

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

CLAUDIA RAMOS SANTANA

**TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA ATRAVÉS DO PROCESSO DE
FLOTAÇÃO UTILIZANDO A *MORINGA OLEIFERA* LAM COMO COAGULANTE
NATURAL**

São Cristóvão (SE)

2009

CLAUDIA RAMOS SANTANA

**TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA ATRAVÉS DO PROCESSO DE
FLOTAÇÃO UTILIZANDO A *MORINGA OLEIFERA* LAM COMO COAGULANTE
NATURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química, como
requisito para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

Coorientadora: Prof^ª Dr^ª Eliane Bezerra Cavalcanti

São Cristóvão (SE)

2009

Santana, Claudia Ramos.
S231t Tratamento de água produzida através do processo de flotação
utilizando a *Moringa Oleífera* Lam como coagulante natural. /
Claudia Ramos Santana. – São Cristóvão, 2009.
153 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade
Federal de Sergipe, 2009.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

1. Água – tratamento. 2. Flotação. 3. Moringa Oleífera Lam. I.
Título.

CDU 556.114.6

CLAUDIA RAMOS SANTANA

**TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA ATRAVÉS DO PROCESSO DE
FLOTAÇÃO UTILIZANDO A *MORINGA OLEIFERA* LAM COMO COAGULANTE
NATURAL**

Dissertação de Mestrado aprovada em 19 de fevereiro de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva – Orientador
DEQ/UFS

Prof.^a Dr.^a Eliane Bezerra Cavalcanti - Coorientadora
UNIT/ITP

Prof. Dr. João Inácio Soletti
UAEQ/UFCG

Prof. Dr. José Jailton Marques
DEQ/UFS

DEDICATÓRIA

Aos meus pais João e Fátima, meu sobrinho João Victor e meu noivo Vinícius pelo amor e apoio emocional durante a realização de mais um importante passo na minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida.

Aos meus pais, João e Fátima, aos quais não tenho palavras para expressar o meu amor e a minha eterna gratidão e admiração, me fazendo acreditar que vale sempre a pena tentar e acreditar que podemos.

Aos meus irmãos, Hadans, Tiago e Mayse por todo o amor, por sempre estarem presentes e fazerem parte da minha vida e à minha cunhada Eva por todo apoio.

Ao meu sobrinho e afilhado João Victor, meu amor, que torna a minha vida muito mais feliz.

Ao meu eterno amor Vinícius, pela disponibilidade em ajudar na parte experimental, pelo apoio em todas as etapas deste trabalho, pelo amor irrestrito dedicados em todos os momentos de minha vida e por me fazer acreditar que tudo vale a pena quando existe amor verdadeiro.

Ao professor Gabriel, pela sua excelente orientação, confiança, amizade e carinho não só neste trabalho, mas ao longo de toda a minha vida acadêmica.

À professora Eliane, por concordar em participar deste trabalho desde o início, paciência e atenção disponibilizada durante todo o decorrer do mestrado, sem o seu apoio nada disso seria possível.

À minha amiga e comadre Rosivânia, pela enorme ajuda prestada em vários momentos de dúvidas e dedicação em tentar solucionar os problemas surgidos no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade dedicada.

A Daiane, pela disponibilidade, empenho e carinho dedicados ao longo de todo esse trabalho.

Às alunas de iniciação científica Nicolis, Patrícia e Gabrielly, pelo auxílio prestado na parte experimental desta pesquisa.

Aos colegas da primeira turma de mestrado, especialmente Marcela e Afram, e aos professores do PEQ/UFS por todos os ensinamentos.

À PETROBRAS, pelas amostras de água produzida fornecidas durante todo o trabalho. Especialmente ao engenheiro Emiliano Costa e à técnica de petróleo Lydia Cecília Oliveira, pelo empenho em colaborar sempre.

Ao NUEx/PETROBRAS pelas amostras de óleo cedidas e pelo empréstimo do Turrax para o preparo das emulsões sintéticas.

À UFS, pela bolsa de estudo concedida durante a realização do mestrado.

À PENSALAB pelo empréstimo do equipamento Wilks Infracal TOG/TPH *Analyzer* que possibilitou as análises de TOG.

Ao LMTE/ITP pelo empréstimo do equipamento Flotatest para os ensaios de flotação.

No final dá tudo certo.

(Gabriel Francisco da Silva)

TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA ATRAVÉS DO PROCESSO DE FLOTAÇÃO UTILIZANDO A *MORINGA OLEIFERA* LAM COMO COAGULANTE NATURAL

RESUMO

Na vida de um poço de petróleo, chega sempre o momento em que uma grande quantidade de água começa a ser produzida junto com o óleo, seja pelas próprias condições do reservatório, ou como uma consequência da injeção de água no processo de recuperação secundária do poço. O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento da água produzida ou ainda o aperfeiçoamento das existentes é de extrema importância para que a indústria de petróleo continue a se expandir, minimizando os impactos ao meio ambiente. O processo de flotação vem sendo extensivamente utilizado para remoção de óleos, principalmente através da flotação por ar dissolvido (FAD) e consiste em quatro passos básicos: Geração de bolhas na água oleosa; Contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo suspensas na água; União das gotas de óleo às bolhas de gás; Elevação da combinação ar/óleo até a superfície de onde o óleo é removido. Quando a água a ser tratada necessita da coagulação, essa etapa passa a ser importante, em qualquer tecnologia de tratamento. O uso de coagulantes ambientalmente corretos apresenta uma alternativa viável para o tratamento de água e têm demonstrado vantagens em relação aos químicos, especificamente em relação à biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo índice de produção de lodos residuais. Assim, este trabalho propõe avaliar a eficiência de separação óleo/água de água produzida através do processo da FAD utilizando o coagulante natural *Moringa oleifera* Lam. Foram realizados ensaios visando à caracterização do óleo e da torta da moringa. Em seguida, executou-se experimentos para a otimização do processo de coagulação/floculação com uma variação da concentração de *Moringa oleifera* Lam entre 0,05 a 3,5 g/L, com amostras de água produzida sintética (APS) e água produzida real (APR) para determinar a concentração ótima do coagulante em cada amostra e verificar a sua ação em emulsões preparadas com e sem adição de NaCl. Numa segunda etapa realizou-se ensaios para a otimização do processo de FAD também com amostras de APS e APR para avaliar o comportamento do agente coagulante e realizar a modelagem cinética para estimar a eficiência do referido processo. A concentração ótima de moringa determinada foi de 2,5 g/L para as amostras de APS e de 1,5 g/L para as amostras de APR. A maior eficiência do processo de FAD foi obtida quando se utilizou a *Moringa*, nas razões de reciclo (RR) 40 e 60%, sendo que, para amostras de APS, a remoção de óleo foi de 63,84 e 64,45%, respectivamente e para amostras de APR 55,28 e 59,63%, respectivamente. Para o caso da APS, a modelagem cinética utilizando a constante de ordem um $k=0,03261\text{ s}^{-1}$, apresentou resultados satisfatórios comparados aos dados experimentais. Já para o caso da APR o valor de $k = 3,614 \times 10^{-4}\text{ L.mg}^{-1}\text{ s}^{-1}$ para a cinética de segunda ordem, não representou bem os resultados experimentais. A utilização do agente coagulante *Moringa oleifera* Lam apresentou resultados muito significativos como coagulante natural no processo de FAD, podendo ser considerada como uma técnica alternativa para o tratamento de água produzida.

Palavras-Chaves: Água Produzida; Flotação; *Moringa oleifera* Lam.

TREATMENT OF PRODUCED WATER BY FLOTATION PROCESS USING NATURAL COAGULANT *MORINGA OLEIFERA* LAM

ABSTRACT

An oilfield lifecycle naturally exhibits a transition time when it becomes exhausted, since forward large water to oil ratios starts to be experienced, due to the proper conditions of oil reservoir or as a consequence of water injection with the purpose of oil secondary recovering. The development of new technologies for produced water treatment or the improvement of the existing ones is an issue of great importance to the petroleum industry development, minimizing environmental impacts. The flotation process has been extensively used to remove oil, mainly by dissolved air flotation (DAF) that consists of four basic steps: generation of bubbles in oily wastewater; contact between the gas bubbles and oil drops suspended in water; attachment of oil drops to gas bubbles; flotation of air-oil mixture to the surface where the oil is separated. In cases where the effluent needs coagulation, this step becomes an important point to any downstream processing technology. The use of environmentally correct coagulants represents an alternative way to the treatment of sewage and has demonstrated some advantages in relation to chemical coagulants, specifically due to its biodegradability, low toxicity and low surplus sludge production. This study proposes to evaluate the oil-water separation efficiency from produced water through DAF process by using *Moringa oleifera* Lam as a natural coagulant. Some tests were performed to characterize the oil and the *Moringa*'s cake. Further, other experiments were performed to optimize the coagulation-flocculation process by changing the concentration of *Moringa oleifera* Lam in the range of 0.05 to 3.5 g/L, with samples of synthetic produced water (SPW) and real produced water (RPW) to get the optimum coagulant concentration in each sample and to determine its action on salted and unsalted emulsions, prepared, respectively, by adding or not NaCl. In the second stage, tests were also performed to optimize DAF process with RPW and SPW samples to evaluate the coagulant agent performance and to establish the kinetic modeling to estimate the separation efficiency. The optimal *Moringa*'s concentration was 2.5 g/L for SPW samples and 1.5 g/L for RPW samples. The greatest DAF's efficiencies by using *Moringa oleifera* Lam were obtained when the recycling ratio (RR) were set to 40% and 60%, corresponding to oil removal efficiencies of 63.84 and 64.45 %, respectively, for SPW samples, and 55.28 and 59.63%, respectively, for RPW samples. In the case of SPW, the fit of an order one kinetic model provided $k=0.03261\text{s}^{-1}$, showing satisfactory results compared to experimental data. For the case of RPW, the k value to a second-order kinetics model was $3.614 \times 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}\text{s}^{-1}$, exhibiting weak correlation with the experimental results. The use of *Moringa oleifera* Lam as natural coagulant in the DAF process provided very good results, been considered an available alternative technique for produced water treatment.

Keywords: Produced water; flotation; *Moringa oleifera* Lam.

Índice de Tabelas

Tabela 1. Metais Pesados na Água Produzida.....	29
Tabela 2. Limites máximos de óleo em várias localidades.....	37
Tabela 3. Formas de disposição da Água Produzida.....	38
Tabela 4. Comparação do tamanho de bolhas resultante de três diferentes processos de flotação.....	52
Tabela 5. Processos de flotação e sistemas de geração de bolhas.....	55
Tabela 6. Número de Espécies Vegetais com capacidade coaguladora.....	65
Tabela 7. Análises de Caracterização do óleo com as respectivas normas técnicas....	81
Tabela 8. Normas utilizadas para análise do óleo de moringa.....	83
Tabela 9. Diluições para o preparo das soluções padrão.....	85
Tabela 10. Parâmetros fixados para os ensaios de flotação com moringa.....	89
Tabela 11. Propriedades do Óleo.....	93
Tabela 12. Propriedades da Água Produzida.....	93
Tabela 13. Caracterização do óleo da moringa.....	94
Tabela 14. Composição do óleo da moringa.....	94
Tabela 15. Caracterização granulométrica da torta da moringa.....	95
Tabela 16. Caracterização da torta e da semente da moringa (sem solvente).....	96
Tabela 17. Composição química da torta da moringa (extração com solvente).....	97
Tabela 18. Composição química da torta da moringa em percentual (extração sem solvente).....	97
Tabela 19. Variação da concentração de moringa sem e com adição de NaCl.....	99
Tabela 20. Refinamento da concentração de moringa na emulsão sem NaCl.....	104
Tabela 21. Refinamento da concentração de moringa na emulsão com NaCl.....	104
Tabela 22. Variação da concentração de NaCl.....	106
Tabela 23. Levantamento de dados referentes a poços produtores do estado de Sergipe.....	108
Tabela 24. Determinação da concentração ótima de moringa para APS com um TOG inicial de 390 ppm.....	109
Tabela 25. Determinação da concentração ótima de moringa para APR com um TOG inicial de 492 ppm.....	109
Tabela 26. Percentual de remoção com variação de pH.....	111

Tabela 27. Variação da cinética no Jar Test.....	112
Tabela 28. Dados para verificar a ordem da reação.....	114
Tabela 29. Resultados dos ensaios de flotação com APS sem adição do agente coagulante moringa oleifera Lam.....	117
Tabela 30. Resultados dos ensaios de flotação com APS com adição do agente coagulante moringa oleifera Lam.....	117
Tabela 31. Resultados dos ensaios de flotação com APR sem adição de moringa	119
Tabela 32. Resultados dos ensaios de flotação com APR com adição de moringa.....	119
Tabela 33. Resultados para o cálculo do diâmetro médio de bolhas.....	122
Tabela 34. Variação da ordem da reação com amostras de APS.....	123
Tabela 35. Variação da ordem da reação com amostras de APR.....	123
Tabela 36. Dados baseados nos modelos cinéticos de ordem um e dois para APS.....	129
Tabela 37. Dados baseados no procedimento experimental para APS.....	130
Tabela 38. Dados baseados no modelo cinético para APR.....	131
Tabela 39. Dados baseados no procedimento experimental para APR.....	131

Índice de Figuras

Figura 1. Fluxograma da Problemática da Água Produzida no Estado de Sergipe.....	25
Figura 2. Poro da rocha saturado com água, óleo e gás.....	26
Figura 3. Reservatório esquemático de óleo.....	26
Figura 4. Tipos de Emulsões.....	31
Figura 5. Fotomicrografias de diferentes tipos de emulsões.....	31
Figura 6. Processo de Formação de uma emulsão óleo/água.....	33
Figura 7. Óleo livre e emulsionado.....	40
Figura 8. Separador Gravitacional	41
Figura 9. Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões.....	42
Figura 10. Tecnologias de Separação óleo/água.....	45
Figura 11. Processo de Flotação Convencional.....	46
Figura 12. Distribuição Fracional – Microns.....	50
Figura 13. Medidas de Distribuição de Tamanhos de Bolhas em Três Diferentes Sistemas de Aeração.....	51
Figura 14. Unidade de Flotação por Aspersão (<i>nozzle</i>).....	56
Figura 15. Célula de Flotação em Coluna.....	57
Figura 16. Célula de Flotação Jameson.....	58
Figura 17. Unidade de Flotação Centrífuga.....	59
Figura 18. Processo FF	60
Figura 19. Representação da Moringa oleifera Lam.....	66
Figura 20. Fluxograma Experimental.....	73
Figura 21. Homogeneizador Ultra Turrax T50.....	75
Figura 22. Elemento Dispersor modelo 7882B da Ika.....	76
Figura 23. Jar Test.....	76
Figura 24. Infracal TOG/TPH Analyzer.....	77
Figura 25. Cubetas de quartzo.....	77
Figura 26. Balança Analítica.....	78
Figura 27. Estufa de Secagem.....	79
Figura 28. Espectrômetro por fluorescência de raio x.....	79
Figura 29. Flotatest.....	80

Figura 30. Semente da moringa com e sem casca	82
Figura 31. Sistema de Extração.....	82
Figura 32. Preparo da Água Produzida Sintética.....	85
Figura 33. Ensaios de Flotação sem adição de moringa em APS	87
Figura 34. Ensaios de Flotação com adição de moringa em APS	89
Figura 35. Distribuição granulométrica da torta de moringa.....	95
Figura 36. Comparação entre a concentração de alguns elementos com relação ao modo de extração do óleo.....	98
Figura 37. Variação do percentual de remoção de óleo <i>versus</i> variação da concentração de moringa sem e com adição de NaCl.....	100
Figura 38. Efeito da influência do meio salino comparado ao meio não salino no processo de remoção do óleo.....	101
Figura 39. Separação óleo/água após um tempo de repouso de 1h e 30 min	102
Figura 40. Comparação das emulsões preparadas com (esquerda) e sem (direita) adição de NaCl.....	103
Figura 41. Variação do percentual de remoção de óleo <i>versus</i> o refinamento da concentração de moringa sem adição de NaCl.....	105
Figura 42. Variação do percentual de remoção de óleo <i>versus</i> o refinamento da concentração de moringa com adição de NaCl.....	105
Figura 43. Percentual de remoção de óleo <i>versus</i> diferentes concentrações de NaCl.....	107
Figura 44. Amostras prontas para leitura do TOG (da esquerda para a direita (30.000, 35.000, 40.000, 45.000 e 50.000 ppm de NaCl).....	107
Figura 45. Comparação das normalizações para APS e APR <i>versus</i> a concentração de moringa.....	110
Figura 46. Variação do percentual de remoção <i>versus</i> a concentração de moringa para a APS e APR.....	110
Figura 47. Percentual de remoção a diferentes valores de pH.....	112
Figura 48. Amostras do teste da cinética do Jar Test após o processo de coagulação/floculação.....	113
Figura 49. Variação do TOG em função do tempo.....	114
Figura 50. Variação do $(-\ln C/C_0)$ em função do tempo.....	115
Figura 51. Variação do $(1/C)$ em função do tempo.....	115

Figura 52. Influência da moringa sobre a eficiência de remoção do óleo em amostras de APS	118
Figura 53. Contribuição efetiva do agente coagulante Moringa oleifera Lam em amostras de APS.....	119
Figura 54. Influência da razão de reciclo em relação à eficiência do processo sem adição de moringa para APS.....	120
Figura 55. Contribuição efetiva do agente coagulante moringa oleifera Lam em amostras de APR.....	121
Figura 56. Diâmetro médio de bolhas em função da pressão na câmara de saturação....	122
Figura 57. Variação do TOG em função do tempo para amostras de APS.....	124
Figura 58. Variação do $(-\ln C_A/C_{A0})$ em função do tempo para amostras de APS.....	125
Figura 59. Variação do $(1/ C)$ em função do tempo para amostras de APS.....	126
Figura 60. Variação do TOG em função do tempo para amostras de APR.....	127
Figura 61. Variação do $(-\ln C_A/C_{A0})$ em função do tempo para amostras de APR.....	127
Figura 62. Variação do $(1/ C)$ em função do tempo para amostras de APR.....	128
Figura 63. Comparação da concentração de óleo entre os valores experimentais e os valores obtidos através do modelo cinético de ordem um e de ordem dois para amostras de APS.....	130
Figura 64. Comparação da concentração de óleo entre os valores experimentais e os valores obtidos através do modelo cinético para amostras de APS.....	132

Nomenclatura

A/O – água/óleo

A/O/A – água/óleo/água

A/S – taxa de ar/sólidos acrescido de óleo (mg/L)

API – *American Petroleum Institute*

APS – Água Produzida Sintética

APR – Água Produzida Real

ASH – *Air Sparged Hydrocyclone*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BAF – *Bubble Accelerated Flotation*

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

c – Concentração do gás dissolvido na solução

CAI – Condicionamento em Alta Intensidade

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

C_s – Concentração da saturação de gás a pressão atmosférica (mg/L)

C_s – Solubilidade do ar a pressão de 1,0 atm e temperatura de operação (mg/L)

D – Diâmetro efetivo do aglomerado (cm)

D_{agg} – Densidade efetiva do agregado bolha/floco (g/cm³)

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Químico de Oxigênio

EN - *Europäische Norm*

EPA – Environmental Protection Agency

f – Fator de eficiência de dissolução do sistema fracionário

FAD – Flotação por Ar Dissolvido

FAI – Flotação por Ar Induzido

FCA – Flotação por Cavitação de Ar

FF – Floculação-Flotação

G – Constante gravitacional (cm/s^2)

H – Constante da Lei de Henry

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

HTP – Hidrocarbonetos totais de petróleo

NBR – Norma Brasileira

O/A – óleo/água

Offshore – Áreas de produção em mar

Onshore – Áreas de produção em terra

P – Pressão absoluta de pressurização (lb/in^2)

PAHs – *Polycyclic aromatic hydrocarbons*

Q – Taxa de fluxo da água residuária crua (L/dia)

Q_a – Vazão de alimentação (cm^3/s)

Q_{LS} – Vazão de líquido saturado (cm^3/s)

R – Taxa de fluxo do líquido pressurizado (L/dia)

S – Liberação do gás a pressão atmosférica (mg/L)

SAO – Separador água/óleo

SPW – *Synthetic produced water*

RPW – *Real produced water*

S_e – Sólidos suspensos (óleo) na corrente de líquido pressurizado (mg/L)

S_g – Saturação do gás a pressão atmosférica (mg/L)

S_o – Sólidos suspensos na água (mg/L)

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

TOG – Teor de Óleos e Graxas

TPH – *Total Petroleum Hydrocarbon*

v/v – Volume por volume

VOCs – *Volatile Organic Compounds*

V_t – Velocidade de elevação terminal do agregado bolha/floco (cm/s)

X_f – Concentração de sólidos mais o óleo na alimentação (mg/L)

ρ_1 – Densidade da fase contínua (g/cm^3)

ρ_a – Densidade do aglomerado

ρ_{agg} – Densidade do agregado bolha/floco (g/cm^3)

ρ_o – Densidade da fase aquosa (g/cm^3)

μ - Viscosidade da fase contínua (cP)

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	22
1.1. Objetivos	24
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. Água Produzida	25
2.1.1. Origem.....	256
2.1.2. Componentes	27
2.1.3. Emulsões.....	30
2.1.4. Destino da Água Produzida	34
2.1.5. O Problema Ambiental	36
2.1.6. Processo de Separação.....	39
2.2. Processos de Tratamento.....	41
2.2.1. Tanques Separadores Gravitacionais	41
2.2.2. Tratamento Físico-Químico.....	42
2.2.3. Tratamento Biológico.....	43
2.2.4. Tratamento por <i>Stripping</i>	44
2.2.5. Outros Equipamentos de Separação.....	44
2.3. Flotação.....	45
2.3.1. Teoria da Flotação.....	47
a) Solubilidade do Gás	48
b) Tamanho da Bolha.....	50
c) Taxa de Elevação	52
d) Razão Ar/Sólidos.....	53
2.3.2. Técnicas e Processos de Flotação	54
a) Flotação <i>Nozzle</i> (FN).....	56
b) Flotação em Coluna	57

c) Flotação Centrífuga (CF).....	58
d) Flotação <i>Jet</i>	59
e) Flotação por Cavitação de Ar (FCA)	60
f) Floculação-Flotação (FF).....	60
2.4. A Flotação por Ar Dissolvido (FAD) Aplicada ao Tratamento de Água Produzida....	61
2.5. Coagulação.....	62
2.5.1. Coagulantes Químicos.....	63
2.5.2. Coagulantes Naturais.....	64
2.6. <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	65
2.6.1. Mecanismo de Coagulação com <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	68
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA.....	72
3.1. Materiais.....	74
3.2. Equipamentos Utilizados	75
3.3. Procedimento Experimental	81
3.3.1. Caracterização da <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	81
a) Extração do Óleo	81
b) Análise Granulométrica	83
c) Determinação da Composição Química da Torta	84
3.3.2. Otimização do Sistema de Coagulação/Floculação	84
a) Preparação das Soluções Padrões para Calibração do Analisador de TOG	84
b) Procedimento Operacional do Equipamento Infracal (Analisador de TOG).....	85
c) Preparação da Água Produzida Sintética	85
d) Determinação da Concentração Ótima de Moringa.....	86
3.3.3. Otimização do Sistema de Flotação	87
a) Ensaios de Flotação sem moringa em Água Produzida Sintética (APS)	87
b) Ensaios de Flotação com moringa em Água Produzida Sintética (APS).....	88
c) Ensaios de Flotação sem moringa em Água Produzida Real (APR)	89

d) Ensaios de Flotação com moringa em Água Produzida Real (APR).....	90
e) Eficiência do Processo de Flotação.....	90
f) Determinação do Diâmetro Médio de Bolhas.....	90
g) Cinética da Flotação.....	90
h) Modelagem da Operação de Flotação.....	92
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	93
4.1. Caracterização da Matéria-Prima	93
a) Caracterização da Moringa	94
a.1) Extração do Óleo	94
b) Análise Granulométrica	95
c) Determinação da Composição Química da Torta de Moringa.....	96
4.2. Otimização do Sistema de Coagulação/Floculação.....	98
a) Preparação da Água Produzida Sintética	98
b) Determinação da Concentração Ótima de Moringa	99
1) Variação da massa de moringa para uma emulsão sintética preparada sem e com adição de NaCl	99
2) Refinamento da concentração de moringa para uma emulsão sintética preparada sem e com adição de NaCl.....	103
3) Variação da Concentração de NaCl.....	106
4) Concentração Ótima de Moringa.....	108
6) Testes de pH.....	111
7) Teste Cinéticos no <i>Jar Test</i>	112
4.3. Otimização do Sistema de Flotação.....	116
1) Ensaios de Flotação sem e com adição do agente coagulante <i>Moringa oleifera</i> Lam em amostras de APS.....	117
2) Ensaios de Flotação sem e com adição do agente coagulante <i>Moringa oleifera</i> Lam em amostras de APR	119
4.4. Estimativa do Diâmetro Médio de Bolhas	121
4.5. Cinética da Flotação	123

4.6. Modelagem da Operação de Flotação.....	128
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	133
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES	135
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
CAPÍTULO 8 - WEBGRAFIA	145
ANEXOS.....	146
ANEXO A - LIMITE DE DETECÇÃO.....	147
ANEXO B - DIÂMETRO MÉDIO DE BOLHAS	149
ANEXO C - SOLUÇÃO DO SISTEMA PARA MODELAGEM DA OPERAÇÃO DE FLOTAÇÃO	151

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A produção de óleo e gás acompanhada de significativa produção de água, normalmente conhecida como água produzida, sendo esta o rejeito de maior volume em todo o processo de exploração e produção de petróleo. Sabe-se que, durante a vida econômica de um poço de petróleo, o volume de água pode chegar a exceder dez vezes o volume de óleo (HENDERSON *et al.*, 1999).

Segundo Thomas (2001), no processo de produção de petróleo um dos contaminantes mais indesejados é a água. A quantidade dessa água produzida associada aos hidrocarbonetos varia em função de uma série de fatores, como as características do reservatório de onde os fluidos são produzidos, idade dos poços produtores e os métodos de recuperação utilizados.

Oliveira (1995) ressalta que a água é misturada ao petróleo de duas maneiras: na primeira, a água é proveniente da mesma jazida (água conata que é a água presente originalmente nos poros das rochas); e na segunda, a água é oriunda dos diferentes processos de recuperação do óleo.

Um campo de petróleo novo produz pouca água, em torno de 5 a 15% da corrente produzida. Entretanto, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, o volume de água pode aumentar significativamente para uma faixa de 75 a 90% (ALI *et al.*, 1998; THOMAS, 2001). Esta produção excessiva de água se tornou uma das maiores preocupações na indústria do petróleo.

A água produzida é um efluente complexo, de salinidade elevada, cuja composição pode variar amplamente, dependendo do tipo e idade do campo, origem e qualidade do óleo, bem como do procedimento usado para sua extração. Os compostos que normalmente compõem esta água são: óleo disperso e dissolvido, sais minerais dissolvidos, sólidos oriundos da corrosão, graxas e asfaltenos, produtos químicos adicionados para prevenir e/ou tratar problemas operacionais, tais como: biocidas, anti-incrustantes, anti-espumantes e inibidores de corrosão, e gases dissolvidos, incluindo dióxido de carbono (CO₂) e gás sulfídrico (H₂S) (STEPHENSON, 1991).

Geralmente, em áreas *onshore*, ou seja, áreas de produção em terra, que correspondem a aproximadamente 23% da produção nacional de petróleo, a água produzida é tratada em um separador água/óleo (SAO) e reinjetada nos poços, retornando ao mesmo reservatório de onde foi retirada para promover a recuperação secundária do óleo ou é descartada no meio

ambiente (SANTOS e WIESNER, 1997). Já nas áreas *offshore*, que são áreas de produção marítimas, a água produzida é normalmente descartada no mar, após passar pelo SAO.

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento da água produzida ou ainda o aperfeiçoamento das existentes é de extrema importância para que a indústria de petróleo continue a se expandir, minimizando os impactos ao meio ambiente. Constam na literatura algumas tecnologias para o tratamento de água produzida originada em reservatórios de óleo e gás: troca iônica - para a remoção de metais pesados, adsorção em zeólitas sintéticas, filtração em membrana, arraste por gás ou vapor, adsorção com carvão ativado (com a posterior regeneração deste carvão por oxidação com ar úmido) e tratamento biológico - para remover a matéria orgânica dissolvida. No entanto, eles observaram que a maioria dos tratamentos estudados não foi suficientemente eficiente para remover todos os grupos de componentes indesejáveis presentes na água produzida.

Uma técnica que desperta interesse no tratamento de efluentes industriais, principalmente os oleosos, é a flotação (CRESPILHO e RESENDE, 2004; GAO *et al.*, 2005; GE *et al.*, 2004). Segundo Santos *et al.* (2007), essa técnica tem sido bastante empregada na indústria de petróleo, no sentido de reduzir o teor de óleos e graxas em suspensão na água produzida a níveis adequados (em torno de 4 mg/L), quando o destino final dessa água é a reinjeção, principalmente através da FAD e da FAI e consiste em quatro passos básicos: Geração de bolhas na água residuária oleosa; Contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo suspensas na água; União das gotas de óleo às bolhas de gás; Elevação da combinação ar/óleo até a superfície onde o óleo é removido.

Segundo Spinelli (2001), quando a água a ser tratada necessita da coagulação, essa etapa passa a ser um ponto importante, em qualquer tecnologia de tratamento.

Muitos agentes coagulantes são usados nos processos de tratamento de água, como os coagulantes inorgânicos (sais de alumínio e ferro), polímeros orgânicos sintéticos e naturais (CARDOSO, 2007).

O sulfato de alumínio é amplamente utilizado no mundo todo como coagulante, mas recentemente seu uso tem sido discutido, em função de haver evidências de que o Mal de *Alzheimer* pode estar associado ao alumínio presente na água destinada ao consumo humano. Além disto, o alumínio não é biodegradável, podendo ocasionar problemas de disposição e tratamento do lodo gerado (MORAES, 2004).

Muitos países em desenvolvimento dificilmente podem suportar os elevados custos dos produtos químicos importados para o tratamento de águas residuais. Neste contexto, um

coagulante ambientalmente correto e barato apresenta uma alternativa viável para o tratamento de águas residuais.

Sendo assim, em vários países, inúmeras plantas estão sendo utilizadas como coagulantes/floculantes naturais, onde alguns biopolímeros vêm sendo investigados mais intensamente que outros, como é o caso da *Moringa oleifera* Lam, da quitosana e do tamarindo (DA SILVA *et al.*, 2003).

Diante do exposto e tendo em vista a preocupação da indústria de petróleo com o grande volume de água produzida, resolveu-se estudar a eficiência de separação óleo/água da água produzida através do processo da flotação por ar dissolvido, frequentemente utilizado nessa indústria, e utilizar o coagulante natural da *Moringa oleifera* Lam como agente coagulante, pela sua eficiência comprovada na coagulação de partículas sólidas dissolvidas e em suspensão como também por ser ambientalmente correto e de baixo custo.

1.1. Objetivos

a) Objetivo Principal:

Avaliar a eficiência de separação óleo/água da água produzida através do processo da flotação por ar dissolvido, utilizando o coagulante natural *Moringa oleifera* Lam.

b) Objetivos Específicos:

- Determinar a concentração ótima do agente coagulante *Moringa oleifera* Lam em amostras de APS e APR;
- Estudar o processo de flotação por ar dissolvido na separação das fases óleo/água;
- Modelar em escala de bancada, no sistema em batelada, utilizando as condições otimizadas encontradas nas etapas anteriores;

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Água Produzida

Segundo Souza Filho [s.d], em média para cada barril de petróleo produzido são gerados de três a seis barris de água, podendo esse número se elevar a sete ou mais ao final da vida produtiva do poço.

No Estado de Sergipe, são gerados hoje cerca de 40.000 m³/dia de água produzida. Essa quantidade entra num tanque de flotação com uma concentração média de 400 ppm (mg/L) de óleo em água e sai a uma concentração de 20 ppm (mg/L). Desse volume de água, cerca de 12.000 m³/dia são enviados a empresa VALE para ser utilizada na diluição de seus resíduos sólidos e em seguida são descartadas no mar. O restante, ou seja, 28.000 m³/dia a PETROBRAS efetua o tratamento através de filtros de casca de nozes para reduzir a concentração do óleo para 5 ppm (mg/L) e adiciona a esse volume cerca de 10.000 m³ de água limpa para serem utilizados na reinjeção de poços. Na Figura 1 é mostrado um fluxograma dessa problemática.

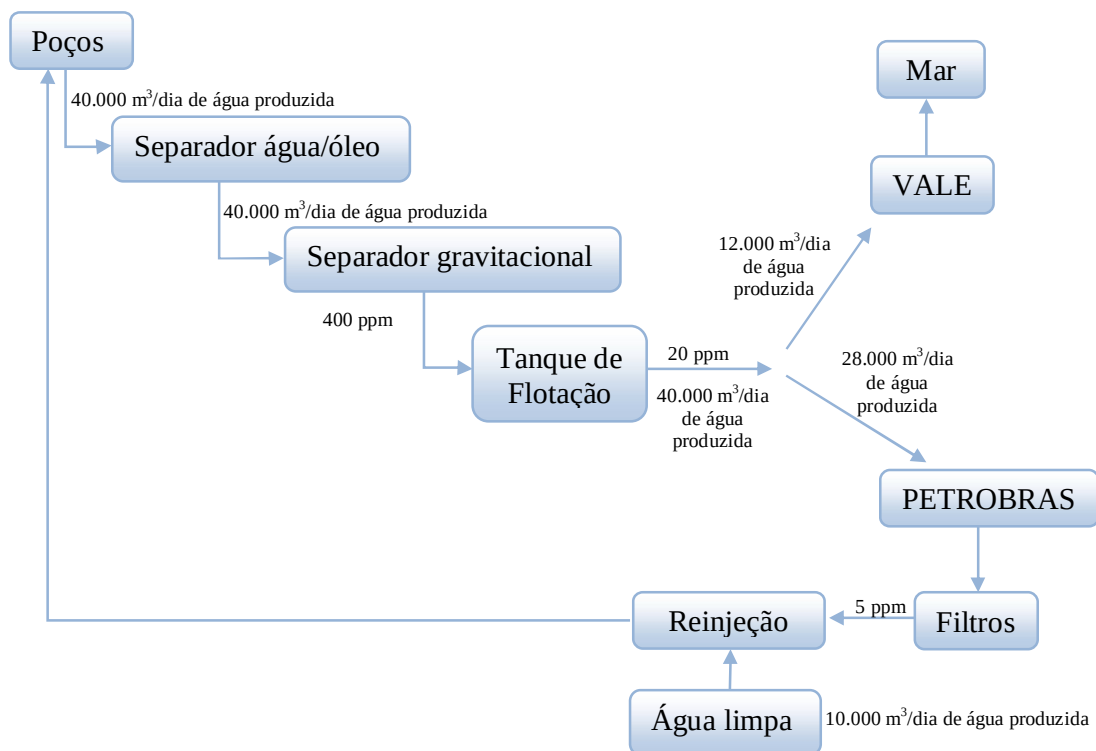
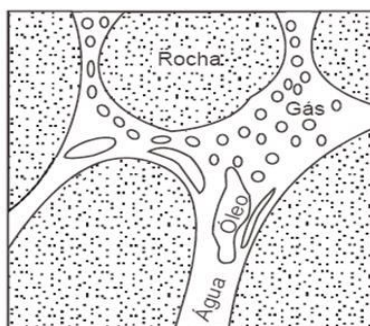


Figura 1- Fluxograma da Problemática da Água Produzida no Estado de Sergipe.

2.1.1. Origem

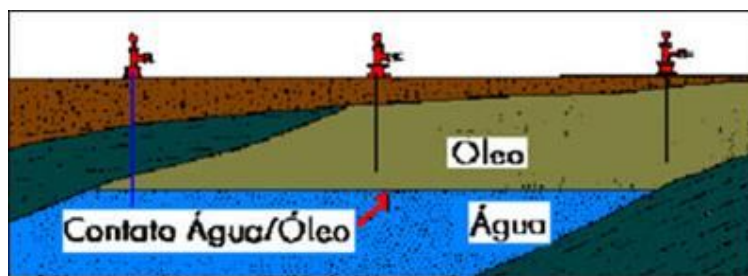
Em formações subsuperficiais, as rochas naturais são geralmente permeadas com fluidos tais como a água, o óleo, e o gás (ou combinações destes). Acredita-se que as rochas, na maioria das formações produtoras de óleo, estejam completamente saturadas com água antes da invasão do petróleo (AMYX *et al.*, 1960). A Figura 2 mostra o poro da rocha saturado com água, óleo e gás.



Fonte: Marques (2004)

Figura 2 - Poro da rocha saturado com água, óleo e gás.

A origem básica da água produzida juntamente com o petróleo está relacionada às condições ambientais existentes durante a gênese deste óleo. Um ambiente geológico marinho ou lacustre, em que tenha havido intensa deposição de matéria orgânica, associada com posterior soterramento, e condições físico-químicas apropriadas tende a reunir os condicionantes necessários para o aparecimento do petróleo nas rochas matrizes. O petróleo gerado migra então para rochas permeáveis adjacentes que, entrelaçadas estruturalmente por rochas impermeáveis, resultam em acumulações nas rochas reservatório. Durante milhares de anos o petróleo se concentra, segregando-se da água, mas, mantendo muitas vezes contato com os aquíferos, como mostra a Figura 3.



Fonte: Silva (2000)

Figura 3 - Reservatório Esquemático de Óleo.

As propriedades físicas e químicas da água produzida variam consideravelmente dependendo da posição geográfica do campo, da formação geológica em que ela esteve em contato por milhares de anos e do tipo de hidrocarboneto que está sendo produzido, podendo variar durante toda a vida de um reservatório.

2.1.2. Componentes

Como dito anteriormente, as propriedades físicas, químicas e biológicas da água produzida dependem de dois fatores: a formação geológica e a localização geográfica do reservatório. Esses dois fatores ditam os tipos e concentrações de espécies inorgânicas na água de formação (sílica, sais, sais incrustantes, metais, ocorrência de materiais radioativos) e substâncias orgânicas (óleo bruto leve ou pesado e gases ácidos). Bactérias sulfato-redutoras e bactérias anaeróbias também podem estar presentes na água produzida (BADER, 2006).

A água bruta tem muitos constituintes polares que aumentam com a quantidade de hidrocarbonetos dissolvidos. Os compostos orgânicos que ocorrem naturalmente na água produzida incluem ácidos orgânicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), fenóis e voláteis. Estes compostos são prováveis contribuintes para a sua toxicidade. As concentrações de hidrocarbonetos voláteis são geralmente mais elevadas na água produzida das plataformas de produção de gás condensado do que na água produzida das plataformas de produção de óleo (UTVIK, 2003).

Os componentes orgânicos que são muito solúveis na água produzida consistem em ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (C_2 - C_5), cetonas e álcoois, incluindo o ácido acético e propiônico, a acetona, e o metanol. Em algumas águas produzidas, as concentrações destes componentes são maiores do que 5.000 mg/L.

Fernandes Jr. (2002) comenta que os sólidos dispersos na água produzida são areia, argila, gipsita e outros silicatos, e que os teores de sais podem variar entre 15.000 mg/L e 300.000 mg/L. Frisa ainda, que a corrosividade dessas águas está associada aos cloretos e que o poder incrustante está relacionado aos sulfatos e carbonatos.

Já segundo Curbelo (2002), a corrosividade da água produzida está relacionada aos teores de gás carbônico, gás sulfídrico e oxigênio.

Thomas (2001) relata que, águas oriundas de formações de hidrocarbonetos apresentam sais, microorganismos e gases dissolvidos, além de material em suspensão. Os teores de sais dissolvidos encontrados nessas águas são extremamente variáveis, sendo, em média, três a

quatro vezes superiores aos normalmente existentes na água do mar (35 g/L). Aumentam com a profundidade e guardam afinidades com as formações de onde provêm. As águas produzidas são também mais ricas em cálcio do que em magnésio, apresentam ínfimas quantidades de sulfato e teores um pouco mais elevados de bário e estrôncio. Têm geralmente pH menor que 7 e um teor de bicarbonato superior a 150 mg/L.

Óleos e graxas são os constituintes que recebem maior atenção em operações *onshore* e *offshore*. De acordo com Stephenson (1992), os componentes básicos da água produzida podem ser agrupados dentro das seguintes categorias: óleo, compostos radioativos, metais pesados, sais, produtos químicos e oxigênio dissolvido.

a) Óleo - é um termo comum aplicado a materiais orgânicos que estão dispersos ou dissolvidos na água produzida na hora da descarga. Todo equipamento que trata a água produzida de campos produtores de óleo atualmente é projetado para removê-lo de acordo com a Lei de Stokes¹. Esses equipamentos operam com a vantagem da diferença de densidade entre as gotas do óleo e da água. Além da densidade, há outro parâmetro de interesse nessa separação que é o tamanho da gota de óleo. De acordo com a lei de Stokes, a velocidade com que a gota de óleo se eleva através da água também varia diretamente com o diâmetro da gota. A quantidade de óleo disperso na corrente de água produzida varia de acordo com a influência de alguns fatores, como: a densidade do óleo, o histórico de corte das gotas e a tensão interfacial entre as fases.

b) Compostos Radioativos - Os riscos com o manuseio de águas produzidas que contenham elementos radioativos são considerados pequenos para a vida humana. Existe, no entanto, a necessidade de estudos já que se encontram presentes elementos como o Ra-226, Ra-228 e Es-90 os quais tendem a bioacumular, como os metais pesados, em peixes e crustáceos. São classificados como solúveis e insolúveis, mas ainda não há estudos suficientes sobre os insolúveis.

¹A lei de Stokes refere-se à força de fricção experimentada por objetos esféricos que se movem no seio de um fluido viscoso, num regime Laminar com baixos número de Reynolds. Foi derivada em 1851 por George Gabriel Stokes depois de resolver um caso particular das equações de Navier-Stokes. De maneira geral, a lei de Stokes é válida para o movimento de partículas esféricas pequenas, movendo-se a velocidades baixas.

c) Íons Metálicos Pesados - Alguns estudos industriais e governamentais foram feitos para determinar a quantidade de vários íons metálicos presentes na água produzida. Os mais comumente estudados foram os íons bário, cádmio, cromo, cobre, chumbo, prata e zinco. A Tabela 1 mostra os dados obtidos desse estudo.

Tabela 1 - Metais Pesados na Água Produzida.

Íon Metálico	Valor Médio (µg/L)	Desvio Padrão (µg/L)	Máximo (µg/L)	Mínimo (µg/L)
Cd ⁺²	27	12	98	0
Cr ⁺³	186	68	390	0
Cu ⁺²	104	180	1455	0
Pb ⁺²	315	670	5700	2
Ni ⁺²	192	307	1674	0
Ag ⁺¹	63	17	152	12
Zn ⁺²	170	253	1600	17

Fonte: Stephenson (1992)

d) Sais - O efeito da salinidade da água produzida no oceano pode causar algum interesse, entretanto, observando-se plataformas que descarregam essa água com elevados teores de sais, notou-se que existe intensa vida da comunidade aquática presente (STEPHENSON, 1992).

Os sais solúveis em água são: carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio. Eles são os principais responsáveis por problemas de corrosão (devida aos cloretos) e incrustação (devida aos sulfatos e carbonatos) durante a produção do petróleo. Entretanto, nem todo sal encontrado na produção de petróleo está dissolvido na água. Partículas cristalinas de sais são encontradas em óleo tanto leve quanto pesado e podem ser removidas com uma lavagem adequada.

e) Produtos Químicos - Ao lado das espécies químicas que estão naturalmente presentes na água produzida podem estar presentes também produtos químicos que são o resultado da ação deliberada de operadores de campo. Esses produtos químicos são adicionados para tratar ou prevenir problemas operacionais que ocorrem em processos de produção. Cada sistema de produção é único na necessidade de produtos químicos; por essa

razão, qualquer sistema particular pode ter diferentes tipos de tratamentos e produtos químicos adicionados ao sistema ou não.

f) Oxigênio Dissolvido - Oxigênio na corrente da água produzida causa corrosão severa no sistema de produção; isso não é somente dispendioso, mas pode também trazer consequências indesejáveis ao meio ambiente se falhas maiores ocorrerem.

Compreender as características de uma água produzida ajuda os operadores a aumentar a produção. Por exemplo, parâmetros como sólidos totais dissolvidos (STD) podem ajudar a definir zonas de atenção quando unidos à medidas de resistividade. Além disso, sabendo os constituintes de uma água produzida, os produtores determinam a escala de aplicação apropriada de inibidores, os produtos químicos para um melhor tratamento do poço e identificam áreas potenciais de problemas de perfuração de poços ou de reservatórios (BREIT *et al.*, 1998).

2.1.3. Emulsões

Emulsões são definidas como sistemas dispersos nos quais as fases são imiscíveis ou têm miscibilidades limitadas e as gotas da fase dispersa têm diâmetros médios que variam aproximadamente de 0,1 a 100 μm (SHAW, 1975). Podem ser encontradas em quase todas as fases de produção e processamento de óleo: dentro dos reservatórios, centro e topo dos poços, nas instalações de manipulação de petróleo úmido, transporte através das tubulações, estocagem e durante o processamento do petróleo.

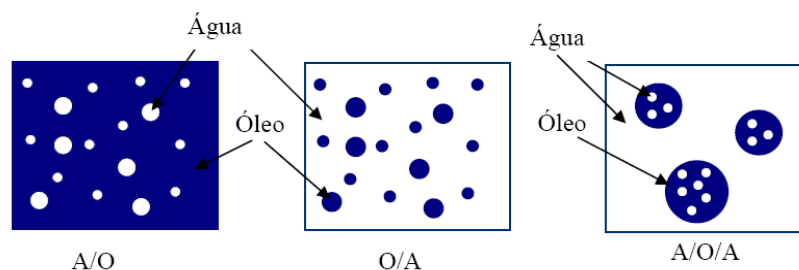
A viscosidade das emulsões pode ser substancialmente maior do que as viscosidades individuais do óleo e da água. Isto se deve ao comportamento não-Newtoniano mostrado por elas, causado pela aglomeração das gotas ou viscosidade estrutural. Em condições de equilíbrio, o óleo puro é imiscível na água pura, e não ocorre a formação de emulsões, ficando apenas óleo livre em suspensão na água. Para que exista uma emulsão são necessárias duas condições:

- Deve haver uma dispersão mecânica do óleo na água e vice-versa, com a introdução de minúsculas gotículas de uma fase no interior da outra, e
- O meio deve conter algum agente químico que seja capaz de estabilizar essas gotículas de uma fase no interior da outra fase, impedindo a sua coalescência, isto é, que as

gotículas se unam uma às outras, crescendo e voltando a formar fases distintas. Na prática, a presença de óleo emulsionado é muito comum, e pode-se dizer que uma água oleosa contém sempre óleo emulsionado, sendo o óleo livre a parcela de óleo que se encontra em excesso.

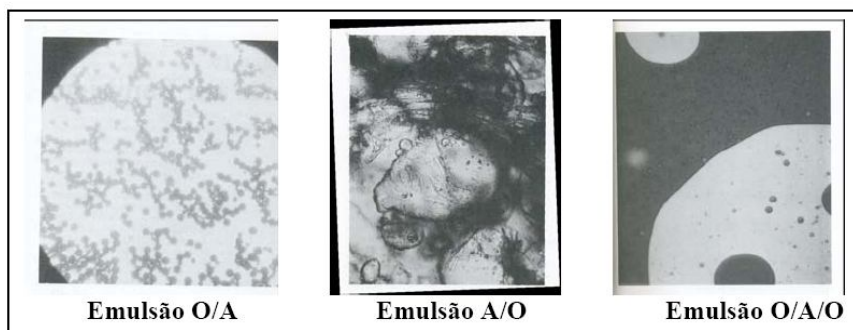
Durante o percurso do reservatório até a superfície, o óleo e a água formam emulsões que apresentam maior ou menor estabilidade em função, principalmente, do regime de fluxo e da presença de agentes emulsificantes (asfaltenos, resinas, argilas, sílica, sais metálicos, etc.) que impedem a coalescência das gotículas de água.

Uma emulsão de óleo em água é uma dispersão de gotas de óleo numa fase contínua de água e pode ser chamada de emulsão óleo/água (O/A). Existem outros dois tipos de emulsões que podem ser encontradas: as emulsões de água em óleo (A/O) nas quais a fase contínua é o óleo, e as emulsões múltiplas, que são mais complexas, e consistem em minúsculas gotas suspensas em gotas maiores que estão suspensas na fase contínua. As Figuras 4 e 5 mostram exemplos das emulsões citadas.



Fonte: Cunha (2007)

Figura 4 - Tipos de Emulsões.



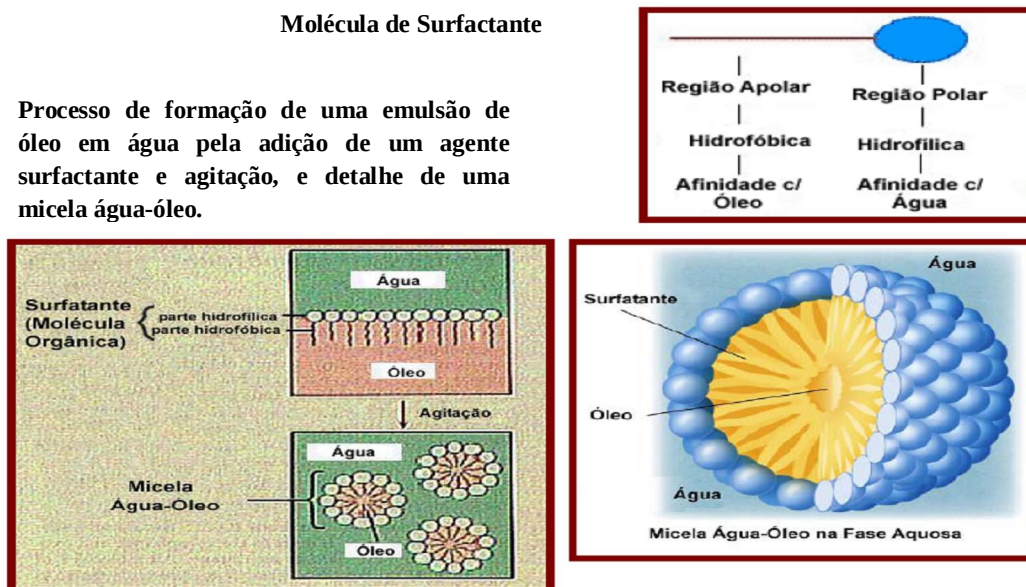
Fonte: Cunha (2007)

Figura 5 - Fotomicrografias de diferentes tipos de Emulsões.

De acordo com a concentração, as emulsões são classificadas em diluídas, com concentração da fase dispersa menor do que 0,1% v/v; concentradas, com concentração da fase dispersa entre 0,1 e 74% v/v; e altamente concentradas ou gelificadas, com concentração da fase dispersa maior do que 74% v/v (VOYUTSKY, 1978).

Emulsões são estabilizadas por emulsificantes ou surfactantes, que são agentes com superfície ativa, que tendem a se concentrar na interface óleo/água, onde formam filmes interfaciais. A parte polar – hidrofílica - interage na fase aquosa, enquanto a parte hidrofóbica está na fase óleo. Isto geralmente leva à redução da tensão interfacial e promove a dispersão e emulsificação das gotas.

Por sua vez, a molécula do agente químico que precisa estar presente na água oleosa para estabilizar as emulsões deve possuir uma região hidrofóbica e uma região hidrofílica, de forma que a mesma seja capaz de formar uma ponte entre as fases óleo (apolar) e água (polar), unindo-as de forma íntima e estável. Os compostos que exibem essa característica consistem em moléculas orgânicas que contêm, ao mesmo tempo, longas cadeias apolares de hidrocarbonetos (parte hidrofóbica que irá se ligar intimamente ao óleo) e uma extremidade polar (uma função orgânica iônica hidrofílica que se liga à água). Esses compostos são chamados apropriadamente de agentes surfactantes. Uma vez que o surfactante atua somente na interface entre as fases água e óleo, e não na totalidade dessas fases, mesmo quantidades muito pequenas de surfactante são suficientes para estabilizar grandes quantidades de uma fase na outra e formar uma emulsão. A Figura 6 mostra o processo de formação de uma emulsão de óleo em água pela adição de um agente surfactante.



Fonte: <http://www.engenovo.com.br/pt/artigostecnicos/taoind.pdf>. 2008

Figura 6 - Processo de formação de uma emulsão óleo/água.

Entende-se por estabilidade de uma emulsão a capacidade da mesma manter sua homogeneidade durante certo período de tempo. A dispersão da fase oleosa, em meio aquoso, provoca um aumento da energia interfacial do sistema, e por este motivo, as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis com respeito à separação das fases. Normalmente, é necessário adicionar uma substância emulsificante/estabilizadora para conferir-lhe estabilidade. Segundo Adamson (1976), a estabilidade das emulsões pode ser decorrente de fatores termodinâmicos associados à energia interfacial, de fatores químicos e estruturais associados ao filme adsorvido na interface líquido-líquido, de forças eletrostáticas de longo alcance e da presença de partículas sólidas finamente divididas. Shaw (1975) também considera que os volumes relativos das fases líquidas, o tamanho de gotas da fase dispersa e a viscosidade também afetam a estabilidade das emulsões.

As emulsões estabilizadas fisicamente são aquelas formadas sem adição de substâncias surfactantes, ou seja, a estabilidade é mantida por cargas elétricas inerentes ao sistema ou outras forças diferentes da influência de agentes estabilizantes. A estabilidade deste tipo de emulsão é fortemente afetada pela fração em volume da fase dispersa em relação à fase contínua, viscosidade da fase externa, e principalmente, pela distribuição de tamanho e carga superficial das gotas.

Na maioria dos casos, para que as emulsões apresentem uma estabilidade razoável, é necessário adicionar uma substância surfactante durante a sua formação (estabilização química). A estabilidade destas emulsões é consequência da alta densidade de carga superficial conferida às gotas de óleo devido à adsorção da substância emulsificante na superfície das mesmas.

As gotas de óleo estabilizadas quimicamente, segundo Lelinski (1993), Beeby e Nicol (1993), comportam-se mais como partículas sólidas do que as estabilizadas fisicamente devido à sua alta densidade de carga superficial e seu menor tamanho. A adsorção de surfactantes pode ser explicada pela interação entre as cadeias de hidrocarbonetos do surfactante e as moléculas constituintes da fase oleosa.

As gotículas de óleo presentes numa emulsão O/A normalmente apresentam carga superficial negativa. Assim a estabilidade de certas emulsões pode estar associada a forças de interação eletrostática, resultantes da sobreposição das duplas camadas elétricas.

De acordo com Martins *et al.* (2006), com relação ao pH da água, esta variável possui uma forte influência na estabilidade da emulsão. O filme da emulsão contém ácidos e bases orgânicos, asfaltenos com grupos ionizáveis e sólidos, e a adição de ácidos e bases inorgânicos influencia fortemente sua ionização nos filmes interfaciais modificando radicalmente as propriedades físicas dos filmes. O pH da água afeta a rigidez dos filmes interfaciais, e também influencia o tipo de emulsão formada.

2.1.4. Destino da Água Produzida

A água produzida é um efluente cujo destino pode ser o descarte ou a reinjeção em poços para recuperação secundária. Independente do seu destino, é necessário diminuir o teor de óleo presente na água produzida. Para o descarte a Resolução CONAMA 393/2007 estabelece que o limite é de 29 mg/L e, de acordo com Santos *et al.* (2007), o limite para reinjeção é de 4 mg/L.

a) Reinjeção

Uma opção para disposição da água produzida é a sua reinjeção. Porém, quando esse processo é feito sem tratamento, vários problemas são detectados, havendo uma redução com relação à injetividade devido principalmente aos sólidos suspensos e aos resíduos de óleo

presentes na água (GARCIA, 1985). Pode ocorrer também incompatibilidade entre a água que está sendo injetada e a água do aquífero provocando a formação de sais que, da mesma forma, irá dificultar a injetividade (SKINNER, 1981).

A disponibilidade, o custo e outras características apresentadas pela água fazem com que ela seja o principal fluido utilizado na recuperação adicional de óleo.

A injeção de água produzida em campos terrestres, desde que não cause problemas ao reservatório, é a melhor opção em termos ambientais. Proporciona, ainda, uma economia de água doce de boa qualidade (de aquíferos), comumente utilizada para essa finalidade, que fica, assim, disponível para fins mais nobres, como o consumo humano.

No caso da reinjeção, além da diminuição da concentração do óleo presente em suspensão, poderá ser necessário efetuar o tratamento da água produzida com respeito a constituintes responsáveis por problemas de tamponamento do reservatório (sólidos em suspensão) e/ou processos corrosivos, como gases dissolvidos, geralmente gás carbônico (CO_2) e gás sulfídrico (H_2S), e bactérias indutoras da corrosão, principalmente as redutoras de sulfato. Para isso são usados processos físicos (filtração) e produtos químicos, dentre os quais podem ser destacados os sequestrantes de oxigênio como o bissulfito de amônio (NH_4HSO_3), inibidores de corrosão a base de aminas filmicas e inibidores de incrustação (polímeros, cujas estruturas contêm fósforo).

b) Lançamento no Mar

Thomas (2001) ressalta que, a água separada do petróleo é um efluente cujo descarte tem que ser feito com os devidos cuidados, para não agredir o meio ambiente, em função:

- da quantidade gerada. Em média, para cada barril de petróleo produzido são gerados de três a seis barris de água. Há campos em que este número se eleva a sete ou mais. Nas atividades de exploração, perfuração e produção, a água produzida responde por 98% de todos dos efluentes gerados;
- da sua composição (presença de sais, óleo e outros constituintes nocivos ao meio ambiente, ausência de oxigênio, temperatura elevada).

O descarte deve ser feito o mais próximo possível do campo produtor, para evitar problemas no transporte e armazenamento, além de desperdícios de energia.

Após o lançamento ao mar, a água produzida passa pelos seguintes processos: diluição; volatilização de hidrocarbonetos de baixo peso molecular; reação físico-química com outras espécies presentes na água do mar e adsorção no material particulado; e biodegradação de componentes orgânicos em outros componentes mais simples.

2.1.5. O Problema Ambiental

A preocupação mundial com a escassez de água para consumo, ocasionada em grande parte pela contaminação das águas superficiais e subterrâneas, impulsionou o desenvolvimento de novas técnicas para a remoção de contaminantes presentes em efluentes líquidos, com o objetivo de melhorar consideravelmente a qualidade das águas para descarte ou para reutilização no processo industrial. Em contrapartida à preocupação com o meio ambiente, a nova Lei de Gestão dos Recursos Hídricos (Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei nº 9433 de 08/01/97), incrementou a relevância dos estudos desenvolvidos nesta área.

O lançamento de efluentes no meio ambiente é regulamentado pelos órgãos ambientais e de saúde pública. Qualquer que seja o destino final do rejeito, ele deve passar por algum tipo de tratamento e se adequar aos requisitos para disposição final no ambiente a que se destina.

A água produzida deve ser tratada de modo a se extrair a máxima quantidade de óleo possível e diminuir a concentração dos demais constituintes. A carga orgânica da água produzida, que pode ser medida de forma indireta como Carbono Orgânico Total (COT), pode representar um problema bastante significativo para o meio ambiente. Muitas plataformas de produção de petróleo descartam um nível de DQO (Demanda Química de Oxigênio) equivalente ao produzido por uma cidade de 300.000 habitantes (AZEVEDO, 1998). Então, é necessário e obrigatório seu tratamento antes do lançamento.

De acordo com Curbelo (2002), os órgãos que cuidam da preservação do meio ambiente têm se manifestado contra o descarte das águas produzidas tanto nos oceanos quanto em terra, estabelecendo critérios rígidos em relação aos teores de óleo, presença de metais pesados e produtos químicos usados na recuperação avançada dos poços.

A legislação vigente, Resolução nº 393 do CONAMA de 2007, estabelece que o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Apesar dessa resolução especificar o descarte de água produzida apenas quanto ao TOG (Teor de Óleos e

Graxas), esta mesma resolução, no artigo 10, sinaliza outros parâmetros de controle no futuro, a partir do monitoramento semestral de frações orgânicas solúveis, HPA (Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), BTEX (benzenos, toluenos, etilbenzenos e xilenos), HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo). A legislação americana especifica que o teor de óleo na água produzida seja medido usando o método gravimétrico, após extração com solvente e evaporação, sendo permitido o TOG de 42 mg/L e média mensal de até 29 mg/L.

Poucos desses critérios têm sido derivados de trabalhos científicos e, de um modo geral, têm sido estabelecidos por questões de aparência, para evitar o efeito da poluição visual que é o brilho do óleo na água.

Alguns autores da literatura pesquisada sugerem que o teste de toxicidade seja mais importante que as limitações de óleo e graxas. Embora o óleo tenha sido a referência no passado, recentes regulações nos EUA e Europa têm incluído componentes potencialmente mais tóxicos que são encontrados na água de formação e nas águas onde foram usados tratamentos com produtos químicos.

Alguns estudos sobre o efeito da água produzida no mar relatam que há evidência que o descarte de água produzida através de tubulações com terminações acima da interface ar/mar é menos problemática para o meio ambiente que o descarte abaixo da interface, devido ao efeito da evaporação dos componentes mais voláteis.

Até recentemente, em muitas partes do mundo, as operações no mar (*offshore*) têm descartado suas águas produzidas no próprio mar, de um modo geral, devido ao fato do custo de descarte ser, talvez, muito mais baixo que o custo da injeção em subsuperfície.

Em diversas áreas do mundo foram estabelecidos diferentes critérios para o conteúdo máximo de óleo na água como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Limites máximos de óleo em várias localidades.

Localidade	Limite Especificado (mg/L)
Mar do Norte	40
Mar Tasman	0
Plataforma Marítima de Oman	5
Golfo do México	48
Arábia Saudita	8

O descarte da água no mar tem sido bastante estudado, principalmente em regiões situadas nas proximidades das plataformas do Mar do Norte e do Golfo do México. Apesar de não haver ainda um parecer final sobre o assunto, os resultados obtidos até o presente momento mostram que a descarga contínua da água produzida não causa danos sensíveis ao meio marinho, desde que o sistema de descarte seja projetado e construído para proporcionar uma grande diluição do efluente. As forças naturais existentes no mar, como a diluição, evaporação, foto e auto-oxidação, degradam o petróleo e o gás carbônico.

Um fator importante relativo aos limites de descarte é o método analítico que é requerido. Como não existe um método internacionalmente aceito para TOG, os resultados podem variar muito a depender do método usado.

Na Tabela 3 estão descritas algumas formas de disposição da água produzida e os tipos de exigências solicitadas pelos Órgãos Reguladores.

Tabela 3 - Formas de disposição da água produzida.

Forma de disposição da água produzida	Exigência	Órgão Regulador
Reinjeção	Compatibilidade com rocha, fluidos, sistemas de produção e injeção, produtos químicos	Gerência de reservatórios do campo, ANP
Descarte em aquíferos	Evitar contaminação de aquíferos para uso humano e animal	ANA, CONAMA, CNRH, Órgãos ambientais estaduais
Descarte em superfície	Evitar contaminação de corpos hídricos superficiais, fauna e flora	IBAMA, CONAMA, CNRH, Órgãos ambientais estaduais
Reuso	A depender da finalidade	Fabricante (uso para geração de vapor), Ministério da Saúde (uso para irrigação).

Fonte: Mendes *et al.* (2008)

2.1.6. Processo de Separação

Óleo e água são praticamente imiscíveis em condições normais, o que facilita seu processo de separação. Porém, em decorrência das condições existentes durante a formação e migração do petróleo e, em virtude do longo tempo de confinamento e adição ou não de produtos químicos, frações de hidrocarbonetos podem se misturar à água.

Do fluido produzido são retirados água, sal e sólidos presentes; a seguir envia-se o óleo para o refino. A água que contém óleo residual (suspensão, emulsionado ou solubilizado) é tratada e dada um destino final.

Uma emulsão pode ser fácil ou difícil de quebrar, dependendo de uma série de fatores, tais como: propriedades da água (presença de sais dissolvidos e pH), e do óleo (viscosidade e concentração de surfactantes naturais), presença de sólidos, tamanho das gotas de água dispersas, respectiva distribuição e percentagem de água e óleo encontrada na emulsão. Conceitualmente, as emulsões são termodinamicamente instáveis (exceto as microemulsões), porém a separação das fases pode demorar muito tempo.

O óleo associado com a água pode estar presente de três formas: livre, emulsionado e solúvel.

Ao ser iniciado o processo de separação óleo/água, parte da água separa-se rapidamente, é a chamada água livre. A retirada da água livre do processo pode ser vantajosa para maior economia nos passos seguintes de tratamento.

O óleo livre, por já se encontrar completamente estratificado da água, pode ser removido com relativa facilidade, bastando para tal um decantador ou flotador que seja capaz de proporcionar as condições necessárias para que as menores gotículas de óleo em suspensão na água oleosa sejam separadas por diferença de densidade e formem uma fase contínua e independente. Com frequência, para a separação do óleo livre são empregados decantadores com placas, lamelas ou colméias paralelas feitas a partir de um material hidrofóbico, as quais auxiliam na aglutinação (união) das gotículas de óleo, tornando-as maiores e, portanto, de separação mais fácil e rápida. A separação do óleo livre é, em geral, um processo exclusivamente físico, e não apresenta maiores complexidades.

O óleo que se encontra emulsionado, no entanto, é muito mais difícil de ser separado da água. Ele está microscopicamente disperso no meio, e cada gotícula de óleo se encontra altamente estabilizada junto à água devido à presença dos agentes surfactantes. Para promover a separação do óleo que se encontra emulsionado é fundamental que se tenha no processo uma etapa inicial de tratamento químico e, acompanhando o processo, um tratamento térmico. O

tratamento químico trata-se da utilização de produtos químicos como os desemulsificantes que desestabilizam as emulsões de água em óleo, onde esses produtos são solúveis em óleo. Já nas emulsões de óleo em água, os aditivos têm de ser solúveis na água e agir na superfície das gotículas do óleo emulsionado, fazendo com que se coagulem e se separem da água. A desestabilização da emulsão pode ser feita mediante a adição de eletrólitos capazes de deslocar os surfactantes da interface óleo/água sob condições específicas de pH e de potencial iônico que variam de acordo com cada tipo de água oleosa. Isso permite que as microscópicas gotículas de óleo presentes no meio se aproximem umas das outras e se unam (coalesçam) para formar gotículas maiores, que "aparecem" na água oleosa como óleo livre. Entretanto, esses eletrólitos, além de deslocar o surfactante, podem também atuar como um agente coagulante, criando uma ponte forte e estável entre as micro-gotículas de óleo, que assim crescem mais rapidamente e de forma irreversível. Após as gotículas de óleo terem coalescido e "aparecido", a sua separação gravitacional torna-se possível. Em conclusão, a separação do óleo que está emulsionado passa, obrigatoriamente, por um processo de separação físico-químico.

A Figura 7 a seguir, mostra as diferenças no aspecto visual exibidos pelos óleos livre e emulsionado. Primeiro é mostrado o óleo puro, depois a mistura imiscível óleo/água e na seqüência, após a adição de uma pequena quantidade de agente surfactante e de agitação, é mostrada a emulsão óleo/água que se forma, onde é impossível distinguir o óleo da água.



Fonte: <http://www.engenovo.com.br/pt/artigostecnicos/taoind.pdf>. 2008

Figura 7 - Óleo livre e emulsionado.

2.2. Processos de Tratamento

Os métodos de tratamento dos efluentes dependem de muitos fatores, incluindo os volumes envolvidos, a constituição das águas, 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 (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

2.2.1. Tanques Separadores Gravitacionais

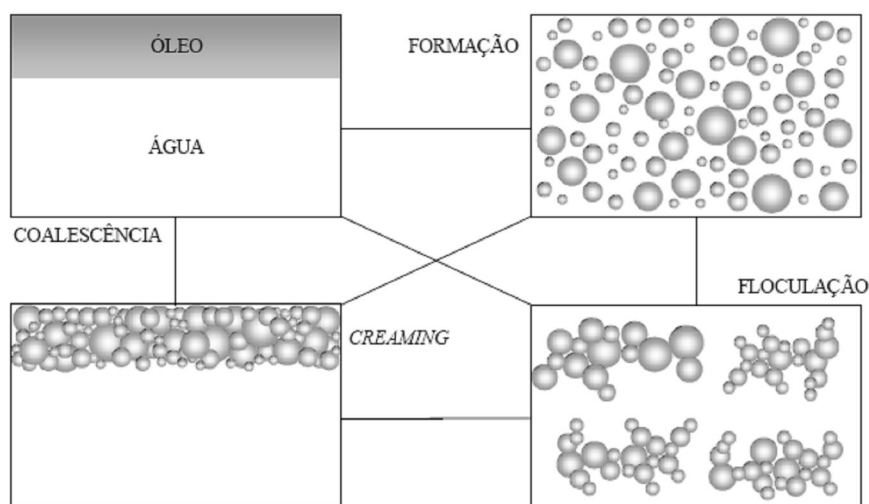
Um tanque separador gravitacional de óleo/água é designado para promover uma separação tranqüila da água e do óleo livre. Óleo é mecanicamente coletado como material flotado. Frequentemente usado em conjunto com pré-tratamentos químicos empregados para quebrar emulsões. É um dos mais usados, quando operado adequadamente pode remover de 50 a 70 % do óleo emulsionado. O projeto de separadores de óleo por gravidade, como especificado pela API (*American Petroleum Institute*), é baseado na remoção das partículas de óleo livre com glóbulos maiores de 150 μm (LIMA, 1996). Possui como desvantagem o fato de componentes solúveis de hidrocarbonetos totais do petróleo (TPH) não serem removidos com eficiência e a concentração do óleo livre pode estar numa escala de 15-100 mg/L. A Figura 8 mostra um separador gravitacional.



Figura 8 - Separador Gravitacional.

2.2.2. Tratamento Físico-Químico

As etapas de quebra da emulsão e de coagulação/floculação das gotículas de óleo são promovidas pela adição à água oleosa de um agente químico cujas características específicas dependem do tipo de óleo que está sendo tratado e do surfactante que existe no meio. No caso das águas oleosas, a redução da estabilidade é fundamental para se obter a separação das duas fases líquidas. O processo de desestabilização de uma emulsão é governada por quatro diferentes fenômenos (Figura 9): coagulação, floculação, sedimentação (*creaming*) e coalescência (SHAW, 1975).



Fonte: Rosa (2003)

Figura 9 - Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões.

A floculação é um fenômeno de agregação de partículas mediante adição de polímeros floculantes. É geralmente dependente das forças de longo alcance e a repulsão entre as gotas de óleo será mais efetiva contra a agregação quanto maior for a espessura da camada difusa.

A sedimentação é o deslocamento gravitacional das gotas para a superfície da fase contínua em função da diferença de densidade entre as duas fases, não necessariamente decorrente da coagulação e/ou floculação das gotas. O aspecto principal que caracteriza a sedimentação é a manutenção da integridade física das gotas.

A colisão entre as gotas pode levar à coalescência; fusão irreversível das gotas, e formação de grandes agregados, até tornar-se novamente uma fase contínua separada do meio

dispersante por uma simples interface. Segundo Lelinski (1993), a cinética de coalescência depende principalmente da repulsão química entre os filmes adsorvidos à interface e do seu grau de dessorção.

Em processos constituídos de duas ou mais reações consecutivas, a cinética global da reação é determinada pela etapa mais lenta. Para emulsões óleo/água diluídas, a cinética de floculação pode ser menor do que a de coalescência. Como consequência, a estabilidade da emulsão será afetada por fatores relacionados com a cinética de floculação.

2.2.3. Tratamento Biológico

Existem dois tipos de tratamento biológico, aeróbio e anaeróbio. No caso do tratamento aeróbio, 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 (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Dentre os diversos tratamentos biológicos os mais tradicionais são formados por lagoas que possuem fácil operação, manutenção e baixo consumo de energia (PIRES, 1993). Dentre as lagoas, as facultativas são muito simples e constituem-se unicamente por processos naturais. Elas possuem regiões aeróbicas e zonas facultativas, apresentam taxas de remoção que variam de 70 a 90 % de remoção de TOG, seu único problema é o elevado tempo de detenção hidráulica que varia de 15 a 20 dias. Outro tipo de lagoa são as aeradas na qual é introduzido oxigênio mecanicamente por aeradores, fazendo diminuir o tempo de detenção hidráulica, variando de 5 a 10 dias, requisitando assim menor área e, portanto menor custo de implementação. A lagoa de mistura completa diferencia-se da anterior por conseguir manter os sólidos suspensos e a biomassa dispersa na massa líquida, seu tempo de detenção hidráulica cai para a ordem de 2 a 4 dias, ocupando assim uma menor área entre todos os sistemas compostos por lagoas, porém é a que consome maior quantidade de energia. O sistema de lodos ativados é o que necessita de menor área por deter o menor tempo de detenção hidráulica que é bem pequeno, cerca de 6 a 8 horas, mas para isto ocorrer é necessário recirculação de lodo, aumentando assim a quantidade de microorganismos no tanque de aeração ou reator. Neste processo ocorre alto consumo de energia elétrica tanto para a aeração como para a recirculação de lodo.

2.2.4. Tratamento por *Stripping*

É empregado para transferir para a fase gasosa um componente volátil presente, inicialmente, numa mistura líquida, podendo ser ar, nitrogênio, gás natural ou vapor empregado para este fim. Tanto quanto os parâmetros físicos, a taxa e remoção dos compostos voláteis da mistura líquida para a fase gasosa são governadas pela temperatura e pelas propriedades físicas das fases e dos componentes a serem removidos (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

2.2.5. Outros Equipamentos de Separação

Os hidrociclones, em campos marítimos, os separadores API, em sistemas de produção terrestres, e a flotação, que tanto é usada em sistemas *offshore* quanto em campos terrestres, são os processos de separação óleo/água atualmente mais utilizados pela indústria de petróleo. A flotação procura recuperar o resíduo de óleo através de separação gravitacional, enquanto que os hidrociclones procuram acelerar este processo.

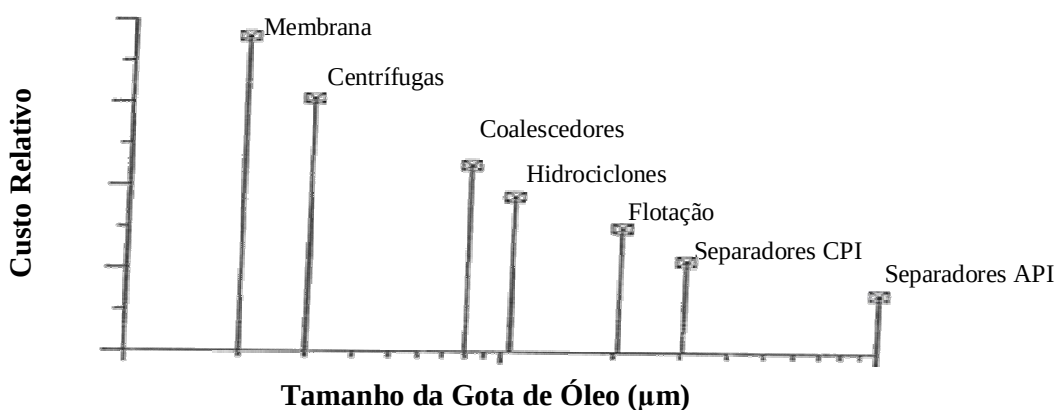
Nos hidrociclones, a água oleosa é introduzida sob pressão tangencialmente no trecho de maior diâmetro em direção ao trecho de menor diâmetro. Este fluxo é acelerado pelo contínuo decréscimo de diâmetro, criando uma força centrífuga que força os componentes mais pesados (água e sólidos) contra as paredes. Devido ao formato cônico do hidrociclone e ao diferencial de pressão existente entre as paredes e o centro, ocorre, na parte central do equipamento, um fluxo axial reverso. Esta fase líquida central contendo óleo em maior proporção é denominada de rejeito. Capaz de alcançar níveis menores de óleo livre, abaixo de 10 mg/L. Requer pouco espaço e possui baixo custo dos dispositivos de remoção de óleos e graxas, em muitos casos. Remove partículas maiores do que 15 μm . Limita-se quanto à elevada solubilidade do óleo nos componentes solúveis de TPH, tais como os ácidos naftênicos, que faz com que não sejam removidos.

Os filtros de leito profundo consistem de um leito de areia com pelo menos 1,22 m de profundidade em um tanque vertical. Normalmente são constituídos de um tanque ou vaso de pressão de formato cilíndrico vertical fabricado em aço carbono ou polietileno revestido de fibra de vidro, contendo determinada quantidade de material filtrante, tais como seixos rolados, pedregulho, areia filtrante, carvão ativado vegetal ou carvão mineral de antracito de acordo com a finalidade. É capaz de remover gotas de óleo de pequenos diâmetros da água produzida sendo útil para limpeza de efluentes. Tem como limitação o fato de componentes

solúveis de TPH não serem removidos; não é recomendado para efluentes com concentrações de óleo superiores a 100 mg/L.

A microfiltração e a ultrafiltração são outros métodos de separação de óleos emulsificados de água residuária que utilizam membranas permeáveis à água, mas impermeáveis a moléculas macroscópicas tais como o óleo e sólidos suspensos. Opera a pressões de 140-410 kPa (20-60 psi). É um sistema compacto e remove acima de 85-90% do óleo total. Óleos e graxas podem ser reduzidos consistentemente para valores abaixo de 14 mg/L. A limpeza efetiva para prevenir resíduos de ferro reduz a permeabilidade do fluxo.

Algumas tecnologias estão relacionadas na Figura 10 e todas têm como objetivo aumentar a velocidade de subida da gota de óleo através do meio aquoso, de acordo com a lei de Stokes.



Fonte: Souza Filho, [s.d.]

Figura 10 - Tecnologias de separação óleo/água.

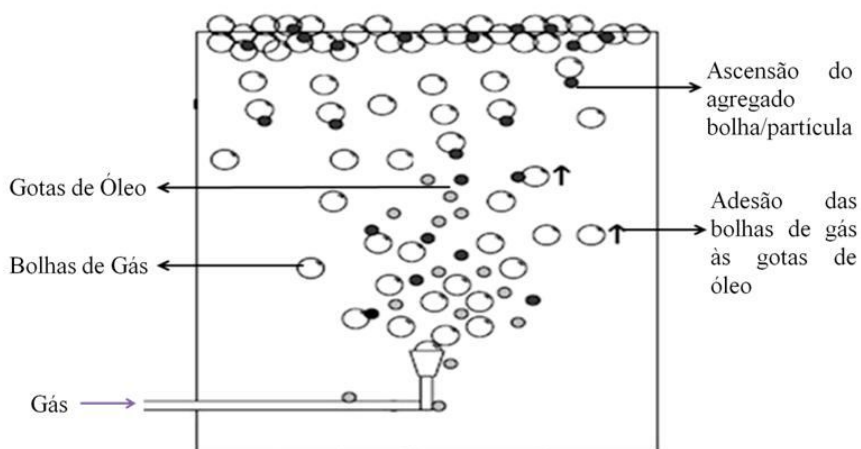
2.3. Flotação

Segundo Kitchener (1985), existe menção em registros históricos que no século XIV a flotação era empregada no enriquecimento do carbonato de cobre. Já no século XIX, após a revolução industrial, teve início a aplicação da flotação, ainda de forma rudimentar, na indústria de mineração, sendo que, em 1960 foi registrada a primeira patente em nome de William Haynes para um processo que consistia da mistura de grande quantidade de determinado tipo de óleo ao minério bruto moído em suspensão aquosa. O óleo flutuando em relação à massa líquida arrastava consigo grande parte do minério desejado, separando-a do “refugo” que pertencia à massa líquida.

De forma empírica, a técnica descrita foi sofrendo pequenas modificações, até que, em 1902 Froment propôs a introdução de bolhas de ar (ou CO_2) na mistura minério bruto, água e óleo, com a finalidade de ajudar na flutuação das substâncias oleofílicas. A partir dessa data teve início o desenvolvimento de novas técnicas de flotação, e tem sido aplicada para a remoção de óleos e graxas da água produzida devido à sua praticabilidade, confiabilidade e eficiência no processo de tratamento.

A flotação é um processo para separar sólidos de baixa densidade ou partículas sólidas de uma fase líquida. A separação se dá introduzindo-se um gás (normalmente o ar) na fase líquida, em forma de micro bolhas. A fase líquida submete-se a um processo de pressurização para alcançar uma pressão de funcionamento que oscila entre 2 e 4 atm, em presença de ar suficiente para conseguir a saturação da água em ar. Logo, este líquido saturado de ar submete-se a uma depressurização através de uma válvula redutora de pressão. Assim, formam-se pequenas bolhas de ar que se desprendem da solução. Os sólidos em suspensão ou as partículas líquidas flutam, devido a associação dessas pequenas bolhas a eles, obrigando-os a elevar-se até a superfície de onde podem ser separados por sistemas mecânicos. O líquido clarificado pode separar-se do fundo e parte do mesmo pode ser reciclado (RAMALHO, 1996).

O processo de flotação consiste em quatro passos básicos: geração de bolhas na água residuária oleosa; contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo suspensas na água; união das gotas de óleo às bolhas de gás; elevação da combinação ar/óleo até a superfície onde o óleo é raspado e estão exemplificados na Figura 11.



Fonte: Rykaart e Haarhoff (1995)

Figura 11 - Processo de Flotação Convencional.

Ar normalmente tem sido a escolha (como o precursor para a formação de bolhas), mas dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂), metano (CH₄) e suas combinações já foram utilizadas. Conway *et al.*, (1981) relatou que, usando gases de alta solubilidade, poderia melhorar a operação de um sistema de FAD (flotação por ar dissolvido) existente e produzir flotadores mais densos através de uma diminuição na taxa de fluxo de reciclo.

2.3.1. Teoria da Flotação

A separação de partículas pela flotação apóia-se nas mesmas leis de sedimentação. A equação que governa a separação na flotação a ar, como em todo processo de controle gravitacional, é a lei de Stokes (ao menos em fluxo laminar), que é usada para computar a taxa de elevação dos flocos de bolhas, aglomerados e agregados bolha/óleo, e que de acordo com Bennett (1988) é representada pela equação (1).

$$V_t = \frac{gD^2}{18\mu}(\rho_a - \rho_o) \quad (1)$$

Onde:

V_t é a velocidade terminal de elevação do aglomerado; g é a constante gravitacional; D é o diâmetro efetivo do aglomerado; ρ_a é a densidade do aglomerado; ρ_o é a densidade da fase aquosa e μ a viscosidade da fase aquosa.

A explicação para que um aumento na taxa de elevação dos aglomerados bolha/sólido ou bolha/óleo seja superior à taxa de sistemas não ventilados é uma redução na densidade efetiva do óleo, sólido, partícula ou aglomerado que é acompanhada pela união ou encapsulamento de uma bolha de ar dentro dos flocos, bolhas ou partículas sólidas. O processo segue os seguintes passos:

- Introdução das bolhas de gás dentro da água residuária;
- Colisão entre as bolhas de gás e a matéria suspensa;
- União de bolhas finas à superfície da matéria suspensa;
- Colisão entre a união gás-partículas suspensa com a formação de aglomerados;
- Mais armadilhas de bolhas de gás nos aglomerados;
- Elevação das estruturas de flocos com uma varredura, que é chamada de “varredura de floculação”.

As variáveis mais importantes do projeto no sistema que controlam a eficiência de remoção são:

- Taxa de entrada de gás e volume de gás arrastado por unidade de volume do líquido;
- Distribuição do tamanho de bolha e grau de dispersão;
- Propriedades da superfície e matéria suspensa;
- Projeto hidráulico da câmara de flotação;
- Concentração e tipo de matérias dissolvidas;
- Concentração e tipo de matéria e óleo dissolvido;
- Produtos químicos adicionados;
- Temperatura;
- pH.

a) Solubilidade do Gás

A chave para a flotação a ar dissolvido é a dissolução do ar (ou outro gás apropriado) sob pressão e a redução dessa pressão para a formação de bolhas. A quantidade de gás que entra na solução, segundo Bennett (1988), geralmente obedece à lei de *Henry*², como mostra a equação (2).

$$p = Hc \quad (2)$$

Onde:

p é pressão parcial do gás; c é a concentração do gás dissolvido na solução e H é a constante da lei de *Henry*.

Assim, a quantidade de gás dissolvido na solução e conseqüentemente a quantidade de gás liberada acima da pressão são ambas funções diretas da pressão inicial do ar.

A solubilidade dos gases é também uma função da temperatura e da concentração dos sólidos dissolvidos. A solubilidade do ar na água destilada, por exemplo, é reduzida 45%

² A Lei de *Henry* diz que a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido.

quando a temperatura é elevada de 0 a 30°C. Além disso, a solubilidade do oxigênio diminui 19% quando sua salinidade aumenta de 0 a 20.000 mg/L.

A quantidade de gás que teoricamente será liberada da solução quando a pressão é reduzida a 1 atm é dada pela equação (3) (BENNETT, 1988).

$$S = S_g \left(\frac{P}{14,7} + 1 \right) \quad (3)$$

Onde:

S é a liberação do gás a pressão atmosférica (mg/L); S_g é a saturação do gás a pressão atmosférica (mg/L); e P é a pressão absoluta de pressurização (lb/in²).

Já que o sistema de dissolução não é 100% eficiente, Bennett (1988) propôs modificar a equação (3) incluindo f, um “fator de eficiência de dissolução do sistema fracionário”, resultando na equação (4).

$$S = S_g \left(\frac{fP}{14,7} + 1 \right) \quad (4)$$

Obviamente, um dos parâmetros-chave na equação (4) é “f”, a eficiência de saturação. Bratby e Marais (1977) desenvolveram métodos úteis para determinar a massa de ar dissolvido sob pressão. Essa técnica mede volumetricamente a quantidade de ar que sai da solução pressurizada quando exposto a pressão atmosférica. Eles então utilizaram esse método para testar componentes do sistema de saturação e determinaram os seguintes parâmetros importantes:

- O tipo de válvula através da qual a alimentação pressurizada é liberada, taxa de fluxo (isto é, turbulência), mistura da água de diluição com o precipitado, alimentação saturada e concentração da partícula nucleada (precipitação da massa de ar) / (volume de saturação da unidade de alimentação).
- A eficiência do sistema de saturação envolve a pulverização da água sobre um recheio médio (tipo anéis de *Rasching*); esse sistema é muito mais eficiente do que pulverizar ar dentro de um líquido ou injetá-lo na sucção de bombas centrífugas.
- A dissolução de ar a baixas pressões é marcada como menos eficiente do que a altas pressões devido à redução da força motriz de absorção da transferência de massa.

De acordo com Bratby e Marais (1977), a equação (5) é uma equação de projeto pertinente ao cálculo da razão de gás/sólidos suspensos (ou óleo) e está descrita como:

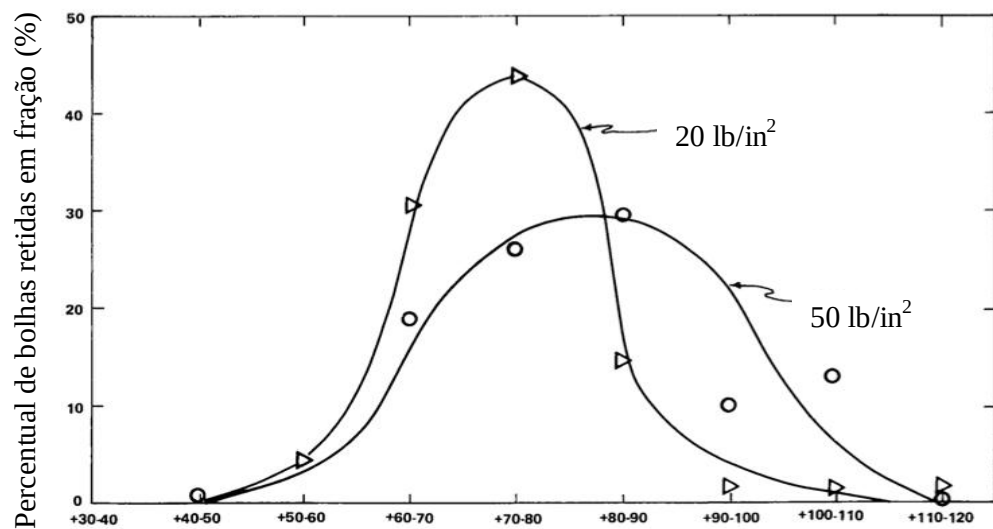
$$G/S = \frac{RC_S f(P/101,3)}{S_o Q - S_e R} \quad (5)$$

Onde:

R é a taxa de fluxo do líquido pressurizado (L/dia); C_S é a concentração da saturação de gás a pressão atmosférica (mg/L); f é a eficiência de saturação; P é a pressão calibrada ou saturação ($\text{KN/m}^2 - \text{lb/in}^2 \times 6,89$); S_o são os sólidos suspensos na água (mg/L); Q é a taxa de fluxo da água residuária bruta (L/dia) e S_e são os sólidos suspensos (óleo) na corrente de líquido pressurizado (mg/L).

b) Tamanho da Bolha

A variável mais importante dependente em um sistema de flotação a ar é o tamanho da bolha. O artigo que referencia universalmente o tamanho de bolha produzido em um sistema de FAD é o de Vrablik (1959), que produziu dados de distribuição de tamanhos de bolhas encontrados na Figura 12.



Fonte: Vrablik (1959)

Tamanho de bolha (μm)

Figura 12 - Distribuição Fracional – Microns.

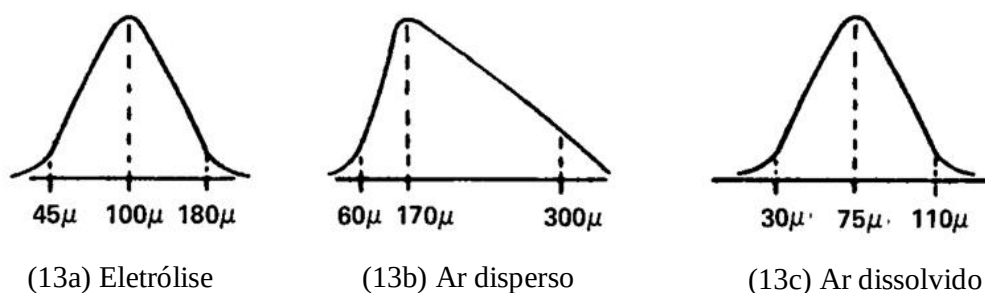
Nota-se que o tamanho de bolha relatado pelo autor está numa escala de aproximadamente 45 a 115 μm com uma média de diâmetros de 75 a 85 μm e uma pressão de saturação de 20 a 50 lb/in^2 . Ele também notou que as bolhas grandes que se elevaram no fluxo viscoso (laminar) em água têm 130 μm , um diâmetro que é menor do que o diâmetro de bolha aproximado de 1000 μm gerado na FAI.

O número e o tamanho das bolhas de ar formadas em um dado volume de água são uma função dos sistemas físicos e químicos contidos nela. A tensão de superfície e a concentração dos sólidos dissolvidos também são parâmetros extremamente importantes. Katz (1960) relatou que, como a tensão de superfície diminui, é formado um grande número de bolhas menores.

Shannon e Buisson (1980) experimentaram um sistema de flotação a ar com temperatura elevada (50 e 80°C), mas tiveram considerável mudança no tamanho de bolha com a pressão. Eles obtiveram uma média de tamanho de bolha de 66 μm a 210 KPa (30,5 lb/in^2) e 42 μm a 350 KPa (40 lb/in^2).

De acordo com Gardner (1972), o ar que é liberado da solução sai com uma corrente de bolhas pequenas numa escala relativamente estreita de 30 a 120 μm com uma velocidade de elevação que obedece à lei de *Stokes*. As bolhas têm um efeito de flotação somente na extensão em que elas se aderem às partículas e gotas. Essa condição geralmente significa que o diâmetro das bolhas são menores do que o diâmetro do material ou flocos em suspensão.

Ramirez (1979) mediu a distribuição do tamanho de bolhas para sistemas em que as bolhas foram geradas: (13a) por eletrólise, (13b) por ar disperso, e (13c) por ar dissolvido. Os dados para os tamanhos de bolhas são dados na Figura 13 e na Tabela 4.



Fonte: Ramirez (1979)

Figura 13 - Medidas de distribuição de tamanhos de bolhas em três diferentes sistemas de aeração.

Tabela 4 - Comparação do tamanho de bolhas resultantes de três diferentes processos de flotação.

Parâmetro	Processo de geração		
	Eletrólise	Ar disperso	Ar Dissolvido
Diâmetro médio da bolha a 60 din/cm (mm)	100	170	75
Taxa de elevação da bolha em ft/min (cm/s)	1 (0,5)	3(1,5)	0,2(0,1)
Número de bolhas/cm ³	10 ⁶	0,2x10 ⁶	3,6x10 ⁶
Área superficial da bolha (cm ² /cm ³)	454	293	800

Fonte: Ramirez (1979)

Schmidt e Morfopoulos (1983) descreveram um estudo teórico e experimental da formação de bolhas. Eles relataram que soluções supersaturadas de gases em líquidos são muito estáveis e que uma agitação externa é necessária para a formação de bolhas. Eles desenvolveram um modelo que mostra a viabilidade da nucleação de bolhas formadas no centro dos redemoinhos do líquido livre, onde há uma baixa velocidade crítica das soluções gás-líquido em que as bolhas não podem ser formadas, e onde o número de núcleos aumenta com a velocidade da solução e diminui com a viscosidade, tamanho do *nozzle* (edutor) e tensão da superfície.

c) Taxa de Elevação

Em sistemas de flotação a ar são normalmente tratados grandes volumes de água. Conseqüentemente, o tempo de detenção na câmara de flotação a ar torna-se uma variável de processo muito importante. O tempo de retenção, por sua vez, é primeiramente dependente da taxa de elevação das bolhas de ar no líquido; a taxa de elevação pode ser calculada usando-se a lei de *Stokes* (a equação que governa o movimento das bolhas na flotação).

De acordo com Ramirez (1979), a taxa de elevação de bolhas maiores que 150 µm é consideravelmente mais rápida do que prediz a lei de *Stokes*, desde que elas assumam uma forma elíptica, assim oferecem menos resistência ao fluxo do que prediz a teoria. Ele também encontrou que, quando submetidas a altas pressões, as microbolhas são maiores.

d) Razão Ar/Sólidos

Um parâmetro que governa a taxa de elevação do aglomerado bolha/partícula em sistemas de FAD de sólido/partícula é a razão ar/sólido, que é definida como a massa de ar precipitante por unidade de massa de sólidos da água residuária. Em um sistema contendo óleo, o termo “sólido” pode ser substituído por “óleo e graxa”, definido por Steiner (1977). De acordo com Eckenfelder (1980), o parâmetro mais importante num projeto de sistema de flotação a ar é a razão ar/sólidos. Se quantidades menores do que a quantidade ótima de ar forem utilizadas no sistema de flotação a ar, a eficiência de remoção dos sólidos (ou óleo) é reduzida. Se também muito ar for usado, a potência é desperdiçada em sua compressão excessiva. Por isso, em projetos de sistemas de flotação a ar a tentativa para otimizar essa variável é importante.

De qualquer maneira, como as bolhas de gás e a fase dispersa interagem, o resultado dessa interação é uma redução na gravidade específica da fase dispersa (ar/aglomerado partícula) e um correspondente aumento da taxa de elevação. A velocidade de elevação (taxa) é usualmente expressa na forma da lei de *Stokes*, conforme a equação (6).

$$V_t = \frac{g D_{agg}^2 (\rho_1 - \rho_{agg})}{18\mu} \quad (6)$$

Onde:

V_t é a velocidade de elevação terminal do agregado bolha/floco (cm/s), D_{agg} é o diâmetro efetivo do agregado bolha/floco (cm), ρ_1 é a densidade da fase contínua (água; g/cm³), ρ_{agg} é a densidade do agregado bolha/floco (g/cm³), μ é a viscosidade da fase contínua (cp), e g é a constante de aceleração gravitacional (980 cm/s²).

A equação (6) indica que quanto mais bolhas de ar são incorporadas no agregado, a densidade líquida do agregado diminui, e sua velocidade aumenta.

A taxa de ar/sólidos acrescido de óleo é facilmente computada para sistemas a ar dissolvido usando a equação (7).

$$\frac{A}{S} = \frac{C_S}{X_f} (fP - 1) \quad (7)$$

Onde:

A/S é a taxa de ar/sólidos acrescido de óleo (mg/L), C_S é a solubilidade do ar a pressão de 1,0 atm e temperatura de operação (mg/L), X_f é a concentração de sólidos suspensos mais o óleo na alimentação (mg/L), P é a pressão de operação (atm), f é a fração (ou eficiência) do ar atualmente dissolvido a pressão elevada na câmara de saturação (tipicamente f é 0,8), e 1 é a taxa de ar que saiu da solução a pressão atmosférica.

2.3.2. Técnicas e Processos de Flotação

Os dois tipos comerciais de sistemas de flotação a ar freqüentemente utilizados na indústria são a Flotação por Ar Induzido (FAI) e a Flotação por Ar Dissolvido (FAD).

A diferença fundamental entre as duas unidades de flotação a ar é o mecanismo pelo qual as bolhas de ar são introduzidas no líquido.

A cinética da flotação por ar induzido é muito rápida, resultando em um tempo de retenção relativamente curto (5 minutos ou menos) com uma concomitante redução no tamanho do equipamento (DEGNER, 1975).

O tratamento de água residuária de unidades comerciais que utilizam o princípio da FAI são geralmente projetos em multicélulas. Assim, evita-se curto-circuito ao permitir mais de uma possibilidade para a remoção do contaminante. Se, por exemplo, existirem quatro células, cada uma com uma eficiência de remoção de 60%, a remoção total será de 97,5%.

Em sistemas FAD, produtos químicos são usualmente adicionados e misturados com a água residuária num tanque que precede o equipamento de FAD. Em sistemas de FAI, os produtos químicos são colocados na água residuária somente antes da primeira célula de flotação, com as condições de turbulência dessa célula fornecendo a energia necessária para a mistura.

Como vantagem, o processo FAI permite que uma grande quantidade de ar possa ser admitida no sistema, entretanto o tamanho das bolhas é maior do que na técnica por ar dissolvido, afetando a eficiência global de separação. Essa tecnologia é mais usada em plataformas *offshore* porque não pode resultar em sistemas mais compactos. Entretanto, quando instalados em plataformas flutuantes, o balanço pode afetar o equipamento de separação.

A FAD foi reconhecida como um método de separação de partículas no século 20 e desde então foram encontradas aplicações incluindo: clarificação de águas residuárias de

refinarias; separação de sólidos e outros em plantas de processamento de água potável; lamas muito densas e separação de flocos biológicos; remoção/separação de íons; tratamento de minérios ultrafinos (GOCHIN e SOLARI, 1983); remoção de sólidos orgânicos, óleos dissolvidos e VOCs (orgânicos químicos tóxicos dissolvidos);

O processo FAD é de longe o método de flotação mais usado para o tratamento de efluentes industriais. Acredita-se que aplicações serão rapidamente expandidas no tratamento de resíduos nos campos da metalurgia e minerais (RUBIO e TESSELE, 1997; TESSELE *et al.*, 1998; RUBIO *et al.*, 1996; RUBIO, 1998 a, b; SANTANDER *et al.*, 1999; DA ROSA *et al.*, 1999).

Por causa das várias bolhas de pequeno tamanho, a FAD é uma das fontes de melhor resultado em termos de eficiência de separação. A desvantagem desse sistema deve-se a ele requerer um elevado tempo de residência (o fluxo não pode ter turbulência), resultando em um tanque de flotação com grandes volumes e com baixa capacidade de processamento.

Na Tabela 5 estão resumidos os processos de flotação encontrados na área de tratamento de águas e efluentes, relacionando os sistemas de geração de bolhas com os intervalos de tamanho resultantes.

Tabela 5 - Processos de flotação e sistemas de geração de bolhas.

Sistema de Geração de Bolhas	Processo	D _B (μm)
Cavitação da água saturada com ar a pressões elevadas, 3-6 atm, e que se libera através de placas de orifício, perfuradas, ou válvulas tipo venturi ou de agulha. Nessas constrições de fluxo, a solução se “sobressatura”, se despressuriza e o ar “rompe” a estrutura do fluido pela nucleação/cavitação para formar microbolhas	Ar Dissolvido	30-100
Agitação mecânica rotor/estator (baixa rotação)	Ar Induzido	50-100
Agitação mecânica (alta rotação)	CAI	10-100
Sucção de ar através de constrição tipo Venturi	Nozzle	400-800
Sucção de ar em um tubo descendente (<i>downcomer</i>) por constrição tipo venturi	Jameson ou a Jato	100-800
Injeção de misturas água-tensoativo-ar através de constrições de fluxo (tipo misturadores estáticos ou venturis)	Microcel	100-800
Bombeamento contínuo de soluções de tensoativos em constritores de fluxo e temperatura (60-80°C)	Gas Aphrons	10-1000
Eletrolise de soluções aquosas diluídas (bolhas de H ₂ e O ₂)	Eletroflotação	10-40
Injeção de ar em tubos porosos sob campo centrífugo	ASH, BAF	50-1000
Aeração da suspensão através de placas porosas	Flotação em Coluna	50-1000

Fonte: Matiolo (2003)

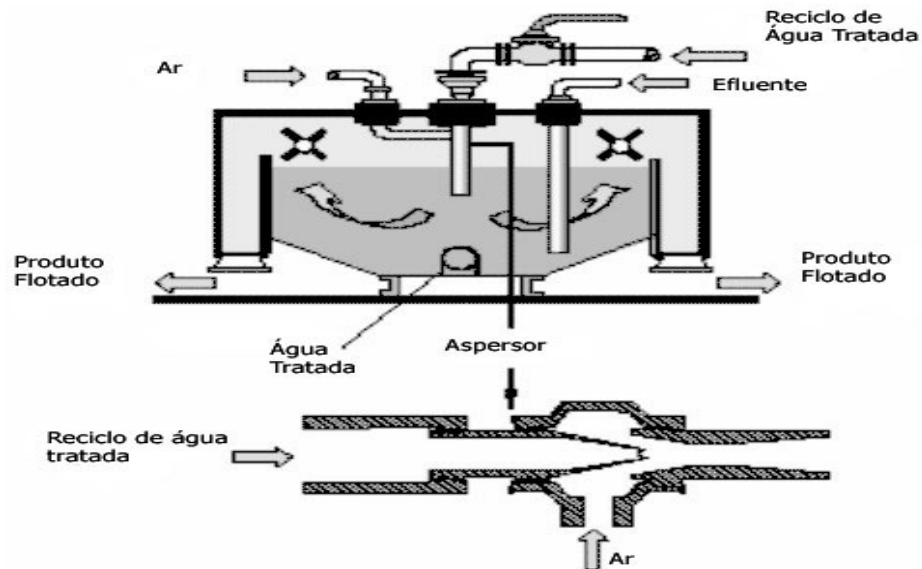
Entre os novos sistemas de geração de bolhas que recentemente vêm sendo aplicados ou surgindo como alternativas potencialmente viáveis para o tratamento de águas oleosas, têm-se:

a) Flotação *Nozzle* (FN)

Esse processo usa uma aspiração de gás no *nozzle* (um edutor ou um exaustor) para arrastar o ar para dentro da água reciclada, a qual, por sua vez, é descarregada dentro do tanque de flotação (similar ao equipamento convencional de dispersão a ar), desenvolvendo-se duas fases numa mistura de ar e água. As bolhas têm um diâmetro de 400-800 μm (BENNETT, 1988; GOPALRATNAM *et al.*, 1988). As vantagens das unidades *Nozzle* com relação ao sistema de flotação por ar induzido são as seguintes:

- Baixo custo inicial e baixo uso de energia devido a uma bomba simples que fornece a mistura e o suprimento de ar;
- Menor manutenção e uma maior vida para o equipamento, pois as unidades não se movem a altas velocidades não havendo o seu desgaste.

Relatos de aplicações têm sido exclusivamente nas indústrias petroquímicas e de tratamento de água residuária oleosa de metais (GOPALRATNAM *et al.*, 1988). Na Figura 14 é mostrada uma unidade de flotação por aspersão (*Nozzle*).



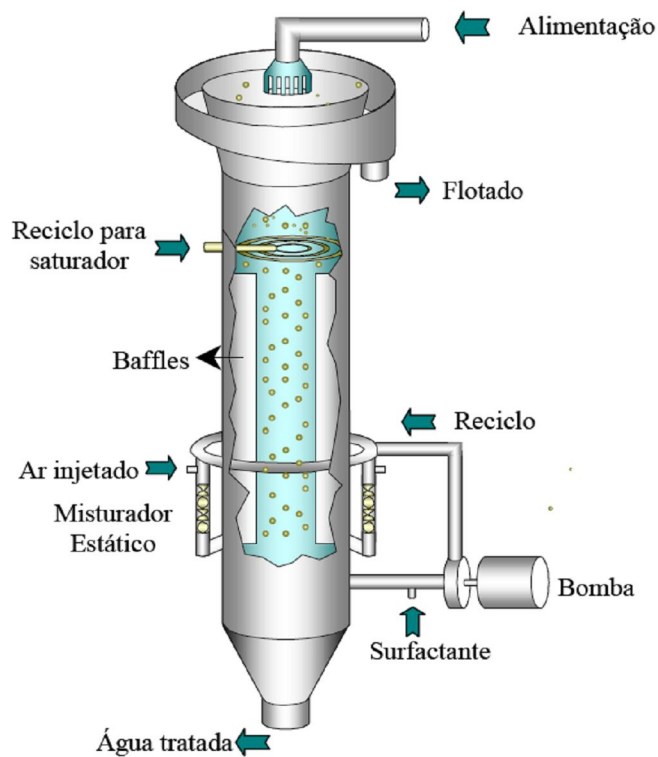
Fonte: Rykaart e Haarhoff (1995)

Figura 14 - Unidade de Flotação por Aspersão (*Nozzle*).

b) Flotação em Coluna

A flotação em coluna ainda é objeto de grande interesse no processamento de minerais com um crescente número de pesquisas e aplicações industriais (FINCH, 1995; RUBINSTEIN, 1994; FINCH e DOBBY, 1990). Em colunas usadas em áreas de processamento mineral, a pasta fluida de alimentação incorpora aproximadamente um terço no sentido descendente de encontro à nuvem de bolhas geradas. No tratamento de águas residuárias, a alimentação entra pelo topo da coluna no meio do produto “concentrado”.

Novos desenvolvimentos de tecnologias em colunas incluem operações de aspersão externa de gás com e sem adição de surfactantes ou espumas, colunas com defletores internos e coalescedores para a recuperação de óleo (GU e CHIANG, 1999). Em presença de reagentes com superfície ativa, microbolhas podem ser obtidas com uma coluna *Microcel* (YOON e LUTTRELL, 1994). Aplicações da flotação em coluna na remoção de óleos na produção de água (GEBHARDT *et al.*, 1994) e na recuperação de precipitados de metais pesados (FILIPPOV *et al.*, 2000) foram relatadas. Um esquema da flotação em coluna é dado na Figura 15.

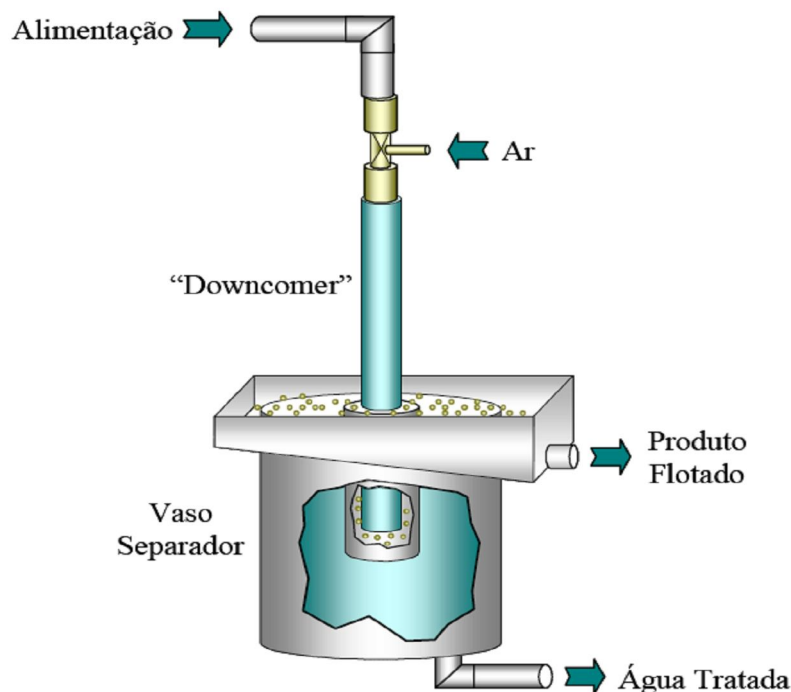


Fonte: Matiolo (2003)

Figura 15 - Célula de Flotação em Coluna.

Santana, C.R.

Uma variação da célula de flotação em coluna é a célula *Jameson* (Figura 16). A célula *Jameson* é um tipo de flotação em coluna em que o ar e a polpa são trazidos juntos em um tubo vertical chamado de “downcomer” (JAMESON, 1998). Tamanhos de bolhas típicas na célula *Jameson* encontrados na literatura são 300-600 μm .



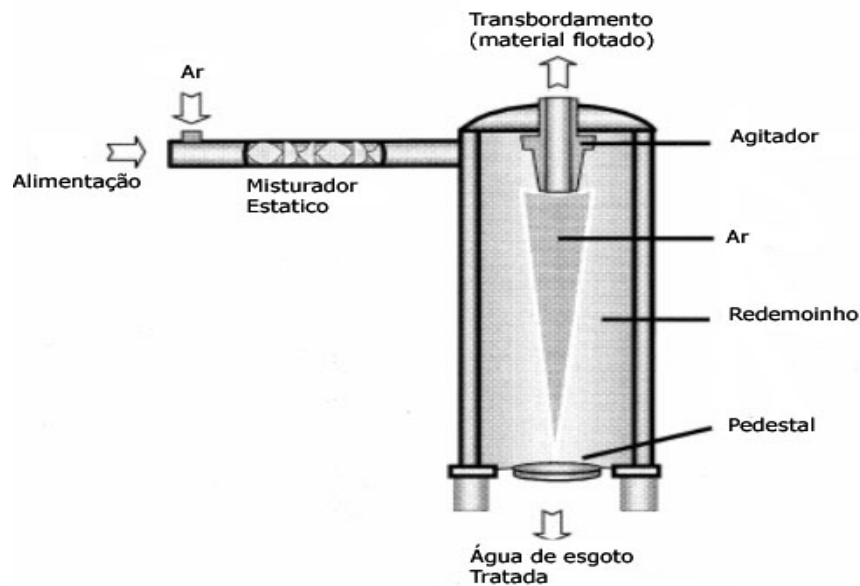
Fonte: Mاتيolo (2003)

Figura 16 - Célula de Flotação *Jameson*.

c) Flotação Centrífuga (CF)

O separador e o contator pode ser um hidrociclone ou um cilindro simples. Assim, o campo centrífugo pode ser desenvolvido. A aeração ocorre por injeção de ar (ou por sucção), através da constrição do fluxo, com um misturador estático ou *Nozzle*. De acordo com Jordan e Susko (1992), são geradas bolhas com diâmetro de 100-1000 μm .

O hidrociclone por aspersão de ar (ASH) pode ser classificado como uma unidade de flotação centrífuga (YE *et al.*, 1988). Consiste em um sistema de aeração pelo qual ar é aspergido através de um tubo com parede porosa e é cortado dentro de numerosas bolhas pequenas com um redemoinho da fase aquosa causado pela alta velocidade. Uma unidade de flotação centrífuga é mostrada na Figura 17.



Fonte: Rykaart e Haarhoff (1995)

Figura 17 - Unidade de Flotação Centrífuga.

d) Flotação *Jet*

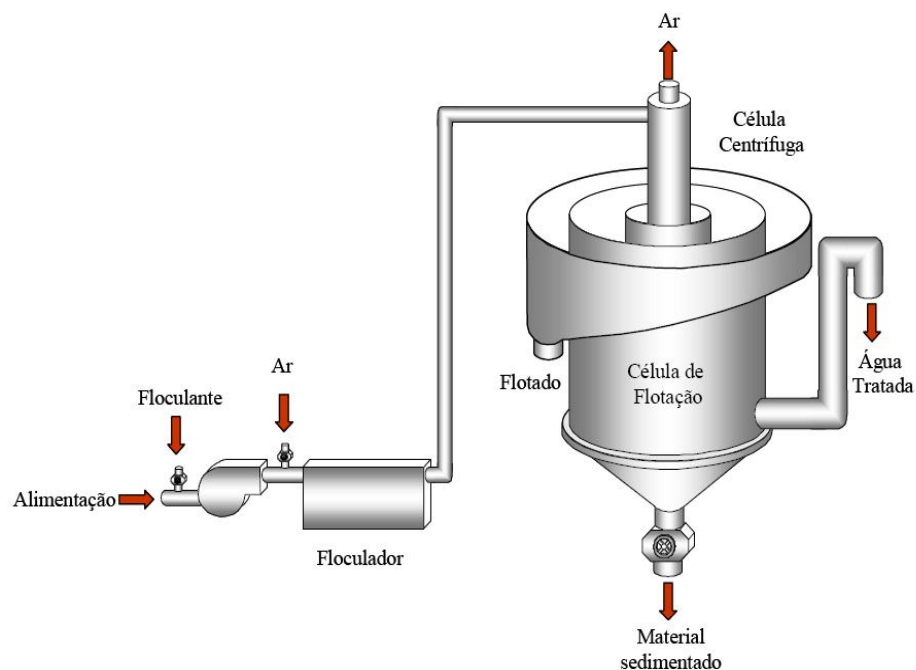
Essa célula aparece por ter um grande potencial para separações sólido/líquido e líquido/líquido tanto em poços quanto em processamentos minerais (JAMESON e MANLAPIG, 1991). Suas principais vantagens são a alta eficiência e o custo moderado do equipamento (CLAYTON *et al.*, 1991; HARBORT *et al.*, 1994). Além do mais, sem nenhuma parte móvel, a pilha *Jet* tem baixo poder de consumo e baixo custo de manutenção. A célula consiste em uma zona de contato/aeração (o *downcomer*), de uma zona de partícula-bolha e de uma zona de formação de espumas. As bolhas (tamanho médio) formadas na célula têm um diâmetro de 100-600 μm (JAMESON e MANLAPIG, 1991; CLAYTON *et al.*, 1991). Problemas com a exatidão no processo foram resolvidos recentemente e ele tem sido usado no tratamento de água residuária e na recuperação de solventes na extração de licores (WYSLOUZIL, 1994) e águas municipais (YAN e JAMESON, 2001).

e) Flotação por Cavitação de Ar (FCA)

Utiliza um aerador, o qual arrasta o ar em sentido descendente e injeta microbolhas dirigidas para dentro da água residuária. A FCA é utilizada na indústria de alimentos, especialmente em indústrias de leite, tintas e para remover sólidos suspensos, gorduras, óleos, graxas, DBO (demanda biológica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio).

f) Floculação-Flotação (FF)

Processo que combina floculação em linha com flotação rápida. O ar injetado forma bolhas que se aderem aos flocos ainda durante a sua formação, resultando em grandes agregados aerados que “flutuam” e são separados facilmente no tanque de flotação. O misturador exerce função dupla. Serve, ao mesmo tempo, de floculador e de contator bolha/floco. Os flocos aerados possuem, entre outras, as seguintes características: tamanhos da ordem de centímetros; forma alongada e alta resistência à desagregação sob turbulência. A Figura 18 mostra o processo FF.



Fonte: Matiolo (2003)

Figura 18 - Processo FF.

As principais vantagens do processo FF são os baixos custos envolvidos (investimento e operacional), a simplicidade dos elementos construtivos (compactos), a confiabilidade nos resultados (processo robusto) e sua elevada capacidade de tratamento ($> 60 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$).

2.4. A Flotação por Ar Dissolvido (FAD) Aplicada ao Tratamento de Água Produzida

Estudos comprovam que a flotação tem sido aplicada com êxito na remoção da turbidez (SYLVESTER e BYESED, 1980). O uso da flotação em outras atividades industriais era muito pequeno até por volta de 1960, quando a flotação por ar dissolvido (FAD), que já havia sido utilizada com êxito em indústrias de papel, foi empregada no tratamento de água e de águas residuárias. A partir de então, a FAD apresentou um crescente desenvolvimento como processo e em suas aplicações (REALI, 1986).

A efetividade da FAD no tratamento de água produzida não depende somente de parâmetros tradicionais de separação gravitacional como a equação de *Stokes*, da diferença de densidade do líquido, tamanho e distribuição da gota, temperatura e viscosidade como discutido anteriormente. Para o tamanho do equipamento também é necessário se conhecer a taxa de fluxo, a taxa de saída de ar e o seu volume por unidade de volume de água produzida, a dosagem correta de produtos químicos e um dispositivo apropriado de raspagem para remover a camada de espuma contendo óleo na superfície (KITCHENER, 1984).

Quando a concentração de óleo excede 1000 mg/L, com gotas de óleo maiores do que 200 μm utiliza-se um separador primário na unidade de flotação. Isso porque as bolhas de ar não podem flotar com gotas maiores de óleo, tornando-se a FAD inefetiva.

Reconhecendo que pequenas bolhas são requeridas para um processo eficiente de separação, quando grandes bolhas criadas por distúrbios hidráulicos ascendem à superfície diminui a área superficial líquida, então foi sugerido que o tamanho ótimo da bolha para o sistema FAD fosse de aproximadamente 50 μm (CASSELL *et al.*, 1975; COLLINS e JAMESON, 1976). Outro trabalho envolvendo medidas de distribuição de tamanho de bolhas para o sistema FAD indicou que as bolhas alcançaram um estado de tamanho estacionário entre 10 e 100 μm com um diâmetro médio de bolha em torno de 40 μm . Esse estado de tamanho estacionário depende da pressão de saturação, taxa de reciclo de fluxo e geometria do *nozzle*.

Coagulação e floculação são muito importantes como um processo de pré-tratamento para a FAD (GREGORY e ZABEL, 1990). Foi relatado que o processo de flotação depende fortemente da carga de partículas e bolhas e que a taxa máxima de flotação pode ser alcançada quando o potencial zeta das partículas é zero (COLLINS e JAMESON, 1976; SATO *et al.*, 1980). O potencial zeta, de acordo com Svarovsky (2000), é um indicador do estado elétrico da dupla camada. Dessa forma quando esse valor se aproxima de zero, a suspensão deveria tornar-se instável, levando assim à clarificação. Pré-tratamentos químicos de emulsões óleo/água são baseados na adição de produtos químicos que destroem a ação protetora dos agentes emulsificantes, superando os efeitos repulsivos de camadas elétricas, permitindo às finas gotas de óleo formarem gotas maiores através da coalescência (SINGH, 1994; KAMEL *et al.*, 1978).

2.5. Coagulação

Em estações de tratamento de água, convencionalmente, ocorre agitação da água, seguida pela adição de coagulantes para reduzir a força repulsiva entre as partículas, aumentando a colisão dessas e a formação de flocos (BORBA, 2001). O coagulante tem um papel chave nesse processo. Coagulação/floculação é um processo comum no tratamento da água, o qual desestabiliza os materiais em suspensão e dissolvidos, sendo seguido por agregação em grandes flocos que são facilmente separados da água por subseqüentes processos de sedimentação e filtração.

A atividade floculante pode ser explicada por diferentes mecanismos. Proteínas catiônicas de alto peso molecular têm sua atividade floculante explicada pelo modelo de formação de pontes (GASSEN *et al.*, 1990). Floculação de partículas negativamente carregadas é resultante de ligações como forças de *Coulomb* entre macromoléculas carregadas positivamente e neutralização de parte das cargas. Geralmente, uma pequena parte das macromoléculas liga-se à superfície das partículas enquanto que a maior parte fica livre para se ligar a outra e isso leva a aglomeração e formação de flocos. O mecanismo de ligação de cargas pode ser aplicado a proteínas pequenas e básicas como a isolada por Gassen *et al.*, (1990); devido à colisão de partículas, ocorre saturação interpartículas de setores diferentemente carregados e formação de flocos no local (GASSEN *et al.*, 1990). Após a

floculação, ocorre a remoção dos flocos através da sedimentação por gravidade e/ou filtração (TOMASZEWSKA *et al.*, 2004).

Muitos coagulantes são amplamente usados em processos convencionais de tratamento de água para produção de água potável. Esses podem ser tanto coagulantes inorgânicos (sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio), polímero orgânico sintético (derivados de poliacrilamida e polietileno imina) ou coagulantes naturais (quitosana, coagulantes microbianos e moringa).

2.5.1. Coagulantes Químicos

Devido à alta capacidade coagulante e baixo custo, os sais de alumínio e ferro são os agentes mais utilizados no tratamento de água (CARDOSO, 2007).

Di Bernardo (1993) ressalta que a coagulação/floculação, quando realizada com sais de alumínio e ferro, resulta em dois fenômenos: o primeiro, que é essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água, formando espécies hidrolisadas com carga positiva. Depende da concentração do íon metal presente, da temperatura, da quantidade de impurezas e do pH final da mistura. O segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte dessas espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água.

Segundo Borba (2001), os coagulantes clássicos ou convencionais, tais como sulfato de alumínio, cloreto ferroso e cloreto férrico, devido à grande eletropositividade dos elementos químicos que os compõem, quando são dissolvidos na água, geralmente formam compostos gelatinosos de cargas positivas. Esse mecanismo de formação dos flocos ocorre através da neutralização entre a acidez do coagulante e a alcalinidade da água, que por atração eletrostática entre as cargas positivas resultantes da ionização do coagulante e as cargas negativas das partículas, formam os flocos. Esses são maiores, mais pesados, dotados de ligações iônicas, e têm tendência de se precipitarem quando há uma diminuição da velocidade de fluxo da água. O autor afirma ainda que os coagulantes convencionais só têm eficiência se a água bruta contiver alcalinidade natural ou adicionada, caso contrário não ocorrerá a coagulação/floculação, devido ao excesso de prótons liberado pelo coagulante.

O sulfato de alumínio tem aplicação restrita a pH entre 5,5 e 8,0. Quando o pH da água não se encontra nessa faixa, costuma-se adicionar cal ou aluminato de sódio (DEC/UFCG, 2006).

Dependendo da dosagem, é tóxico e pode provocar além do *Alzheimer*, o mal de *Parkinson* e a Síndrome de *Down*, devido à deficiência renal em filtrar os íons metálicos do sangue que é levado ao cérebro (SILVA, 1999). Além disto, o alumínio não é biodegradável, podendo ocasionar problemas de disposição e tratamento do lodo gerado (MORAES, 2004).

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos diversos compostos poliméricos de ferro e alumínio, constituindo um novo tipo de coagulante amplamente usado nos países do primeiro mundo, conhecidos como polímeros inorgânicos (SILVA, 2005).

2.5.2. Coagulantes Naturais

Coagulantes naturais de origem vegetal foram usados para o tratamento da água antes do advento dos sais químicos e seu uso foi progressivamente diminuído (NDABGENGESERE e NARASIAH, 1998). Recentemente, o interesse por esses coagulantes tem ressurgido devido a serem biodegradáveis e seguros para a saúde humana (OKUDA *et al.*, 1999). Özacar e Sengil (2002) verificaram que taninos, compostos aromáticos policíclicos de alto peso molecular, encontrados freqüentemente em plantas, constituem um eficiente coagulante primário. Zhang *et al.*, (2000) estudaram as propriedades coagulantes do cacto no tratamento da água e diversos estudos vêm sendo feitos para avaliar a atividade de compostos coagulantes presentes em sementes de *Moringa Oleifera* Lam (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995; OKUDA *et al.*, 2001; GHEBREMICHAEL *et al.*, 2005).

Os coagulantes naturais de origem orgânica conhecidos universalmente como polieletrólitos são representados por compostos constituídos de grandes cadeias moleculares, dotados de sítios com cargas positivas ou negativas (BORBA, 2001). Porém, apenas os polieletrólitos catiônicos, ou seja, que apresentam cargas positivas podem ser utilizados sem a aplicação do coagulante primário (SPINELLI, 2001).

De acordo com Carrijo (2002)³ citado por Silva (2005), a literatura tem registrado alguns trabalhos com o uso de coagulantes constituídos à base de polissacarídeos, proteínas e principalmente amidos, entre os quais têm se destacado: farinha de mandioca, araruta e fécula de batata.

³ CARRIJO, K. C. Estudo da Utilização de Floculantes Naturais Biodegradáveis na Clarificação de Águas. 2002. Monografia de final de curso: Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

Silva *et al.* (1993) afirmaram que, alguns biopolímeros vêm sendo investigados mais intensamente que outros, como é o caso da *Moringa oleifera* Lam, da quitosana e do tamarindo. Em geral, os estudos são aplicados ao tratamento de águas para fins potáveis.

A Tabela 6 apresenta as famílias e o número de espécies que são conhecidas pelas propriedades coagulantes das suas sementes.

Tabela 6 - Número de Espécies Vegetais com Capacidade Coagulante.

Família	Número de Espécies Usadas para Clarificar Água Bruta
<i>Acanthaceae</i>	3
<i>Anacardiaceae</i>	5
<i>Annonaceae</i>	3
<i>Araceae</i>	2
<i>Cactaceae</i>	11
<i>Capparidaceae</i>	8
<i>Malvaceae</i>	5
<i>Moringaceae</i>	7
<i>Papilionideae</i>	13
<i>Tiliaceae</i>	7

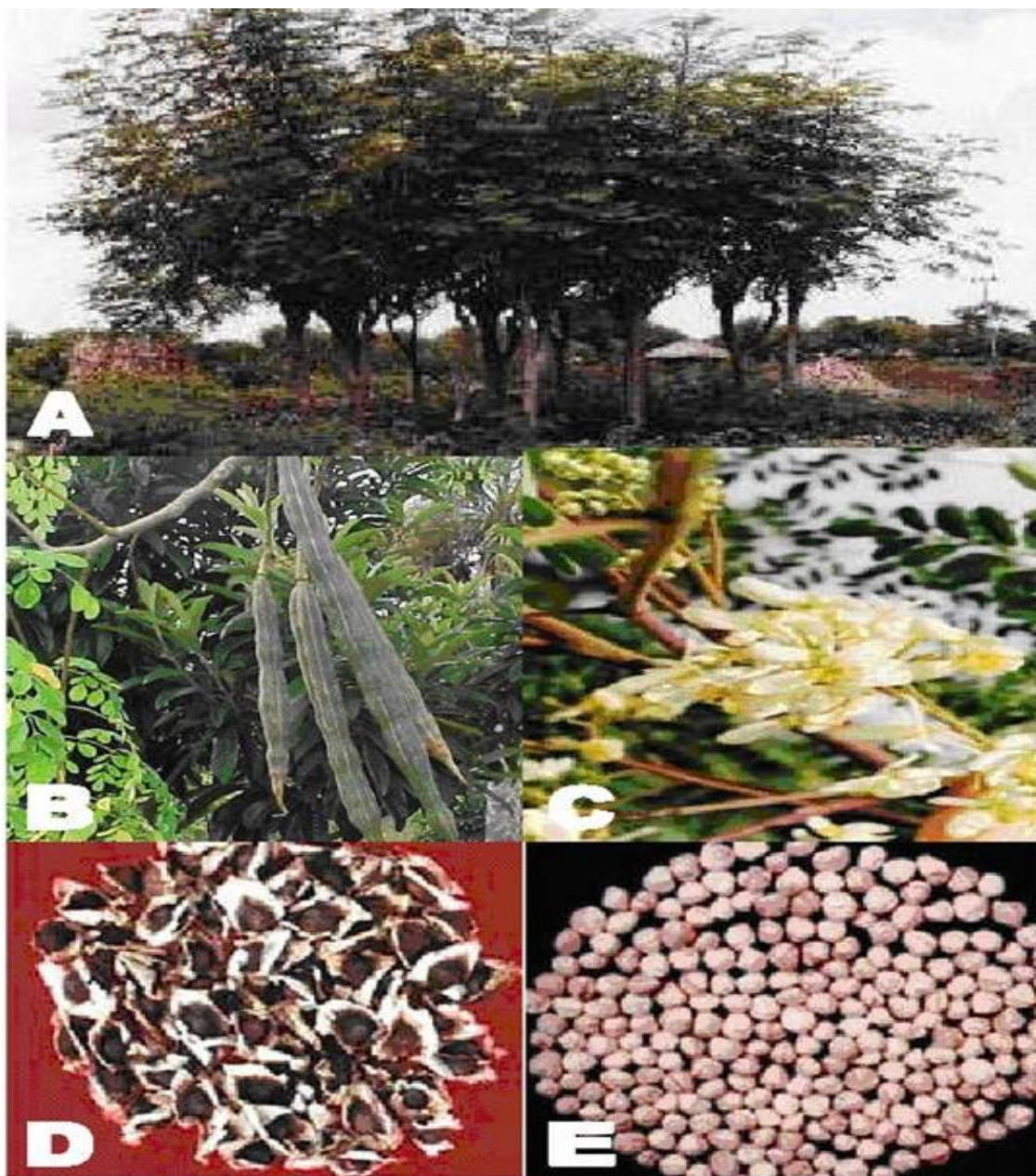
Fonte: Janh (1986)

Das muitas espécies de plantas testadas, algumas apresentaram grande capacidade de clarificar águas brutas, principalmente as espécies da família *Moringaceae* (GERDES, 1997).

2.6. *Moringa oleifera* Lam

A *Moringa oleifera* Lamarck é originária da Ásia, estando bastante distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Burma, Paquistão, Singapura, Jamaica e Nigéria. Todas as partes desta planta são aproveitadas. As folhas, frutos verdes, flores e sementes torradas são usadas na alimentação. As folhas têm um alto conteúdo de proteína, em torno de 27% e são ricas em vitaminas A e C, cálcio, ferro e fósforo. Por isso, as folhas de moringa servem como alimento para recuperar crianças e adultos muito desnutridos. Esse uso é feito pelos agricultores da Índia.

Na Figura 19 são mostradas a planta adulta (A), as vagens (B), as flores (C) e as sementes com casca (D) e sem casca (E).



Fonte: <http://www.jardimdeflores.com.br/floresefolhas/A10moringa.htm>

Figura 19 - Representação da *Moringa oleifera* Lam.

De acordo com Okuda *et al.* (1999), a *Moringa oleifera* Lam é conhecida como uma planta tropical que contém um floculante ativo em suas sementes. Esta planta pertence à família das *Moringaceas*. Todas as partes desta planta apresentam função medicinal. As raízes

são consideradas estimulantes e diuréticas. Externamente, é usada nas inflamações. O chá de flores de moringa é muito usado no Haiti para curar resfriado.

A indústria de cosméticos também utiliza a semente da *Moringa oleifera* Lam em virtude da grande quantidade de óleo presente em sua semente.

A moringa cresce relativamente rápido e se desenvolve em solos com baixa umidade. É um arbusto ou árvore de pequeno porte, que alcança 12 metros de altura. Possui uma copa aberta, em forma de sombrinha e usualmente um único tronco. As flores emergem em panículas e são de cor creme e perfumadas.

Essa planta pode ser facilmente propagada, e as sementes podem ser plantadas diretamente no local definitivo ou em sementeiras (RANGEL, 2005). Adapta-se a uma ampla faixa de solo e é tolerante à seca.

No Malawi, localizado na África Oriental, experiências estão sendo realizadas no que diz respeito ao tratamento de água no meio urbano com sementes de *Moringa oleifera* Lam (NETO, 2005).

Sharman *et al.* (2006), concluíram que o uso de sementes de *Moringa oleifera* Lam como um biosorvente conduz a menores custos e é um método ambientalmente correto para a remoção de cádmio em meios aquosos.

Segundo Bhatia *et al.* (2007), o uso de sementes de *Moringa oleifera* Lam no tratamento de águas residuais provenientes da extração de óleo de palma em moinhos pode reduzir o custo com produtos químicos utilizados para o ajuste de pH que é freqüente. Os autores afirmam ainda que, o volume de lamas produzido, utilizando a moringa como coagulante, é consideravelmente menor comparado ao uso do sulfato de alumínio, além de não oferecer qualquer problema na sua disposição. Concluindo que sementes de moringa, após a extração do óleo, são recomendadas para o tratamento desse tipo de efluente.

Amaya *et al.* (1998)⁴ citado por Gallão *et al.* (2006) afirmaram que, no Brasil a *Moringa oleifera* Lam existe desde o século passado, porém é conhecida no estado do Maranhão desde 1950. No entanto, seu uso como coagulante só teve início a partir de março de 1996, com a vinda da Dr.^a Samia Al Azharia Jahn, que fez uma visita ao Nordeste brasileiro (GERDES, 1997).

⁴ AMAYA, D. R., KERR, W. E., GODOI, H. T., OLIVEIRA, A., BOOTH, F. E. M., WICKENS, G. E. Non-timber Uses of Selected Arid Zone Trees and Shrubs in Africa. Rome, FAO. 1998.

Atualmente, sua cultura vem sendo difundida em todo território nordestino, devido à sua utilização no tratamento de água para uso doméstico.

Esta planta é conhecida pelos seguintes nomes: acácia-branca, árvore-rabanete-de-cavalo, moringueiro e quiabo-de-quina (WIKIPÉDIA, 2006). Pode ser chamada também de noz-de-ben e lírio branco.

De acordo com Gallão (2006), a proteína é o composto encontrado em maior quantidade nas sementes de *Moringa oleifera* Lam, em torno de 40%. Também há um alto teor de lipídios nessas sementes, em torno de 20%.

Segundo Gerdes (1997), a semente contém alta quantidade de óleo, que pode ser usado para fazer sabão e como base para cosméticos, além da alimentação. O óleo é de alta qualidade e tem um alto valor no mercado.

Um fator interessante é que as sementes podem ser primeiramente utilizadas para a extração do óleo, para depois serem usadas no tratamento de água, sem que isso diminua a eficiência do princípio coagulante da *Moringa oleifera* Lam.

Segundo Ndabigengesere e Narasiah (1996), as sementes de *Moringa oleifera* Lam são uma alternativa viável de agente coagulante em substituição aos sais de alumínio, utilizados no tratamento de água em todo o mundo. Comparada com o alumínio, essas sementes não alteram significativamente o pH e a alcalinidade da água após o tratamento e não causam problemas de corrosão.

Além disto, a eficiência do processo utilizando a *Moringa oleifera* Lam como agente coagulante não depende do pH da água bruta (SCHWARZ, 2000⁵ citado por EMBRAPA, 2006), ao contrário do sulfato de alumínio, que tem aplicação restrita a pH entre 5,5 e 8,0 (DEC/UFCG, 2006).

2.6.1. Mecanismo de Coagulação com *Moringa oleifera* Lam

O gênero *Moringa*, e particularmente as espécies *oleifera* Lam e *stenopetala*, destacam-se como um dos mais promissores coagulantes naturais, apesar de sete espécies terem demonstrado o efeito coagulante (NETO, 2005).

⁵SCHWARZ, D., 2000, Water Clarification Using *Moringa oleifera*. Disponível em: <http://www.deutschaethiopischer-verein.de/Gate_Moringa.pdf>. Acesso em 09 de novembro de 2006.

Segundo Jahn (1986), foi isolado o produto coagulante presente nas sementes de *Moringa oleifera* Lam, e dessa forma, foram identificados seis polipeptídios, formados por várias unidades de aminoácidos. Porém, o mecanismo de coagulação pelos polipeptídios ainda é pouco conhecido. Os aminoácidos detectados em maior quantidade foram: ácido glutâmico, prolina, metionina e arginina.

Campos *et al.* (2003), realizaram estudos preliminares por meio do HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) e identificaram nas sementes de *Moringa oleifera* Lam dezessete aminoácidos: ácido aspártico, serina, glicina, histidina, treonina, alanina, tirosina, valina, cistina, isoleucina, leucina, fenilalanina e lisina, além dos quatro encontrados em maior quantidade já citados anteriormente.

Gassen *et al.* (1990) concluíram que, o agente ativo de coagulação da *Moringa oleifera* Lam trata-se de uma proteína de peso molecular de 6500 daltons.

Enfim, a fração ativa deste coagulante se deve a presença de uma proteína catiônica de alto peso molecular, que desestabiliza as partículas contidas na água e floculam os colóides (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995).

O mecanismo provocado pela proteína existente na polpa da *Moringa oleifera* Lam assemelha-se ao mecanismo de coagulação/floculação provocado pelos polieletrólitos, que são polímeros originários de proteínas e polissacarídeos de origem sintética ou natural (DAVINO, 1976).

De um modo geral, os polieletrólitos são compostos orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos, caracterizados como compostos químicos polimerizados que apresentam grandes cadeias carbônicas, constituídas de unidades que se repetem, formando macromoléculas com pesos moleculares que variam entre 5000 a 10000000 de unidades, cujas cadeias carbônicas apresentam alguns pontos com deficiência ou excesso de cargas elétricas, ou seja, com sítios positivos ou negativos (BORBA, 2001).

Segundo Ndabigengesere e Narasiah (1998), o mecanismo de coagulação do polieletrólito extraído em água é basicamente uma adsorção e neutralização das cargas ou adsorção e formação de pontes de partículas desestabilizadas.

Quando a coagulação/floculação é realizada por polieletrólitos, não há reações de neutralização entre o coagulante e a água para formar complexos gelatinosos, como ocorre com os coagulantes derivados de sais de alumínio e ferro. Isso ocorre porque esses polieletrólitos são constituídos de complexos de grandes cadeias moleculares, que apresentam sítios com cargas positivas ou negativas, com grande capacidade de adsorção de partículas ao

seu redor. Assim, esse tipo de coagulação/floculação praticamente, independe da alcalinidade da água, podendo ocorrer numa grande faixa de valores de pH, entre 4,0 e 12,0 (BORBA, 2001).

De acordo com Borba (2001), o mecanismo de coagulação/floculação das águas naturais com polímeros naturais independe da acidez ou alcalinidade da água, e ocorre através de atrações eletrostáticas entre as partículas das impurezas e os sítios desequilibrados eletricamente, formando flocos com ligações químicas do tipo pontes de hidrogênio, provocando a estabilidade de todas as partículas que estão dispersas na água. Porém, a adição de um polieletrólito catiônico em excesso na água a ser tratada faz com que as partículas adquiram cargas positivas e permaneçam dispersas no seio do líquido, causando a reversão de cargas elétricas.

Muitos estudos se deram no sentido de isolar e caracterizar este tão poderoso princípio ativo coagulante encontrado nas sementes da *Moringa oleifera* Lam. O isolamento feito a partir de água é bastante eficaz no tratamento com turbidez elevada, enquanto que, para água com baixa turbidez, apresenta-se ineficiente (MUYIBI e EVISON, 1995).

Borba (2001) acredita que, o mau estado de conservação das sementes de *Moringa oleifera* Lam é responsável pela degradação de sua proteína coagulante, provavelmente ocasionada por reações enzimáticas, atribuída à presença de fungos e bactérias ou ainda devido às reações de oxi-reduções que ocorrem entre a proteína e o vapor de água ou outros componentes da atmosfera, na presença da luz, provocando sua incapacidade de coagulação/floculação. Sendo assim, o ideal é sempre utilizar sementes colhidas recentemente para o tratamento de água.

Katayon *et al.* (2006) afirmaram que, sementes de *Moringa oleifera* Lam armazenadas durante um mês apresentam melhores resultados de remoção de turbidez do que às guardadas por três e cinco meses, sendo insignificante a diferença obtida por sementes mantidas na geladeira ou em temperatura ambiente, observaram também que as sementes de *Moringa oleifera* Lam possuem potenciais coagulantes e podem ser usadas principalmente em águas com elevada turbidez e que a atividade coagulante tem o seu efeito diminuído com o aumento do tempo de estocagem das sementes.

Segundo Fernandes e Roston (2006), as sementes de *Moringa oleifera* Lam armazenadas na forma de pó também perdem sua eficiência após certo período de tempo.

Okuda *et al.*, (1999), estudaram que as sementes de *Moringa oleifera* Lam possuem um coagulante extraído com NaCl 1 M com capacidade de coagulação 7,4 vezes maior do que o

extraído em água. Isolaram também outro componente com propriedades coagulantes, que não foi detectado por métodos que quantificam proteínas, nem por análises para polissacarídeos e lipídeos; o pH ótimo para coagulação foi maior ou igual a 8 e após a coagulação, a concentração de carbono orgânico residual não aumentou. Foi definido que o coagulante é um polieletrólito orgânico de peso molecular 3.000 daltons.

Gassen *et al.*, (1990) utilizaram sementes de *Moringa oleifera* Lam trituradas e desengorduradas e obtiveram a partir de extrato, em tampão fosfato, 3 frações contendo atividade floculante. Uma proteína caracterizada como sendo uma molécula catiônica de massa molecular 6.500 daltons foi isolada de uma das frações. A comparação da estrutura primária com seqüências de proteínas conhecidas não revelou significativa homologia. A atividade floculante da proteína foi similar à atividade de um polímero sintético catiônico.

Experimentos de coagulação com proteínas purificadas das sementes (NDABIGENGESERE e NARASIAH, 1998) revelaram que a dosagem ótima foi 0,5 a 1 mg/L e que a proteína foi totalmente solúvel em água; como coagulante, a *Moringa oleifera* Lam pode ser um substituto em potencial para o alumínio (NDABIGENSERE *et al.*, 1995). Adicionalmente, os resultados obtidos por Ghebermichael *et al.*, (2005) confirmaram que proteínas são os principais componentes ativos em extratos de sementes.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

Serão apresentados neste capítulo os materiais, os equipamentos e a metodologia utilizados para a realização dos ensaios desta pesquisa, a qual foi desenvolvida nas instalações dos laboratórios da PETROBRAS (UN-SEAL), Laboratório de Minimização e Tratamento de Efluentes do Instituto de Tecnologia e Pesquisas – ITP, Laboratório de Tecnologia de Alimentos/LTA e Laboratório de Mecânica dos Solos da Universidade Federal de Sergipe – UFS e Laboratório de Tecnologias Verdes/*Greentec* da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

A metodologia deste estudo é baseada em procedimentos recomendados por diversos pesquisadores, objetivando avaliar a eficiência de separação de óleo da água produzida através do processo da flotação por ar dissolvido, utilizando o coagulante natural da *Moringa oleifera* Lam, conforme segue:

- Caracterização da Moringa;
- Otimização do Sistema de Coagulação/Floculação;
- Otimização do Sistema de Flotação;
- Modelagem da Cinética de Flotação.

Na Figura 20 encontra-se um fluxograma de toda a parte experimental desta dissertação.

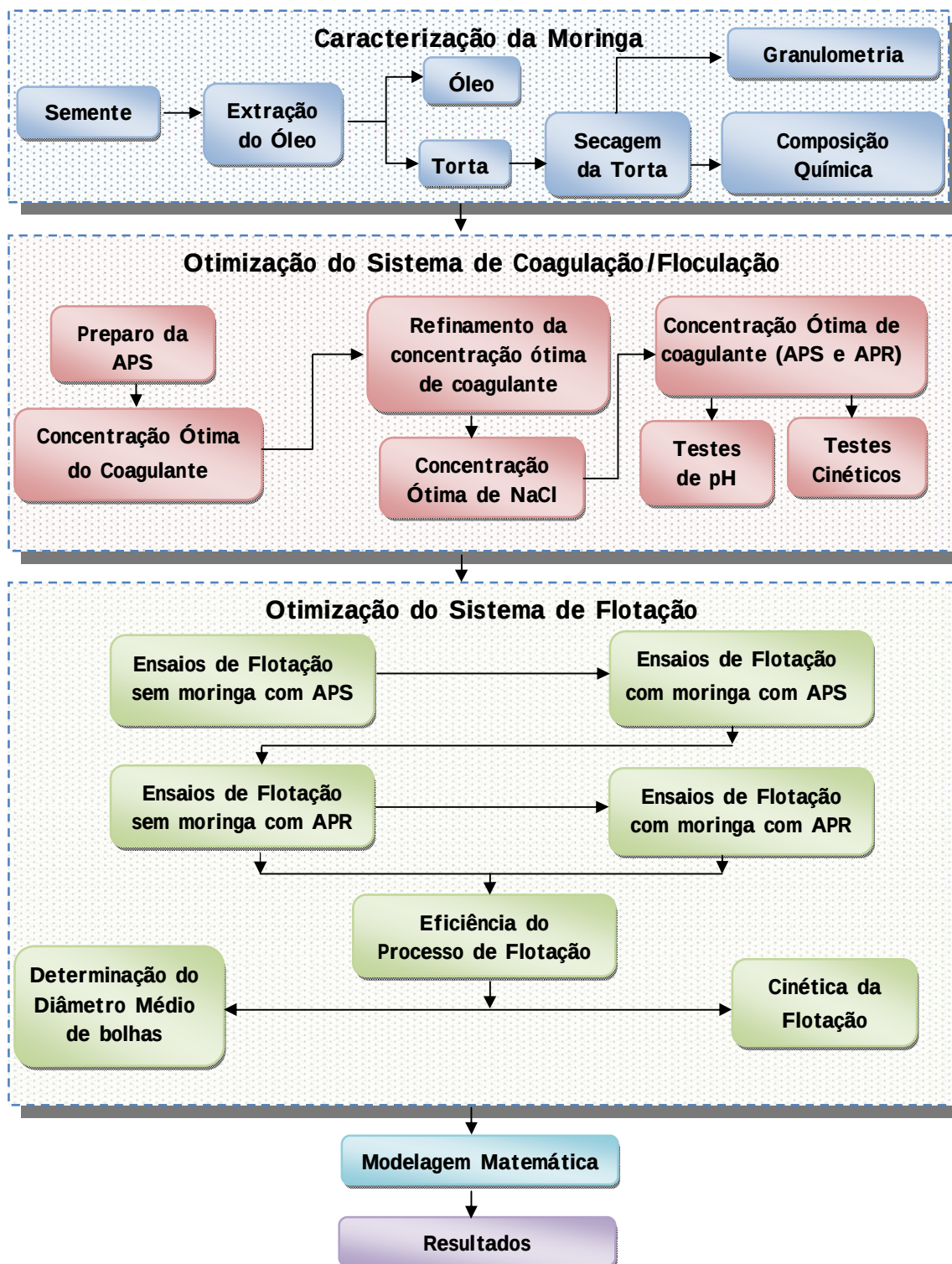


Figura 20 - Fluxograma Experimental.

3.1. Materiais

3.1.1. Óleo

As amostras de óleo utilizadas no estudo foram provenientes do campo de Bonsucesso e fornecidas pelo NUEX/PETROBRAS, onde foram determinadas as propriedades do óleo.

3.1.2. Água

A água utilizada foi destilada com suas propriedades controladas para que não houvesse interferência dos sais contidos na amostra de óleo.

3.1.3. Sal

O sal utilizado no preparo das emulsões sintéticas foi o NaCl P.A. – A.C.S. da Synth.

3.1.4. Moringa

De acordo com Cardoso (2007), um fator interessante é que as sementes podem ser primeiramente utilizadas para a extração do óleo, para depois serem usadas no tratamento de água, sem que isso diminua a eficiência do princípio coagulante da *Moringa oleifera* Lam. Por isso, foi extraído o óleo e utilizado somente o pó.

É recomendado utilizar sementes colhidas recentemente porque as propriedades flocculantes das mesmas podem diminuir com o tempo. Dessa forma, as sementes foram adquiridas na Ambiental: Produto Natural e Orgânico, que fica localizada na cidade de Aracaju/SE, durante todo o processo experimental, para que os resultados obtidos não fossem comprometidos por perda da eficácia do princípio ativo coagulante da *Moringa oleifera* Lam.

3.1.5. Água Produzida Real

As amostras de água produzida utilizadas no estudo foram provenientes do campo de Bonsucesso e fornecidas pela PETROBRAS/UN-SEAL, onde foram determinadas as propriedades da mesma.

3.1.6. Produtos Químicos

Para a correção do pH foram utilizados os seguintes produtos:

- Acidificante: solução de ácido clorídrico na concentração de 0,1 N;
- Basificante: solução de hidróxido de sódio na concentração de 0,1 N.

Para a calibração e leitura dos valores de TOG foi utilizado o Tetracloroetileno, da marca *Synth* com densidade relativa a 20°C de 1,63 g/cm³, solubilidade na água de 0,0165 g/100 mL de água a 20°C. Esse solvente é incolor, não possui ligações C-H e tem moderada toxicidade, além de ter a capacidade de extrair desde os hidrocarbonetos mais leves aos mais pesados. Ele é aceito como substituto oficial de Freon no Reino Unido (WIKIPÉDIA, 2006).

Para a extração do óleo da semente da *Moringa oleifera* Lam foi utilizado o hexano P.A. da marca *Synth* com densidade relativa a 20°C de 0,659 g/cm³ (WIKIPÉDIA, 2006).

3.2. Equipamentos Utilizados

3.2.1. Ultra – Turrax

Para cisalhamento e dispersão da fase aquosa nas emulsões, utilizou-se a agitação via homogeneizador Ultra Turrax modelo T-50, marca *Janke & Kunkel*. Foi cedido pelo NUX/PETROBRAS e encontra-se localizado no Laboratório de Minimização e Tratamento de Efluentes (LMTE) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), Aracaju/SE, conforme ilustra a Figura 21.

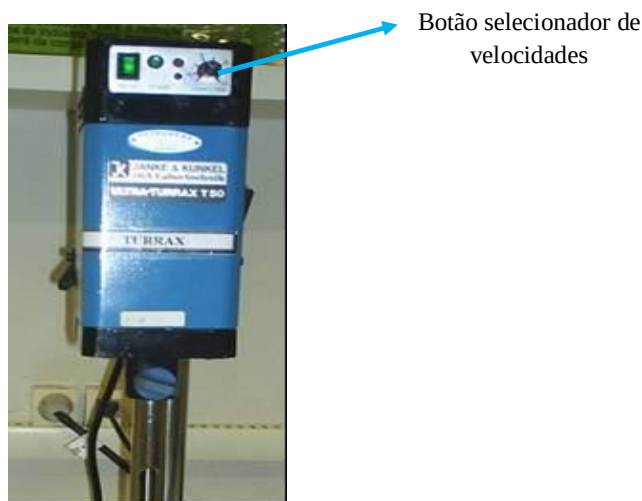


Figura 21. Homogeneizador Ultra Turrax T50

O funcionamento do homogeneizador baseia-se na aspiração da amostra líquida no centro do rotor seguido de sua expulsão radial através de fendas no estator devido à ação da força centrípeta. A Figura 22 ilustra o elemento dispersor modelo 7882B empregado nas sínteses de emulsões. A faixa de operação da velocidade de rotação do homogeneizador é de 2.000 a 8.000 rpm. Nos ensaios realizados foi utilizada a velocidade de 6.000 rpm.



Figura 22. Elemento Dispersor modelo 7882B da Ika

3.2.2. Jar Test

O *Jar Test* está localizado no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFS. Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados em um “*Jar Test* Analógico modelo HD-110 A6 de Seis Provas”, com regulador de rotação das hastes misturadoras, conforme mostrado na Figura 23. O uso do *Jar Test* permite determinar a dosagem ideal do agente coagulante.



Figura 23 - Jar Test.

3.2.3. Analisador de Teor de Óleo

O Analisador de Teor de Óleo encontra-se localizado no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFS e foi cedido pela empresa Pensalab Equipamentos Industriais Ltda para a realização dos experimentos e avaliação do mesmo para posterior aquisição.

O Infracal TOG/TPH Analyzer, modelo CVH da Wilks Enterprise (Figura 24), é recomendado para análises de TOG (Teor de Óleo e Graxa) e/ou TPH utilizando solventes tradicionais tais como percloroetileno, Freon-113 ou até mesmo S-316 comum no mercado, seguindo a metodologia 413.2 da EPA (*Environmental Protection Agency*) para o procedimento de extração, que mede a recuperação total de óleos e graxas da superfície de águas salinas, resíduos industriais e domésticos, usando os métodos gravimétricos e espectrofotometria infravermelho.

Este equipamento opera com uma cubeta de quartzo de caminho óptico igual a 10 mm, com tampa de teflon (Figura 25). O analisador TOG/TPH é capaz de suprir resultados confiáveis numa faixa de 1 a 9999 ppm em solvente. Não é afetado por vibrações e opera em temperaturas entre 4 e 45°C. Os hidrocarbonetos extraídos absorvem energia infravermelha a um comprimento de onda específico e a quantidade de energia absorvida é proporcional à concentração de óleo/graxa no solvente. A metodologia para o cálculo do limite de detecção encontra-se no Anexo A.



Figura 24 - Infracal TOG / TPH.

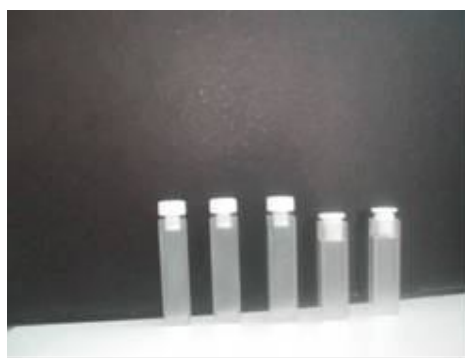


Figura 25 - Cubetas de quartzo.

3.2.4. Balança Analítica

Este equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFS.

A balança analítica modelo MARK 210A – TECNAL (Figura 26) possui calibração automática com sistema mecânico de proteção à sobrecarga, teclas únicas para liga/desliga, tarar, imprimir e calibrar automaticamente e um adaptador de vibrações com 3 níveis. Possui ainda uma sensibilidade de 0,0001 g.



Figura 26 – Balança Analítica.

3.2.5. Estufa

Este equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFS.

A estufa para secagem modelo TE 397/5 – TECNAL (Figura 27) é utilizada para determinação de umidade e secagem de amostras em geral. Possui uma precisão de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ e uma uniformidade de $\pm 4^{\circ}\text{C}$.



Figura 27 – Estufa de Secagem.

3.2.5. Espectrômetro

Este equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Tecnologias Verdes (*Greentec*) da Escola de Química da UFRJ.

É um espectrômetro por fluorescência de raios X (FRX), *Bruker-AXS* modelo *S4-Explorer* (Figura 28), equipado com tubo de Rh e é conhecido pela sua incomparável exatidão, precisão e confiabilidade.



Recipientes para inserção
das amostras

Figura 28 – Espectrômetro por Fluorescência de raio X.

3.2.6. Flotatest

O equipamento Flotatest está localizado no Laboratório de Minimização e Tratamento de Efluentes (LMTE) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP). É constituído de uma câmara de pressurização, três jarros para coagulação/floculação/flotação e um conjunto moto agitador semelhante à Figura 29. Os jarros são de acrílico transparente, cada qual podendo ser utilizado tanto para ensaios de flotação quanto para sedimentação. A base do jarro permite a introdução e distribuição uniforme de água saturada com ar. A câmara de pressurização é de acrílico transparente. O topo da câmara é dotado de válvula reguladora de pressão e manômetro. A base da câmara é dotada de três registros de esfera cada qual com a função de regular a entrada de água clarificada para a recirculação, entrada de ar e saída de água saturada com ar.



Figura 29. Flotatest

3.3. Procedimento Experimental

A Tabela 7 resume as técnicas e respectivas normas utilizadas na caracterização das principais propriedades do óleo, incluindo viscosidade, densidade e teor de água.

Tabela 7 - Análises de caracterização do óleo com as respectivas normas técnicas.

Análise	Norma	Princípio da Técnica	Equipamento Utilizado
Teor de Água	ASTM D-1123	Titulação potenciométrica através de reação de oxi- redução	Karl Fisher
Densidade e °API	ASTM D-4052	Densimetria	Densímetro Anton Paar
Viscosidade	ASTM D-4455	Viscosimetria	Reômetro Brookfield com controle de taxa e tensão de cisalhamento

3.3.1. Caracterização da *Moringa oleifera* Lam

a) Extração do Óleo

O princípio ativo da *Moringa oleifera* se encontra na semente da mesma. A semente foi descascada e triturada em um moinho, de forma que um material homogêneo fosse obtido. A semente da *Moringa oleifera* com e sem casca respectivamente, pode ser observada na Figura 30.



Figura 30. Semente da moringa com e sem casca

Um sistema de extração foi montado no LTA/UFS. O extrator foi acoplado ao balão e este acoplado ao condensador de bolas e colocado com um suporte de tela de amianto em contato com a manta de aquecimento. Em uma balança analítica da TECNAL modelo Mark 210 A foram pesados 148 g de sementes de moringa, previamente trituradas, que foram empacotadas em um cartucho feito com papel de filtro e colocados no extrator. Em um balão volumétrico de 500 mL foi adicionado 100 mL de hexano P.A. da *Synth*, sendo colocado no balão de 10 em 10 mL. O sistema de extração é mostrado na Figura 31. Após um tempo de 3 horas de extração a torta da moringa foi colocada em uma estufa de secagem da TECNAL modelo TE 397/5 a 40°C, pois o limite de tolerância para não degradar a ação das proteínas é de 60°C, por um período de 24 horas, tempo suficiente para a massa ficar constante.



Figura 31 - Sistema de Extração.

As análises para a caracterização do óleo são regulamentadas através de normas e foram efetuadas para a amostra em estudo como citadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Normas Utilizadas para análise do Óleo de Moringa.

Análise	Método
Índice de acidez	AOCS Ca-5a-40
Índice de Iodo	EN 14111
Teor de água	EN 12937
Viscosidade cinemática	ASTM D445
Massa específica	ASTM D4052
Estabilidade à oxidação	EN 14122
Índice de saponificação	NBR 14854

b) Análise Granulométrica

O método mais divulgado para efetuar a análise granulométrica de sedimentos grosseiros é o da peneiração. Os ensaios foram feitos no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Um peneiro para este tipo de análise sedimentológica consiste num suporte metálico (latão, alumínio, inox, etc.) cilíndrico que serve de suporte a uma rede (geralmente metálica, mas que, em alguns casos, pode ser de outro material, designadamente plástico) de malha calibrada.

Os peneiros foram concebidos para poderem ser encaixados uns nos outros de modo a formarem uma coluna de peneiração. Na parte superior desta coluna existe uma tampa para evitar perdas de material durante a peneiração, e na base encaixa-se um fundo "cego", denominado "pan", destinado a receber as partículas menores que atravessaram toda a coluna sem serem retidos em nenhum dos peneiros.

Foram utilizadas 6 peneiras com malhas de 1,18mm, 0,59mm, 0,42mm, 0,250mm, 0,149mm e 0,074mm.

Uma amostra de 126,637 g de pó de moringa, previamente seco em estufa, foi levada a uma coluna de peneiração que foi agitada por um aparelho vibratório, designado por "agitador de peneiros" o qual imprime aos peneiros movimentos de elevada frequência que viabilizam a

Santana, C.R.

peneiração das partículas. O tempo de peneiração foi de 10 minutos. Após a peneiração pesou-se cuidadosamente o material retido em cada um dos filtros.

c) Determinação da Composição Química da Torta

A composição química da amostra foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), em um espectrômetro *Bruker-AXS* modelo *S4-Explorer*, equipado com tubo de Rh, localizado no Laboratório de Tecnologias Verdes/Greentec da UFRJ.

Foram feitas análises da torta com o óleo extraído pelo processo de extração citado no item 3.3.1.a e através de uma prensa extratora de óleos vegetais.

Pesou-se 5 g da amostra de torta, colocou-se em um recipiente de plástico e inseriu-se no espectrômetro, que faz uma varredura nos elementos da tabela periódica operado via computador.

3.3.2. Otimização do Sistema de Coagulação/Floculação

a) Preparação das Soluções Padrões para Calibração do Analisador de TOG

- Solução Estoque:

Primeiramente, preparou-se uma solução estoque do óleo em tetracloroetileno P.A., peso molecular de 165,85 da *Synth* com concentração de 800 mg/L, pesando-se 0,4 g de óleo em um balão volumétrico de 500 ml e, posteriormente, avolumando-se com o tetracloroetileno. A partir desta solução foram feitas diluições para a obtenção das soluções com as concentrações desejadas.

- Soluções Padrões:

A partir da solução estoque prepararam-se as soluções padrões utilizadas na calibração do equipamento, conforme Tabela 9.

Tabela 9- Diluições para o Preparo das Soluções Padrões.

Concentração padrão (mg/L)	Balão volumétrico (mL)	Alíquota da	
		Solução estoque (mL)	Volume de Solvente (mL)
500	25	15,6	9,4
200	25	18,7	6,3
100	25	3,0	22,0

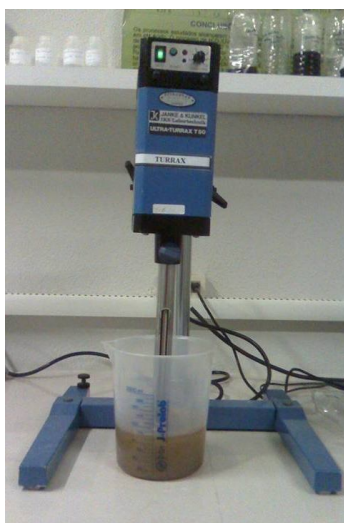
b) Procedimento Operacional do Equipamento Infracal (Analisador de TOG)

Para utilizar o equipamento, precisou-se primeiro fazer a sua calibração seguindo-se o manual de operação do equipamento.

c) Preparação da Água Produzida Sintética

As emulsões óleo/água sintéticas para o desenvolvimento deste trabalho foram preparadas no Laboratório de Minimização e Tratamento de Efluentes do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), utilizando água destilada, NaCl P.A. e o óleo citado na seção 3.1.1.

Para cada litro de água destilada, foram adicionados 35 g de NaCl P.A da *Synth* e cerca de 100 gotas de óleo. A geração da emulsão (Figura 32) foi feita empregando-se o homogeneizador Ultra Turrax T50, a uma rotação de 6.000 rpm, durante 15 minutos.

**Figura 32 - Preparo da Água Produzida Sintética.**

d) Determinação da Concentração Ótima de Moringa

Para a determinação da concentração ótima de moringa, foram feitos experimentos no *Jar Test*, onde variou-se a concentração de moringa na água produzida sintética preparada com e sem adição de NaCl.

Submeteu-se o sistema à rotação rápida (120 rpm) por 10 minutos e em seguida à rotação lenta (60 rpm) por 20 minutos.

Deixou-se descansar por 1h e 30 min, para que houvesse decantação e/ou flotação das partículas e retirou-se uma alíquota de 25 mL do centro do jarro, evitando o mínimo de perturbação e analisou-se a concentração de óleo das amostras. Os níveis de concentração de moringa para as emulsões sem e com adição de NaCl foram de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g/L; e a concentração de NaCl utilizado foi de 30.000 ppm.

Utilizando-se a concentração ótima determinada anteriormente, fez-se um novo estudo da concentração próxima a este valor com intervalos entre 0,25; 0,20; 0,15; 0,10 e 0,05 g/L, para a emulsão sem adição de NaCl, e no intervalo entre 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 g/L, para a emulsão com adição de NaCl, buscando-se a verificação da existência de um ponto de máxima eficiência de remoção de óleo.

Foram realizados ensaios fixando-se a concentração de moringa e variando-se a concentração de NaCl em 30.000, 35.000, 40.000, 45.000 e 50.000 ppm, para verificar o comportamento do coagulante em diferentes concentrações de NaCl.

Após a determinação da melhor concentração de NaCl, repetiu-se o experimento anterior tendo como variável a concentração de moringa nos níveis: 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 g/L para a amostra de APS.

Em seguida, foi efetuado o mesmo procedimento na determinação da concentração ótima para a APR.

Na seqüência foram feitos testes de otimização de pH da emulsão sintética, fixando-se a concentração ótima de moringa, encontrada anteriormente, e variando-se o pH em cada jarro no *Jar Test*. Foi determinado o pH inicial da emulsão e depois foi feita a correção do mesmo acidificando-se com uma solução de ácido clorídrico 0,1 N e tornando-se o meio básico com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N, para os valores em torno do pH inicial.

Foi feita uma avaliação da cinética no *Jar Test*, com a emulsão sintética, utilizando-se a condição ótima de concentração de moringa em cada um dos seis jarros. Submeteu-se à rotação rápida (120 rpm) por 10 min e, em seguida, à rotação lenta (60 rpm) por 20 min;

Assim que cessou a agitação, fez-se a coleta das amostras nos tempos 0, 5, 10, 20, 30 e 60 min para cada jarro, respectivamente.

3.3.3. Otimização do Sistema de Flotação

a) Ensaio de Flotação sem moringa em Água Produzida Sintética (APS)

A metodologia utilizada está descrita abaixo, cujo ensaio está apresentado na Figura 33:

- A câmara de saturação foi preenchida com água até um volume de 2/3 de sua capacidade, injetou-se ar até a concentração de saturação. Manteve-se a pressão constante por um período mínimo de 10 minutos;
- Adicionou-se a APS nos jarros de flotação até atingir a marca de 1 litro em cada um deles;
- Os registros dos jarros foram abertos para a aplicação da água saturada até as razões de reciclo pré-determinadas de 60%, 40% e 20%, para os jarros A, B e C, respectivamente;
- O cronômetro foi acionado no início da introdução de água saturada com ar e desligado ao atingir as razões de reciclo pré-determinadas de 60%, 40% e 20%;
- As amostras foram coletadas, sempre fazendo-se inicialmente um descarte do volume contido no interior das mangueiras de coleta, para não interferir nas análises das amostras.
- Efetuaram-se as leituras de TOG para verificar a eficiência de separação do referido processo.



Figura 33 - Ensaio de flotação sem adição de moringa em APS.

Os parâmetros fixados durante os ensaios de flotação sem moringa com APS, foram as razões de reciclo de 20, 40 e 60% e a pressão na câmara de saturação de 5 kgf/cm².

b) Ensaios de Flotação com moringa em Água Produzida Sintética (APS)

A metodologia utilizada está descrita a seguir, cujo ensaio está apresentado na Figura 34:

- A câmara de saturação foi preenchida utilizando-se água até um volume de 2/3 de sua capacidade, pressurizou-se o sistema e manteve-se o processo de saturação por um período mínimo de 10 minutos;

- Adicionou-se a APS nos jarros de flotação até atingir a marca de 1 litro em cada um deles;

- Colocou-se as hastes de agitação no centro do jarro e o motor de agitação foi acionado no topo; a rotação foi ajustada para impor a velocidade média nos jarros (V_{mr}) durante a etapa de mistura rápida;

- A massa correspondente à dosagem pré-estabelecida de coagulante foi adicionada em cada jarro, utilizando-se frascos de aplicação simultânea. Após o período de 10 minutos de mistura rápida (T_{mr}), a rotação foi ajustada para o valor correspondente à velocidade (V_{fl}) desejada para a etapa de floculação por mais 60 minutos.

Os registros dos jarros foram abertos para a aplicação da água de recirculação até as razões de reciclo pré - determinadas de 60%, 40% e 20% para os jarros A, B e C respectivamente;

- Foi determinado o tempo para atingir cada razão de recirculação;

- As amostras foram coletadas sempre fazendo-se inicialmente um descarte do volume contido no interior das mangueiras de coleta para não interferir nas análises das amostras.

- Efetuaram-se as leituras de TOG para verificar a eficiência de separação do referido processo.

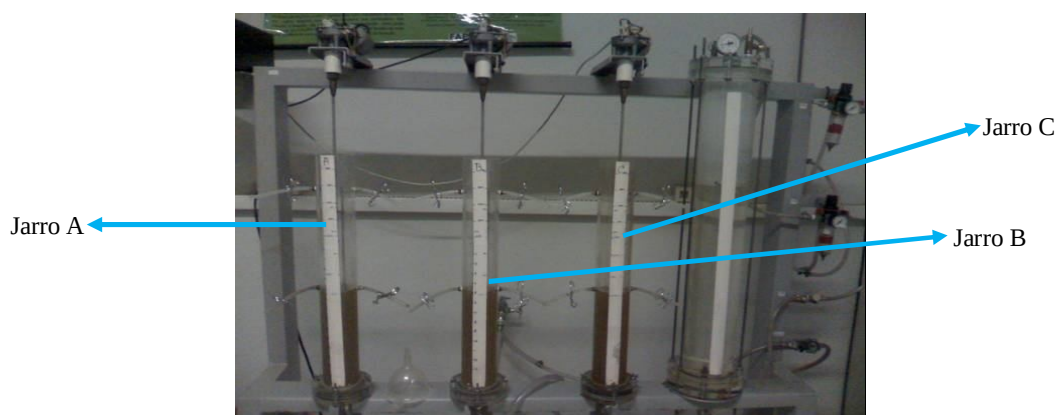


Figura 34 - Ensaio de flotação com adição de moringa em APS.

Os parâmetros fixados durante os ensaios de flotação com moringa para a APS estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros fixados para os ensaios de flotação com moringa.

Parâmetros	Variação
Tempo de mistura	$T_{mr} = 10 \text{ min}$
Velocidade média de mistura rápida	$V_{mr} = 120 \text{ rpm}$
Tempo de floculação/coagulação	$T_{fl} = 60 \text{ min}$
Velocidade média de mistura lenta	$V_{fl} = 60 \text{ rpm}$
Razão de Recirculação	RR = 20%, 40% e 60%
Tempo de repouso	60 min
Pressão na Câmara de Saturação	5 kgf/cm^2

c) Ensaios de Flotação sem moringa em Água Produzida Real (APR)

A metodologia foi a mesma aplicada no item 3.3.3 a., cuja única diferença foi a adição de APR ao invés de APS. Os parâmetros fixados também foram os mesmos, ou seja, razões de reciclo de 20, 40 e 60% e pressão na câmara de saturação de 5 kgf/cm^2 .

d) Ensaios de Flotação com moringa em Água Produzida Real (APR)

A metodologia e os parâmetros utilizados foram os mesmos aplicados no item 3.3.3 b., cuja única diferença foi a adição de APR ao invés de APS.

e) Eficiência do Processo de Flotação

Este parâmetro foi calculado em função da concentração de óleo nas correntes de alimentação e de efluente clarificado. A Equação (8) define a eficiência de separação.

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_a}\right) \cdot 100 \quad (8)$$

Onde:

C_a é a concentração de óleo na corrente de alimentação (mg/L ou ppm);

C é a concentração de efluente clarificado (mg/L ou ppm).

f) Determinação do Diâmetro Médio de Bolhas

O diâmetro médio de bolhas foi determinado através de correlações fluidodinâmicas, de acordo com Couto *et al.* (2002) e encontra-se descrito no Anexo B.

g) Cinética da Flotação

Estudos da cinética de flotação são usados para o esclarecimento do mecanismo do processo, e serve como ferramenta preditiva na implementação da tecnologia da flotação (SONMEZ e YEKELER, 1996).

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para a flotação industrial, pois permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do substrato à bolha de gás e como as variáveis influenciam em sua eficiência. Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e torna-se cada vez mais possível a aplicação desta técnica

em escala industrial para a descontaminação de efluentes reais contendo poluentes como metais pesados.

Há duas maneiras de analisar os dados cinéticos experimentais: o método integral e o método diferencial. No método de análise integral, seleciona-se um modelo cinético e sua correspondente equação de velocidade e, após tratamentos matemáticos e integrações apropriadas, relacionam-se num gráfico cartesiano os dados de concentração do reagente estudado (C) e tempo de reação (t) para obter uma curva. Colocados os dados em um gráfico, a obtenção de uma função razoavelmente linear indica o acerto na escolha do mecanismo. No método de análise diferencial, seleciona-se um modelo cinético, ajustando-se diretamente aos dados a correspondente expressão da velocidade. Ambos os métodos têm suas vantagens e desvantagens. O método integral é de uso mais simples, recomendado no teste de mecanismos específicos, mecanismos simples, ou quando os dados são tão divergentes que tornem impraticáveis as derivações.

Análise pelo Método Integral

Admite-se um mecanismo hipotético e determina-se a expressão da velocidade. Essa expressão, escrita para o consumo do reagente A num sistema de volume constante, será:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = f(t, C) \quad (9)$$

Onde:

r_A representa a velocidade da reação ou taxa de consumo do reagente A e k a constante da velocidade de reação. Num caso mais específico, em que os termos dependentes e independentes da concentração podem ser separados, tem-se:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_f(C) \quad (10)$$

Prosseguindo com a equação (10) e transformando-a, obtém-se:

$$-\frac{dC_A}{f(C)} = k dt \quad (11)$$

O termo $f(C)$ envolve apenas concentrações de materiais, podendo ser expresso em função de C_A . Assim, a equação (11) pode ser integrada analítica ou graficamente, dando:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = kt \quad (12)$$

Onde:

C_{A0} representa a concentração inicial, em t igual a zero.

Essa função é proporcional ao tempo e num gráfico apresenta uma reta de inclinação k , para a velocidade de reação em particular.

Experimentalmente, determinam-se valores numéricos para a integral da equação (12) e colocam-se esses valores em um gráfico em função do tempo.

Observa-se se esses dados originam uma linha razoavelmente reta passando pela origem. Se não houver nenhuma dúvida quanto a isso, então se pode dizer que a equação da velocidade particular que está sendo testada se ajusta satisfatoriamente aos resultados obtidos. Se os resultados se ajustarem melhor a outra curva, essa equação de velocidade e seu mecanismo são rejeitados e deve ser feita nova tentativa com outra equação e método.

h) Modelagem da Operação de Flotação

Foi realizado um balanço de massa da emulsão floculada no jarro de flotação, operando em batelada. De acordo com Couto *et al.* (2002), para a batelada alimentada inicial, a concentração de óleo em função do tempo pode ser determinada pelo Sistema 1:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[C(t).V(t)]}{dt} = k.V(t).C(t)^n \\ V(t) = V_0 + Q_{is}.t \\ C(0) = C_a \quad t = 0 \end{array} \right. \quad (1)$$

Onde C_a é a concentração de óleo inicial, k é a constante cinética de flotação, $V(t)$ corresponde a variação de volume do tanque com o tempo.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização da Matéria-Prima

As Tabelas 11 e 12 apresentam as propriedades das amostras do óleo e da água produzida utilizados nos experimentos.

Tabela 11 - Propriedades do óleo.

Teor de água (%)	Densidade a 20° C e 1 atm (g/cm ³)		Viscosidade (cP) a 40,76 s ⁻¹			
	°API		20° C	40° C	50° C	60° C
1,03	0,90637	23,95	595	154	97,9	63,05

Tabela 12 - Propriedades da Água Produzida.

Parâmetros	Unidade	Resultados	Método
Salinidade	mg/L	65.214,10	N-1456
Densidade	g/cm ³	1,0450	ASTM D 5002
pH	-	6,8	N-1215
Bario	mg/L	13,5	ASTM D 5673
Alcalinidade Total	mg/L	401,8	N-1452
Dureza Total	mg/L	8486,0	N-1449
Cloretos	mg/L	39.523,7	N-1456
Cálcio	mg/L	1878,4	N-1449 B
Magnésio	mg/L	923,8	N-1449 B
Hidróxidos	mg/L	0,0	N-1451 B
Carbonatos	mg/L	0,0	N-1451 B
Bicarbonatos	mg/L	490,2	N-1451 B
Sulfatos	mg/L	35,0	N-1948 B

a) Caracterização da Moringa

a.1) Extração do Óleo

Na Tabela 13 são mostrados os resultados das análises feitas com o óleo da moringa proveniente da etapa de extração e na Tabela 14 os resultados de sua composição.

Tabela 13 - Caracterização do Óleo da Moringa.

Análise	Unidade	Resultado
Índice de acidez	mgKOH/kg	6,22
Índice de Iodo	g/100g	74,45
Teor de água	mg/kg	1671
Viscosidade cinemática	mm ² /s	40,95
Massa específica	kg/cm ³	909,7
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	>45
Índice de saponificação	mgKOH/kg	181,58

Tabela 14 - Composição do Óleo da Moringa.

Ácido	Composição (%)
Palmítico	7
Palmitoleico	2
Estearico	4
Oleico	78
Linoleico	1
Araquídico	4
Behênico	4

O elevado percentual de ácido oléico (78%) indica que esse óleo é adequado para a obtenção de um biodiesel com um baixo teor de insaturações, o que tem reflexo direto e muito positivo em sua estabilidade à oxidação, facilitando assim o transporte e armazenamento.

b) Análise Granulométrica

A massa utilizada de torta de moringa para esta análise foi de 126,637 g. Após a peneiração obteve-se uma massa de 123,73 g totalizando uma perda de 2,907 g. Na Tabela 15, são apresentados os resultados obtidos através do método da peneiração e a partir dela construiu-se o gráfico da distribuição granulométrica da torta da moringa mostrado na Figura 35.

Tabela 15 - Caracterização Granulométrica da Torta da Moringa.

Peneiro	Dimensão (Mesh)	Dimensão (mm)	Massa retida (g)
01	16	1,180	22,349
02	30	0,590	32,224
03	40	0,420	17,074
04	60	0,250	15,801
05	100	0,149	18,790
06	200	0,074	17,492

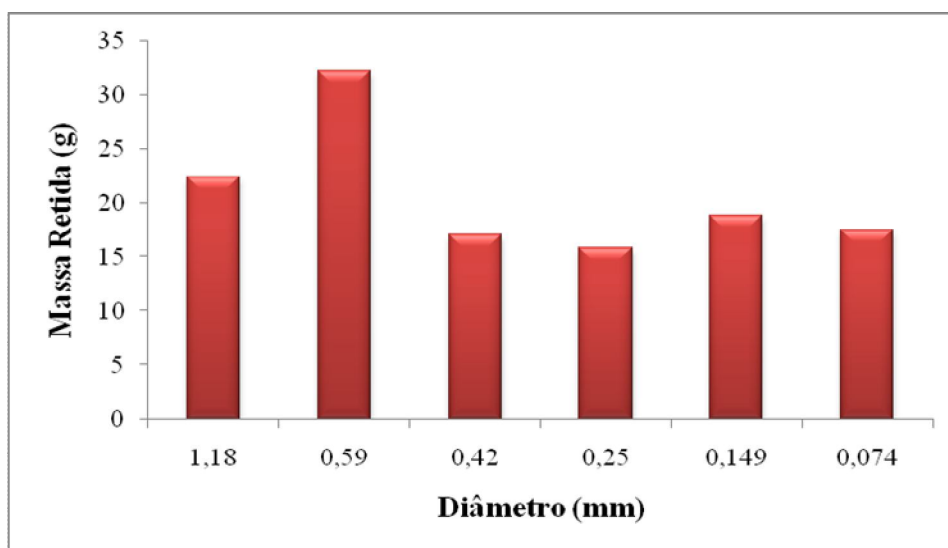


Figura 35. Distribuição Granulométrica da Torta da Moringa

Após o conhecimento da distribuição granulométrica da torta, optou-se por utilizar a mistura de suas dimensões pela limitação em se conseguir a quantidade necessária para a

realização de todos os experimentos e para diminuir o tempo de armazenamento da torta, pois sabe-se que ela diminui sua capacidade de coagulação após um certo período de estocagem.

c) Determinação da Composição Química da Torta de Moringa

Os resultados referentes a este item encontram-se nas Tabelas 16, 17 e 18, que mostram os resultados da composição química da moringa feita sem e com extração com solvente, da torta (farelo e pó) e da semente.

A extração sem solvente foi feita através de uma prensa extratora de óleos vegetais e os resultados encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Caracterização da Torta e da Semente de Moringa (sem solvente).

Elemento iônico	Torta de Moringa	Semente de Moringa
	Concentração (%)	Concentração (%)
Ca^{2+}	1.0000	0.9370
Cl^-	0.1440	0.0830
$\text{Fe}^{3+/2+}$	0.0580	0.0540
K^+	3.2760	2.3160
Mg^{2+}	0.1590	0.0875
Ni^+	0.0020	0.0020
P^{3-}	1.8000	1.1900
Pd^{2+}	0.0320	0.0370
Re^{4+}	0.0000	0.0750
S^{2-}	5.6870	3.8020
Zn^{2+}	0.0764	0.0000

Através da Tabela 16, levando em consideração o erro experimental e analítico, não há variação significativa da composição da semente e da torta de moringa. Este comportamento era esperado, já que não houve extração com solvente.

Tabela 17 - Composição Química da Torta de Moringa (extração com solvente).

Elemento iônico	Torta de Moringa (farelo)	Torta de Moringa (pó)
	Concentração (ppm)	Concentração (ppm)
Na ⁺	11	6
Al ⁺³	8	4
Si ⁺	19	7
Cl ⁻	101	97
Mn ²⁺	5	4
Fe ^{3+/2+}	18	16
Ni ⁺	1	0
Cu ⁺²	3	3
Zn ²⁺	24	21
Cd ⁺²	1	0
Sb ³⁺	6	6

A unidade da Tabela 17 está em ppm devido a esses elementos estarem em concentrações muito baixas e não ser possível quantificá-los em %.

Tabela 18 - Composição Química da Torta de Moringa (extração com solvente).

Elemento iônico	Torta de Moringa (farelo)	Torta de Moringa (pó)
	Concentração (%)	Concentração (%)
Mg ²⁺	0.13	0.13
P ³⁻	0.34	0.36
S ²⁻	0.69	0.74
K ⁺	0.37	0.37
Ca ²⁺	0.11	0.11

A extração feita com solvente foi mencionada no item 3.3.1.a. Foram feitas as composições químicas do farelo e do pó porque eles diferem quanto à granulometria, o farelo tem uma granulometria maior do que o pó, porém as concentrações dos elementos químicos em cada caso não tiveram diferenças significativas.

A Figura 36 mostra a comparação entre a concentração de alguns elementos iônicos com relação ao modo de extração do óleo.

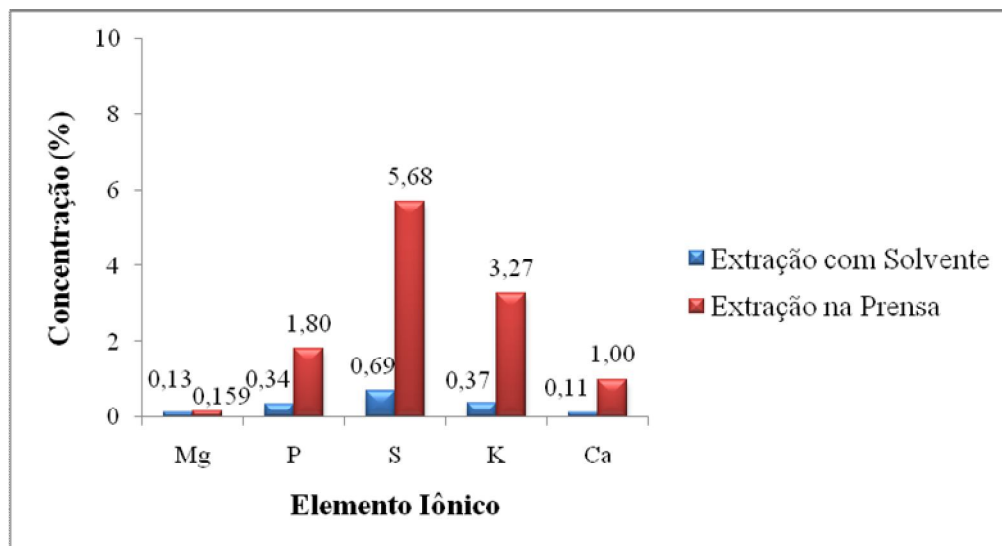


Figura 36 - Comparação entre a concentração de alguns elementos iônicos com relação ao modo de extração do óleo.

Como se pode observar na extração realizada com a prensa as concentrações são muito mais elevadas do que quando feita com solvente. Isso se deve ao fato de, na extração com solvente, remover-se uma maior quantidade de íons do composto, provavelmente isso diminui a capacidade de coagulação do agente.

4.2. Otimização do Sistema de Coagulação/Floculação

a) Preparação da Água Produzida Sintética

As emulsões preparadas para a realização dos ensaios que se seguem tiveram uma variação no valor de TOG, que foi resolvido realizando-se uma normalização das concentrações dividindo-se os valores de TOG finais pelo valor de TOG inicial das emulsões.

b) Determinação da Concentração Ótima de Moringa

Neste item são apresentados os ensaios desenvolvidos com o objetivo de determinar a concentração ótima do agente coagulante para ser utilizado no processo de flotação.

Os ensaios foram realizados em *Jar Test* conforme já citado anteriormente. As condições de operação utilizadas foram: velocidade de mistura rápida e lenta igual a 120 e 60 rpm, respectivamente, tempo de mistura rápida e lenta igual a 10 e 20 min, respectivamente e tempo de decantação fixado em 90 min. A sequência de ensaios foi a seguinte:

1) Variação da massa de moringa para uma emulsão sintética preparada sem e com adição de NaCl

A Tabela 19 mostra os resultados do percentual de remoção do óleo, tendo como variáveis a concentração de coagulante e a presença ou não de NaCl. Os ensaios foram realizados com uma amostra de água produzida sintética com um TOG inicial de 627 ppm, para as duas emulsões. A concentração de NaCl utilizada foi de 30.000 ppm. As análises para as amostras do branco deram um TOG final de 620 e 615 ppm para a emulsão preparada sem e com adição de NaCl, respectivamente.

Tabela 19 - Variação da concentração de moringa sem e com NaCl.

Concentração de moringa (g/L)	TOG final sem NaCl (ppm)	TOG final com NaCl (ppm)	% de Remoção do óleo sem NaCl	% de Remoção do óleo com NaCl
0,1	108	264	82,78	57,89
0,5	115	230	81,66	63,32
1,0	128	153	79,58	75,60
1,5	206	137	67,14	78,15
2,0	131	100	79,11	84,05

A Figura 37 mostra a variação do percentual de remoção de óleo *versus* a concentração de moringa sem e com adição de NaCl.

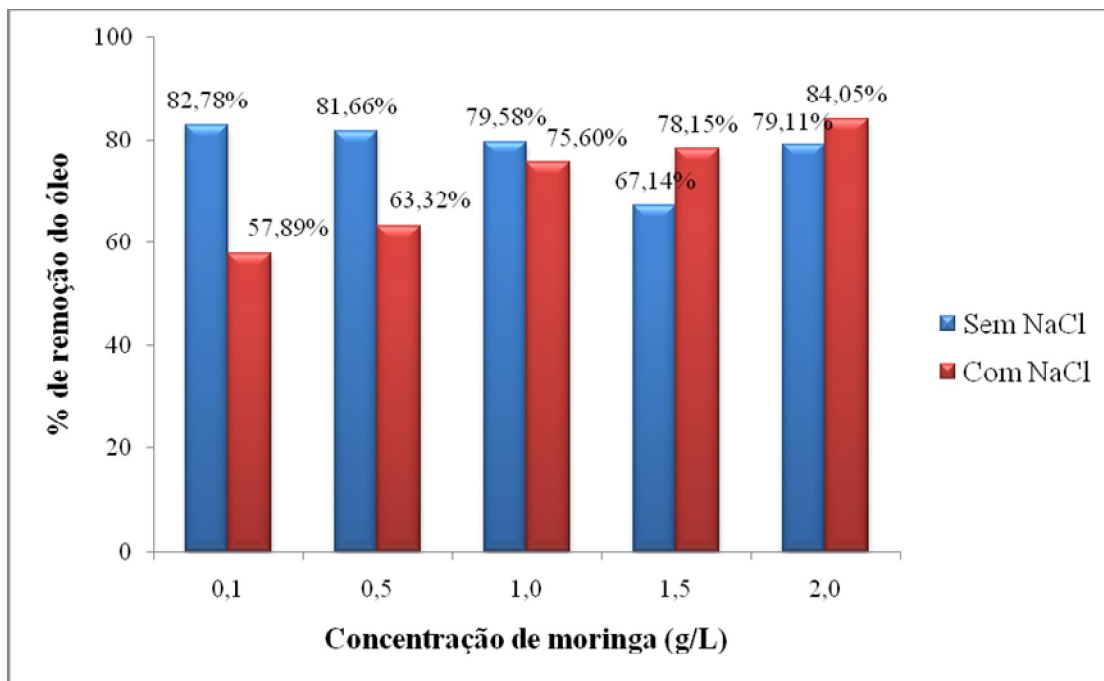


Figura 37 – Variação do percentual de remoção de óleo *versus* variação da concentração de moringa sem e com adição de NaCl.

Através dos resultados experimentais apresentados acima, pôde-se observar que, à medida que aumenta a concentração de moringa, em um meio não salino, a eficiência de remoção do óleo apresenta um decaimento, indicando a existência de um ponto mínimo e, em seguida, cresce novamente. Enquanto que na presença do sal, o fenômeno é invertido. É necessário uma maior concentração de moringa para aumentar a remoção do óleo. Dentro dos limites de trabalho, observa-se que a melhor concentração da moringa para uma solução não salina é 0,1 g/L e para a solução salina a concentração ideal é 2,0 g/L.

Verificou-se que a salinidade tem um efeito negativo no processo de remoção, porém esse efeito é revertido quando a concentração do coagulante é maior ou igual a 1,5 g/L, como mostra a Figura 38.

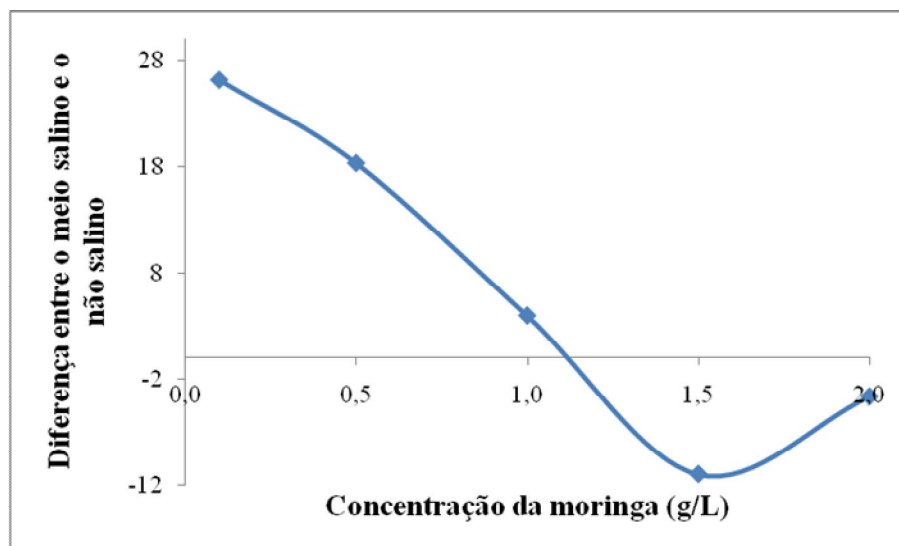


Figura 38 - Efeito da influência do meio salino comparado ao meio não salino no processo de remoção do óleo.

No caso em que a emulsão foi preparada sem adição de NaCl, pôde-se perceber que, no momento em que cessou-se a agitação com o *Jar Test*, a separação foi quase que imediata, para a concentração de 0,1 g/L e, após o tempo de 1h e 30min, observou-se a separação para todas as concentrações utilizadas, conforme mostra a Figura 39.

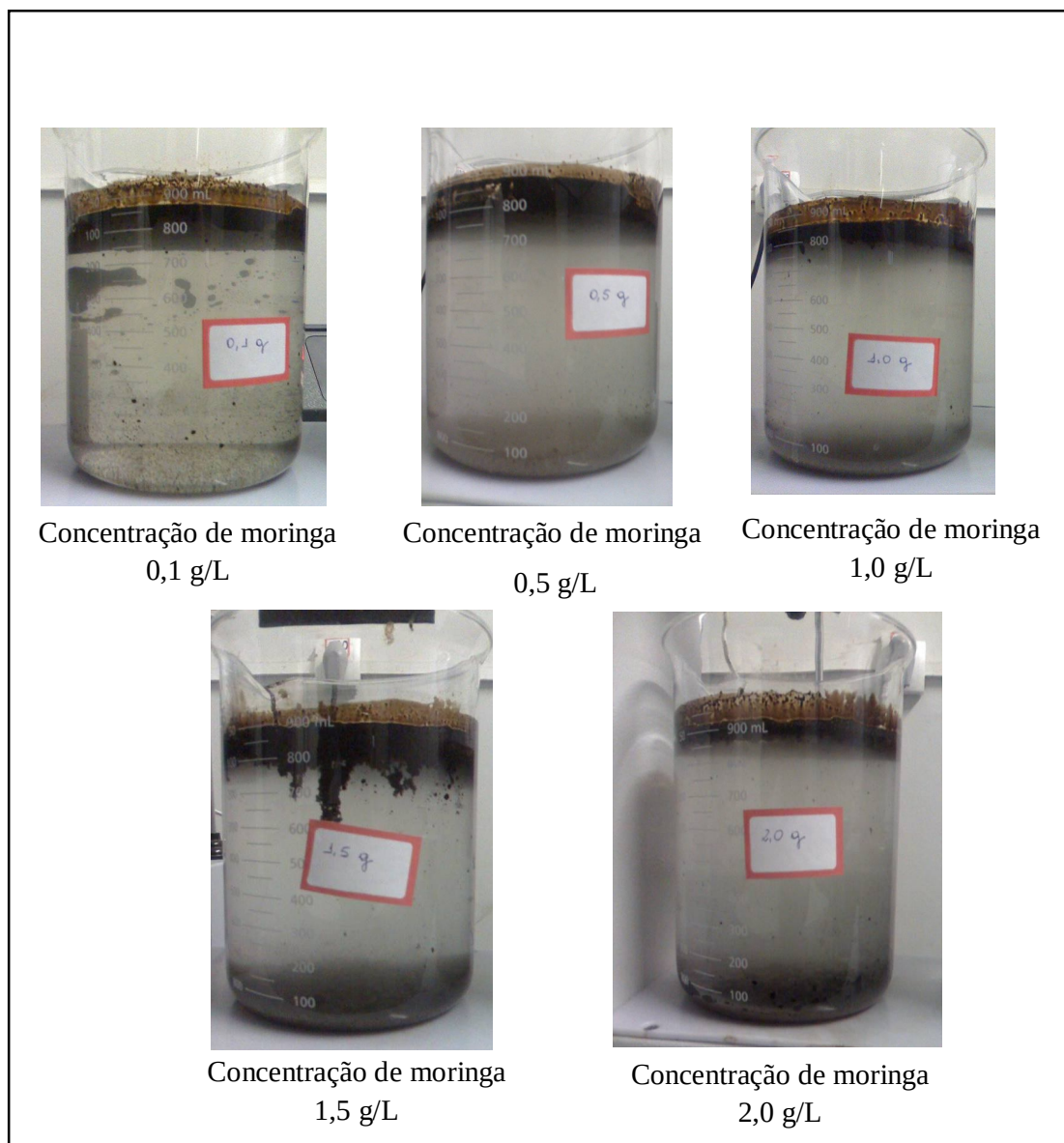


Figura 39. Separação óleo/água após um tempo de repouso de 1h e 30min

Já no experimento com adição de NaCl, pôde-se observar um comportamento diferente da emulsão sem NaCl, tanto na coloração que, para a emulsão sem NaCl, é mais escura, quanto na velocidade de separação que foi bastante lenta.

De acordo com Cardoso (2007), efetivamente, o sal possui por si só um efeito de clarificação, o que explica a diferença de coloração entre as duas emulsões. A simples elevação da força iônica do meio já desencadeou o processo de coagulação. Provavelmente o fenômeno de compressão da dupla camada elétrica contribuiu para este efeito, ou seja, há um balanço da força iônica entre o coagulante o meio salino, onde se atinge um ponto em que a

força iônica do agente coagulante vence a do meio salino, obtendo um valor positivo na remoção do óleo.

A maior eficiência foi constatada com uma concentração de coagulante de 2,0g. A Figura 40 compara a emulsão preparada com e sem adição de NaCl, com relação à sua coloração.



Figura 40 - Emulsões preparadas com (esquerda) e sem (direita) adição de NaCl.

2) Refinamento da concentração de moringa para uma emulsão sintética preparada sem e com adição de NaCl

A partir dos resultados obtidos anteriormente, foi feito um refinamento dos valores da concentração de moringa em torno do valor ótimo.

As Tabelas 20 e 21 mostram os resultados da remoção de óleo, variando a concentração de moringa nos valores de 0,05g; 0,10g; 0,15g; 0,20g e 0,25g feito com uma amostra de água produzida sintética sem adição de NaCl e nos valores de 0,5g; 1,0g; 1,5g; 2,0g e 2,5g com uma amostra de água produzida sintética com adição de NaCl, ambas com um TOG inicial de 328 ppm. A concentração de NaCl utilizada foi de 30.000 ppm. As análises para as amostras do branco deram um TOG final de 320 ppm.

Tabela 20 - Refinamento da concentração de moringa na emulsão sem NaCl.

Concentração de moringa (g/L)	TOG final (ppm)	% Remoção de óleo
0,25	116	64,63
0,20	63	80,79
0,15	21	93,59
0,10	24	92,68
0,05	162	50,61

Tabela 21 - Refinamento da concentração de moringa na emulsão com NaCl.

Concentração de moringa(g/L)	TOG final (ppm)	% Remoção de óleo
0,5	225	31,40
1,0	186	43,29
1,5	143	56,40
2,0	102	68,90
2,5	27	91,77

As Figuras 41 e 42 mostram a variação do percentual de remoção de óleo em função de intervalos mais refinados da massa de moringa sem e com adição de NaCl, respectivamente.

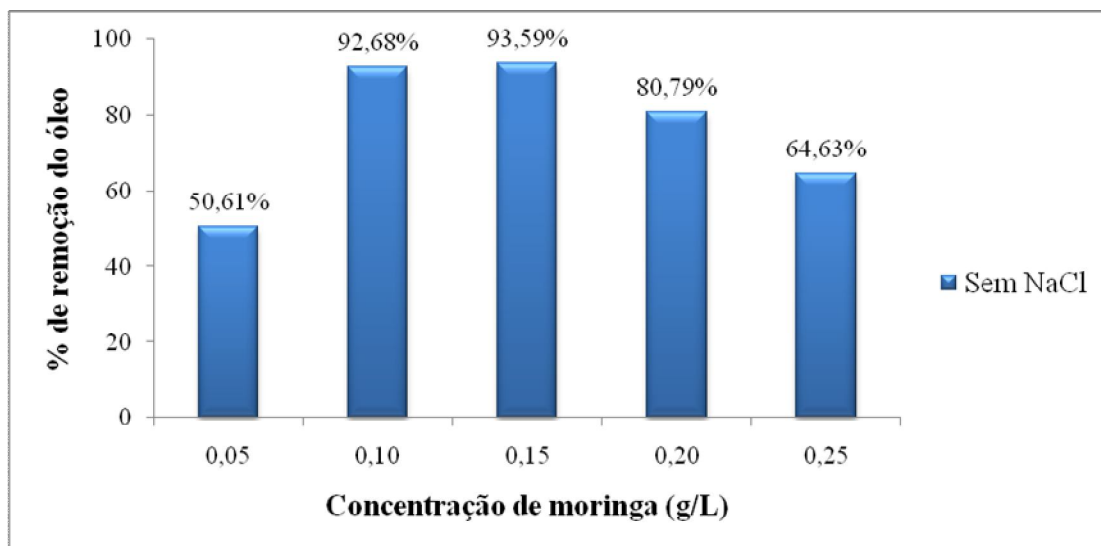


Figura 41 – Variação do percentual de remoção de óleo *versus* a concentração de moringa sem adição de NaCl.

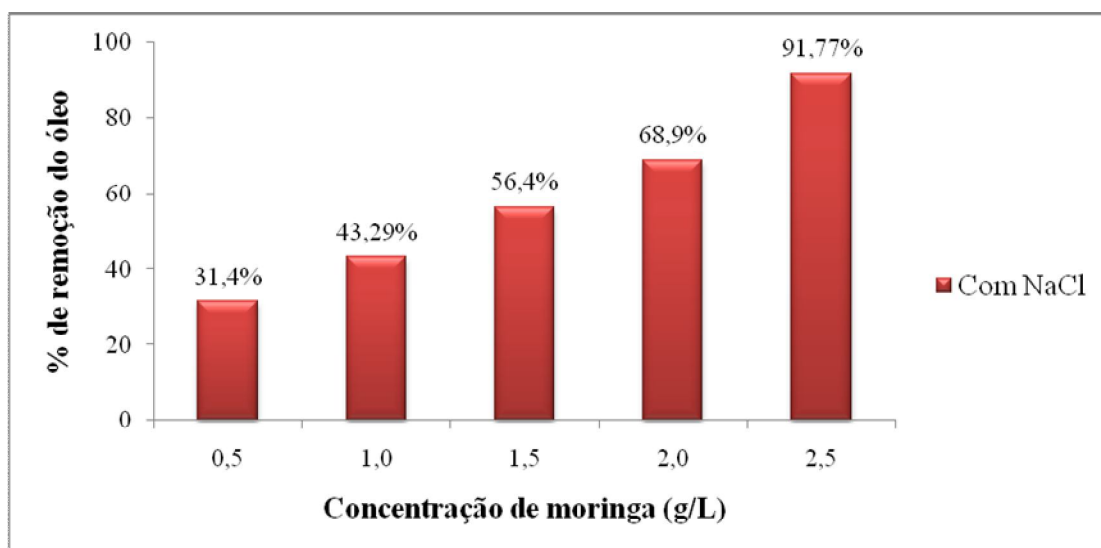


Figura 42 – Variação do percentual de remoção de óleo *versus* a concentração de moringa com adição de NaCl.

Objetivou-se nesta etapa verificar a existência de um ponto de máxima eficiência do coagulante moringa nas emulsões citadas. Subdividiu-se a sua concentração e observou-se que as mesmas estão bastante próximas, sendo a massa de 0,15 g a melhor para a emulsão

sem sal e de 2,5 g para a emulsão com sal. Percebe-se o mesmo comportamento descrito anteriormente.

3) Variação da Concentração de NaCl

Diante dos resultados anteriores, foi feito um ensaio para verificar o melhor percentual de remoção tendo como variável a concentração do sal e mantendo-se constante a concentração inicial do óleo em 292 ppm e a concentração da moringa em 2,5 g/L. Os resultados estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Variação da concentração de NaCl.

Concentração de NaCl (ppm)	TOG final (ppm)	% de Remoção do óleo
30.000	221	24,3
35.000	59	79,79
40.000	291	0,34
45.000	133	54,45
50.000	198	32,19

A Figura 43 mostra o percentual de remoção do óleo com auxílio do coagulante/floculante em estudo para diferentes concentrações de NaCl.

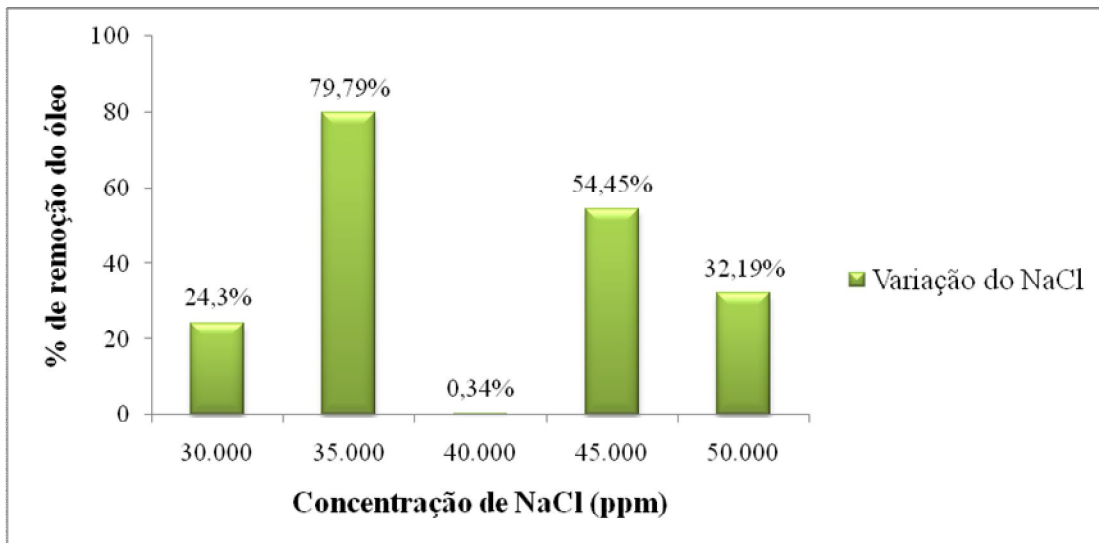


Figura 43 - Variação do percentual de remoção do óleo *versus* diferentes concentrações de NaCl.

De acordo com a Figura 43 a remoção mais eficiente foi obtida com a concentração de NaCl de 35.000 ppm. Como também pode ser percebida através da Figura 44, com a concentração de 40.000 ppm deve ter ocorrido um erro na coleta para justificar a baixa remoção e a coloração acentuada.



Figura 44 - Amostras prontas para leitura do TOG (da esquerda para a direita (30.000, 35.000, 40.000, 45.000 e 50.000 ppm de NaCl).

Levando-se em consideração o melhor rendimento da moringa com a concentração de 35.000 ppm e o levantamento de dados referentes a dois poços produtores do nosso Estado, de acordo com a Tabela 23, optou-se por trabalhar com essa concentração no preparo das emulsões sintéticas.

Tabela 23 - Levantamento de dados referentes a poços produtores do Estado de Sergipe.

Parâmetros	Unidade	Poço 1	Poço 2
Ferro	mg/L	17,00	6,70
Cloretos	mg/L	20.014,90	23753,80
Salinidade	mg/L	33.024,60	39.193,80
pH	-	6,72 a 20°C	6,89 a 20°C
Densidade a 20°C	g/cm ³	1,02	1,03
CO ₂	mg/L	792,00	90,00
Sulfeto	mg/L	6,85	5,90
H ₂ S	mg/L	7,28	6,20
Alcalinidade	Hidróxido	mg/L	0,00
	Carbonato	mg/L	0,00
	Bicarbonato	mg/L	871,10
	Alcalinidade Total	mg/L	497,80

4) Concentração Ótima de Moringa

As Tabelas 24 e 25 mostram os resultados da determinação da concentração ótima de moringa com uma variação de massa de 1,5g; 2,0g; 2,5g; 3,0g e 3,5g feita com uma amostra de água produzida sintética (APS) com uma concentração de NaCl de 35.000 ppm, para um TOG inicial de 390 ppm e com uma amostra de água produzida real (APR) com TOG inicial de 492 ppm, onde foram feitas as devidas normalizações. As leituras do branco para as duas amostras foram de 387 e 489 ppm para as amostras de APS e APR, respectivamente.

Tabela 24 - Determinação da concentração ótima de moringa para APS com um TOG inicial de 390 ppm.

Concentração de Moringa (g/L)	TOG final (ppm)	% de Remoção do óleo	Normalização
1,5	253	35,13	0,65
2,0	220	43,60	0,56
2,5	110	71,79	0,28
3,0	250	35,90	0,64
3,5	120	69,23	0,31

Tabela 25 - Determinação da concentração ótima de moringa para APR com um TOG inicial de 492 ppm.

Concentração de Moringa (g/L)	TOG final (ppm)	% de Remoção do óleo	Normalização
1,5	197	59,96	0,40
2,0	204	58,50	0,41
2,5	228	53,70	0,46
3,0	342	30,50	0,70
3,5	334	32,10	0,68

Com o objetivo de comparar as amostras de APS e de APR, já que trabalhando-se com óleo é praticamente impossível se manter uma mesma concentração para todas as amostras, traçou-se um gráfico das normalizações (C/C_0) *versus* a concentração de moringa, observado na Figura 45.

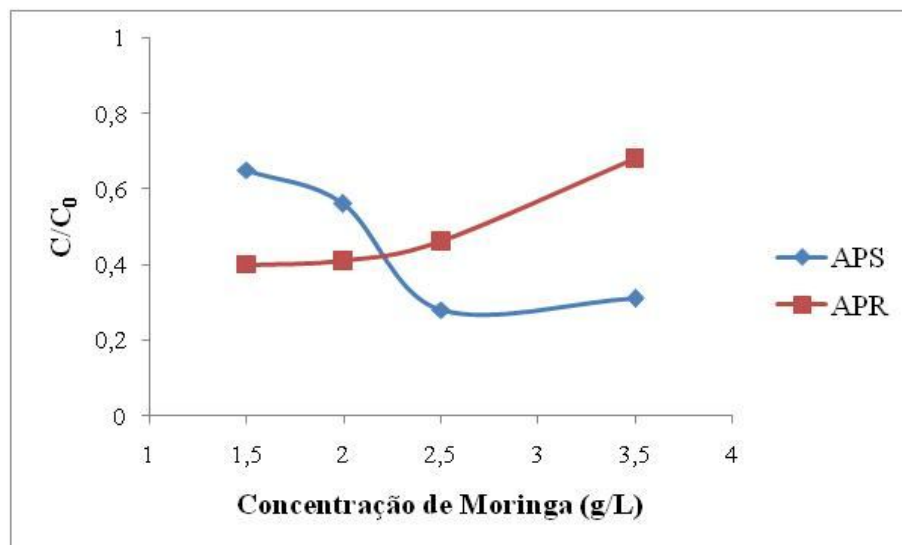


Figura 45 - Comparação das normalizações (C/C_0) para APS e APR *versus* a concentração de moringa.

De acordo com a Figura 45, pôde-se observar que a condição de igualdade entre os dois experimentos está no domínio do intervalo entre 2,0 e 2,5 g/L.

Observa-se pelos resultados apresentados na Figura 46, que a melhor concentração de moringa para a APS continua sendo de 2,5 g/L. Já para a APR, a melhor concentração foi de 1,5 g/L.

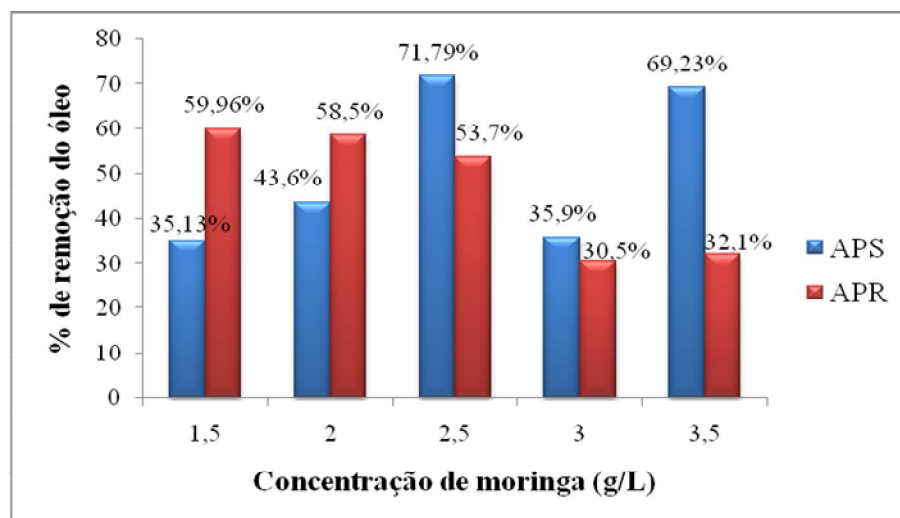


Figura 46 – Variação do percentual de remoção do óleo *versus* concentração de moringa para a APS e APR

6) Testes de pH

No ensaio realizado, observou-se que a moringa, para a faixa de pH estudada, atua sem que ocorra a variação expressiva da porcentagem de remoção de óleo, com a concentração de 2,5 g/L do biopolímero *Moringa oleifera* Lam, numa emulsão de 505 ppm de TOG inicial, como mostra a Figura 47, podendo-se afirmar que o percentual de remoção óleo/água com adição desse coagulante independe do pH da emulsão. Na Tabela 26 estão demonstrados os percentuais de remoção com diferentes valores de pH.

Tabela 26 - Percentual de remoção com variação de pH.

pH	TOG final (ppm)	% de Remoção do óleo
5,0	132	73,86
6,0	120	76,24
7,0	134	73,47
7,76	127	74,85
8,0	136	73,07
9,0	125	75,25

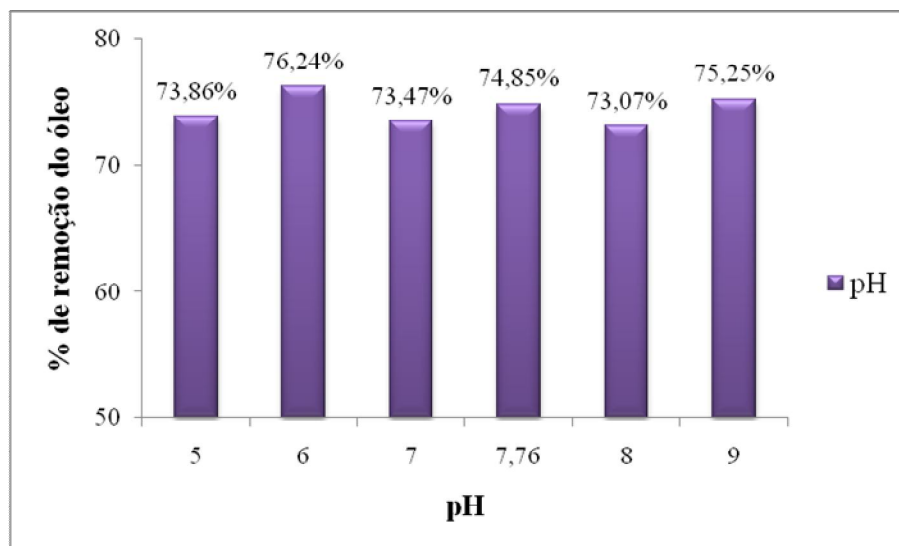


Figura 47 - Percentual de Remoção a diferentes valores de pH.

Segundo Rangel (2005), a *Moringa oleifera* Lam não altera o pH da água tratada por não consumir alcalinidade do meio. Borba (2001), afirma que esse fato é típico dos polieletrólitos devido ao mecanismo das reações que ocorrem.

7) Teste Cinéticos no *Jar Test*

Foi realizado o teste da cinética usando-se o *Jar Test*, cujos resultados encontram-se apresentados na Tabela 27, para uma amostra de APS com um TOG inicial de 359 ppm, concentração do coagulante moringa de 2,5 g/L e concentração de NaCl de 35.000 ppm.

Tabela 27 - Variação da cinética para o *Jar Test*.

Tempo (min)	TOG final (ppm)	% de Remoção do óleo
0	285	20,61
5	236	34,26
10	163	54,60
20	101	71,87
30	56	84,40
60	16	95,54

A Figura 48 mostra a diferença na coloração das amostras retiradas para leitura em função do tempo.

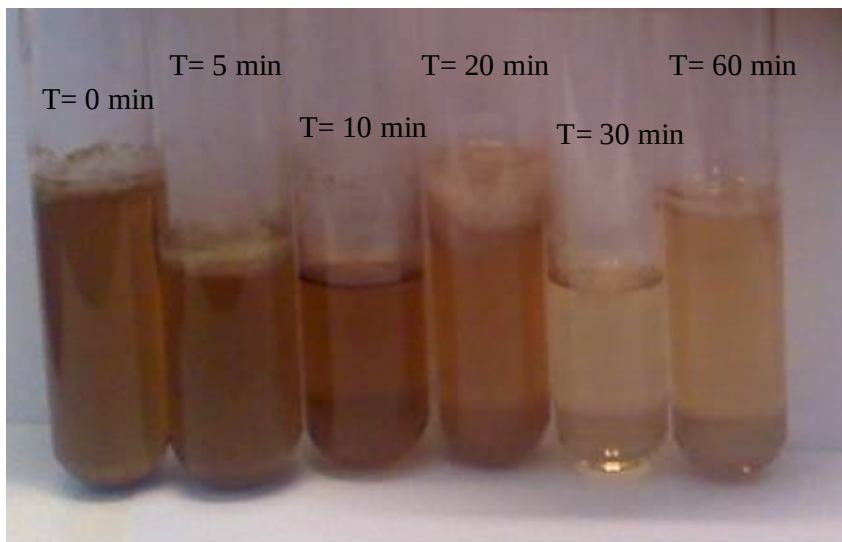


Figura 48 - Amostras do teste cinético após o processo de coagulação/floculação.

Utilizando o método integral citado no item 3.3.3.g, verificou-se a ordem da reação de acordo com as equações dos sistemas (2), (3) e (4), para ordem zero, ordem um e ordem dois, respectivamente.

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dC}{dt} = -K \\ \int dC = -K \int dt \\ C = C_0 - Kt \end{array} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dC}{dt} = -KC \\ \int \frac{dC}{C} = -K \int dt \\ \ln \frac{C}{C_0} = -Kt \end{array} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dC}{dt} = -KC^2 \\ \int \frac{dC}{C^2} = -K \int dt \\ \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt \end{array} \right\} \quad (4)$$

A partir das equações anteriores, obteve-se a Tabela 28 com os dados para a verificação da ordem de reação.

Tabela 28 - Dados para verificar a ordem da reação.

Tempo (min)	TOG final (ppm)	$-\ln C/C_0$	$1/C$
0	285	0,000	0,0035
5	236	0,189	0,0042
10	163	0,370	0,0061
20	101	0,479	0,0099
30	56	0,590	0,0178
60	16	1,253	0,0625

Os valores da Tabela 28 e as equações dos sistemas (2), (3) e (4), por regressão linear, conduzem, respectivamente, às Figuras 49, 50 e 51, sendo R^2 o coeficiente de correlação.

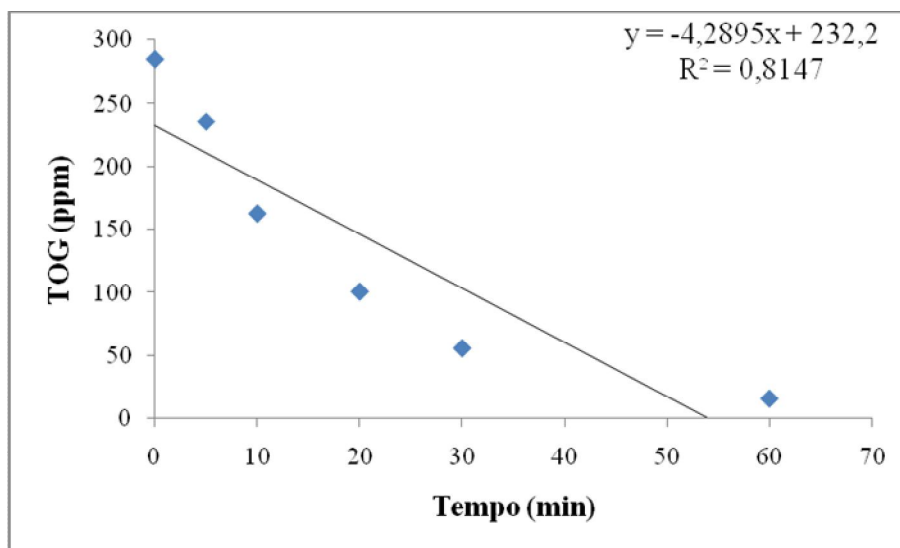


Figura 49 - Variação do TOG em função do tempo.

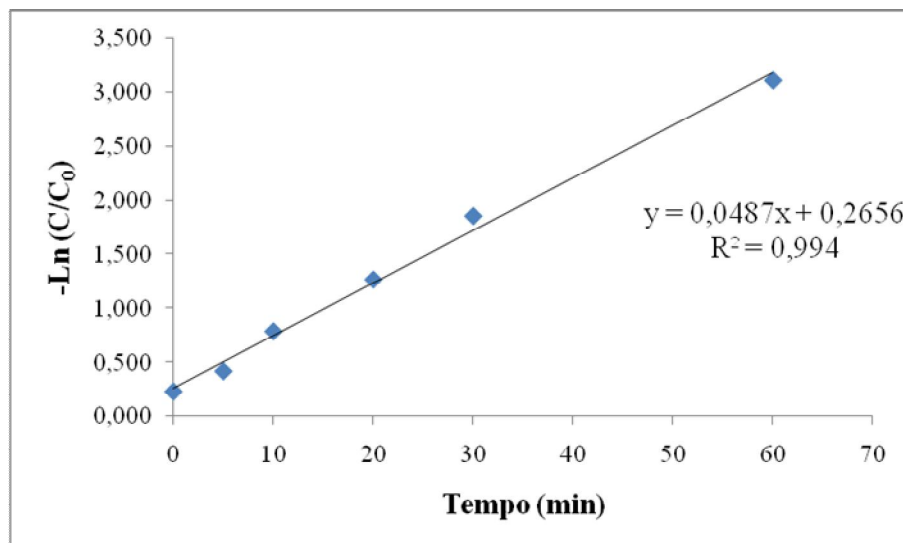


Figura 50. Variação de $(-\ln C/C_0)$ em função do tempo

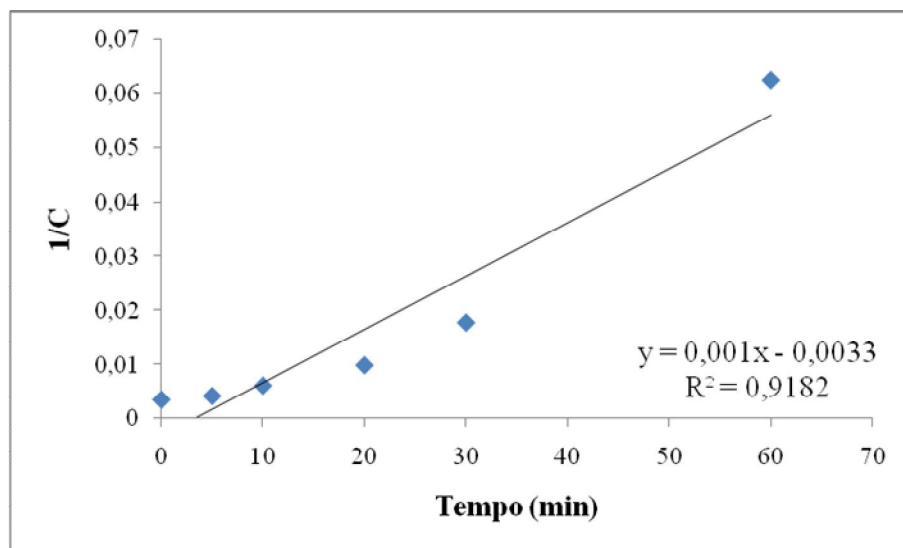


Figura 51. Variação de $(1/C)$ em função do tempo

Dessa maneira, a Figura 50 é a que, seguramente, apresenta melhor ajuste, permitindo concluir que a reação é de primeira ordem ($n = 1$) com $k = 0,0487\text{min}^{-1}$, significando que a velocidade de sua reação é proporcional à concentração ficando a equação da velocidade descrita como:

$$-r_A = 0,0487 C_A \quad (13)$$

O tempo de meia vida está diretamente relacionado com a constante da velocidade para uma reação de primeira ordem que, de acordo com Levenspiel (1974), é descrito pela equação (14).

$$t_{1/2} = 0,693/k \quad (14)$$

Assim o tempo de meia vida para este caso é $14,23 \text{ min}^{-1}$.

Para qualquer outro tipo de reação que não seja a de primeira ordem, a meia vida não é constante, porém se altera dependendo da extensão na qual a reação tenha ocorrido.

4.3. Otimização do Sistema de Flotação

Apresentam-se neste item os ensaios desenvolvidos com o objetivo de determinar a eficiência do processo de flotação por ar dissolvido com o auxílio do agente coagulante *Moringa oleifera* Lam.

Os ensaios foram realizados no equipamento Flotatest. Conforme já citado anteriormente, as condições de operação utilizadas foram: velocidade de mistura rápida e lenta igual a 120 e 60 rpm, respectivamente, tempo de mistura rápida e lenta igual a 10 e 60 min, respectivamente, tempo de decantação fixado em 60 min e razão de reciclo igual 20, 40 e 60%. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Não foi encontrado na literatura nenhum estudo que citasse a utilização da moringa como auxiliar de coagulação para o processo de flotação. Sendo assim, estes parâmetros foram escolhidos de acordo com dados obtidos de trabalhos onde foram utilizados outros tipos de agentes coagulantes.

Segundo Al-Shamrani *et al.* (2002), ainda não são claras quais as condições de floculação ótimas para a flotação por ar dissolvido. Há divergências quanto ao tempo de floculação, gradiente de velocidade e tamanho dos flocos.

1) Ensaios de Flotação sem e com adição do agente coagulante *Moringa oleifera* Lam em amostras de APS

Nas Tabelas 29 e 30 são mostrados os dados dos experimentos com amostras de água produzida sintética (APS) sem e com adição de moringa, com um TOG inicial de 512 ppm para as duas condições. A concentração de NaCl foi de 35.000 ppm e a concentração de moringa foi de 2,5 g/L, ambas determinadas em etapas anteriores deste trabalho.

Tabela 29 - Resultados dos ensaios de flotação com APS sem adição de moringa.

RR (%)	Tempo (s)	TOG final (ppm)	% de remoção do óleo
20	3,69	363	29,1
40	12,29	265	48,24
60	17,16	261	49,02

Tabela 30 - Resultados dos ensaios de flotação com APS com adição de moringa.

RR (%)	Tempo (s)	TOG final (ppm)	% de remoção do óleo
20	4,22	290	43,36
40	12,78	185	63,87
60	18,09	180	64,84

A Figura 52 mostra a influência do agente coagulante moringa sobre a eficiência de remoção de óleo.

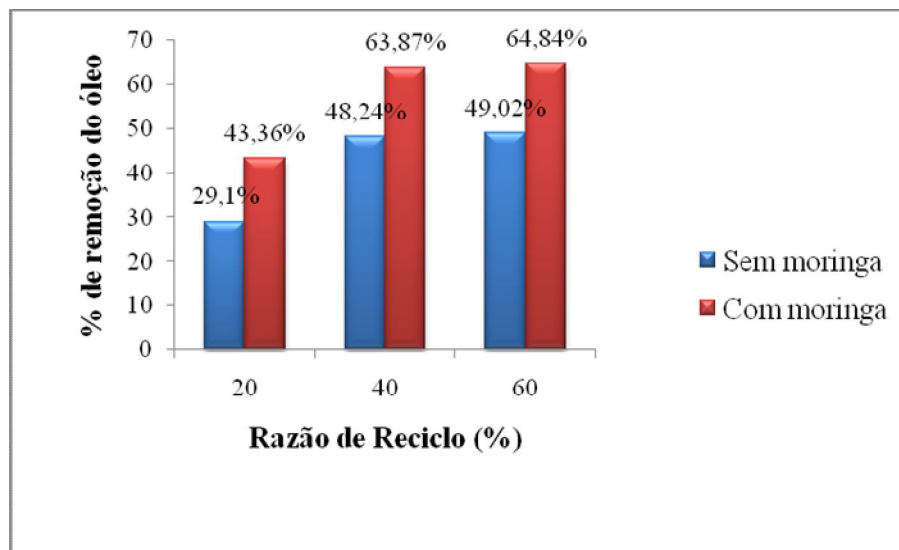


Figura 52 - Influência da moringa sobre a eficiência de remoção de óleo em APS.

Como pode ser observado, a obtenção de uma maior eficiência do processo é obtida quando é utilizado o agente coagulante moringa, sendo que, para as razões de reciclo (RR) de 40% e 60%, foram obtidos os melhores percentuais de remoção tanto para a amostra sem moringa, 48,24% e 49,02%, quanto para a amostra com adição de moringa, 63,87% e 64,84%, respectivamente. Vale ressaltar que em todos os casos as amostras com adição de moringa tiveram um melhor desempenho na remoção de óleo.

É possível observar que, para a faixa estudada, com ou sem moringa, a razão de reciclo se encontra no limite de transição, onde se observa uma taxa constante do percentual de remoção do óleo com o aumento da razão de reciclo a partir de 40%.

A Figura 53 apresenta a contribuição efetiva deste agente coagulante, que foi calculada com a diferença dos percentuais de remoção de óleo das amostras sem e com adição do mesmo; os resultados foram 14,26%; 15,63% e 15,82% para as RR de 20, 40 e 60%, respectivamente.

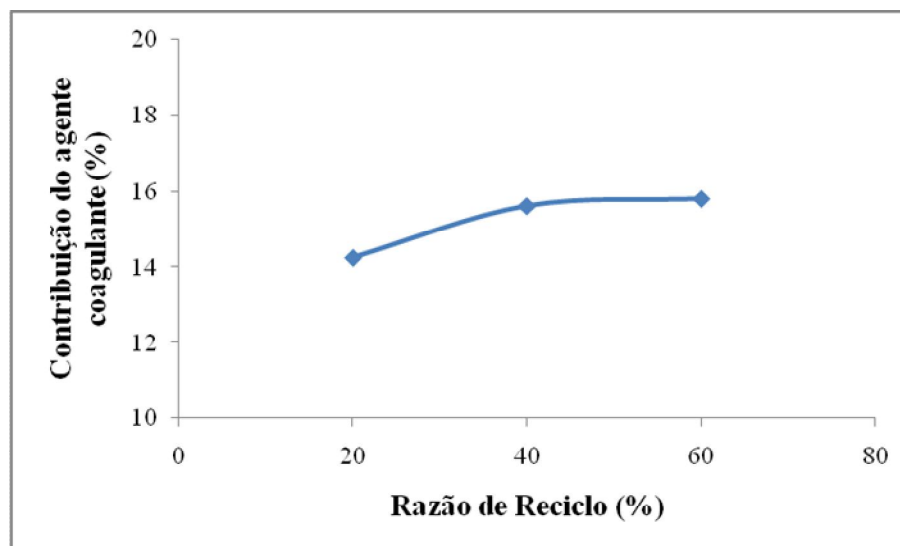


Figura 53 - Contribuição efetiva do agente coagulante *Moringa oleifera* Lam em amostras de APS.

2) Ensaios de Flotação sem e com adição do agente coagulante *Moringa oleifera* Lam em amostras de APR

Nas Tabelas 31 e 32 são mostrados os dados dos experimentos com amostras de água produzida real (APR) sem e com adição de moringa, com um TOG inicial de 597 ppm. A concentração de moringa utilizada foi de 1,5 g/L, cujo valor foi determinado na etapa anterior deste trabalho.

Tabela 31 - Resultados dos ensaios de flotação com APR sem adição de moringa.

RR (%)	Tempo (s)	TOG final (ppm)	% de remoção do óleo
20	4,16	548	8,21
40	13,38	367	38,53
60	22,3	361	39,53

Tabela 32 - Resultados dos ensaios de flotação com APR com adição de moringa.

RR (%)	Tempo (s)	TOG final (ppm)	% de remoção do óleo
20	4,47	456	23,62
40	13,61	267	55,28
60	23,04	241	59,63

A Figura 54 mostra a influência do agente coagulante sobre a eficiência de remoção de óleo.

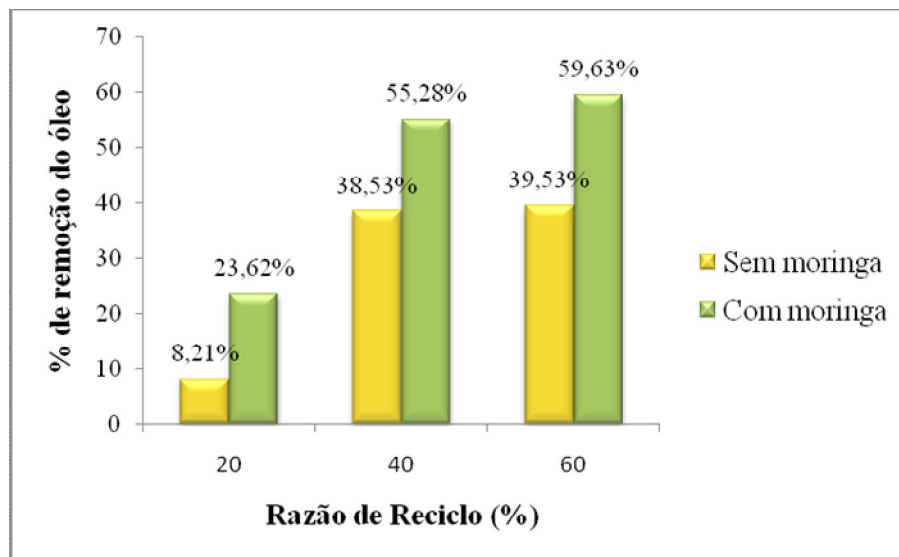


Figura 54 - Influência da moringa sobre a eficiência de remoção de óleo em APR.

Como nos experimentos anteriores com APS, o mesmo comportamento foi obtido com amostras de APR, ou seja, a maior eficiência do processo foi obtida quando se utilizou a moringa. Levando em consideração o comportamento do percentual de remoção em função da razão de reciclo, descrito no item anterior, pôde-se observar o mesmo fenômeno para a APR sem moringa. Porém, quando se adicionou a moringa, houve uma leve tendência ao aumento do percentual de remoção de óleo quando a razão de reciclo passou de 40% para 60%. Observou-se também que, em todos os casos, as amostras com adição de coagulante tiveram um melhor desempenho na remoção de óleo.

A Figura 55 apresenta a contribuição efetiva deste agente coagulante, calculada da mesma maneira que no item anterior. Os resultados foram 15,41%; 16,75% e 20,1% para as RR de 20, 40 e 60%, respectivamente.

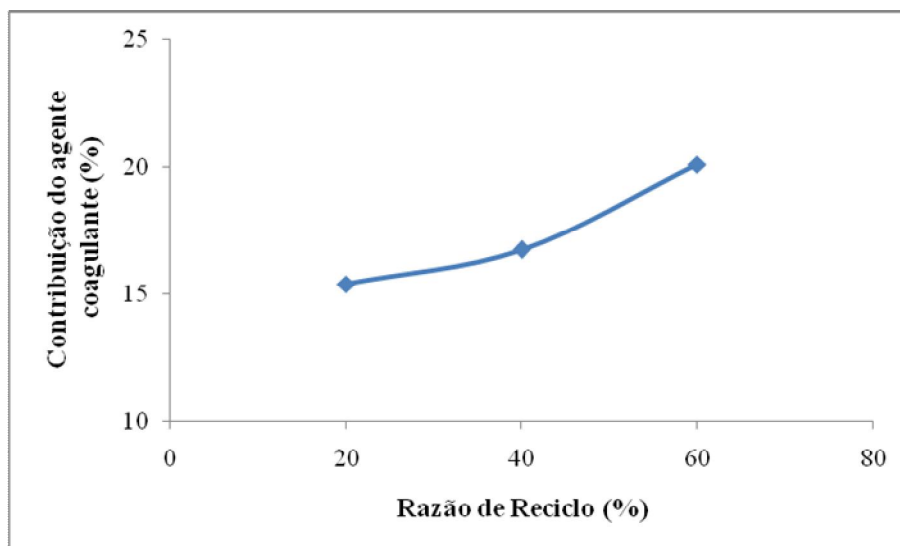


Figura 55 - Contribuição efetiva do agente coagulante *Moringa oleifera* Lam em amostras de APR.

Este efeito pode ter sido provocado por fenômenos de superfície dos constituintes presentes na amostra de APR e do biopolímero em estudo, o qual favoreceu a remoção do óleo.

4.4. Estimativa do Diâmetro Médio de Bolhas

Utilizando o procedimento citado no item 3.3.3, letra g, deste trabalho, o diâmetro médio de bolhas foi estimado para diferentes pressões na câmara de saturação (P_s). Foram realizadas duas repetições do procedimento de estimativa para cada pressão de saturação do ar e a média dos resultados é apresentada na Tabela 33.

Os dados utilizados, obtidos da literatura (PERRY, 2008), foram os seguintes:

Viscosidade do líquido (água) a 25° C (μ_L): 0,8903 cP;

Densidade da fase líquida (água) a 25° C (ρ_L): 997.045 kg/m³

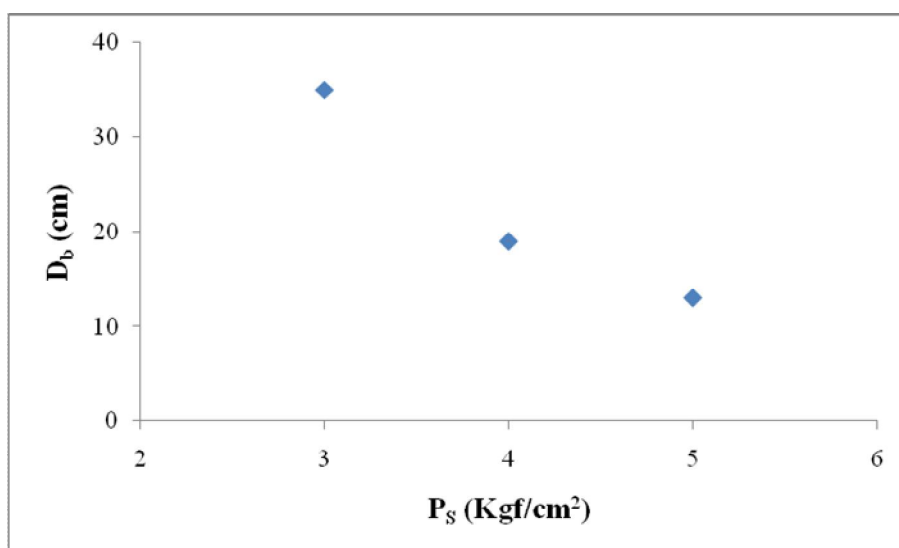
Densidade da fase gasosa (ar) a 25° C (ρ_G): 1,185 kg/m³;

Constante gravitacional: 1000 cm/s².

Tabela 33 - Resultados para o cálculo do diâmetro médio de bolhas.

P_s (kgf/cm ²)	V (cm ³)	V_f (cm ³)	ε	t (s)	v (cm/s)	D_b (cm)
5	1196	1188	0,99	5,66	0,0364	13
4	1278	1270	0,99	8,23	0,0250	19
3	1200	1190	0,99	3,89	0,0662	35

Os resultados estão apresentados na Figura 56.

**Figura 56. Diâmetro médio de bolhas em função da pressão na câmara de saturação**

Pôde-se observar que o diâmetro médio de bolhas diminui com o aumento da pressão de saturação, estando dessa maneira condizente com os trabalhos de Couto *et al.* (2002), que utiliza a mesma técnica para a estimativa do diâmetro médio de bolhas e os de Edzwald (1995) e Burns *et al.* (1997), que utilizaram técnica fotográfica para a mesma obtenção. Segundo Couto *et al.* (2002), pressões acima de 4 kgf/cm² resultam em menores diâmetros de bolhas, levando a melhores eficiências de separação.

A pressão de saturação utilizada nos estudos foi de 5 kg/cm², em todos os experimentos de flotação.

4.5. Cinética da Flotação

Foi realizado o teste cinético no Flotatest, cujos resultados encontram-se apresentados nas Tabelas 34 e 35, com amostras de APS e APR, com TOGs iniciais de 451 e 295 ppm e concentrações de moringa de 2,5 g/L e 1,5 g/L, para a APS e APR, respectivamente.

Tabela 34 - Verificação da ordem da reação com amostras de APS.

Tempo (s)	TOG (ppm)	$-\ln C_A/C_{A0}$	$1/C$
2,42	429	0,050	0,0023
4,83	400	0,120	0,0025
7,24	395	0,133	0,0025
12,08	308	0,381	0,0032
14,49	302	0,401	0,0033
16,9	251	0,586	0,004
19,32	248	0,598	0,004
21,74	232	0,665	0,0043
24,15	210	0,764	0,0048
26,57	191	0,859	0,0052
28,98	189	0,870	0,0053
31,4	173	0,958	0,0058

Tabela 35 - Verificação da ordem da reação com amostras de APR.

Tempo (seg)	TOG (ppm)	$-\ln C_A/C_{A0}$	$1/C$
2,63	233	0,236	0,0043
5,26	155	0,644	0,0064
7,89	137	0,767	0,0073
10,52	136	0,774	0,0073
13,15	105	1,033	0,0095
15,78	99	1,092	0,0101
18,4	91	1,176	0,0109
21,03	85	1,244	0,0117
23,66	82	1,280	0,0122
26,29	76	1,356	0,0131
28,92	71	1,424	0,0148
31,55	62	1,560	0,0161

As tentativas para a determinação da ordem da reação foram realizadas de acordo com o que se segue:

a) Teste para Reação de Ordem Zero

A reação é de ordem zero quando a velocidade de conversão é independente da concentração das substâncias, assim:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad (15)$$

Integrando obtém-se diretamente:

$$C_A = C_{A0} - kt \quad (16)$$

A Figura 57 mostra a variação do TOG em função de tempo para amostras de APS.

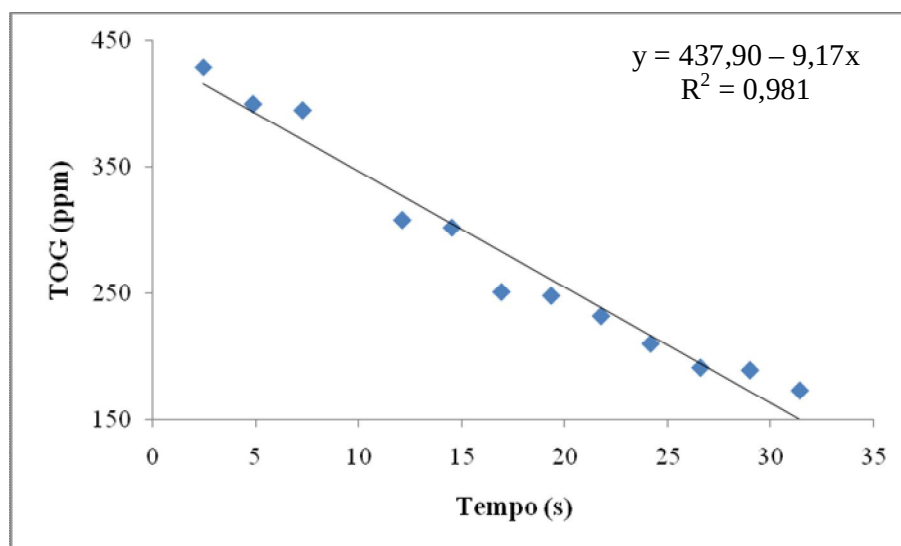


Figura 57 – Variação do TOG em função do tempo para amostras de APS.

b) Teste para Reação de Primeira Ordem

A reação é de primeira ordem quando a velocidade da reação é proporcional à concentração de um reagente. Então tem-se:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (17)$$

Separando e integrando, obtém-se:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (18)$$

O gráfico de $-\ln (C_A/C_{A0})$ em função de t , se a reação for de primeira ordem, fornece uma reta que passa pela origem e tem inclinação igual a constante da velocidade da reação. A Figura 58 mostra essa variação.

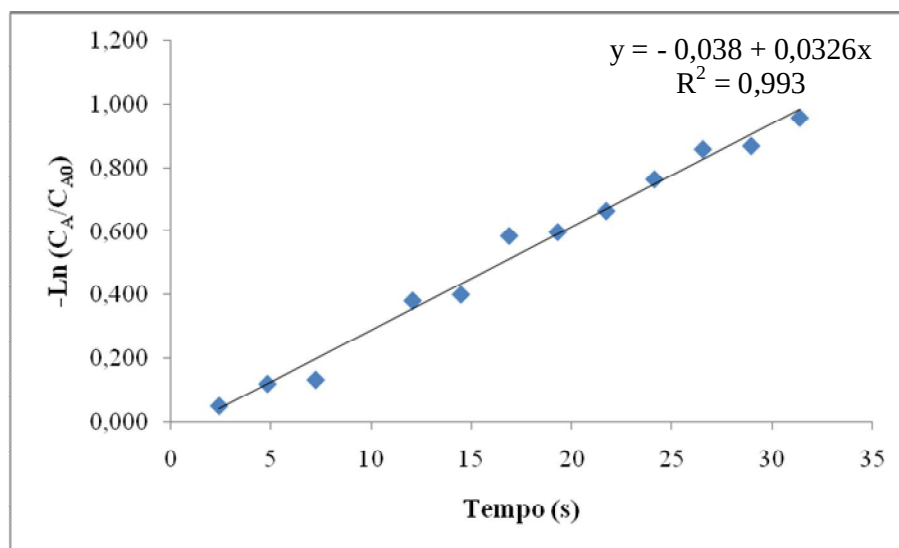


Figura 58 - Variação de $-\ln (C_A/C_{A0})$ em função do tempo para amostras de APS.

c) Teste para Reação de Segunda Ordem

A reação é de segunda ordem quando a velocidade da reação é proporcional à concentração de dois reagentes. Então tem-se:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (19)$$

que por integração fornece:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (20)$$

Assim, o gráfico de $1/C_A$ em função de t , se a reação for de segunda ordem, é uma reta com inclinação igual a constante da velocidade da reação, como pode ser visto na Figura 59.

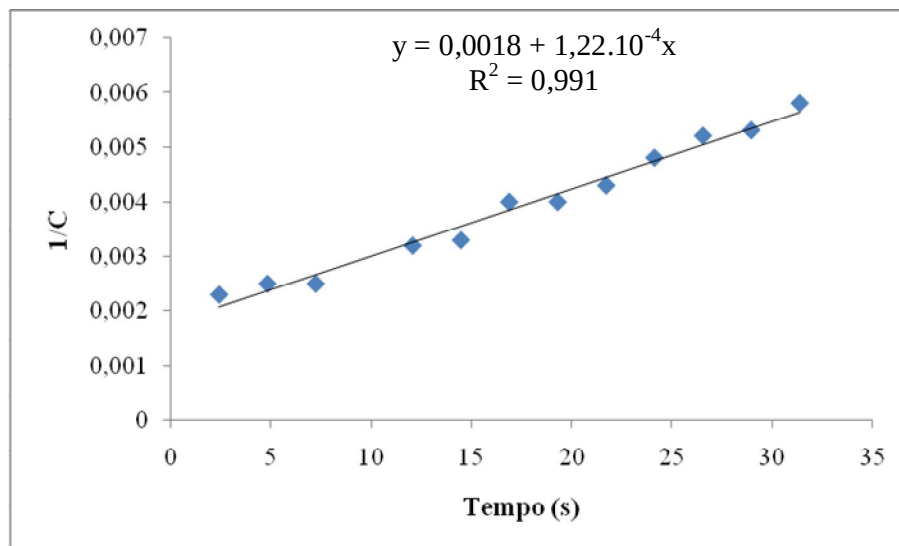


Figura 59 – Variação de $1/C$ em função do tempo para amostras de APS.

A ordem da reação para a amostra de APS apresentou excelente coeficiente de correlação (R^2) tanto para cinética de ordem um:

$$-r_A = 0,0326.C_A \quad (21)$$

com $R^2 = 0,993$, quanto para a cinética de ordem dois:

$$-r_A = 1,22.10^{-4}.C_A^2 \quad (22)$$

com $R^2 = 0,991$.

Repetiram-se os mesmos procedimentos para as amostras de APR e os resultados estão apresentados nas Figuras 60, 61 e 62. Foram seguidos os mesmos procedimentos para os testes de ordem.

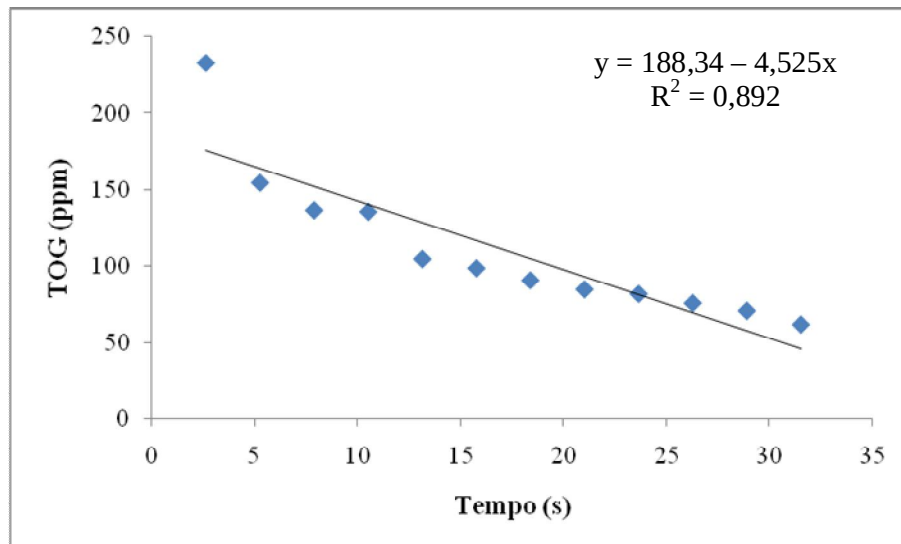


Figura 60 - Variação do TOG em função do tempo em amostras de APR.

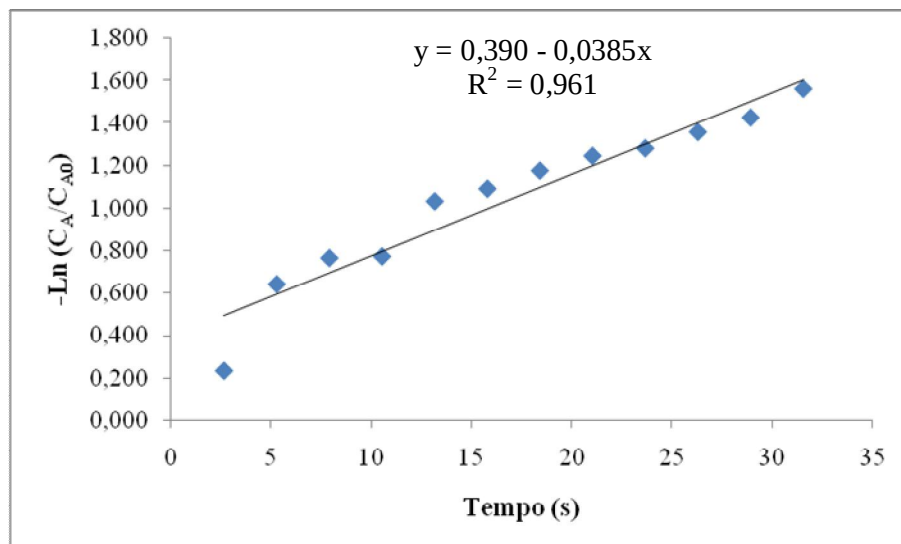


Figura 61 - Variação do $(-\ln C_A/C_{A0})$ em função do tempo em amostras de APR.

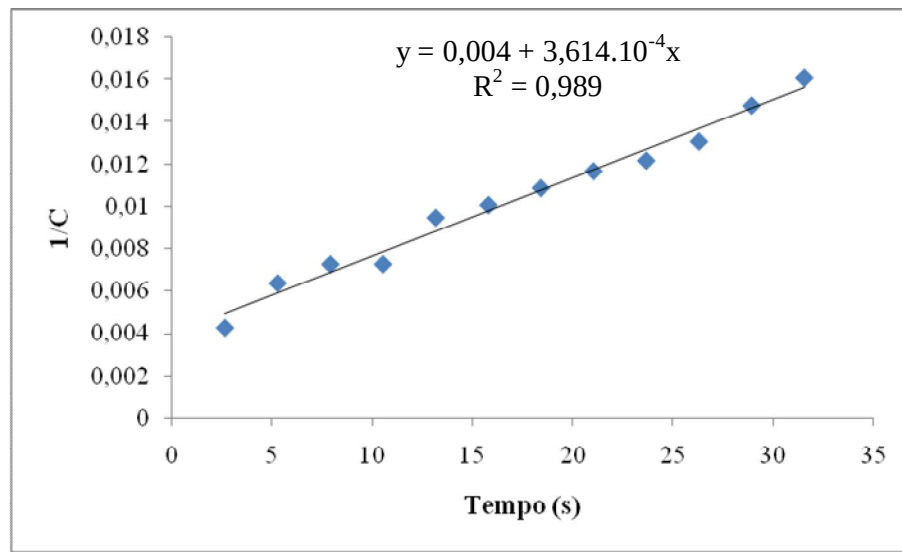


Figura 62. Variação do (1/C) em função do tempo em amostras de APR

Já para a amostra de APR, a cinética de ordem dois, produziu melhor ajuste com $R^2 = 0,989$, e a equação da velocidade é representada como:

$$-r_A = 3,614.10^{-4}.C_A^2 \quad (23)$$

ou:

$$-r_A = k'.C_A.C_B \quad (24)$$

com $R^2 = 0,989$. Onde C_B representa um constituinte presente na emulsão real que contribui para aumentar a taxa de reação, conforme discutido no item 4.3.2.

Assim, para as amostras de APS, a cinética determinada pode ser de primeira ou de segunda ordem e, para amostras de APR, a cinética é de segunda ordem.

4.6. Modelagem da Operação de Flotação

Através da modelagem da operação de flotação (Sistema 1), foi possível estimar a eficiência de separação da emulsão floculada no tanque de flotação.

Considerando-se a taxa de remoção de partículas como de primeira ordem ($n=1$), a concentração de óleo com o tempo (Equação 25) é representada abaixo pela solução analítica do Sistema 1.

$$C(t) = \frac{C_a \cdot V_0 \cdot \exp(-k \cdot t)}{V_0 + Q_{LS} \cdot t} \quad (25)$$

Já para a taxa de remoção de partículas de segunda ordem ($n=2$), a concentração de óleo com o tempo (Equação 26) é representada abaixo também pela solução analítica do Sistema 1. A resolução desse sistema encontra-se no Anexo C.

$$C(t) = \frac{C_a V_0}{(V_0 - k C_a + Q_{LS})t} \quad (26)$$

A constante cinética k foi estimada com auxílio do cálculo através do método integral, com os dados experimentais de batelada.

Os dados para a comparação da eficiência entre o modelo cinético e o experimental encontram-se apresentados nas Tabelas 36 e 37.

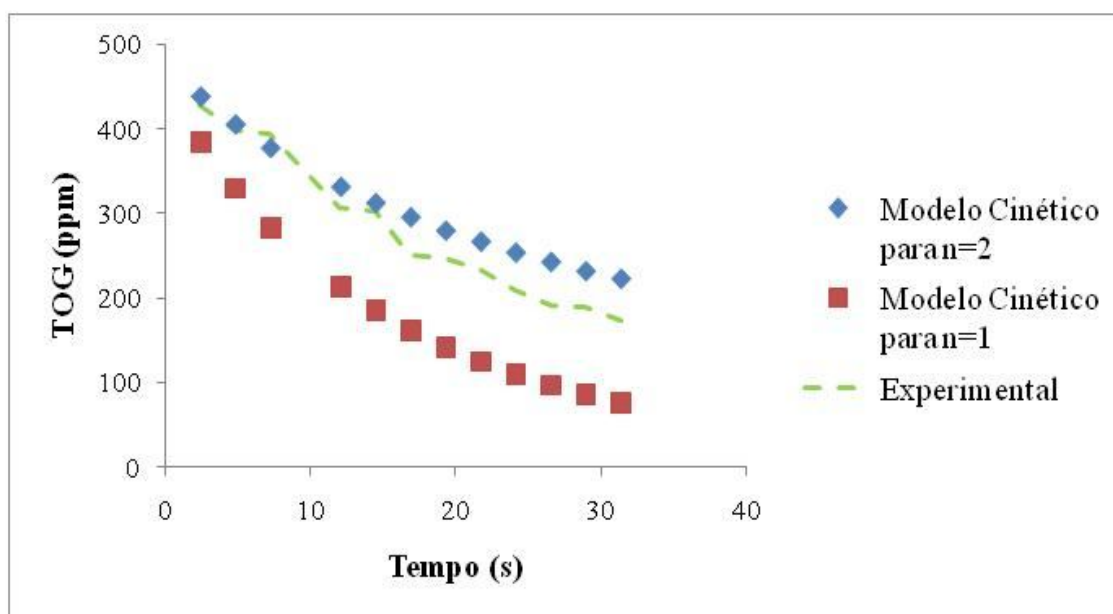
Tabela 36 - Dados baseados nos modelos cinéticos de ordem um e dois para APS.

C_a (mg/L)	V_0 (L)	k para $n=1$ (1/s)	k para $n=2$ (L/mg.s)	Q_{ls} (L/s)
451	1	0,0326	$1,22 \cdot 10^{-4}$	0,03463
t(s)	C(t) (mg/L) para $n=1$	C(t) (mg/L) para $n=2$	% de remoção para $n=1$	% de remoção para $n=2$
2,42	384	438	2,88	2,80
4,83	328	405	10,20	10,09
7,24	283	377	16,41	16,37
12,08	212	331	26,61	26,65
14,49	185	312	30,82	30,88
16,9	161	295	34,59	34,65
19,32	141	279	38,14	38,04
21,74	124	266	41,02	41,1
24,15	109	253	43,90	43,86
26,57	96	242	46,34	46,38
28,98	85	231	48,78	48,68
31,4	75	222	50,78	50,8

Tabela 37 - Dados baseados no procedimento experimental para APS.

C(t) (mg/L)	t (s)	% de remoção do óleo
429	2,42	4,88
400	4,83	11,31
395	7,24	12,42
308	12,08	31,71
302	14,49	33,04
251	16,9	44,35
248	19,32	45,01
232	21,74	48,56
210	24,15	53,44
191	26,57	57,65
189	28,98	58,09
173	31,4	61,64

A Figura 63 compara os resultados experimentais da concentração final do óleo com os valores obtidos através da estimativa de ordem um e dois, utilizando uma relação $Q_a/Q_{Ls}=1$.

**Figura 63 - Comparação da concentração de óleo entre os valores experimentais e os obtidos através do modelo cinético de ordem um e dois para amostras de APS.**

Pôde-se observar que, para o caso da APS, a estimativa da concentração de óleo obtida através do balanço de massa no jarro de flotação representou satisfatoriamente os dados obtidos experimentalmente para a cinética de ordem dois.

Para o caso da APR, as Tabelas 38 e 39 mostram os dados para a comparação das concentrações de óleo entre o modelo cinético e o experimental.

Tabela 38 - Dados baseados no modelo cinético para APR.

C_a (mg/L)	V_0 (L)	k (L/mg.s)	Q_{ls} (L/s)
295	1	$3,614 \cdot 10^{-4}$	0,03463
$C(t)$ (mg/L)	t (s)	% de remoção do óleo	
246	2,63	16,51	
229	5,26	22,41	
214	7,89	27,53	
201	10,52	32,02	
189	13,15	35,98	
178	15,78	39,51	
169	18,40	42,65	
161	21,03	45,50	
153	23,66	48,08	
146	26,29	50,42	
140	28,92	52,56	
134	31,55	54,53	

Tabela 39- Dados baseados no procedimento experimental para APR.

$C(t)$ (mg/L)	t (s)	% de remoção do óleo
233	2,63	21,02
155	5,26	47,46
137	7,89	53,56
136	10,52	53,90
105	13,15	64,41
99	15,78	66,44
91	18,4	69,15
85	21,03	71,19
82	23,66	72,20
76	26,29	74,24
71	28,92	75,93
62	31,55	78,98

A Figura 64 compara os resultados experimentais de eficiência de separação com os valores obtidos através da estimação, também utilizando uma relação $Q_a/Q_{Ls}=1$.

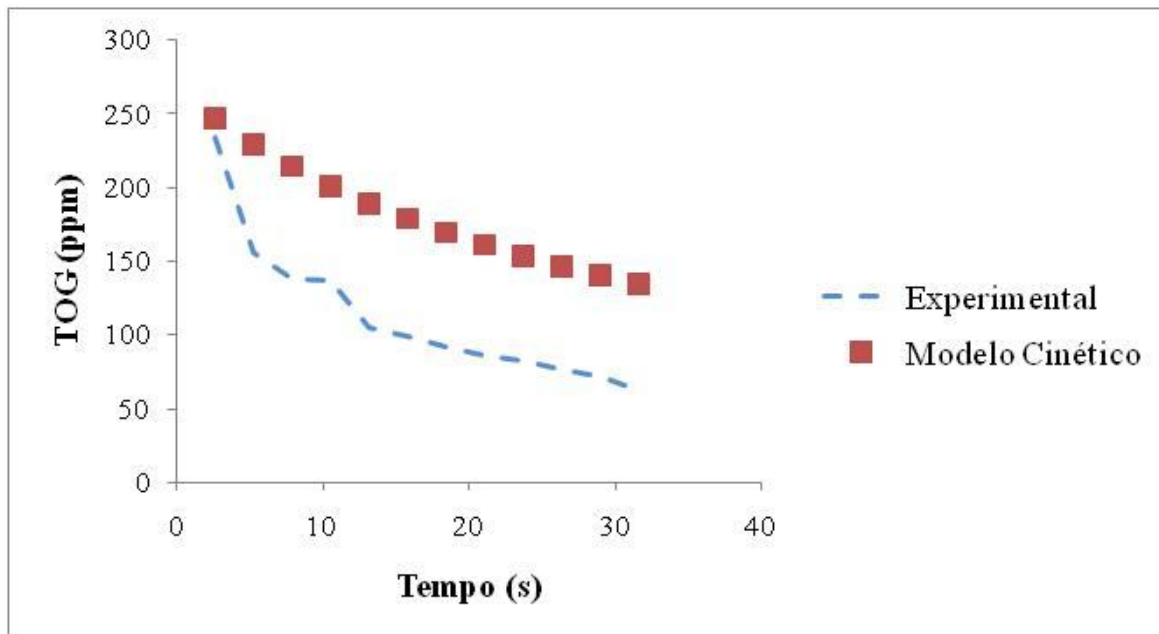


Figura 64 - Comparação concentração de óleo entre os valores experimentais e os obtidos através do modelo cinético para amostras de APR.

Para o caso da APR, pôde-se observar pela Figura 64 que o modelo utilizando o valor de k obtido dos dados do modelo cinético ($k= 3,614 \times 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}\text{s}^{-1}$) não representou satisfatoriamente os dados experimentais de eficiência de separação óleo/água.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Este trabalho introduziu e mostrou a possibilidade de usar a *Moringa oleifera* Lam como um agente coagulante no tratamento de água produzida através do processo de flotação por ar dissolvido.

Inicialmente foi observado que o óleo de moringa possui um grande percentual de ácido oléico, cerca de 78%, indicando que esse óleo é adequado para a obtenção de um biodiesel com um baixo teor de insaturações, o que tem reflexo direto e muito positivo em sua estabilidade à oxidação, facilitando assim o transporte e armazenamento.

Constatou-se um percentual de remoção de quase 95% de óleo em emulsões preparadas sem adição de NaCl com uma concentração de moringa de 0,1 g/L e de cerca de 92% em emulsões preparadas com adição de NaCl, para uma concentração de moringa de 2,5 g/L.

Na determinação da concentração ótima de moringa, pode-se verificar que a concentração de moringa utilizada para remoção de óleo em amostras de APS é maior do que para amostras de APR, sendo para a APS uma concentração de 2,5 g/L e para a APR 1,5 g/L, provavelmente devido à interação desse agente coagulante com os demais componentes da APR.

Com relação ao pH, pode-se observar que o percentual de remoção óleo/água com adição de moringa independe do pH da emulsão, reafirmando dados da literatura.

A maior eficiência do processo de FAD foi obtida quando se utilizou a *Moringa oleifera* Lam, nas razões de reciclo (RR) 40 e 60%, sendo que, para amostras de APS, a remoção de óleo foi de 63,84 e 64,45%, respectivamente e para amostras de APR 55,28 e 59,63%, respectivamente.

A utilização de correlações fluidodinâmicas mostrou ser uma forma satisfatória de estimar o diâmetro de bolhas.

Para o caso da APS, a modelagem cinética utilizando a constante de ordem um $k = 0,03261 \text{ s}^{-1}$, apresentou resultados satisfatórios comparados aos dados experimentais. Já para o caso da APR o valor de $k = 3,614 \times 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}\text{s}^{-1}$ para a cinética de segunda ordem, não representou bem os resultados experimentais.

A utilização do agente coagulante *Moringa oleifera* Lam apresentou resultados muito significativos como coagulante natural no processo de FAD, podendo ser considerada como uma técnica alternativa para o tratamento de água produzida.

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES

Como sugestão para trabalhos posteriores, deve-se aprofundar o estudo referente ao uso do pó, a fim de verificar em quais situações obtém-se uma melhor eficiência de separação óleo/água.

Sugere-se também um estudo sobre o armazenamento destas sementes, pois sabe-se que após algum tempo de estocagem, a *Moringa oleifera* Lam perde suas propriedades coagulantes.

Seria interessante realizar mais experimentos nas condições otimizadas do processo de coagulação/floculação, verificando-se de forma mais ampla, o processo de flotação por ar dissolvido.

O estudo de diferentes granulometrias para a torta de moringa seria indicado, de forma a avaliar se a dimensão das partículas da moringa interfere no processo de separação óleo/água.

Uma comparação da extração do óleo da moringa feita com solvente e água seria indicada para a melhoria da capacidade de coagulação desse agente.

Um estudo sobre a viabilidade econômica do uso das sementes de *Moringa oleifera* Lam para o tratamento de água produzida também poderia ser realizado.

CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W., Physical Chemistry of Surfaces, 3a edição, John Wiley & Sons, New York, 1976.

ALI, S.A., DARLINGTON, L.W., OCCAPINTI, J. “New Filtration Process cuts Contaminations from *offshore* produced water”. Oil and gas Journal, Nov.2, p.73-78, 1998.

AL-SHAMRANI, A.A., JAMES, A., XIAO, H. Separation of oil from water by dissolved air flotation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 209, Issue 1, 4 September 2002, Pages 15-26.

AMYX, J., BASS, D., WHITING, R.L. Petroleum Reservoir Engineering, McGraw - Hill Company, New York. 1960.

AZEVEDO, E. B. Aplicação da fotocatalise para a degradação de poluentes das águas de produção de petróleo. 1998. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química), COPPE, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BADER, M.S.H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. Desalination, v. 208, p. 159-168, 2006.

BEEBY, J.P., NICOL, S.K., Concentration of oil-in-water emulsion using the air-sparged hydrocyclone, Filtration & Separation, pp. 141-146, March/April 1993.

BENNETT, G.F. The removal of oil from wastewater by air flotation: A review. CRC Critical Review in Environmental Control 18 (3), 189–253. 1988.

BHATIA, S., OTHMAN, Z., AHMAD, A. L. Coagulation-flocculation Process for POME Treatment Using *Moringa oleifera* Seeds Extract: Optimization Studies. Chemical Engineering Journal, v. 133, pp. 205-212. 2007.

BORBA, L. R. Viabilidade do Uso da *Moringa oleifera* Lam no Tratamento Simplificado de Água para Pequenas Comunidades. 2001. 92 f. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Paraíba, Brasil.

BRATBY, J., MARAIS, G.V.R. Flotation. In: Purchas, D.B. (Ed.), Solid/Liquid Separation Equipment Scale-Up. Upland Press, pp. 155–168. 1977.

BREIT, G., KLETT, T.R., RICE, C.A., FERDERER, D.A., KHARAKA Y. National Compilation of Information About Water Co-produced with Oil and Gas, 5th International Petroleum Environmental Conference, Albuquerque, NM, Oct. 20-23. 1998.

BURNS, S. E., YAICOURI, S., TSOURIS C “Microbubble generation for environmental and industrial separations”, Separation and Purification Technology, vol. 11, p. 221- 232. 1997.

CARDOSO K. C. Estudo do Processo de Coagulação/Floculação por meio da Moringa oleifera Lam para Obtenção de Água Potável. 2007. 123 f. Dissertação de Mestrado. Paraná. Brasil.

CASSEL, E. A., KAUFMAN, K. M., MATUEVIC, E. The effects of bubble size on microflotation. Water Research. Vol. 9. Issue 12, pp. 1017-1024. December, 1975.

CLAYTON, R., JAMESON, G.J., MANLAPIG, E.V. The development and application of the Jameson cell. Minerals Engineering 4, 925–933. 1991.

COLLINS, G.L., JAMESON, G.J. Experiments on the flotation of fine particles - The influence of particle size and charge. Chem. Eng. Sci. 31, pp. 985-991; Reay, D. and Rateliff, G.A.: Canadian J. Chem.Eng., 1975, 53, p. 481. 1976.

CONWAY, R. A., NELSON, R. F., YOUNG, B. P. High-solubility gas flotation, J. Water Pollut. Control Fed., 53, 1198, 1981.

COUTO, H. J. B.; MELO, M.V.; MASSARANI, G. Tratamento de Efluentes da Indústria Láctea Através da Flotação por Ar Dissolvido, In: XXX ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos-SP, Anais do XXX ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (impresso), Outubro, 9p., 2002.

CRESPILHO, F. N., RESENDE, M. O. O. Eletroflotação. Princípios e Aplicações. São Paulo, RiMa Editora. 74p. 2004.

CUNHA, R. E. P. Modelagem Matemática da Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo. 2007. 136 f. Dissertação de Mestrado, núcleo de Desenvolvimento Regional da Universidade Tiradentes – UNIT, Aracaju, Sergipe, Brasil.

CURBELO, F. D. da S. Estudo da Remoção de Óleo em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo, por Adsorção em Coluna Utilizando a Vermiculita Expandida e Hidrofobizada. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico. 2002.

DA ROSA, J., DIAS de Souza, M.L., RODRIGUES, R.T., RUBIO, J. Wastewater treatment by non-conventional flotation. In: Gaballah, L., Hager, J., Solozabal, R. (Eds.), Proceedings of Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology – REWAS '99, TMS – Inasmet, San Sebastian/Spain, pp. 2123–2132. 1999.

DA SILVA, F. J. A.; DE SOUZA, L. M. M.; MAGALHÃES, S. N. 2003. Uso Potencial de Biopolímeros De Origem Vegetal Na Descolorização De Efluente Têxtil Índigo. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Joinville, SC, Setembro.

DAVINO, F. Tecnologia de Tratamento de Água – Água na Indústria. Rio de Janeiro, Almeida Neves Ed. 1976.

DEGNER, V. R. Dispersed air flotation cell design and operation, in Water. 1975.

DI BERNARDO, L. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. v. 1. Rio de Janeiro, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1993.

- ECKENFELDER, W. W. J. Principles of Water Quality Management, CBI Publishing, Boston, MA, 168, 1980.
- EDZWALD, J. K. Principles and applications of dissolved air flotation. In: IVES, K. L.; BERNHARDT, H. J., eds. Flotation processes in water and sludge treatment. Water Science and Technology, Great Britain, v. 31, n. 3-4, p. 1-23. 1995.
- FERNANDES JR., W. E. Planejamento Experimental Aplicado a um Novo Separador Líquido-líquido Utilizado no Tratamento de Águas Residuais Contaminadas com Petróleo. 2002. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.
- FILIPPOV, L.O., JOUSSEMET, R., HOUOT, R. Bubble spargers in column flotation. Minerals Engineering, 13(1), 37-51. 2000.
- FINCH, J.A. Column flotation: a selected review-part IV: novel flotation devices. Minerals Engineering 8 (6), 587-602. 1995.
- FINCH, J.A., DOBBY, G.S. Column Flotation, first ed Pergamon Press, Oxford. 1990.
- GALLÃO, I. M., DAMASCENO, L. F., BRITO, E. S. Avaliação Química e Estrutural da Semente de *Moringa*, Revista Ciência Agronômica, v. 37, n. 1, pp. 106-109. 2006.
- GAO, P.; CHEN, X.; SHEN, F.; CHEN, G.; Removal of chromium (IV) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. Separation and Purification Technology, v. 43; pp. 117-123, 2005.
- GARCIA, R. L. P. Reinjeção de água produzida (Experiência Internacional). Rio de Janeiro: PETROBRAS. CENPES. DIPLOT/SETRAF, 1985.
- GARDNER, N. A. Flotation techniques applied to the treatment of effluents, Effluent Water Treat. J., 12, 82, 1972.
- GASSEN, H. G., GASSENSCHMIDT, U., JANY, K. D., TAUSCHER, B., WOLF, S. Modern Methods in Protein and Nucleic Acid Analysis, Biological Chemistry Hoppe-Seyler, (Set), pp. 757-769. 1990.
- GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, J. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. Separation and Purification Technology, v. 36; pp. 33-39, 2004.
- GEBHARDT, J.E., MANKOSA, M.J., HUBRED, G.L. Removal of oil produced water by Microcele column flotation. In: Proceedings of the 1994 Summer National Meeting, AIChE, Denver, CO, 14-17 August, paper No. 29b. 1994.
- GERDES, G. Como Limpar e Tratar Água Suja com Sementes da *Moringa oleifera*. Fortaleza, Centro de Pesquisa e Assessoria – ESPLAR. 1997.

GHEBREMICHAEL, K. A.; GUNARATNA, K. R.; HENRIKSSON, H.; BRUMER H.; DALHAMMAR, G.; A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed. Wat.Res., v.39, p 2338-2344, 2005.

GOCHIN, R.J., SOLARI, J.A. Dissolved air flotation for recovery of fine cassiterite. Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, Sect. C 92, C52–58. 1983.

GOPALRATNAM, V.C., BENNETT, G.F., PETERS, R., The simultaneous removal of oil and heavy metals from industrial wastewater by joint precipitation and air flotation. Environmental Progress, Vol 7, No 2, pp 84-92, 1988.

GREGORY, R., ZABEL, T. In: F.W. Pontius, Editor, Water Quality and Treatment (4th ed.). McGraw-Hill. Inc: New York (1990), p. 7 Chapter 7.

GU, X., CHIANG, S.H. A novel flotation column for oily water cleanup. Separation and Purification Technology, v.16, p. 193-203, 1999.

HARBORT, G.J., JACKSON, B.R., MANLAPIG, E.V. Recent advances in Jameson flotation cell technology. Minerals Engineering 7 (2/3), 319–332. 1994.

HENDERSON, S. B., GRIGSON, S. J. W., JONHSON, P., RODDIE, B. D. Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea Oil Platforms. Marine Pollution Bulletin, v.38, n.12, p.1141-1151, 1999.

JAHN, S. A. A. Proper Use of African Natural Coagulants for Rural Water Supplies. Eschborn, German Agency for Technical Cooperation, GTZ. 1986.

JAMESON, G. J. A new concept in flotation machine design. Min. Met. Process. Feb: 44-47. 1998.

JAMESON, G.J., MANLAPIG, E.V. Applications of the Jameson flotation cell. In: Agar, G.E., Huls, B.J., Hyma, D.B. (Eds.), Column '91, vol. 2, pp. 675–687. 1991.

JORDAN, C.E., SUSKO, F.J. Rapid flotation using a modified bubble-injected hydrocyclone and a shallow-depth froth separator for improved flotation kinetics. Minerals Engineering 5, 1239– 1245. 1992.

KAMEL, A., SABET, V., SADEK, H., SRIVASAVA, S.N. The role of non-ionic surfactant in emulsion stability. Prog Colloid Polym Sci; 63:33–40. 1978.

KATAYON, S., NOOR, M. J., ASMA, M., GHANI, L. A., THAMER, A.M., AZNI, I., AHMAD, J., KHOR, B. C., SULEYMAN, A. M. Effects of Storage Conditions of *Moringa oleifera* Seeds on its Performance in Coagulation. Bioresource Technology, v. 97, n. 13, pp. 1455-1460. 2006.

KATZ, W. J. Dissolved air flotation as applied to the treatment of oil production waste and refinery waste, API Drilling Prod. Pract., 1960.

KITCHENER, J. A. The froth flotation process: past, present, and future – in brief. The scientific basis of flotation. K. J. Ives. The Hague, Martinus Nijhoff Publishers: 3-53. 1984.

KITCHENER, J.A., The froth flotation process: Past, present and future-in brief. In: The Scientific Basis of Flotation, Part 1. NATO Advances Study Institute, pp. 1–26. 1985.

LELINSKI, D. ASH flotation of dispersed oil droplets – A model system for bitumen flotation from tar sand, M.Sc. Thesis, University of Utah, 125p., 1993.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. São Paulo: Editora Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, v. 2. 1974.

LIMA, A. F. Caracterização e Estudo da Bioconversão da Matéria Orgânica Dissolvida em Efluentes da PETROBRÁS. 1996. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

MARQUES, J. B. D. Tópicos Gerais de Engenharia de Reservatórios. Apostila Petrobras. Salvador/BA. Setembro, 2004.

MARTINS, F. L. *et al.* Efeito do Teor de Água, Sal e pH na Tensão Superficial de Emulsões de Água em Óleo. In: CONGRESO ARGENTINO DE INGENIERIA QUIMICA. 2006, Buenos Aires. Congreso Argentino de Ingeniera Quimica.

MATIOLO, E. Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas. XIX Prêmio Jovem Cientista – Água- Fonte da Vida. Porto Alegre. RS. 2003.

MENDES, R. A., FURTADO, J. A., JÚNIOR, E. B. L. Reinjeção de Água Produzida na Bacia de Campos. Rio Oil & Gas Expo and Conference. Rio de Janeiro, 2008.

MORAES, L. C. K. Estudo da Coagulação-Ultrafiltração com o Biopolímero Quitosana para a Produção de Água Potável. 2004. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, Paraná, Brasil.

MUYIBI, S., A.; EVISON, L. M. *Moringa Oleifera* Seeds for Softening Hardwater. Water Research, v. 29, n. 4, pp. 1099-1105. 1995.

NDABIGENGESERE A., NARASIAH, S. K., TALBOT B. G. Active Agents and Mechanism of Coagulation of Turbid Waters Using *Moringa oleifera*. Water Research, v. 29, n. 2, pp. 703-710. 1995.

NDABIGENGESERE A.; NARASIAH, S. K. *Influence of operating parameters on turbidity removal by coagulation with Moringa oleifera seeds*. Environmental Technology, v.17, p.1103-1112, 1996.

NDABIGENGESERE, A., NARASIAH, K. S. Quality of Water Treated by Coagulation Using *Moringa oleifera* Seeds. Water Research, v. 32, n. 3, pp. 781-791. 1998.

OKUDA, T.; BAES, A., U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M.. Improvement of Extraction Method of Coagulation Active Components from *Moringa Oleifera* Seed, Wat. Res., v. 33, n. 15, p. 3373-3378, 1999.

- OLIVEIRA, R.C.G. Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido. 1995. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- OLIVEIRA, R. C. G., OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Atividade de Produção de Petróleo no Mar. Bol. Tec. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 43 (2): 129-136, abr/jun. 2000.
- OZACAR, M., SENGIL, I.A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon. Adsorption 8: 301-308. 2002.
- PERRY, R. H., BENSLOW, L. R., BEIMESCH, W. E., et al. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2008.
- PIRES, P. R. F. Tratamento de Efluentes de refinaria de petróleo em lagoas aeradas em série. 1993. 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFRJ – COPPE. Rio de Janeiro.
- RAMALHO, R.S. Tratamiento de Aguas Residuales. Edición Revisada, Editorial Reverté, S.A. Espana. 1996.
- RAMIREZ, E. R. Comparative physiochemical study of industrial wastewater treatment by electrolytic, dispersed air and dissolved air flotation technologies, Proc. Purdue Ind. Waste Conf., 34, 699, 1979.
- REALI, M.A.P., CAMPOS, J.R. Emprego de Flotação por ar dissolvido na clarificação de águas para abastecimento. Boletim nº5 , Boletim de Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. (1986).
- RICHARDSON, J. F., ZAKI, W. N. "Sedimentation and Fluidization: Part I", Trans. Instn. Chem. Engrs., vol. 32, p. 35-42. 1954.
- ROSA, J. J. Desenvolvimento de um novo processo de Tratamento de águas oleosas – Processo FF. XIX Prêmio Jovem Cientista – Água- Fonte da Vida. Porto Alegre. RS. 2003.
- RUBINSTEIN, J.B. Column Flotation, Processes, Designs and Practices. Gordon and Breach, London, 296 pp. 1994.
- RUBIO, J. Environmental applications of the flotation process. Em: Castro, S.H., Vergara, F. e Sánchez, M. (Editores.). Effluent Treatment in the Mining Industry. Universidad de Concepción, Chile, pp. 335-363, 1998a.
- RUBIO, J. Flotation applied to effluent treatment. In: Castro, S.H., Vergara, F., Sanchez, M. (Eds.), Environment and Innovation in Mineral Technology. IV International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, vol. 1. University of Concepcion, Chile, pp. 353-366. 1998b.
- RUBIO, J., SCHNEIDER, I.A.H., ALIAGA, W. New processes for heavy metals separations from wastewater streams in the mining industry. In: Proceedings of Clean Technologies for the Mining Industry, pp. 85-98. 1996.

- RUBIO, J., TESSELE, F. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. *Minerals Engineering* 10 (7), 671–679. 1997.
- RYKAART, E. M., HAARHOFF, J. Behavior of air injection *nozzles* in dissolved air flotation. *Wat. Science Tech.* 31 (3-4): 25-35. 1995.
- SANTANDER, M. ROSA, J.J., RODRIGUES, R.T., RUBIO, J. Advances in Flotation in Waste Streams Treatment. International Mining and Environment Congress: Clean Technology: Third Millenium Challenge, Lima, Peru. Proceedings, p. 591-602, 12-16 July, 1999.
- SANTOS, S. M., WIESNER, M. Ultrafiltration of water generated in oil and gas production. *Wat. Envirn. Res.*, v.69, n.6, p.1120-1127, 1997.
- SANTOS, A.C.S., CRUZ, S.M., SOLETTI, J.I., CARVALHO, S. H., TONHOLO, J., ZANTA, C.L.P.S., MIRAPALHETA, A. Tratamento de Efluentes Sintéticos da Indústria de Petróleo utilizando o método da Eletroflotação. In: 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, Campinas, 2007.
- SATO, Y., MURAKAMI, Y., HIROSE, T., URYU, Y. e HIRATA, K. Removal of emulsified oil particles by dispersed air flotation, *J. Chem. Eng. Japan*, 13 (5), pp 385-389. 1980.
- SCHMIDT, L., MORFOPOULOS, V. Bubble formation in the dissolved air flotation processs. Paper presented at AIChE Meeting, Houston, May 1983.
- SHANNON, W. T., BUISSON, D. H. Dissolved air flotation in hot water, *Water Res.*, 14, 759, 1980.
- SHANNON, W. T., BUISSON, D. H. Dissolved air flotation in hot water, *Water Res.*, 14, 759, 1980.
- SHARMAN, P., KUMARI, P., SRIVASTAVA, M. M., SRIVASTAVA, S. Removal of Cadmiun from Aqueous System by Shelled *Moringa oleifera* Lam Seed Powder. *Bioresource Technology*, v. 97, pp. 299-305. 2006.
- SHAW, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Elsevier. 1975.
- SILVA, T. S. S., 1999, Estudo de Tratabilidade Físico-Química com Uso de Taninos Vegetais em Água de Abastecimento e Esgoto. Dissertação de M.Sc., Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, Brasil.
- SILVA, C. A. Estudos Aplicados ao Uso da *Moringa oleifera* como Coagulante Natural para Melhoria da Qualidade de Águas. 2005. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.
- SILVA, C. R. R. Água Produzida na Extração do Petróleo. 2000. Monografia de Especialização. Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, Bahia, Brasil.

SILVA, M.E.M.C., GAZZI S., M.J., ARAUJO, A.C. Precipitate flotation for the removal of heavy metals and cyanide from metallurgical effluents. In: Proceedings of XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, pp. 1429–1434. 1993.

SILVA, T. S. S. Estudo de Tratabilidade Físico-Química com Uso de Taninos Vegetais em Água de Abastecimento e Esgoto. 1999. Dissertação de Mestrado. Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, Brasil.

SINGH, B. P. Chemical resolution of petroleum emulsion. Chemical Engineering World, 29 (10), pp. 203-209. 1994.

SKINNER, D. R. Introduction to petroleum production. Houston, Texas: Gulf, v. 3, 1981-1982.

SONMEZ, I., YEKELER, M. Effect of the hydrophobic fraction and particle size in the collectorless column flotation kinetics. Advances in Colloid and Interface Science, v. 9-13. 1996.

SOUZA FILHO, J. E. Processamento Primário de Fluidos (Óleo, gás e água) Fundamentos. PETROBRAS. [s.d].

SPINELLI, V. A. Quitosana: Polieletrólito Natural para o Tratamento de Água Potável. 2001. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

STEINER, J. L. A Study of Dissolved and Induced Air Flotation to Remove Oil and Suspended Solids from Petroleum Refinery Wastewater, MS thesis, The University of Toledo, Toledo, OH, 1977.

STEPHENSON, M. T. Components of produced water: a compilation of results from several industry studies. SPE n.23313, p. 25-38, 1991.

STEPHENSON, M.T. A Survey of Produced Water Studies. In Produced Water, J.P. Ray and F.R. Englehart (eds.), Plenum Press, New York. 1992

SVAROVSKY, L. Solid-Liquid Separation. FPS Institute, England and University of Pardubice, Czech Republic, 4th ed, Planta Tree, 2000.

SYLVESTER, N.D., BYESED, J.J., Oil/water separation by induced air flotation, Society of Petroleum Engineers Journal, Vol. 20, No. 6, pp. 579-590, 1980.

TESSELE, F., RUBIO, J., MISRA, M. Removal of Hg, As and Se ions from gold cyanide leach solutions by dissolved air flotation. Minerals Engineering 11 (6), 535–543. 1998.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2001.

TOMASZEWSKA, M., MOZIA, S., MORAWSKI, A.W. Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC. Desalination, v. 161, p. 79-87. 2004.

UTVIK, T.I. Composition and Characteristics of Produced Water in the North Sea. Produced Water Workshop, Aberdeen, Scotland, March 26-27. 2003.

VOYUTSKY, S. Colloid Chemistry, 1 ed., Moscou, Mir Publishers. 1978.

VRABLIK, E. R. Fundamental principles of dissolved air flotation of industrial wastes, Proc. Purdue Ind. Waste Conf., 14, 743, 1959.

WYSLOUZIL, H.E. The use of column flotation to reduce residual organic levels from electrolyte solutions. In: Proceedings of the Expomin 1994, Santiago, Chile. 1994.

YAN, Y., JAMESON, G. Application of the Jameson cell technology for algae and phosphorus removal from maturation ponds. Apresentado no Froth Flotation/Dissolved Air Flotation: Bridging The Gap, UEF conference, Tahoe City. 2001.

YE, Y., GOPALAKRISHNAN, S., MILLER, J.D. Developments of the air-sparged hydrocyclone: a swirl-flow flotation column. In: Column Flotation '88, pp. 305–312. 1988.

YOON, R.H., LUTTRELL, G.H. Microcele column flotation scale up and plant practice, In: Proceedings of The 26th Annual Meeting Canadian Mineral Processing, CIM, paper 12. 1994.

ZHANG, Z., HALL, A., PERFECT, E. and GURR, S. x Differential expression of two *Blumeria graminis* chitin synthase genes. Mol. Plant Pathol. 1, 125–138. (2000).

CAPÍTULO 8 - WEBGRAFIA

BRASIL. Política Nacional de Recursos Hídricos. Lei nº 9433 de 08/01/1997. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/Legislacao/docs/lei9433.pdf>>. Acesso em 08/01/2008.

CAMPOS, J., COLINA, G., FERNANDEZ, N., TORRES, G., SULBARÁN, B., OJEDA, O. 2003. Caracterización Del Agente Coagulante Activo de las Semillas de *Moringa oleifera* mediante HPLC. Disponível em: <<http://www.serbi.luz.edu.ve/scielo.phd>>. Acesso em 17 de maio de 2007.

CONAMA 393, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) Nº 393 de 08 de agosto de 2007. Disponível em: <<http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/conama39307.pdf>>. Acesso em 19 de junho de 2008.

DEC/UFCG, UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, 2006, Capítulo VIII – Noções Sobre Tratamento de Água (13 Páginas). Disponível em: <<http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/Tratam00.htm>>. Acesso em: 01 de junho de 2007.

EMBRAPA, 2006, Sistema Simplificado para Melhoria da Qualidade de Água Consumida nas Comunidades Rurais do Semi-Árido do Brasil. Disponível em: <<http://www.jardimdeflores.com.br>>. Acesso em 19 de junho de 2007.

FERNANDES, J. L., ROSTON, D. M., 2006, Utilização da Semente de *Moringa oleifera* no Tratamento de Águas Residuárias. Disponível em: <<http://www.prp.unicamp.br/>Pibic/congressos/xiiicongresso/cdrom/pdfN/20.pdf>>. Acesso em: 02 de junho de 2007.

MORINGA OLEIFERA. Um Purificador Natural de Água e Complemento Alimentar para o Nordeste do Brasil. Disponível em: <<http://www.jardimdeflores.com.br/floresefolhas/A10moringa.htm>> Acesso em: 10 de janeiro 2008.

NETO, M. A. A. Uso da Semente do Gênero *Moringa*. 2005. Disponível em: <http://www.cpatia.embrapa.br/catalogo/doc/posters/12_1_Mario_Augusto.doc>. Acesso em: 15 de junho de 2007.

NOVO, E. Tratamento de águas oleosas nas indústrias. Disponível em <<http://www.engenovo.com.br/pt/artigostecnicos/taoind.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2008.

RANGEL, M. R., 2005, Um Purificador Natural de Água e Complemento Alimentar para o Nordeste do Brasil. Disponível em: <<http://www.jardimdeflores.com.br>>. Acesso em 08 de janeiro de 2008.

WIKIPÉDIA, A ENCICLOPÉDIA LIVRE, 2006, Acácia-branca. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A1cia-branca>>. Acesso em 08 de janeiro de 2008.

ANEXOS

ANEXO A - LIMITE DE DETECÇÃO

A Tabela a.1 mostra os valores obtidos para 10 leituras do branco (solvente de extração, tetracloroetileno) e a média das leituras para o cálculo do limite de detecção.

Tabela a.1 – Valores obtidos para a leitura do branco e seus respectivos sinais.

Leitura	Sinal
1	-0,1
2	-0,1
3	-0,1
4	0,1
5	-0,1
6	0,0
7	-0,1
8	-0,2
9	-0,1
10	0,0
Média	-0,1
Desvio Padrão	0,08

A seguir, têm-se os cálculos para a determinação do LD, utilizando o valor de t unilateral (3,143), para 99% de confiança, admitindo uma distribuição normal dos resultados.

$$LD = \bar{X} + ts \quad (a.1)$$

$$LD = -0,1 + (3,143 * 0,08)$$

$$LD = 0,147$$

$$LDM = ts \quad (a.2)$$

$$LDM = 3,143 * 0,08$$

$$LDM = 0,247$$

Assim, em termos de concentração, o limite de detecção é 1,75 mg/L e o limite de detecção do método é 2,94 mg/L.

O valor de LDM obtido é muito bom, pois as amostras normalmente analisadas no laboratório têm valores de concentração muito superiores ao LDM.

ANEXO B - DIÂMETRO MÉDIO DE BOLHAS

O diâmetro médio de bolhas (D_b) foi estimado a partir da equação clássica da fluidodinâmica de partículas em regime de Stokes, considerando as bolhas liberadas do sistema de pressurização como sendo a fase particulada. Este diâmetro é calculado pela Equação (b.1).

$$D_b = \left[\frac{18 \cdot \mu_L \cdot v_\infty}{(\rho_L - \rho_G) \cdot g} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (b.1)$$

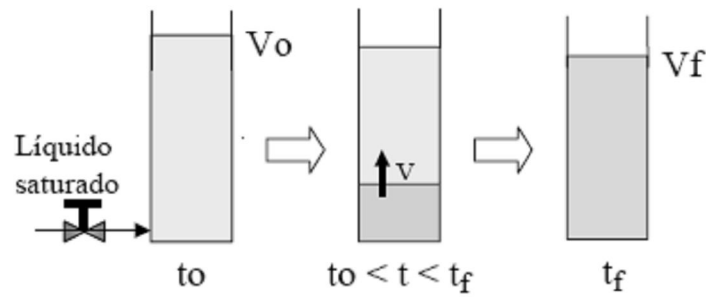
onde μ_L é a viscosidade da fase líquida (água), v_∞ é a velocidade terminal de ascensão da bolha no meio líquido, ρ_L e ρ_G são as densidades da fase líquida e gás (ar), respectivamente e g é a aceleração da gravidade. Utilizando a correlação de Richardson & Zaki (1954), para partículas arredondadas ($Re < 0,2$), considerando o efeito da fase particulada na porosidade de líquido (ε), temos:

$$v_\infty = \frac{v}{\varepsilon^{4,65}} \quad (b.2)$$

onde v é velocidade de ascensão da interface de bolhas no meio líquido. Substituindo a equação (b.2) em (b.1), obtém-se então a Equação (c) utilizada na estimação do diâmetro médio de bolhas.

$$D_b = \left[\frac{18 \cdot \mu_L \cdot v}{(\rho_L - \rho_G) \cdot g \cdot \varepsilon^{4,65}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (b.3)$$

As variáveis v e ε são determinadas experimentalmente de acordo com o esquema descrito na Figura b.1.



Fonte: Couto *et al.* (2002)

Figura b.1 - Esquema para obtenção da porosidade de líquido e velocidade ascensional das bolhas.

No instante inicial (t_0), o líquido saturado com ar, proveniente do sistema de pressurização é rapidamente liberado para uma proveta até um volume pré-determinado (V_0), formando uma “névoa branca” de bolhas devido à decompressão do líquido saturado. Em seguida, esta frente de bolhas começa a ascender no meio líquido surgindo uma interface entre esta e a fase contínua. Neste momento, com auxílio de um cronômetro, é medida a velocidade de ascensão desta interface (v) no meio líquido. Decorrido um certo tempo (t_f), até que toda massa de ar tenha sido liberado para a atmosfera, é medido o volume final de líquido na proveta (V_f). A porosidade de líquido é determinada pela razão V_f/V_0 .

Nomenclatura:

D_b - Diâmetro médio de bolhas [L];

k - Constante cinética de flotação [θ^{-1}];

t - Tempo [θ];

V - Volume final da câmara de flotação [L^3];

V_0 - Volume inicial da câmara de flotação [L^3];

g - Aceleração de gravidade [L/θ^2];

v - Velocidade de ascensão da interface de bolhas no meio líquido [L/θ];

v_∞ - Velocidade terminal de ascensão das bolhas no meio líquido [L/θ];

ρ_L - Densidade da fase líquida [M/L^3];

ρ_G - Densidade da fase gasosa (ar) [M/L^3];

μ_L - Viscosidade da fase líquida [$M/L^3 \cdot \theta$];

ε - Porosidade de líquido.

ANEXO C - SOLUÇÃO DO SISTEMA PARA MODELAGEM DA OPERAÇÃO DE FLOTAÇÃO

Para ordem um

A taxa de “consumo de partículas” pela flotação para uma reação de ordem um é dada pela Equação (c.1):

$$\frac{d(C(t), V(t))}{dt} = -kV(t), C(t) \quad (c.1)$$

Aplicando-se a regra da multiplicação de derivadas, temos a equação (c.2):

$$V(t) \cdot \frac{dC(t)}{dt} + C(t) \frac{dV(t)}{dt} = -kV(t), C(t) \quad (c.2)$$

Sabendo-se que:

$$V(t) = V_0 + Q_{LS}, t \quad (c.3)$$

Substitui-se (c.3) em (c.2) e obtém-se:

$$(V_0 + Q_{LS}, t) \cdot \frac{dC(t)}{dt} + C(t) \cdot Q_{LS} = -k(V_0 + Q_{LS}, t) \cdot C(t) \quad (c.4)$$

Derivando-se o segundo membro e simplificando-se a equação (c.4), tem-se:

$$\frac{dC(t)}{C(t)} = \left(-k - \frac{Q_{LS}}{V_0 + Q_{LS}, t} \right) dt \quad (c.5)$$

Separando-se as variáveis e integrando-se entre os limites de C_a até C e de 0 a t , obtém-se:

$$\int_{C_a}^C \frac{dC(t)}{C(t)} = -k \int_0^t dt - \int_0^t \frac{Q_{LS}}{(V_0 + Q_{LS} \cdot t)} dt \quad (c.6)$$

Resolvendo esta integral chegamos à solução:

$$C(t) = \frac{C_a \cdot V_0}{(V_0 - kC_a + Q_{LS}) \cdot t} \quad (c.7)$$

Para ordem dois

A taxa de “consumo de partículas” pela flotação para uma reação de segunda ordem é dada pela Equação (c.8):

$$\frac{d(C(t), V(t))}{dt} = -kV(t) \cdot C(t)^2 \quad (c.8)$$

Aplicando-se a regra da multiplicação de derivadas, tem-se a equação (c.9):

$$V(t) \cdot \frac{dC(t)}{dt} + C(t) \frac{dV(t)}{dt} = -kV(t) \cdot C(t)^2 \quad (c.9)$$

Sabendo-se que:

$$V(t) = V_0 + Q_{LS} \cdot t \quad (c.10)$$

Substitui-se (c.10) em (c.9) e obtém-se:

$$(V_0 + Q_{LS} \cdot t) \cdot \frac{dC(t)}{dt} + C(t) \cdot \frac{d(V_0 + Q_{LS} \cdot t)}{dt} = -k(V_0 + Q_{LS} \cdot t) \cdot C(t)^2 \quad (c.11)$$

Derivando-se o segundo membro e simplificando-se a equação (c.11), tem-se:

$$\frac{dC(t)}{dt} + \frac{C(t) \cdot Q_{LS}}{(V_0 + Q_{LS} \cdot t)} = -kC(t)^2 \quad (\text{c.12})$$

Separando-se as variáveis e integrando-se entre os limites de C_a até C e de 0 a t , obtem-se:

$$\int_{C_a}^C \frac{dC(t)}{(-C \cdot Q_{LS} - k \cdot C^2)} - \int_0^t \frac{dt}{(V_0 + Q_{LS} \cdot t)} \quad (\text{c.13})$$

Resolvendo-se esta integral chegamos à solução:

$$C(t) = \frac{C_a V_0}{(V_0 - kC_a + Q_{LS})t} \quad (\text{c.14})$$