs:										
Concentração de tensoativo = 0,5 g/L										
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	ln (Co/Ct)
0	0,607	0,605	0,647	0,606	22,95	114,76	1,0000	0	0,00	0,000
5	0,547	0,570	0,446	0,521	19,84	99,21	0,8645	5	13,55	0,146
10	0,450	0,418	0,424	0,450	17,24	86,22	0,7513	10	24,87	0,286
20	0,398	0,410	0,470	0,398	15,34	76,71	0,6684	20	33,16	0,570
30	0,394	0,295	0,210	0,345	13,38	66,92	0,5831	30	41,69	0,539
45	0,312	0,259	0,156	0,286	11,23	56,13	0,4891	45	51,09	0,715
60	0,198	0,180	0,131	0,189	7,69	38,47	0,3352	60	66,48	1,093
90	0,162	0,168	0,219	0,165	6,82	34,08	0,2970	90	70,30	1,214
120										
Obs:										
Concentração de tensoativo = 0,7 g/L										
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	ln (Co/Ct)
0	0,662	0,822	0,726	0,737	27,73	138,67	1,0000	0	0,00	0,000
5	0,606	0,683	0,712	0,667	25,18	125,92	0,9081	5	9,19	0,096
10	0,611	0,634	0,696	0,611	23,14	115,68	0,8342	10	16,58	0,181
20	0,486	0,520	0,585	0,530	20,18	100,92	0,7278	20	27,22	0,318
30	0,419	0,524	0,533	0,472	18,03	90,16	0,6501	30	34,99	0,431
45	0,305	0,320	0,363	0,363	14,06	70,31	0,5070	45	49,30	0,679
60	0,281	0,331	0,338	0,317	12,37	61,83	0,4459	60	55,41	0,808
90	0,232	0,256	0,304	0,244	9,71	48,53	0,3500	90	65,00	1,050
120										
Obs:										

Concentração de óleo 200 ppm											
Concentração de tensoativo = 0,0 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	1,065	1,355		1,065	39,75	198,74	1,0000	0	0,00	0,000	
5	1,106	0,729		0,918	34,35	171,75	0,8642	5	13,58	0,146	
10	0,689	0,823		0,823	30,89	154,46	0,7772	10	22,28	0,252	
20	0,908	0,602		0,755	28,40	142,02	0,7146	20	28,54	0,336	
30	0,578	0,756		0,667	25,18	125,92	0,6336	30	36,64	0,456	
45	0,654	0,577		0,616	23,30	116,50	0,5862	45	41,38	0,534	
60	0,542	0,667		0,605	22,90	114,49	0,5761	60	42,39	0,552	
90	0,501	0,527		0,514	19,59	97,93	0,4928	90	50,72	0,708	
120	0,536	0,623		0,580	21,98	109,91	0,5531	120	44,69	0,592	
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,1 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	1,023	0,979		1,001	37,41	187,03	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,970	0,829		0,900	33,69	168,46	0,9007	5	9,93	0,105	
10	0,765	0,782		0,774	29,08	145,41	0,7775	10	22,25	0,252	
20	0,472	0,533	0,628	0,544	20,70	103,48	0,5533	20	44,67	0,592	
30	0,865	0,607	0,553	0,736	27,71	69,27	0,3704	30	62,96	0,993	
45	0,652	0,675	0,600	0,642	24,28	60,70	0,3246	45	67,54	1,125	
60	0,652	0,632		0,642	24,27	60,67	0,3244	60	67,56	1,126	
90	0,513	0,685		0,599	22,70	56,74	0,3034	90	69,66	1,193	
120	0,642			0,642	24,27	60,67	0,3244	120	67,56	1,126	
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,3 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	1,128	1,025	1,141	1,098	40,95	204,77	1,0000	0	0,00	0,000	
5	1,193	0,891	1,129	1,010	37,73	188,67	0,9214	5	7,86	0,082	
10	0,987	0,919	0,807	0,904	33,87	169,34	0,8270	10	17,30	0,190	
20	0,709	0,731	0,634	0,691	26,07	130,37	0,6367	20	36,33	0,451	
30	0,561	0,593	0,687	0,614	23,23	116,17	0,5673	30	43,27	0,567	
45	0,388	0,395	0,532	0,438	16,82	84,09	0,4106	45	58,94	0,890	
60	0,353	0,401	0,431	0,395	15,23	76,16	0,3719	60	62,81	0,989	
90	0,193	0,218	0,262	0,224	8,99	44,94	0,2195	90	78,05	1,517	
120											
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,4 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	1,375	1,311	1,299	1,328	49,38	246,91	1,0000	0	0,00	0,000	
5	1,245	1,058		1,152	42,91	214,56	0,8690	5	13,10	0,140	
10	1,267	0,845	0,968	1,027	38,35	191,74	0,7766	10	22,34	0,253	
20	0,799	0,918	0,768	0,828	31,09	155,44	0,6295	20	37,05	0,463	
30	0,637	0,661	0,520	0,606	22,95	114,76	0,4648	30	53,52	0,766	
45	0,490	0,422	0,356	0,423	16,24	81,22	0,3290	45	67,10	1,112	
60	0,518	0,443	0,500	0,472	18,03	45,08	0,1826	60	81,74	1,701	
90	0,520	0,500	0,466	0,495	18,90	47,26	0,1914	90	80,86	1,653	
120											
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,5 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	1,235	1,051		1,051	39,24	196,18	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,746	0,966		0,851	31,92	159,59	0,8135	5	18,65	0,206	
10	0,526	0,389		0,526	20,03	100,13	0,5104	10	48,96	0,673	
20	0,247	0,449		0,312	12,20	60,98	0,3108	20	68,92	1,169	
30	0,458	0,592		0,592	22,44	56,10	0,2860	30	71,40	1,252	
45	0,208	0,349		0,279	10,97	54,85	0,2796	45	72,04	1,274	
60	0,145	0,385		0,265	10,48	52,38	0,2670	60	73,30	1,321	
90	0,256	0,215		0,236	9,40	46,98	0,2395	90	76,05	1,429	
120											
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,75 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	1,230	0,836		1,033	38,58	192,88	1,0000	0	0,00	0,000	
5											
10	0,785	0,670		0,728	27,40	136,99	0,7102	10	28,98	0,342	
20	0,425	0,555		0,490	18,71	93,54	0,4850	20	51,50	0,724	
30	0,413	0,457		0,435	16,70	83,48	0,4328	30	56,72	0,837	
45	0,415	0,445		0,430	16,51	82,56	0,4281	45	57,19	0,849	
60	0,386	0,365		0,376	14,52	72,59	0,3764	60	62,36	0,977	
90	0,396	0,321		0,359	13,90	69,48	0,3602	90	63,98	1,021	
120	0,421	0,215		0,318	12,41	62,07	0,3218	120	67,82	1,134	
Obs:											

Concentração de óleo 400 ppm											
Concentração de tensoativo = 0,0 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	0,997	0,629	0,616	0,616	23,32	582,96	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,489	0,526	0,632	0,549	20,87	521,67	0,8949	5	10,51	0,111	
10	0,532	0,489		0,511	19,46	486,45	0,8345	10	16,55	0,181	
20	0,342	0,475	0,385	0,430	16,51	412,82	0,7081	20	29,19	0,345	
30	0,393			0,393	15,16	378,97	0,6501	30	34,99	0,431	
45	0,328			0,328	12,78	319,51	0,5481	45	45,19	0,601	
60	0,207	0,300	0,230	0,246	9,77	244,20	0,4189	60	58,11	0,870	
90	0,226	0,263		0,245	9,73	243,13	0,4171	90	58,29	0,875	
120	0,321	0,208	0,300	0,254	10,07	251,82	0,4320	120	56,80	0,839	
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,2 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	1,215	1,219	1,487	1,217	45,31	453,09	1,0000	0	0,00	0,000	
5	1,342	1,126	1,128	1,127	42,02	420,16	0,9273	5	7,27	0,075	
10	1,001	0,897	0,792	1,001	37,41	374,06	0,8256	10	17,44	0,192	
20	0,907	0,890	0,797	0,844	31,64	316,43	0,6984	20	30,16	0,359	
30	0,697	0,592	0,583	0,624	23,61	236,11	0,5211	30	47,89	0,652	
45	0,570	0,566	0,504	0,547	20,78	207,82	0,4587	45	54,13	0,779	
60	1,026	1,018	0,942	0,995	37,20	185,99	0,4105	60	58,95	0,890	
90	0,833	0,800	0,784	0,806	30,26	151,29	0,3339	90	66,61	1,097	
120											
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,3 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	1,127	1,037	0,987	1,082	40,37	403,69	1,0000	0	0,00	0,000	
5	1,145	0,926	0,887	0,986	36,86	368,57	0,9130	5	8,70	0,091	
10	1,215	1,005	0,958	0,865	32,41	324,11	0,8029	10	19,71	0,220	
20	0,661	0,654	0,771	0,695	26,22	262,21	0,6495	20	35,05	0,431	
30	0,412	0,407	0,467	0,429	16,46	164,64	0,4078	30	59,22	0,897	
45	0,271	0,257	0,350	0,293	11,49	114,88	0,2846	45	71,54	1,257	
60	0,683	0,679	0,525	0,629	23,79	118,97	0,2947	60	70,53	1,222	
90	0,761	0,773	0,663	0,663	25,04	125,19	0,3101	90	68,99	1,171	
120											
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,5 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	0,414	0,417		0,416	15,98	399,55	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,336	0,370		0,353	13,70	342,38	0,8569	5	14,31	0,154	
10	0,254	0,314		0,284	11,17	279,26	0,6989	10	30,11	0,358	
20	0,266	0,136		0,201	8,13	203,34	0,5089	20	49,11	0,675	
30	0,771	0,611		0,691	26,06	130,31	0,3262	30	67,38	1,120	
45	0,481	0,544		0,513	19,53	97,66	0,2444	45	75,56	1,409	
60	0,546			0,546	20,76	103,79	0,2598	60	74,02	1,348	
90	0,515			0,515	19,62	98,11	0,2456	90	75,44	1,404	
120	0,455	0,510		0,483	18,43	92,17	0,2307	120	76,93	1,467	
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,6 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	0,678	0,408		0,543	20,65	516,18	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,404	0,424		0,414	15,93	398,18	0,7714	5	22,86	0,260	
10	0,421	0,239	0,280	0,313	12,24	306,10	0,5930	10	40,70	0,523	
20	1,134	1,135	0,994	1,088	40,58	202,88	0,3930	20	60,70	0,934	
30	1,183	1,457	1,326	1,322	49,15	245,75	0,4761	30	52,39	0,742	
45	0,778	0,812	0,706	0,765	28,78	143,91	0,2788	45	72,12	1,277	
60	0,591	0,626	0,898	0,705	26,57	132,87	0,2574	60	74,26	1,357	
90	0,560	0,489	0,608	0,552	20,99	104,94	0,2033	90	79,67	1,593	
120	0,480	0,476	0,470	0,473	18,09	90,43	0,1752	120	82,48	1,742	
Obs:											
Concentração de tensoativo = 0,70 g/L											
Tempo	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Concentração	Conc. Corrigida	C/Co	Tempo	Eficiência	In (Co/Ct)	
0	0,446	0,424		0,435	16,70	417,39	1,0000	0	0,00	0,000	
5	0,395	0,469		0,402	15,48	386,90	0,9269	5	7,31	0,076	
10	0,464	0,433		0,374	14,46	361,59	0,8663	10	13,37	0,144	
20	0,346	0,314		0,314	12,27	306,71	0,7348	20	26,52	0,308	
30	0,202	0,225		0,214	8,59	214,77	0,5146	30	48,54	0,664	
45	1,041	0,695		0,868	32,54	162,70	0,3898	45	61,02	0,942	
60	0,588	0,713		0,651	24,58	122,90	0,2945	60	70,55	1,223	
90	0,536	0,632		0,584	22,15	110,74	0,2653	90	73,47	1,327	
120	0,543	0,323		0,433	16,62	83,11	0,1991	120	80,09	1,614	
Obs:											