

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGEM

**TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS DE PLATAFORMAS MARÍTIMAS
POR FLOTAÇÃO POR GÁS DISSOLVIDO**

Rafael Teixeira Rodrigues
Engenheiro de Minas

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
1999

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGEM

**TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS DE PLATAFORMAS MARÍTIMAS
POR FLOTAÇÃO POR GÁS DISSOLVIDO**

Rafael Teixeira Rodrigues
Engenheiro de Minas

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Área de concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral

Porto Alegre
1999

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Jorge Rubio – Ph.D.

Prof. Dept^o. de Engenharia de Minas, UFRGS.

Prof. do PPGEM, UFRGS.

Banca Examinadora:

Mário Enrique Santander Muñoz, Dr.Sc.

Prof. Universidade do Atacama.

João Felipe C. L. Costa

Prof. Dept^o. de Engenharia de Minas, Ph.D.

Prof. do PPGEM, UFRGS.

Diosnel Rodriguez Lopez, Dr.-Ing.

Prof. Universidade Luterana do Brasil- ULBRA-RS.

Coordenador do PPGEM

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Jorge Rubio pela orientação, amizade e confiança.

Ao colega Jaílton Joaquim da Rosa pela dedicação e luta para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro de Pesquisas da PETROBRÁS-CENPES pelo financiamento e a Refinaria Alberto Pasqualini - REFAP.

A todo pessoal do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental-LTM, em especial a Solange Amaral e Maria Luiza pela atenção e companheirismo.

SUMÁRIO

RESUMO.	I
ABSTRACT.	II
LISTA DE FIGURAS.	III
LISTA DE TABELAS.	VI
1. INTRODUÇÃO.	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	4
2.1. ÁGUAS OLEOSAS.	4
2.1.1. Emulsões óleo/água.	5
2.1.2. Estabilidade de emulsões.	6
2.1.3. Fatores responsáveis pela estabilidade de emulsões.	7
2.1.4. Desestabilização de emulsões.	15
2.1.4.1. Desestabilização com polímeros flocculantes.	17
2.1.4.2. Desestabilização com eletrólitos inorgânicos.	20
2.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS.	21
2.2.1. Tratamento convencional gravimétrico.	21
2.2.2. O processo de flotação na separação de óleos emulsificados.	22
2.2.2.1. Flotação por gás dissolvido (FGD).	25
2.2.2.2. Flotação por gás induzido (FGI).	32
2.2.2.3. Processos emergentes.	34
2.2.3. Tratamento de águas oleosas em plataformas marítimas.	40
3. EXPERIMENTAL.	44
3.1. ESTUDOS DE FAD PILOTO EM LABORATÓRIO.	44
3.1.1. Materiais.	44
3.1.2. Métodos.	45
3.1.2.1. Geração/caraterização das emulsões óleo/água.	45

3.1.2.3. Estudos de flotação por ar dissolvido.	47
3.1.3. Técnicas analíticas.	52
3.2. ESTUDOS DE FAD PILOTO <i>IN SITU</i> - PLATAFORMA PNA-1.	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	58
4.1. GERAÇÃO DAS EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA.	58
4.1.1. Dispersão óleo/água.	58
4.1.2. Estabilidade das emulsões óleo/água.	64
4.2. ESTUDOS DE FLOTAÇÃO POR GÁS DISSOLVIDO.	67
4.2.1. Estudos de FAD piloto em laboratório.	67
4.2.1.1. Saturação da água com ar.	67
4.2.1.2. Influência das modificações estruturais.	69
4.2.1.3. Influência da forma de despressurização do fluxo.	71
4.2.1.4. Efeito da concentração de floculante.	73
4.2.1.5. Influência da concentração inicial de óleo.	75
4.2.1.6. Efeito da vazão de alimentação.	76
4.2.1.7. Influência da temperatura, salinidade e sólidos suspensos.	78
4.2.2. Estudos de FGD piloto <i>in situ</i> - Plataforma PNA 1.	80
4.2.2.1. Influência da forma de despressurização.	81
4.2.2.2. Efeito da concentração de floculante.	81
4.2.2.3. Influência da vazão de alimentação.	82
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.	84
5.1. O processo de FGD em planta industrial.	84
5.2. Flocculação na presença de bolhas de gás (pneumática).	84
6. CONCLUSÕES.	86
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	88

APÊNDICES

Apêndice I. Cálculo teórico da saturação de ar e CH ₄ em água (Lei de Henry). ...	96
Apêndice II. Cálculo da viscosidade do óleo.	99
Apêndice III. Figuras em anexo.	100

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar, em escala piloto, a separação/remoção de petróleo emulsificado em água por flotação por gás dissolvido (FGD), como alternativa ao método de separação gravitacional utilizado no tratamento primário de águas oleosas em plataformas marítimas, visando melhorar a qualidade do efluente descartado.

Para os estudos de FGD foi projetado e construído um protótipo de um típico vaso desgaseificador, separador gravimétrico trifásico (gás, óleo e água) responsável pela primeira etapa de tratamento da água oleosa derivada da separação petróleo/água co-produzida. Neste foram realizadas modificações estruturais e operacionais visando aproveitar a grande quantidade de gás dissolvido, inerente as águas oleosas, como fonte de geração de microbolhas, típicas da flotação por gás dissolvido.

Para os estudos de FAD piloto, em laboratório (LAO-REFAP), também foi desenvolvido um sistema contínuo de geração de emulsões óleo/água (água oleosas), para simular o efluente oleoso tratado por este equipamento, o qual permitiu reproduzir algumas das principais características da água oleosa industrial, como: pressão média de 11 Kgf/cm² com grande quantidade de gás dissolvido, teor médio de óleo em torno de 600 mg/L, diâmetro médio das gotas de óleo após despressurização de 12 µm, temperatura média de 60^oC, concentração média de NaCl de 6 % e cerca de 50 mg/L de sólidos suspensos (sulfato de bário).

Os principais parâmetros estudados na FAD piloto, em laboratório, foram o tipo de distribuidor de fluxo, forma de despressurização, concentração de flocculante, concentração de óleo inicial e vazão de alimentação. Concluiu-se que é indispensável o uso de um agente que promova a desestabilização do óleo emulsificado e que a despressurização seja realizada próximo ao vaso flotador. A desestabilização do óleo emulsificado, em “flocos” de alta resistência, pode ser realizada eficientemente através da adição de 6 a 9 mg/L do polímero APV (álcool polivinílico), entretanto esta concentração pode ser consideravelmente reduzida melhorando-se as condições hidrodinâmicas empregadas na floculação. Os melhores resultados alcançaram uma eficiência de remoção de óleo de 94,5 %, produzindo uma água tratada com teor de óleo de 31,2 mg/L a partir de um efluente com 568 mg/L.

Os estudos de FGD *in situ*, na Plataforma PNA-1, ratificaram as deduções realizadas em laboratório, onde os resultados serviram de base para o projeto de otimização da separação de óleos em plataformas marítimas.

ABSTRACT

This work aimed at the separation of emulsified petroleum in water by dissolved gas flotation (DGF) at pilot scale. The study was an alternative to gravity separation as a process to improve the quality of the discarded effluent in off-shore platforms.

Thus, a "degassing" unit was designed and constructed following the main existing parameters in the platforms. This "Degas" prototype was a gravity separation unit (petroleum, gas and water) used as a primary process in the effluent treatment unit. This device was modified to take advantage of the dissolved gas to generate microbubbles, thus converting the equipment in a DGF unit.

Moreover, an emulsion system was developed to characterize and simulate the oily production waters from the off-shore platforms. Main operating parameters were: 11 Kgf/cm² pressure, 600 mgL⁻¹ emulsified oil, 12 µm mean droplet-size, 60 °C, 60 gL⁻¹ NaCl and about 50 mgL⁻¹ BaSO₄ solids content.

Process parameters studied were type of microbubble diffuser, mode of depressurization, concentration of flocculant, oil concentration and flow-rate. Main conclusions are that emulsion destabilization by polymers and depressurization at the entry of the modified DGF unit were the main factors involved. Polyvinylalcohol in concentration of the order of 6-9 mgL⁻¹ was the best flocculant found. The concentration required depends on flocculation hydrodynamics. Best results yielded 94.5 % oil removal giving an effluent with 31.2 mgL⁻¹ (568 in feed).

The studies conducted in the platform (Petrobrás-PNA-1) proved the results obtained in the pilot laboratory and serve to scale-up this alternative as part of the optimization measures adopted to minimize discharge values in the production waters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estabilização de emulsões por partículas sólidas finamente divididas (Shaw, 1975).	9
Figura 2.	Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica e dos planos de adsorção.	11
Figura 3.	Energia de interação em função da distância interparticular.	12
Figura 4.	Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões.	16
Figura 5.	Valor teórico, previsto pela Lei de Henry, do volume de ar e CH ₄ precipitado por litro de alimentação do saturador em função da pressão e da temperatura.	27
Figura 6.	Sistemas de compressão do efluente na flotação por gás dissolvido (FGD), (a) compressão total do efluente, (b) compressão parcial do efluente e (c) compressão do efluente clarificado.	28
Figura 7.	Mecanismos responsáveis pela adesão bolha-gota na FGD de óleos emulsificados.	30
Figura 8.	Célula de flotação por gás induzido (FGI).	33
Figura 9.	Unidade de flotação <i>nozzle</i>	34
Figura 10.	Sistema de flotação em coluna Microcel TM	36
Figura 11.	<i>Air Sparged Hydrocyclone</i> (ASH).	38
Figura 12.	Célula Jameson modificada para o tratamento de águas oleosas (Santanter, 1998).	40
Figura 13.	Fluxograma simplificado do sistema de tratamento convencional de águas oleosas em plataformas marítimas (Ramalho, 1992).	41
Figura 14.	Vaso desgaseificador industrial utilizado no tratamento de águas oleosas em plataformas marítimas (Ramalho, 1992).	42
Figura 15.	Separador água/óleo (SAO) utilizado no tratamento de águas oleosas em plataformas marítimas (Ramalho, 1992).	43
Figura 16.	Fluxograma simplificado do sistema piloto, em laboratório, de geração/caracterização de emulsões óleo/água.	46
Figura 17.	Fluxograma empregado nos estudos piloto, em laboratório, de flotação por ar dissolvido (FAD) de óleos emulsificados.	48
Figura 18.	Saturador de leito de percolação utilizado para saturação da água com ar nos ensaios de FAD piloto em laboratório.	49

Figura 19.	Misturador estático utilizado na etapa de floculação nos ensaios de FGD de óleos emulsificados.	50
Figura 20.	Vaso desgaseificador/flotador protótipo utilizado nos ensaios de FGD.	51
Figura 21.	Distribuidores de fluxo testados nos estudos de FAD em laboratório.....	51
Figura 22.	Amostrador isocinético utilizado nos ensaios de geração e FGD de óleos emulsificados.	52
Figura 23.	Montagem experimental utilizada para determinação da eficiência do saturador.	55
Figura 24.	Diâmetro médio volumétrico de gotas das emulsões O/A em função da pressão de homogeneização, para diferentes temperaturas.	59
Figura 25.	Viscosidade do óleo empregado na geração das emulsões O/A em função da temperatura.	60
Figura 26.	Frequência relativa de tamanho de gotas das emulsões O/A para diferentes pressões de homogeneização, geradas a 28 °C.	62
Figura 27.	Frequência acumulada de tamanho de gotas das emulsões O/A para diferentes pressões de homogeneização, geradas a 28 °C.	62
Figura 28.	Frequência relativa de tamanho de gotas das emulsões O/A para diferentes pressões de homogeneização, geradas a 60 °C e 6 % de NaCl.	63
Figura 29.	Frequência acumulada de tamanho de gotas das emulsões O/A para diferentes pressões de homogeneização, geradas a 60 °C e 6 % de NaCl.	63
Figura 30.	Concentração de óleo em função do tempo de repouso das emulsões O/A para diferentes pressões de homogeneização, geradas a 28 °C.	65
Figura 31.	Concentração de óleo em função do tempo de repouso das emulsões O/A para diferentes pressões de homogeneização, a 60 °C e 6 % de NaCl.	65
Figura 32.	Eficiência de saturação e volume de ar precipitado por litro de água saturada em função da pressão.	68
Figura 33.	Influência do tipo de distribuidor de fluxo na eficiência de separação óleo/água por FAD.	70
Figura 34.	Efeito da forma de despressurização do fluxo, a partir de 11 Kgf/cm ² , na eficiência de separação óleo/água por FAD.	72

Figura 35.	Influência da forma de despressurização do fluxo, a partir de 8 Kgf/cm ² , na eficiência de separação óleo/água por FAD.	73
Figura 36.	Efeito da concentração de floculante na eficiência de separação óleo/água por FAD.	74
Figura 37.	Influência da concentração inicial de óleo na eficiência de separação óleo/água por FAD.	76
Figura 38.	Efeito da vazão de alimentação na eficiência de separação óleo/água por FAD.	77
Figura 39.	Influência da temperatura, salinidade e sólidos suspensos na eficiência de separação óleo/água por FAD.	79
Figura 40.	Resultados gerais dos estudos de FGD realizados com o protótipo desgaseificador/flotador em plataforma.	80
Figura 41.	Influência da forma de despressurização na eficiência de remoção de óleo emulsificado por FGD nos ensaios realizados na PNA-1.	81
Figura 42.	Efeito da concentração de floculante na eficiência de remoção de óleo emulsificado por FGD nos ensaios realizados na PNA-1.	82
Figura 43.	Influência da vazão de alimentação na eficiência de remoção de óleo emulsificado por FGD nos ensaios realizados na PNA-1.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela	I.	Concentração das diversas formas apresentadas pelo óleo em um típico efluente de refinaria (Bennett, 1988).	5
Tabela	I.	Classificação das emulsões óleo/água quanto ao tamanho médio de gotas.	6
Tabela	III.	Velocidade de ascensão das gotas de óleo dispersas em água para diferentes diâmetros, calculados segundo a Lei de Stokes.	13
Tabela	IV.	Dimensões de vários componentes envolvidos na desestabilização de sistemas coloidais.	15
Tabela	V.	Exemplo de polieletrólitos catiônicos, não iônicos e aniônicos.	18
Tabela	VI.	Concentração de óleos e graxas nas várias etapas de um sistema de tratamento águas oleosas de refinarias (CAPPS et al., 1993).	22
Tabela	VII.	Comparação entre tamanho de bolhas geradas nos processos de flotação por ar induzido e flotação por ar dissolvido (Bennett, 1988).	25
Tabela	VIII.	Características físico-químicas das águas oleosas produzidas em plataformas marítimas (Boletim da PETROBRÁS).	42
Tabela	IX.	Características físico-químicas da água industrial utilizada no preparo das emulsões óleo/água, a 30 °C.	44
Tabela	X.	Características físico-químicas do óleo empregado no preparo das emulsões óleo/água, a 30 °C.	45
Tabela	XI.	Variáveis controladas na simulação das águas oleosas segundo o método da homogeneização por válvulas.	58
Tabela	XII.	Coeficiente de estabilidade das emulsões O/A para diferentes diâmetros médios volumétricos de gotas.	66
Tabela	XIII.	Razão ar/sólidos para diferentes pressões de saturação.	69
Tabela	XIV.	Condições operacionais dos ensaios realizados para avaliar a influência do tipo de distribuidor de fluxo na eficiência de separação óleo/água por FAD	70
Tabela	XV.	Condições operacionais dos ensaios realizados para avaliar a influência da forma de despressurização do fluxo na eficiência de separação óleo/água por FAD.	71

Tabela XVI.	Condições operacionais dos ensaios realizados para avaliar a influência da concentração de flocculante na eficiência de separação óleo/água por FAD.	73
Tabela XVII.	Condições operacionais dos ensaios realizados para avaliar a influência da concentração inicial de óleo na eficiência de separação óleo/água por FAD.	75
Tabela XVIII.	Condições operacionais dos ensaios realizados para avaliar a influência da vazão de alimentação na eficiência de separação óleo/água por FAD.	77
Tabela XIX.	Condições operacionais dos ensaios realizados para avaliar a influência da temperatura, salinidade e sólidos suspensos na eficiência de separação óleo/água por FAD.	78

1. INTRODUÇÃO

O aumento da poluição industrial tem levado os órgãos de controle ambiental a revisar a legislação em vigor e estipular limites mais rigorosos para o descarte de efluentes industriais. Isto tem obrigado as empresas a melhorar seus sistemas de tratamento de efluentes através da aplicação de novas tecnologias.

Os efluentes da indústria do petróleo contêm uma variedade muito grande de poluentes, como óleos e graxas, fenóis, sulfetos, mercaptans, sólidos em suspensão e dissolvidos, NaCl, amônia, metais pesados (Cr, Zn, Vn, Pb, etc.), cianetos, fosfatos e substâncias causadoras de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (Padula e Amaral 1982).

Na indústria do petróleo a mistura óleo/água (água oleosa) ocorre nos estágios de produção, transporte e refino, bem como durante a utilização de seus derivados. Entretanto, é a fase de produção a maior fonte poluidora (Oliveira, 1995). Durante o processo de produção do petróleo é comum a co-produção de água e gás. A água de formação associada pode alcançar valores da ordem de 50% do volume produzido ou até mesmo aproximar-se de 100% no final da vida produtiva dos poços. O descarte ou até mesmo a reinjeção da água co-produzida só é permitido após a remoção do óleo e sólidos em suspensão a níveis aceitáveis (Ramalho, 1992). Segundo a resolução do CONAMA 20/86, os efluentes descartados pelas plataformas não deverão exceder o valor de 20 mg/L, relativo ao teor de óleos e graxas.

O cisalhamento causado por bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos, dispersa o óleo e a água formando emulsões, que podem apresentar-se altamente estabilizadas pela presença de sólidos finamente divididos, substâncias surfatantes naturais do petróleo e outros reagentes adicionados durante o processo de produção (Fordedal et al., 1995).

Durante o processo de produção do petróleo é possível distinguir dois tipos de emulsões: emulsões de água em óleo (A/O), em que a água está dispersa no óleo; e emulsões de óleo em água (O/A), em que o óleo está disperso na água. As emulsões A/O originam-se da interação da água de formação e fluidos de estimulação com o petróleo. Quando a água associada é separada do petróleo é comum a presença de um residual de óleo que, na maioria das vezes, apresenta concentrações acima dos padrões especificados para o seu descarte no mar.

O sistema convencional de tratamento de águas oleosas em plataformas marítimas é composto basicamente por vasos desgaseificadores e separadores água-óleo (SAO), os quais utilizam o princípio da força gravitacional para a separação óleo/água. A água tratada alcança níveis da ordem de 200 mg/L, devido principalmente a presença de óleo emulsificado, que dificilmente é removido por flutuação, necessitando de processos mais eficientes. Segundo Shioya (1993) neste ano a produção de água na Bacia de Campos atingiu valores de 706.000 m³/d, onde deste total cerca de 584.000 m³/d foram descartados no mar. Isto representa um despejo no mar de aproximadamente 40.000 toneladas de óleo/ano.

As restrições cada vez maiores quanto a emissão de poluentes e a necessidade de ampliação da capacidade de tratamento das plantas existentes fez com que surgissem muitas propostas de melhorias para os atuais sistemas de tratamento de águas em plataformas marítimas, as quais têm sido utilizadas também em novos projetos, como por exemplo a utilização do processo de flotação.

O processo de flotação vem sendo extensivamente utilizado para remoção de óleos emulsificados nas mais diversas áreas, através da flotação por gás dissolvido (FGD) e flotação por gás induzido (FGI). Entretanto, a flotação não convencional, já empregada com sucesso pela indústria mineral, também aparece como uma alternativa viável. Recentemente têm-se pesquisado processos de flotação com microbolhas geradas por auto-aspiração (*nozzle flotation*), cilindros aerados (*air sparged hydrocyclone*), flotação a jato (célula *Jameson*) e flotação em colunas.

O esforço da Petróleo Brasileiro S/A, através do seu Centro de Pesquisas - CENPES, para colocar o efluente industrial (águas oleosas) gerado em plataformas marítimas dentro dos limites estabelecidos pela atual legislação permitiu que o Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental – LTM desenvolvesse este trabalho de pesquisa. Este trabalho teve como objetivo geral avaliar, em escala piloto, a aplicação do processo de flotação por gás dissolvido (FGD) na remoção de óleos emulsificados. Os estudos foram conduzidos visando substituir a separação gravimétrica óleo/água ocorrida nos vasos desgaseificadores pelo processo de FGD, através da modificação destes equipamentos em flotadores.

Os objetivos específicos visaram:

- a) definir uma metodologia de geração (simulação) e caracterização de águas oleosas (emulsões óleo/água diluídas) para realização de estudos de FAD piloto em laboratório;
- b) estudar o processo de FAD, em laboratório, para remoção de óleo emulsificado utilizando o protótipo de um vaso desgaseificador modificado (flotador);

c) avaliar *in situ* (plataforma) as modificações estruturais e operacionais propostas para tratamento de águas oleosas por FGD com o vaso desgaseificador/flotador protótipo.

O trabalho que segue foi dividido em quatro partes: revisão bibliográfica, experimental, resultados e discussão, e conclusões.

Na revisão bibliográfica são descritas as características relacionadas às águas oleosas, como suas origens, formação, estabilidade e desestabilização, além dos métodos de tratamento por separação gravimétrica e por flotação. Na parte experimental são apresentados os materiais e métodos empregados na geração(simulação)/caracterização de águas oleosas, nos estudos de flotação por ar dissolvido (FAD) piloto em laboratório e na FGD piloto em plataforma. Nos resultados e discussão dissertou-se sobre o mecanismo de formação das emulsões O/A, sua estabilidade e variáveis determinantes na separação óleo/água por flotação.

Este trabalho pretende servir de base para a implantação do processo de FGD, através da modificação de vasos desgaseificadores, na busca da melhoria da qualidade das águas descartadas por plataformas de produção de petróleo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÁGUAS OLEOSAS

Óleos e graxas entram em contato com água em muitos processos industriais. A energia dissipada pelo processo, a presença de substâncias surfatantes e partículas sólidas faz com que o óleo apresente-se de várias formas nos efluentes líquidos. As formas mais comuns são: livre, disperso, emulsificado ou suspenso, dissolvido e sorvido em partículas sólidas.

O óleo livre representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 μm . Nesta forma é facilmente separado da água por processos convencionais de separação gravitacional.

O óleo disperso apresenta diâmetro de gotas entre 50 e 150 μm e também pode ser removido por processos gravitacionais. Entretanto, a eficiência de separação dependerá fundamentalmente da distribuição de tamanhos de gotas e da presença de agentes estabilizantes.

Na forma emulsificado ou suspenso o diâmetro de gotas está, freqüentemente, abaixo de 50 μm . Sua separação por processos gravitacionais é difícil (o sistema é estável). Normalmente utilizam-se os processos de filtração (filtros coalescedores) e a flotação, auxiliados por agentes desestabilizantes.

Os componentes orgânicos naturais do petróleo geralmente apresentam algum grau de solubilidade. A complexidade química dos petróleos é extrema e alguns constituem de mais de 10.000 componentes, variando do simples metano, com peso molecular 16, até as grandes e complexas moléculas dos asfaltenos. Entre os compostos orgânicos mais solúveis destacam-se os aromáticos tais como o benzeno, tolueno e xilenos (*BTX compounds*), fenóis, etc. Dentro de cada classe a tendência é de aumento da solubilidade com a diminuição do peso molecular (Green e Trett, 1989). Os solutos orgânicos também se devem aos reagentes (surfatantes, desemulsificantes, etc.) adicionados no processo, principalmente os formados por moléculas anfifílicas (molécula composta por uma parte apolar, hidrofóbica, combinada com outra polar ou carregada, hidrofílica). Segundo Leech (1987), a concentração média de óleo dissolvido nas águas geradas em plataformas petrolíferas encontra-se normalmente entre 10 e 61 mg/L. Sua remoção é extremamente difícil, sendo necessário o uso de processos químicos e biológicos.

A sorção de compostos orgânicos em materiais particulados depende de fatores como (Green e Trett, 1989):

- a) natureza do composto e seu estado físico (por exemplo, dissolvido ou não, micelar);
- b) natureza da partícula ou de sua superfície;
- c) natureza do meio.

Santander (1998) utilizou esta propriedade de determinados materiais para separar óleos emulsificados segundo o processo denominado “flotação transportadora”. Neste processo o óleo emulsificado foi removido por flotação após sorção em materiais selecionados. Entre os sólidos sorventes testados, o carvão mineral e o rejeito de carvão apresentaram as maiores eficiências de separação óleo/água, 97 e 98 %, respectivamente. A afinidade por compostos orgânicos e a grande área superficial destes sólidos foram os fatores sugeridos como responsáveis pelas elevadas eficiências de separação. Outros materiais particulados como a calcita, barita, xisto cru e retornado também apresentaram resultados satisfatórios.

O óleo presente nos efluentes da indústria do petróleo apresenta-se, freqüentemente, sob todas as formas citadas acima. A Tabela I apresenta a concentração das diversas formas apresentadas pelo óleo em um típico efluente de refinaria.

Tabela I. Concentração das diversas formas apresentadas pelo óleo em um típico efluente de refinaria (Bennett, 1988).

Forma	Concentração (mg/L)	Porcentagem
Livre	220	73,3
Emulsificado	75	25
Solúvel	5	1,7
Total	300	100

2.1.1. Emulsões óleo/água

Uma emulsão é definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal. O diâmetro médio das gotas da fase dispersa situa-se geralmente entre 0,1 μm e 10 μm e são, portanto, maiores do que as partículas sólidas encontradas em suspensão (Shaw, 1970). Dependendo das condições físico-químicas do meio,

as dimensões da fase dispersa podem alcançar valores de até 0,01 μm , porém os tamanhos mais comuns situam-se em faixas superiores, classificados conforme a Tabela II.

Tabela II. Classificação das emulsões óleo/água em função do tamanho médio de gotas.

Tipo de Emulsão	Tamanho de gotas, μm
Macro emulsão	>0,1
Micro emulsão	0,01-0,1
Emulsão micelar	<0,01

As emulsões são classificadas de acordo com a fase dispersa em; óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O). Numa emulsão A/O a água é a fase dispersa e o óleo a fase contínua, já nas emulsões O/A o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua. O termo “óleo” é usado de modo geral representando um fluido insolúvel em água (Adamson, 1976).

Segundo Fordedal et al. (1995), o tipo de emulsão formada quando dois líquidos imiscíveis são homogeneizados depende principalmente do tipo de agente estabilizante presente ou de sua estrutura química. Shaw (1975) cita que os tensoativos de metais alcalinos tendem favorecer a formação de emulsões O/A, enquanto que os tensoativos de metais pesados a formação de emulsões A/O. De acordo com este mesmo autor, os volumes relativos das duas fases influenciam no tipo de emulsão formada. Quanto maior for o volume de uma fase, mais provável que esta seja a fase contínua, mas não necessariamente.

Durante o processo de produção de petróleo, a emulsificação do óleo pode se dar através do cisalhamento imposto por bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos do processo (Fordedal et al., 1995). As partículas sólidas finamente divididas oriundas da própria formação produtora, assim como os produtos químicos residuais utilizados na desestabilização de emulsões água/óleo, e as moléculas surfatantes naturais do petróleo podem aumentar a proporção e a estabilidade do óleo emulsificado na água oleosa (Oliveira, 1995).

2.1.2. Estabilidade das emulsões

Entende-se por estabilidade de uma emulsão a capacidade da mesma manter sua homogeneidade durante um certo período de tempo. A dispersão da fase oleosa em meio aquoso provoca um enorme aumento da energia interfacial do sistema, por este motivo as

emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis com respeito a separação das fases. Normalmente, é necessário adicionar uma substância emulsificadora/estabilizadora para conferir-lhe estabilidade. Segundo Adamson (1976), a estabilidade das emulsões pode ser decorrente de fatores termodinâmicos associados a 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.

2.1.3. Fatores responsáveis pela estabilidade de emulsões

De acordo com Shaw (1975) e Adamsom (1976), os seguintes fatores favorecem a estabilidade de uma emulsão:

a) Baixa tensão interfacial - Quando um líquido imiscível em outro é emulsificado, o resultado é uma interface com tendência a se contrair devido as forças atrativas entre as moléculas da região interfacial diferirem das forças existentes entre as moléculas do interior de cada um dos líquidos. A energia livre de formação (G) de uma emulsão é dada pela relação de Gibbs como sendo:

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad (1)$$

onde:

γ - tensão interfacial;

ΔA - variação da área interfacial.

Da qual se conclui que uma redução da tensão interfacial “ γ ” facilitará o aumento da área interfacial “A”, mantendo constante valores mínimos para a energia livre do sistema. Portanto, a presença de um surfatante pode causar a modificação da energia livre interfacial e promover uma maior estabilidade à emulsão.

Campanelli e Cooper (1989) reportam que normalmente o primeiro critério para escolha de uma substância emulsificante é a sua capacidade em diminuir a tensão interfacial, mas esta prática nem sempre leva a melhor alternativa. Dickinson (1994) ressalta que os emulsificantes devem, além de reduzir a tensão interfacial óleo/água facilitando a deformação e ruptura das gotas, protegê-las contra a coalescência.

b) Um filme interfacial mecanicamente forte - Um aspecto importante da estabilidade de emulsões provocadas por substâncias surfatantes refere-se as características do filme formado na superfície das gotas. A coalescência é normalmente antecedida por uma compressão no ponto de contato entre duas gotas, de modo que um filme interfacial mecanicamente forte tende a aumentar a estabilidade das emulsões. A forte penetração do agente estabilizante na fase oleosa (dificultando a dessorção) e a fórmula estrutural do composto (formação de arranjos compactos) são fatores relevantes na estabilidade das emulsões segundo este mecanismo.

Segundo Campanelli e Cooper a viscosidade interfacial é o fator mais importante com relação a capacidade de emulsificação de uma substância. Estes pesquisadores mostraram que surfatantes que aumentam a viscosidade interfacial também aumentam a estabilidade das emulsões formadas. Como exemplo, citou o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), um excelente surfatante, que não incrementa a emulsificação de óleo mineral e água, pois não modifica a viscosidade da interface óleo/água.

A cinética de formação do filme parece ser importante quando dois ou mais solutos estão presentes. A importância de fatores estéricos na formação do filme está relacionada com a dificuldade de “acomodação” das cadeias de determinadas moléculas na interface. Embora a formação da emulsão óleo em água contendo cetil sulfato de sódio e cetil álcool produzirem uma emulsão com excelente estabilidade, a substituição de cetil álcool por oleil álcool produz uma emulsão instável (Adamson, 1976).

No caso de emulsões de água em petróleo cru a presença de um filme protetor mecanicamente resistente, constituído de compostos polares e macromoléculas naturais do petróleo, como os asfaltenos, pode constituir uma verdadeira barreira mecânica à floculação (González, 1988).

c) Partículas sólidas finamente divididas – A presença de sólidos finamente divididos em processos que envolvem o contato de óleo e água pode resultar na formação de emulsões estabilizadas por este mecanismo. Segundo Levine e Sanford (1985) três fatores governam a estabilização de emulsões O/A por partículas sólidas finamente divididas:

- a) o tamanho das partículas deve ser pequeno comparado com o tamanho da gota;
- b) as partículas devem estar num estado de incipiente floculação;
- c) as partículas devem apresentar molhabilidade parcial por ambas as fases, óleo e água.

Estudos realizados por diferentes pesquisadores citados por Levine e Sanford sustentam a teoria de que se o ângulo de contato entre a partícula sólida e as duas fases for finito, uma posição estável para a partícula é a interface líquido-líquido, Figura 1. Conforme o valor deste ângulo os sólidos tenderão preferencialmente a estabilizar emulsões O/A ou A/O. Os resultados experimentais suportam a teoria de que se o ângulo de contato (convencionalmente medido sob a fase aquosa) entre a partícula e a interface O/A for menor que 90° a interface água/partícula tende a aumentar e as partículas estabilizarão emulsões de óleo em água. Se o ângulo de contato é grande, na faixa dos 90° , ou seja, se as partículas forem mais hidrofóbicas, a interface partícula-óleo tende a ser maior e a fase dispersa será, de preferência, a aquosa. Os primeiros autores citados mediram o ângulo de contato em espécies de BaSO_4 (cristais $< 10 \mu\text{m}$) em contato com benzeno e água contendo vários surfatantes aniônicos.

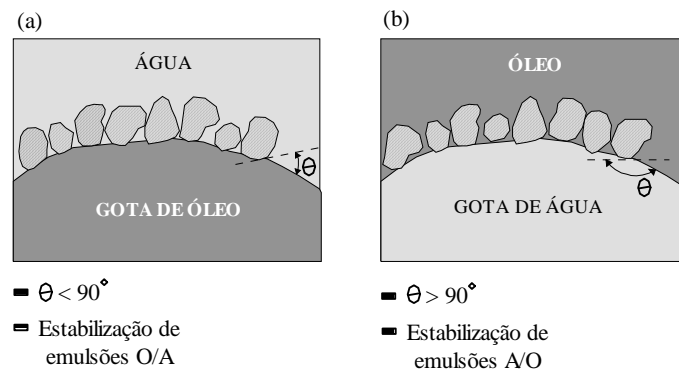


Figura 1. Estabilização de emulsões por partículas sólidas finamente divididas: (a) molhabilidade preferencial pela água e formação uma emulsão O/A; (b) molhabilidade preferencial pelo óleo e formação de uma emulsão A/O (Shaw,1975).

No processo de produção do petróleo emulsões água/óleo são formadas naturalmente devido a mistura intensa de óleo, água e finos de minerais (Menon and Wasan, 1988). González (1988) reporta que é muito comum a presença de partículas sólidas provenientes da formação, tal como argilas, sílica, precipitados formados *in situ*, etc, ou do óleo (asfaltenos, parafinas, ...). Entre os precipitados formados *in situ*, segundo Leech (1987), destacam-se o carbonato de cálcio, óxido de ferro e sulfato de bário. A hidrofobicidade pode originar-se da adsorção de compostos surfatantes naturais do petróleo, como os asfaltenos, na superfície das partículas (Menon and Wasan, 1988).

Tsugita et al. (1983) observaram a formação de uma rede de partículas de argila em emulsões óleo/água. Eles atribuíram a estabilidade da emulsão a resistência mecânica oferecida por esta rede contra a coalescência. Adamson (1976) explica que a coalescência é inibida porque deve ser realizado algum trabalho para deslocar a partícula da interface.

Gelot et al. (1984) estudaram o efeito de sólidos finamente divididos e agentes ativadores superficiais sobre a estabilidade das emulsões formadas por água e tolueno. Os sólidos estudados foram caulinita, bentonita, carvão e vários tipos de surfatantes. As emulsões de tolueno/água foram estabilizadas por caulinita em conjunção com surfatantes aniônicos. A bentonita estabilizou emulsões tolueno/água, enquanto que o carvão (hidrofóbico) estabilizou emulsões de água em tolueno.

d) Repulsões entre duplas camadas elétricas – As gotículas de óleo presentes numa emulsão O/A normalmente apresentam carga superficial negativa, assim a estabilidade de certas emulsões pode estar associada à forças de interação eletrostática, resultante da sobreposição das duplas camadas elétricas. Vários autores (Kuajara 1983; Lelinsky, 1993; Santander 1998) têm constatado que as emulsões O/A apresentam carga superficial negativa para uma ampla faixa de pH (freqüentemente a partir de 3). De acordo com Lelinski o surgimento da carga superficial é decorrente de dois fatores:

- a) ionização ou dissociação de grupos superficiais (por exemplo, a dissociação de prótons de grupos ácido carboxílico superficiais ($-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^- + \text{H}^+$) deixando a superfície negativamente carregada;
- b) adsorção específica de íons da solução na superfície das gotas. A adsorção de íons a partir da solução também pode ocorrer em sítios superficiais com carga contrária, por exemplo, a adsorção de íons Ca^+ em sítios COO^- deixados por íons H^+ ou Na^+ (troca iônica).

Independente do mecanismo associado, a carga de superfície será balanceada por um igual mas opostamente carregado números de íons presentes na fase aquosa, levando a uma distribuição desigual de cargas elétricas (íons) próximo a interface (Figura 2).

A dupla camada elétrica é modelada como sendo composta por duas regiões separadas pelo Plano de Stern (PS). A camada interna é conhecida como Camada de Stern e a externa como de Gouy-Chapman ou camada difusa. Na presença de íons que se adsorvam especificamente pelo mecanismo químico, define-se a presença de dois outros planos: o plano interno de Helmholtz (PIH), com potencial ϕ_I , e o plano externo de Helmholtz (PEH) com

potencial ϕ_E . No PIH ocorre a adsorção específica de íons pelo mecanismo químico. A adsorção de co-íons, íons com carga de igual sinal a da superfície, promove um aumento do potencial da dupla camada elétrica. A adsorção de contra íons, mais comum, promove um decréscimo do potencial elétrico ou até mesmo a reversão da carga da partícula. No PEH se adsorvem os íons pelo mecanismo físico ou eletrostático, que, no máximo, promovem a neutralização do potencial electrocinético do colóide (ϕ_ξ). Pela dificuldade de determinação do potencial elétrico superficial da partícula, é comum na prática medir o potencial no plano de cisalhamento, situado entre a partícula em movimento e o líquido circundante. O potencial neste plano é conhecido como Potencial Zeta (ϕ_ζ) ou potencial electrocinético.

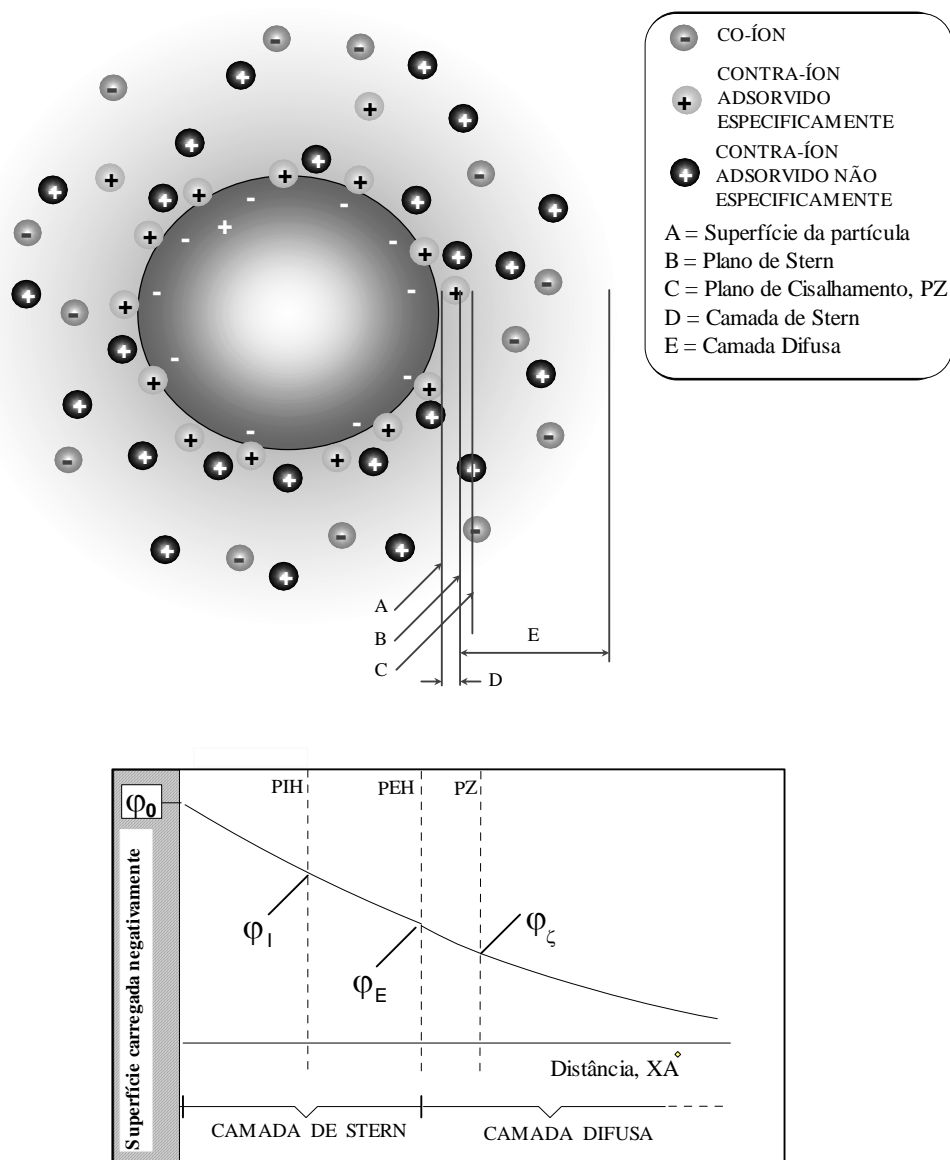


Figura 2. Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica e dos planos de adsorção.

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e, na ausência de outras forças, evoluem para o estado de área interfacial mínima, que representa o estado de mínima energia. As forças atrativas determinantes desta conduta são as forças de van der Waals, decorrentes da interação dos dipolos associados às moléculas constituintes da fase dispersa. Assim, a repulsão devido a sobreposição das duplas camadas elétricas possui um papel importante na estabilidade das emulsões contra a coalescência. A teoria D.L.V.O. (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) da estabilidade de colóides pode ser utilizada para explicar a estabilidade de certos tipo de emulsões. A teoria de estabilidade dos colóides é baseada na existência de forças eletrostáticas de repulsão devido a interação entre duplas camadas elétricas e das forças atrativas de van der Waals (vide Figura 3). A força resultante destas duas produz uma barreira energética “m”, que deve ser vencida, para que haja agregação (coalescência) das partículas. Isto pode ocorrer quando:

- a) há neutralização das cargas de superfície das partículas por modificação do equilíbrio dos íons que determinam o potencial superficial ou por adsorção específica de íons na camada de Stern;
- b) deslocamento da dupla camada elétrica. O aumento do número de contra-íons na solução produz a compressão da dupla camada elétrica.

Diversos tipos de substâncias surfatantes tem sido utilizadas para aumentar o efeito repulsivo entre as gotas impedindo que as forças atrativas passem a atuar. Van Ham et al. (1983) conseguiram gerar emulsões de óleo cru e água altamente estáveis somente com a adição de um surfatante aniônico. O uso do surfatante aniônico como agente estabilizante resultou em partículas altamente carregadas negativamente, o potencial zeta passou de -20 mV para -40 mV.

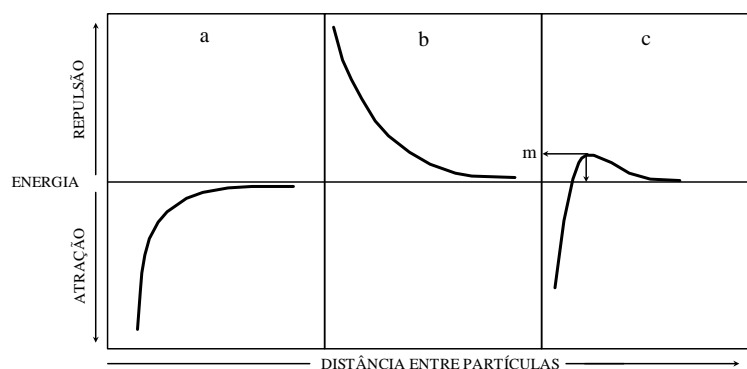


Figura 3. Energia de interação em função da distância interparticular; caso (a) - atração de van der Waals; caso (b) - repulsão eletrostática; caso (c) - resultante da adição de (a) e (b).

Segundo Lelinski (1993) a carga negativa das gotas de hexadecano é resultado principalmente da adsorção preferencial de OH⁻ e outros ânions presentes na água. No caso das gotas de betume/querosene em água a carga negativa se deve à adsorção de íons da solução e também devido a influência de surfatantes naturais contido no betume.

e) Volumes relativamente pequenos da fase dispersa – Em geral o aumento do volume da fase dispersa provoca uma diminuição na estabilidade do sistema devido a uma maior interação (colisões) entre as gotas, favorecendo a coalescência.

“Se uma emulsão for preparada por homogeneização dos componentes líquidos a separação de fases geralmente será rápida, especialmente se a concentração da fase dispersa for alta”(Shaw, 1976).

f) Distribuição de tamanho das gotas – Um menor diâmetro médio de gotas da fase dispersa de uma emulsão não implica, necessariamente, em emulsões mais estáveis com respeito a separação das duas fases. Emulsões preparadas com a mesma distribuição de tamanho de gotas podem ter estabilidades muito diferentes em virtude de outros fatores citados acima.

A tabela III apresenta a velocidade de ascensão das gotas de óleo para diferentes diâmetros calculada usando a Lei de Stokes (Lunel, 1991). Além da baixa velocidade de flutuação, a baixa probabilidade de colisão (necessária para coalescência) e o baixo momento de inércia das gotas de menor diâmetro favorecem a estabilidade do óleo emulsificado.

Tabela III. Velocidade terminal de ascensão das gotas de óleo ($\rho_{\text{óleo}} = 897 \text{ kg/m}^3$) dispersas em água ($\rho_{\text{água}} = 1000 \text{ kg/m}^3$ e $\mu_{\text{água}} = 10^{-3} \text{ Kg/(m.s)}$) para diferentes diâmetros, calculados segundo a Lei de Stokes, $V_t = g.D^2.(\rho_{\text{água}} - \rho_{\text{óleo}})/18.\mu_{\text{água}}$, (Lunel, 1991).

Diâmetro (μm)	Velocidade de ascensão (cm/min)	Tempo para ascender 1 metro (min)
10	0,03	3330
20	0,13	760
30	0,29	340
40	0,52	190
50	0,84	120
70	1,62	62
80	2,10	48
100	3,30	30
150	7,20	14
200	13,20	8

Para emulsões diluídas preparadas com as mesmas características, quanto menor o tamanho médio das gotas de uma emulsão mais facilmente ela manterá a sua estabilidade. Van Ham et al. (1983) determinaram a estabilidade de emulsões com distintas distribuição de tamanhos de gotas. As emulsões com diâmetro médio de gotas de 11,2 μm foram caracterizadas como instáveis, enquanto que as emulsões com diâmetro médio de 1,9 μm apresentaram boa estabilidade.

g) Alta viscosidade da fase contínua – O aumento da viscosidade da fase contínua diminui a cinética de colisão entre as gotas e retarda a velocidade de flutuação, diminuindo a taxa de coalescência, promovendo maior estabilidade às emulsões. Este fator é relevante na desestabilização de emulsões A/O.

h) Temperatura – Variações de temperatura causam um efeito indireto sobre a estabilidade das emulsões através de alterações na tensão interfacial, na natureza e viscosidade do filme interfacial, na solubilidade relativa do agente emulsificante nas duas fases, na viscosidade das fases líquidas, na pressão de vapor e na agitação térmica das gotículas da fase dispersa.

Para maioria das emulsões A/O, um aumento na temperatura ajuda na desestabilização devido a diminuição da viscosidade da fase contínua aumentando a velocidade de floculação/coalescência (Menon and Wasan, 1988).

Emulsões estabilizadas fisicamente

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

Emulsões estabilizadas quimicamente

Na maioria dos casos, para que as emulsões apresentem uma estabilidade razoável é necessário adicionar uma substância surfatante durante a sua formação. 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) e Beeby e Nicol (1993), comportam-se mais como partículas sólidas do que as estabilizadas fisicamente devido a sua alta densidade de carga superficial e seu menor tamanho. A adsorção de surfatantes pode ser explicada pela interação entre as cadeias de hidrocarbonos (orgânica) do surfatante e as moléculas constituintes da fase oleosa.

2.1.4. Desestabilização de emulsões

As dimensões de vários componentes envolvidos na desestabilização de sistemas coloidais variam desde poucos angstroms (Å) até mais de 10^6 Å (Tabela IV).

Tabela IV. Dimensões de vários componentes envolvidos na desestabilização de sistemas coloidais (Grutsch and Mallatt, 1976).

A. Alguns sistemas coloidais	Diâmetro (Å)
Pigmentos	50 - 1.000
Colóides; argilas, silte, sais inorgânicos, etc.	1.000 - 30.000
Emulsões	2.000 - 100.000
Bactérias	5.000 - 100.000
Algas	50.000 - 8.000.000
B. Cátions	
Na ⁺	1,9
Ca ⁺⁺	2
Mg ⁺⁺	1,3
Al ⁺⁺	1
C. Polieletrólitos	
<i>Potential tunnel</i>	7-11
Comprimento da cadeia, PM = 100.000-15.000.000	250.000 - 40.000.000
D. Dupla camada elétrica	5 - 100
E. Solvente	
H ₂ O	4

Em relação ao tratamento de efluentes, a busca de mecanismos que permitam reduzir a estabilidade de sistemas dispersos é sempre procurada. 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: *creaming*, floculação, coagulação e coalescência (Figura 4).

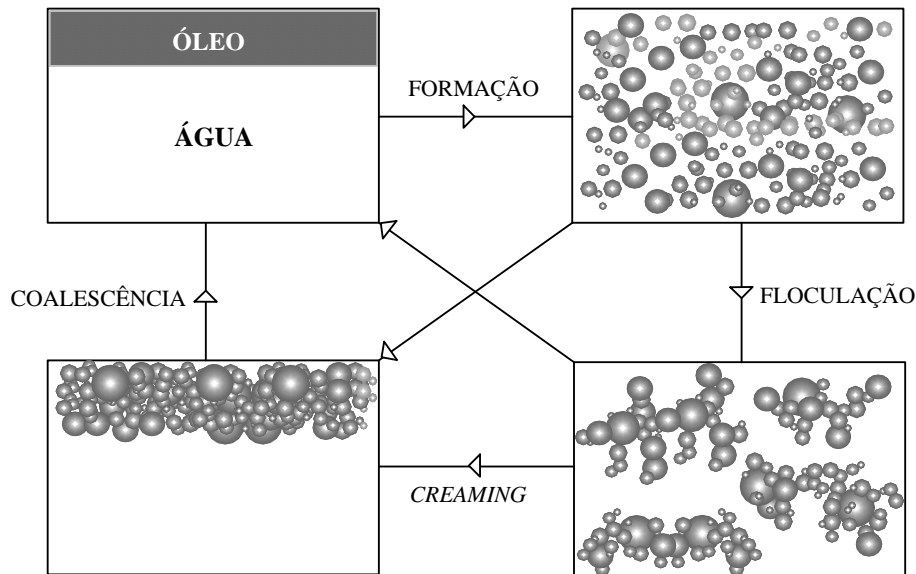


Figura 4. Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões.

O *creaming* 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 o *creaming* 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 glóbulos até tornar-se novamente uma fase contínua separada do meio dispersante por uma simples interface. Lelinski (1993) reporta que a cinética de coalescência depende principalmente da repulsão química entre os filmes adsorvidos à interface e do seu grau de dessorção.

No caso de emulsões estabilizadas por forças eletrostáticas, os mecanismos de desestabilização podem ser avaliados a partir dos mesmos mecanismos que explicam a estabilidade. A coagulação pode ser explicada através do modelo físico da dupla camada elétrica. A adição de um eletrólito inorgânico reduz a espessura da dupla camada elétrica, reduzindo as forças repulsivas eletrostáticas entre as partículas. A coagulação ocorre quando a interação repulsiva entre as duplas camadas elétricas é suficientemente reduzida, permitindo a aproximação das partículas até que as forças de atração de van der Waals predominem.

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

O uso de agentes coagulantes e floculantes na separação sólido/líquido é freqüentemente utilizado em diversos processos industriais. Nos sistemas óleo/água, os surfatantes podem tanto estabilizar, como desestabilizar as gotas de óleo dependendo do tamanho, forma e polaridade das moléculas do surfatante.

Em processos constituídos de duas reações consecutivas, a cinética global da reação é determinada pela mais lenta das duas. Para emulsões óleo/água, a cinética de floculação pode ser menor do que a coalescência. Como consequência, a estabilidade da emulsão será afetada por fatores que afetam a cinética de floculação. De outra maneira, aumentando a concentração da fase oleosa na emulsão resultará numa cinética mais lenta de coalescência e mais rápido aumento da cinética de floculação. Assim, numa emulsão altamente concentrada, a coalescência pode ser a etapa determinante da cinética global (Lelinski, 1993).

2.1.4.1. Desestabilização com polímeros floculantes

Os polieletrólitos usados no tratamento de efluentes são macromoléculas possuindo muitos grupos carregados e são classificados como: catiônicos, aniônicos e não iônicos, dependendo da carga residual do polímero em solução. Exemplos de tipos de polieletrólitos são mostrados na tabela V.

Diversos trabalhos (Santander, 1997; Xiofan, 1997) focaram a desestabilização de óleos emulsificados com o uso de polímeros floculantes, principalmente os não iônicos e os polieletrólitos catiônicos. Van Ham et al. (1983) estudaram a flotação de óleos emulsificados altamente estabilizados e reportaram uma remoção de óleo da ordem de 99,5% usando um polieletrólito catiônico.

Entre as vantagens de se usar os polímeros floculantes, ao invés de eletrólitos inorgânicos, destacam-se (Xiofan, 1997):

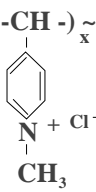
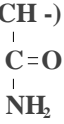

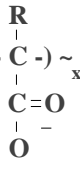
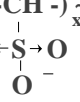
- a) os polímeros produzem flocos maiores e mais resistentes;
- b) um volume menor de lodo é produzido;
- c) são geralmente efetivos sob uma ampla faixa de valores de pH;

d) o lodo produzido com polímeros possui menos água e são mais facilmente desaguados do que lodos produzidos com eletrólitos coagulantes.

As desvantagens dos polímeros incluem:

- a) o óleo recuperado, embora contendo menos água, contém resíduos do polímero utilizado, alterando as características do óleo;
- b) a eficiência do polímero pode ser mais dependente das características do efluente.

Tabela V. Exemplo de polieletrólitos catiônicos, não iônicos e aniônicos.

Polieletrólito	Tipo Estrutural	Grupo funcional	Exemplo	
Catiônico	Aminas Quaternárias	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R}^+ \end{array}$	$\sim (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+)_x^{\text{Cl}^-}$	<i>Polyethylenimine Hydrochloride</i>
		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R}^+ \end{array}$	$\sim (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_x^{\sim}$ 	<i>Poly(N-methyl-4-vinylpyridinium chloride)</i>
Não iônico	Poliamida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\sim (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_x^{\sim}$ 	<i>Polyacrylamide</i>
	Poliálcool	-OH	$\sim (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_x^{\sim}$ 	<i>Polyvinylalcohol</i>
Aniônico	Carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{C}-\text{O} \end{array}$	$\sim (-\text{CH}_2-\text{C}-)_x^{\sim}$ 	<i>Poly(meth)acrylic Acid</i>
	Sulfônico	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\sim (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_x^{\sim}$ 	<i>Polyvinylsulfonate</i>

Entre os polímeros normalmente utilizados para remoção de óleos emulsificados destacam-se os não iônicos, como o polióxido de etileno e o álcool polivinílico, e os polieletrólitos catiônicos.

Dois mecanismos são reconhecidos para a desestabilização de sistemas coloidais com polímeros: o mecanismo de pontes e o mecanismo de neutralização de cargas (Bratby, 1980).

Mecanismo de pontes

Este mecanismo é bem estabelecido em sistemas que empregam polímeros não iônicos, mas também é aplicado a sistemas onde as partículas e o polímero apresentam cargas opostas. Os diversos estágios do mecanismo de pontes são:

a) **Difusão do polímero na suspensão**: Devido a seu alto peso molecular os polímeros em solução apresentam alta viscosidade e baixa taxa de difusão. Os polímeros são, então, solubilizados através de uma curta e vigorosa agitação do meio.

b) **Adsorção na interface sólido líquido**: Após a difusão na suspensão, os polímeros migram para a interface sólido-líquido onde ocorre a adsorção. A molécula adere na superfície da partícula em um ou mais sítios ativos, deixando livre, estendida na solução, o restante da cadeia. Diversos mecanismos de adsorção de macromoléculas (surfatantes e polímeros) na interface partícula-água têm sido sugeridos na literatura, entre eles destacam-se a adsorção por troca iônica, interação eletrostática, interações químicas, interação hidrofóbica e pontes de hidrogênio. A energia livre de adsorção é resultante do somatório independente das diversas contribuições.

c) **Compressão do polímero adsorvido na interface**: Sucessivamente outros sítios da cadeia começam a se adsorver na partícula. A configuração da partícula com o polímero consiste em alguns sítios adsorvidos e o restante da cadeia estendida em direção a solução sob a forma de *loops* e *tails*. Com o passar do tempo, os demais sítios ativos presentes continuam a se adsorver, comprimindo a cadeia do polímero na superfície da partícula. No começo deste processo, onde os *loops* apresentam a maior extensão, o mecanismo de pontes é mais efetivo.

d) **Colisão entre as partículas e a formação de pontes**: Após a adsorção das cadeias de polímeros na superfície das partículas, os *loops* estendidos em direção à solução formam pontes entre as partículas adjacentes. A resistência dos flocos depende do número de pontes e, portanto, do número de *loops* e *tails* disponíveis.

Mecanismo de neutralização de cargas: Segundo este mecanismo, a carga da partícula é neutralizada devido a compressão da dupla camada elétrica (efeito de força iônica) e/ou pela perda de parte do potencial da dupla camada elétrica por interações específicas da superfície do colóide com o polieletrólito. A floculação ocorre quando há adsorção de uma definida quantidade de íons de carga contrária a da superfície das partículas, independentemente do comprimento da cadeia do polímero.

2.1.4.2. Desestabilização com eletrólitos inorgânicos

Em sistemas estabilizados pelo mecanismo eletrostático, a desestabilização com eletrólitos inorgânicos atua de modo a neutralizar ou reduzir a carga elétrica das partículas, diminuindo a mútua repulsão até que estas possam aproximar-se suficientemente umas das outras para que as forças de van der Waals e/ou químicas tornem-se efetivas. A diminuição da carga elétrica da partícula ocorre devido à concentração de íons de carga contrária a da superfície na camada difusa da dupla camada elétrica. A consequência é a redução da espessura da dupla camada elétrica e o decréscimo da energia de repulsão, permitindo a agregação (coagulação) das partículas. Um aspecto importante da redução da dupla camada elétrica é que a carga da partícula não é significativamente reduzida, mas apenas sua extensão. Isto está relacionado com a natureza do agente desestabilizante (sal) e seu modo de atuação, isto é, os íons sódio permanecem livres no solvente e causam uma rápida dissipação da carga quando a distância da superfície do colóide aumenta. A desestabilização por redução da dupla camada elétrica é facilmente redispersada por forças hidráulicas pois as forças de agregação são muito fracas.

Outro meio de provocar a agregação das partículas é através da adição de sais metálicos hidrolisáveis, como sulfato de alumínio e sulfato férrico. O mecanismo de desestabilização com sais de ferro e alumínio parece ser melhor explicado pela teoria de pontes químicas do que pela compressão da dupla camada elétrica. Quando estes sais são adicionados em água, uma variedade de espécies químicas são formadas através de várias reações hidrolíticas. Os produtos da hidrólise dos coagulantes sofrem reações de polimerização ligando-se uns aos outros para formar grandes moléculas, que transformam-se em largas cadeias tridimensionais com extremos ativos. Estas cadeias com extremos ativos adsorvem os colóides formando massas esponjosas (*colloid entrapment*), os coágulos, que ao sedimentarem também arrastam outras partículas pelo efeito de varredura (*sweep floc mechanism*).

A velocidade com que estes coagulantes formam as matrizes poliméricas tridimensionais é relativamente baixa e depende principalmente da temperatura e pH. Kuajara (1983), em estudos de desestabilização de emulsões de óleo diesel em água na presença de sal de alumínio, obteve reduções significativas na turbidez residual somente para valores de pH superiores a 4. Esta conduta foi explicada pelo fato da capacidade coagulante do íon alumínio ser basicamente determinada pelas suas características hidrolizantes mais do que pelas características da fase solúvel.

2.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS

Existem inúmeras técnicas utilizadas para separação óleo/água, entretanto o método de tratamento adequado é função das características do efluente (concentração de óleo, tamanho de gota, sólidos suspensos, etc) e capacidade específica desejada.

Os separadores gravimétricos são freqüentemente utilizados para separação do óleo livre e disperso da água, mas a medida que o tamanho das gotas diminui esta técnica de separação se torna muito ineficiente. Normalmente para remoção do óleo emulsificado é utilizada a técnica da flotação auxiliada pela quebra da emulsão com adição de coagulantes e/ou polímeros flocculantes (Ellis e Fischer, 1973).

O tratamento secundário realizado em refinarias corresponde ao tratamento biológico. Segundo Capps et al. (1993), o sistema de oxidação biológica é o principal processo do sistema de tratamento efluentes contaminado com poluentes orgânicos. Os processos anteriores a oxidação biológica devem remover o óleo livre reduzindo a concentração de óleo no efluente de descarte até 50 mg/L. Outro processo crítico anterior a oxidação biológica é a equalização do fluxo que objetiva reduzir a mudança brusca das características do fluxo, como a temperatura, contaminantes, pH, salinidade, etc.

2.2.1. Tratamento convencional gravimétrico

O primeiro estágio do tratamento primário utilizado para separação óleo/água é freqüentemente realizado por equipamentos de separação gravitacional, como os separadores API (*American Petroleum Institute*), PPI (*Parallel Plate Interceptor*) e CPI (*Corrugated Plate Interceptor*).

Os separadores API são tanques de decantação onde o efluente esco horizontalmente. O óleo livre e os sólidos decantáveis são separados e removidos da massa líquida. Neste processo as gotas de óleo devem ascender grandes distâncias até a superfície de onde são removidas. Por isso este tipo de equipamento perde eficiência para gotas menores que 150 µm. A eficiência do processo de separação depende principalmente do teor de óleo na alimentação e da vazão da alimentação. (Capps et al., 1993).

Os separadores CPI e PPI baseiam-se nos mesmos princípios do separador API, mas com uma variante, utilizam placas paralelas com a função de promover a coalescência das gotículas menores. Isto reduz a distância de ascensão das gotas à distância entre as placas, aproximadamente 2,5 cm. As placas corrugadas (nos CPI) ou lisas (nos PPI) são dispostas

paralelamente e todo o conjunto inclinado ($\cong 45^0$) de tal forma que as gotas de óleo coalescidas migrem para cima e os sólidos decantados migrem para baixo.

Devido a curta distância de ascensão e a grande área das placas para coalescência, as unidades tipo PPI e CPI são mais eficientes que os separadores API. As águas oleosas descartadas por estes equipamentos normalmente possuem gotas de óleo menores que 30 μm de diâmetro e concentração abaixo de 200 mg/L (Van Ham et al., 1983). Sylvester e Byeseda (1980) reportaram que a eficiência média de remoção para gotas com diâmetro na faixa de 0-30 μm é de somente 20 % em unidades industriais. Outra vantagem é a área necessária para instalação, 15 a 20% da área necessária para instalação de um API com mesma capacidade (Ford e Elton, 1977). Como desvantagem destacam-se os problemas operacionais de entupimento por borras oleosas (Ramalho, 1992). A vazão de alimentação é proporcional a área das placas e ao volume da unidade (Capps et al, 1993). A Tabela VI apresenta o conteúdo de óleos e graxas presente em vários pontos de um típico sistema de tratamento primário de águas oleosas de refinaria.

Tabela VI. Concentração de óleos e graxas em várias etapas de um sistema de tratamento de águas oleosas de refinarias (Capps et al., 1993).

Efluente	Concentração mg/L
Água oleosa	42 a 2000
Separador API	30 a 300
Separador CPI	25 a 100
Flotação (FAI e FAD)	5 a 50
Oxidação biológica	0 a 5

Osamore e Ahlert, citados por Bennett (1988), também estudaram o desempenho de vários tipos de separadores gravimétricos e reportaram que as concentrações das águas tratadas mantiveram-se, freqüentemente, na faixa de 50-75 mg/L.

2.2.2. O processo de flotação na separação de óleos emulsificados

O processo de flotação, primeiramente empregado para beneficiamento de minérios, tem provado ser muito eficiente em diversas áreas, principalmente no tratamento de efluentes industriais. Atualmente é um processo imprescindível na remoção de óleos emulsificados de efluentes oriundos de refinaria de petróleo, indústria petroquímica, alimentícia e metal-mecânica, etc, conforme revisado por Bennett (1988).

O processo de flotação consiste das seguintes etapas (Bennett, 1988):

- 1) geração das bolhas de gás (normalmente ar) no interior do efluente;
- 2) colisão entre as bolhas de gás e as gotas de óleo suspensas na água;
- 3) adesão das bolhas de gás nas gotas de óleo;
- 4) ascensão dos agregados gota de óleo/bolhas até a superfície, onde o óleo é removido.

Logo a probabilidade de flotação (P) dependerá de três eventos sucessivos, probabilidade de colisão bolha-gota (P_c); probabilidade de adesão bolha-gota após colisão (P_a) e probabilidade de formação de um agregado estável bolha-gota (P_s), onde:

$$P = P_c \cdot P_a \cdot P_s \quad (2)$$

A capacidade da flotação, para remoção de compostos orgânicos de águas oleosas, está limitada pelos compostos solúveis que, segundo Leech (1987), podem atingir valores da ordem de 60 mg/L. Segundo Scamehorn (1998) a flotação também remove óleo dissolvido através da adesão das moléculas dispersas na interface ar/água. Além disso, a eficiência de remoção e a cinética de flotação são fortemente afetadas pela distribuição de tamanho das gotas de óleo. Capps et al. (1993), observaram uma acentuada queda na eficiência de remoção para gotas menores de 10 μm e Van Ham et al. (1983) mostraram que a flotação não apresenta qualquer eficiência na separação de gotas com diâmetro médio de 2 μm . Strickland (1980) concluiu que as etapas de colisão e adesão são mais eficientes quanto menor for o tamanho das bolhas de ar, maior o tamanho das gotas de óleo e maior a concentração de gás (*hold up*).

A separação de partículas por flotação obedece as mesmas leis da sedimentação mas em um “campo de força reverso”. De acordo com a Lei de Stokes, a velocidade de ascensão do agregado bolha(s)-gota(s) é:

$$V_t = \frac{gD^2(\rho_a - \rho_o)}{18\mu} \quad (3)$$

onde:

V_t - velocidade terminal de ascensão do agregado bolha-gota (m/s);

g - aceleração gravitacional (9,80 m/s^2);

D - diâmetro efetivo do agregado bolha-gota (m);

ρ_a - densidade da fase contínua (Kg/m^3);

ρ_o - densidade do agregado bolha-gota (Kg/m^3);

μ - viscosidade da fase contínua (Kg/(m.s)).

Muitos fatores afetam a eficiência de separação do processo de flotação aplicado a remoção de óleos emulsificados (Sylvester e Byeseda, 1980; Strickland, 1980; Van Ham et al., 1983; Bennett, 1988;), tais como:

- a) vazão de gás (relação volume de gás/volume de líquido, *hold up*);
- b) distribuição de tamanho das bolhas geradas e grau de dispersão;
- c) distribuição de tamanho, concentração e características superficiais da fase dispersa;
- d) concentração de agente(s) desestabilizante(s);
- e) temperatura
- f) pH

Os processos de flotação podem ser classificados de acordo com o método de geração de bolhas em:

1. Flotação por gás dissolvido (FGD) – gás é dissolvido no fluxo a pressões elevadas, através de um saturador. Assim, quando a pressão é reduzida, o ar em excesso precipita sob a forma de microbolhas no constritor de fluxo.

2. Flotação por gás induzido (FGI) – o gás e o líquido são mecanicamente misturados por agitadores de alta rotação (sistema *impeller-edutor*) para induzir a formação de bolhas no líquido.

3. *Sparger flotation* – o gás é diretamente injetado no fluido por meio de um *sparger*, normalmente são placas ou cilindros porosos de metal, vidro, materiais cerâmicos ou polímeros orgânicos.

4. Flotação eletrolítica – microbolhas (de hidrogênio e oxigênio) são geradas pela dissociação eletrolítica da água (Hosny, 1992).

5. Flotação a vácuo – o ar também precipita a partir de uma solução supersaturada como resultado da redução de pressão. Neste caso a água saturada com ar a pressão atmosférica ao passar para a câmara de flotação, onde a pressão é negativa (vácuo), faz com que o ar precipite.

Entre os cinco sistemas, somente os quatro primeiros são usados industrialmente, com predominância da FGD e da FGI.

2.2.2.1. Flotação por gás dissolvido (FGD)

O processo de flotação por ar dissolvido surgiu em meados da década de 20 para recuperação de fibras na indústria do papel. Atualmente é amplamente empregado na indústria do papel, indústria de processamento de alimentos, indústria petroquímica, unidades de tratamento de água potável e sistemas de espessamento de lodos industriais e municipais (Solari, 1981). Sua aplicação no tratamento de efluentes de indústrias petroquímicas começou em meados da década de 50 (Ellis e Fischer, 1973).

O processo de FGD caracteriza-se pela produção de um elevado número de microbolhas com diâmetro médio entre 50 e 100 μm . O gás é dissolvido em água num saturador sob pressão (2-5 Kgf/cm^2). Quando a água saturada com gás é injetada, a pressão atmosférica, na câmara de flotação, o gás em excesso é liberado sob a forma de microbolhas, as quais aderem à fase em suspensão promovendo a sua flotação. Segundo Solari (1981), o pequeno tamanho das bolhas produzidas na FGD é a sua principal vantagem no tratamento de efluentes com respeito aos processos de flotação que utilizam geração mecânica de bolhas. A Tabela VII apresenta uma comparação entre o tamanho das bolhas geradas nos processos de FGD e FGI.

Tabela VII. Comparação do tamanho das bolhas geradas nos processos de flotação por gás induzido e gás dissolvido (Bennett, 1988).

Parâmetro	Método de geração de bolhas	
	Gás induzido	Gás dissolvido
Diâmetro médio de bolhas, μm	170	75
Velocidade de ascensão média das bolhas, cm/s	1,5	0,1
Número de bolhas / cm^3	$0,2 \times 10^6$	$3,6 \times 10^6$
Área superficial das bolhas, cm^2/cm^3	293	800

Segundo Solari (1981), as três etapas fundamentais em um sistema de FAD são:

- a) dissolução do ar na água;
- b) redução da pressão com formação de microbolhas;
- c) adesão bolha-partícula.

Dissolução do ar

Esta etapa controla a disponibilidade de ar (gás) na flotação. O ar é normalmente utilizado como escolha do gás, entretanto outros gases como o CO₂, N₂ e CH₄ tem sido testados (Bennett, 1988). A escolha do gás utilizado dependerá do tipo de efluente a ser tratado e o destino da água tratada e do gás liberado. Ellis e Fischer (1973) citam que o ar é mais eficiente em alguns casos pois oxida e remove grande parte dos sulfatos, tornando mais fácil a remoção de parte do óleo que adsorveu na superfície do precipitado de sulfato de ferro. O uso do ar também aumenta o conteúdo de oxigênio do efluente.

A quantidade teórica de gás que pode ser dissolvida na água é determinada pela lei de Henry, a qual estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás. Assim, a quantidade teórica de ar disponível para flotação quando a água saturada com ar a uma pressão nominal P é injetada na câmara de flotação, a pressão atmosférica, é dada pela seguinte equação:

$$V_a = K P_s \quad (4)$$

onde:

V_a - volume teórico de ar disponível para flotação por litro de água saturada (mL/L);

K – constante de Henry, expressa a solubilidade do gás por litro de água à pressão atmosférica em função da temperatura (vide Apêndice I);

P_s - Pressão de saturação (Kgf/cm²).

Os sistemas de dissolução não são 100% eficientes, de modo que um fator que expresse a eficiência de saturação (f) é normalmente inserido na equação (4). A eficiência de um saturador é medida em relação ao valor teórico predito pela Lei de Henry (Figura 5).

Os sistemas de flotação por gás dissolvido são compostos pelas seguintes unidades: bomba pressurizadora, sistema de injeção de gás, vaso saturador, válvula despressurizadora, vaso de flotação e sistema de adição de reagentes.

Diversos tipos de saturadores são empregados em unidades de FGD, entre os quais os mais empregados são:

- a) saturadores com sistemas de difusão do gás (borbulhamento);
- b) saturadores com sistema de injeção de gás na sucção da bomba pressurizadora;
- c) saturadores com leito de percolação.

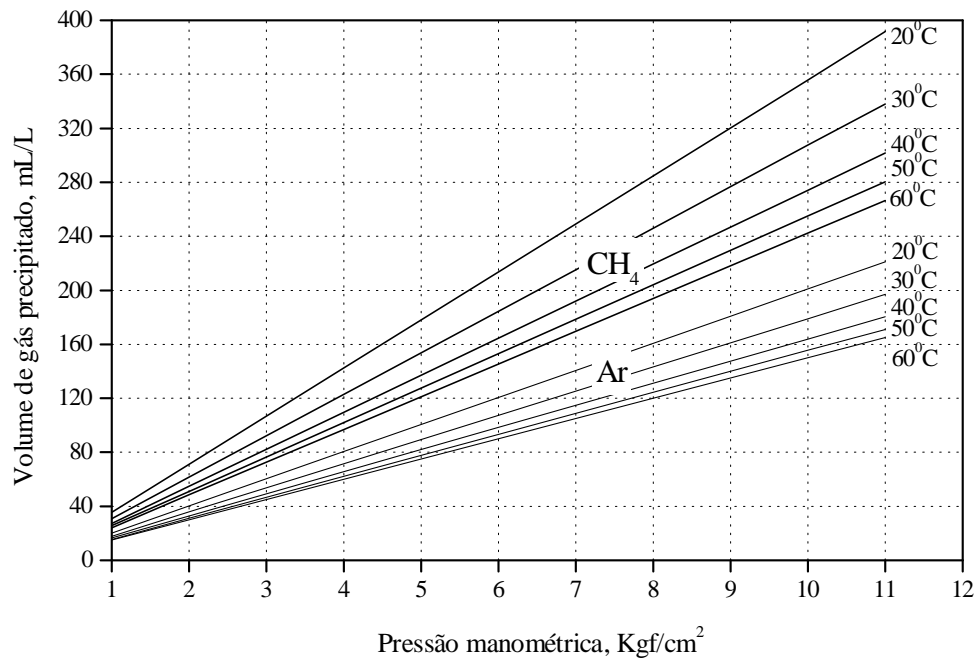


Figura 5. Valor teórico, previsto pela Lei de Henry, do volume de ar e CH₄ precipitado por litro de alimentação do saturador em função da pressão e da temperatura (vide Apêndice I).

A eficiência de saturação para sistemas que empregam métodos de difusão do gás dentro do saturador é dependente da vazão de gás injetado e do tempo de retenção da água no saturador. Normalmente valores próximos do teórico são alcançados para tempos de retenção maiores que 30 minutos e vazões de ar acima de 50 L/min.

No sistema de injeção de gás na sucção da bomba pressurizadora, o gás é imediatamente misturado com a água pela ação cisalhante do rotor. A mistura gás/água passa pelo vaso saturador o tempo necessário para dissolução. Com este método somente cerca de 25% do gás necessário para saturação é injetado devido ao risco de cavitação. A saturação completa pode ser alcançada pela injeção de mais gás após a bomba ou difusão no saturador.

O método que apresenta melhor desempenho é o do sistema de leito de percolação (*packed saturators*). Neste sistema utiliza-se um leito de percolação através do qual a água percola a uma atmosfera mantida à pressão de saturação. O gás é introduzido no topo do saturador a uma vazão suficiente para repor o que foi dissolvido.

De acordo com o modo de compressão do efluente, os processos de FGD podem ser classificados como (Solari, 1981):

- a) sistema de compressão total do efluente;
- b) sistema de compressão parcial do efluente;
- c) sistema de compressão parcial do efluente clarificado.

No sistema de compressão total todo efluente é pressurizado e saturado com gás, Figura 6a. Este modo requer pressões menores de saturação pois a probabilidade de adesão bolha-partícula é maximizada. Por outro lado não é aconselhado nos casos em que o efluente precisa uma etapa de pré-floculação devido ao rompimento dos flocos causado pelo efeito cisalhante da bomba e válvula controladora de pressão.

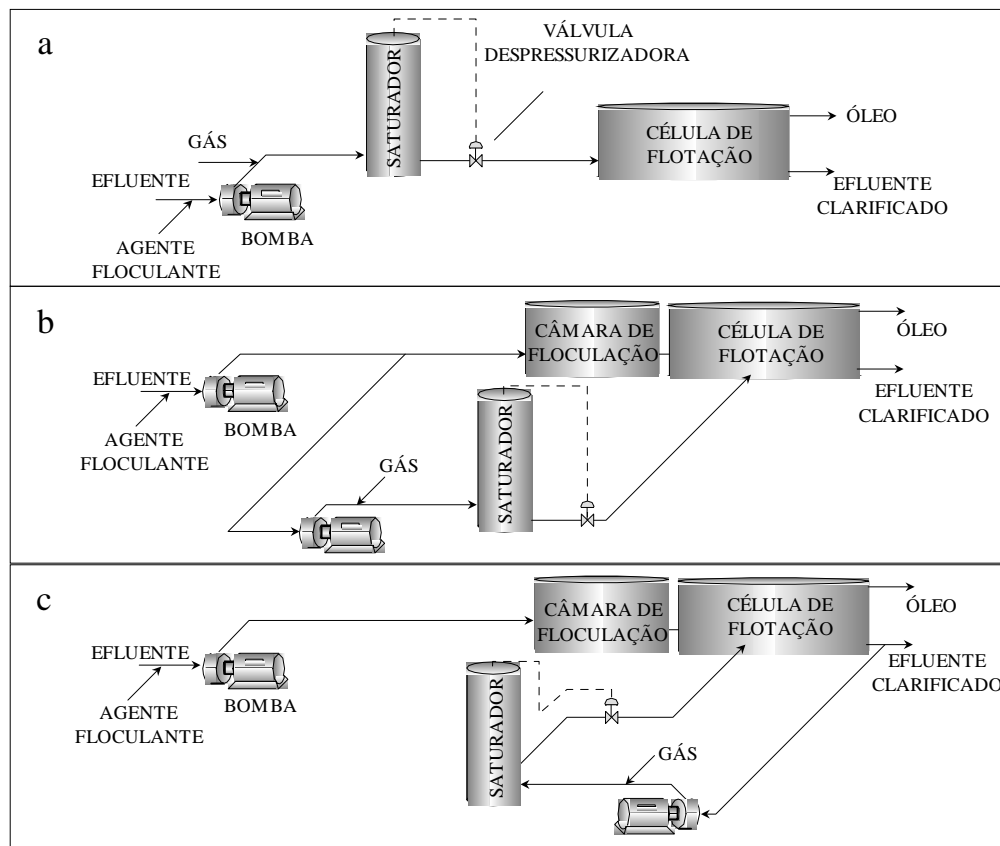


Figura 6. Sistemas de compressão do efluente na FGD; (a) compressão total do efluente, (b) compressão parcial do efluente e (c) compressão do efluente clarificado.

Na seqüência de compressão parcial do efluente (Figura 6b), parte do efluente é direcionado para o sistema de pressurização para saturação com gás. A redução do custo de bombeamento (para saturação), menor suscetibilidade a variações do fluxo e menor ruptura dos flocos são as vantagens em relação ao sistema de compressão total do efluente.

O sistema de compressão parcial do efluente clarificado (Figura 6c) evita este problema, mas acarreta um aumento da carga hidráulica, necessitando de uma célula de flotação de maior capacidade. Normalmente o efluente reciclado constitui de 20 a 50 % do

efluente total alimentado à célula. O tempo de residência na câmara de flotação é de 20 a 50 minutos e o efluente reciclado é saturado com gás a pressões entre 2 e 5 Kgf/cm² durante 1 a 5 minutos (Alkhatib e Thiem, 1991).

O sistema de compressão do efluente reciclado vem sendo preferencialmente utilizado para o tratamento de efluentes de refinarias. Segundo Bennett (1988) e também Alkhatib e Thiem (1991) os outros métodos possuem a desvantagem de promover a emulsificação do óleo durante o bombeamento e na decompressão do fluxo. Outro fator preponderante é a necessidade do estágio de desestabilização do óleo emulsificado (coagulação/floculação).

Redução da pressão com formação de microbolhas

A formação de microbolhas na FGD é o resultado da cavitação da água saturada com gás a altas pressões quando ocorre a brusca queda de pressão no estreitamento no dispositivo redutor de pressão. O desenho do dispositivo de redução de pressão é um fator crítico na formação das bolhas. Industrialmente utilizam-se dispositivos como válvulas (agulha), bicos ou estreitamentos, placas de orifícios simples ou multiperfurados. O objetivo deles é aumentar a velocidade do fluxo e iniciar a cavitação seguida da nucleação de bolhas.

O número e tamanho das bolhas formadas em um determinado volume de água é função das características físicas do sistema (pressão de saturação, temperatura, tipo de válvula) e das características químicas do efluente (tensão superficial e presença de eletrólitos). Katz, citado por Bennett(1988), em estudos de FAD, reportou que a diminuição da tensão superficial resulta na precipitação de bolhas com diâmetros menores.

Após a pressão ser reduzida na constrição, as cavidades formadas necessitam de tempo para atingir o tamanho de microbolhas. O regime de fluxo após a constrição são fatores críticos no crescimento e tamanho final da bolha, tubulações longas após a constrição permitem a coalescência das bolhas.

Adesão bolha-partícula

O mecanismo de adesão bolha-gota de óleo no processo de FGD tem sido bastante discutido na literatura e, diferentemente do processo de flotação empregado na indústria mineral, as gotas de óleo são naturalmente hidrofóbicas, não necessitando o emprego de agentes coletores hidrofobizantes.

De acordo com Leech (1987), as gotas de óleo dispersas em meio aquoso podem aderir as bolhas de gás pelos seguintes mecanismos, Figura 7:

1) colisão entre bolha e gota resultando na adesão; com ambas conservando sua forma básica (a), com a formação de uma lente de óleo na interface gás-líquido (b), ou espalhamento da gota com a formação de um filme na interface da bolha (c).

2) desenvolvimento da bolha diretamente na superfície da partícula com a formação de um ângulo de contato possivelmente seguida pela formação de lente ou filme;

3) incorporação (aprisionamento) das bolhas na estrutura do floco;

4) absorção das bolhas nos flocos já formados.

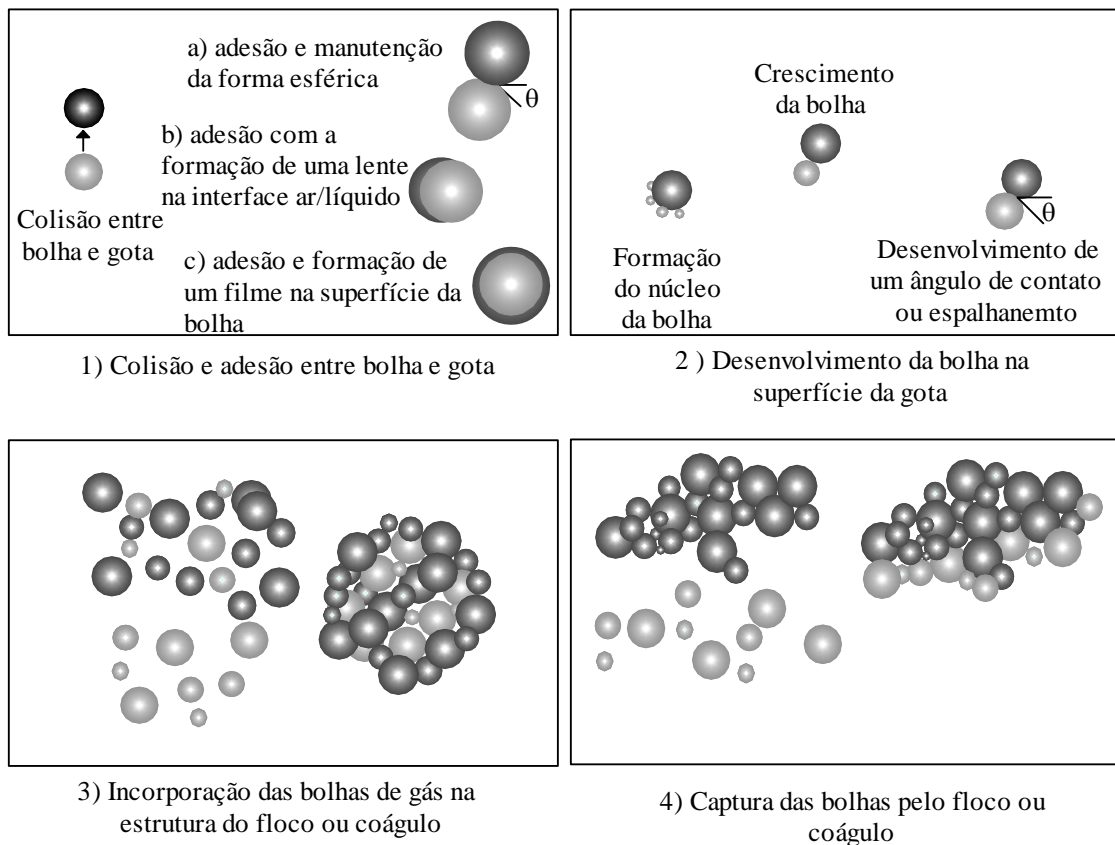


Figura 7. Mecanismos responsáveis pela adesão microbolha-gota de óleo na FGD de óleos emulsificados.

Segundo Adamson (1976) um filme de óleo na superfície de uma bolha de ar é basicamente equivalente ao fenômeno do espalhamento ocorrido em qualquer interface. De acordo com Adamson o espalhamento ocorrerá quando o coeficiente de espalhamento for positivo. O coeficiente de espalhamento (S_{ow}) é definido como:

$$S_{OW} = \sigma_w - \sigma_O - \sigma_{OW} \quad (5)$$

onde:

σ_w - tensão superficial da água (mN/m);

σ_O - tensão superficial do óleo (mN/m);

σ_{OW} - tensão interfacial óleo-água (mN/m).

Segundo Strickland (1980) o coeficiente de espalhamento é positivo para a maioria das águas oleosas produzidas. Por exemplo, no campo petrolífero de “Coalinga”, as medidas mostraram que $\sigma_w = 70$ mN/m para água produzida, $\sigma_O = 30,4$ mN/m para óleo cru e $\sigma_{OW} = 5,5$ mN/m para óleo recuperado na célula de flotação. Assim neste caso $S_{OW} \cong 34$ mN/m, ou seja, a formação do filme é um processo espontâneo resultado da diminuição da energia livre do sistema. Embora o espalhamento pareça ocorrer para maioria dos sistemas O/A, a sua velocidade é também muito importante. Um espalhamento rápido é sempre desejado, pois reduz o tempo em que a gota fica exposta a forças redispersivas (*detachment*).

Os agentes surfatantes utilizados para auxiliar a separação óleo-água tendem a diminuir a tensão interfacial óleo-água e a tensão superficial da água, ou seja, o coeficiente de espalhamento pode aumentar ou diminuir dependendo das magnitudes das variações de σ_w e σ_{OW} .

O comportamento do coeficiente de espalhamento para emulsões de hexadecano em água, é similar a vários outros hidrocarbonos como n-heptano, n-decano, n-dodecano. Estes mostram um valor máximo do S_{OW} para uma concentração de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) de 30 mg/L e valores negativos para uma ampla faixa de concentração (abaixo de 3 mg/L e acima de 300 mg/L (Lelinski, 1993).

Para a adesão bolha/gota e manutenção da forma esférica é necessário que haja um ângulo de contato entre a bolha e a gota. É comum na prática industrial adicionar agentes coagulantes e floculantes nos processos de FGD para melhorar a eficiência de separação, uma vez que a agregação aumenta a probabilidade de colisão bolha-gota, incrementa a cinética de flotação e aumenta a eficiência da utilização do ar. Os mecanismos 3 e 4 ocorrem independentes das características superficiais da fase dispersa, mas dependentes das características físicas da estrutura do floco.

Alkhatib e Thiem (1991) avaliaram a performance de dois flotadores por ar dissolvido instalados em duas refinarias. Em ambas refinarias a melhor eficiência de remoção de óleo

ocorreu para razões ar/óleo entre 0,058 e 0,077. Este termo é a razão, em massa, da quantidade de ar liberado pela quantidade de óleo alimentado. Nos sistemas onde a compressão do reciclo é empregada, a equação usada pode ser descrita como:

$$R_{Ar/Óleo} = Q_r.K.f.P / Q_a.C \quad (6)$$

onde:

Q_r - vazão de reciclo (m^3/h);

Q_a - vazão de alimentação (m^3/h);

K - solubilidade do ar a $1Kgf/cm^2$ na temperatura de operação (mg/L);

C - concentração de óleo, mg/L;

P - pressão de operação, manométrica (Kgf/cm^2);

f - eficiência de saturação, normalmente cerca de 0,5.

2.2.2.2. Flotação por gás induzido (FGI)

A diferença fundamental entre os processos de FGD e FGI é o mecanismo pelo qual as bolhas de ar são introduzidas no meio aquoso. Nos sistemas de flotação por gás induzido ou disperso as bolhas são geradas mecanicamente por meio de um *impeller* (FGI convencional) ou pela combinação de uma bomba centrífuga e um edutor. As unidades podem ser de um ou múltiplo estágio. Os sistemas de multiestágios (3 a 4) são normalmente empregados na indústria, pois são mais versáteis e eficientes. Cada estágio de flotação melhora a qualidade da água do estágio anterior.

FGI convencional

A FGI convencional foi introduzida no tratamento de efluentes oleosos no final dos anos 60, mas o processo vem sendo usado no beneficiamento de minérios desde 1900. Este sistema consiste de uma câmara de flotação e um sistema *impeller-edutor* de alta velocidade de rotação, que cisalha o ar formando bolhas com diâmetro entre 400 e 2000 μm (vide Fig. 8). A relação gás/água (*hold up*) pode ser incrementado pela injeção de mais gás. O regime hidrodinâmico turbulento, a alta cinética de flotação (resultando em no curto tempo de retenção, 4 a 10 min.) e a elevada razão gás/líquido são as principais características do processo FGI.

Leech estudou parâmetros como a velocidade, profundidade de submersão e tipo de *impeller*, os quais mostraram razoável importância na eficiência de remoção de óleo. Segundo o autor a remoção de óleo aumenta com o aumento da velocidade do *impeller* para altas

profundidades de submersão, mas diminui para pequenas profundidades, provavelmente devido a turbulência na zona de flotação. Leech também estudou dois tipos de células de flotação, tipo mecânica e tipo hidráulica, e observou uma eficiência maior para célula mecânica.

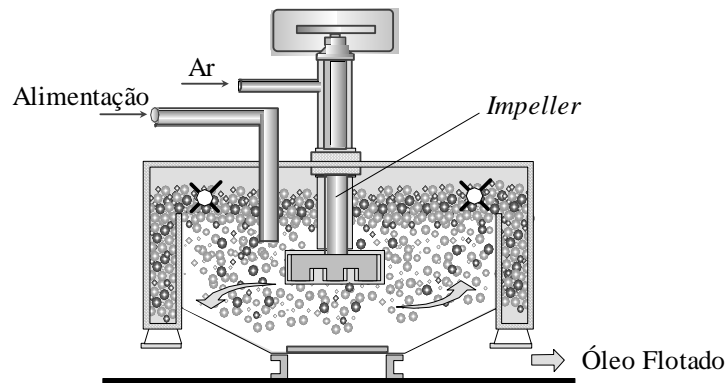


Figura 8. Célula de flotação por gás induzido (FGI).

A maioria das unidades comerciais são compostas por quatro células operando em série. A redução gradativa dos contaminantes de célula para célula fornece maior flexibilidade na operação as flutuações inerentes do fluxo e/ou concentração (Burkhardt, 1983).

Strickland (1980) estudou a flotação por ar induzido (FAI) de petróleos emulsificados em escala de bancada. A concentração máxima de óleo utilizada foi de 400 mg/L. O tamanho de gota variou entre 2 e 30 μm e o tamanho de bolha entre 0,4 e 1 mm. Os resultados mostraram um acréscimo na recuperação de óleo decorrente do aumento do tamanho de gota e do *hold up* e diminuição do tamanho de bolha.

Santander (1998) também estudou a FAI, em escala de bancada, aplicado ao tratamento de águas oleosas (emulsões petróleo/água). A remoção de óleo atingiu valores de 98 % quando foi utilizado um polímero floculante não iônico (álcool polivinílico) e a concentração de óleo residual atingiu 10 mg/L. Segundo o autor as elevadas eficiências de remoção com polímeros floculantes devem-se ao regime turbulento e as grandes quantidades de macrobolhas.

FGI tipo edutor – Uma inovação no campo da FGI foi o desenvolvimento de processos que utilizam bocais para injeção/aspiração de gás, cuja patente foi editada para Degner e Colbert em 1979 (Bennett, 1988). Neste sistema o efluente tratado é parcialmente reciclado por uma bomba centrífuga fazendo-o passar por uma constricção (edutor), onde o gás é misturado na água para formação das bolhas (efeito *venturi*). Este tipo de equipamento também é chamado de célula de flotação por gás induzido tipo edutor (Bradley, 1985), tipo hidráulica (Leech, 1987) ou flotação *nozzle* (Bennett, 1988), Figura 9.

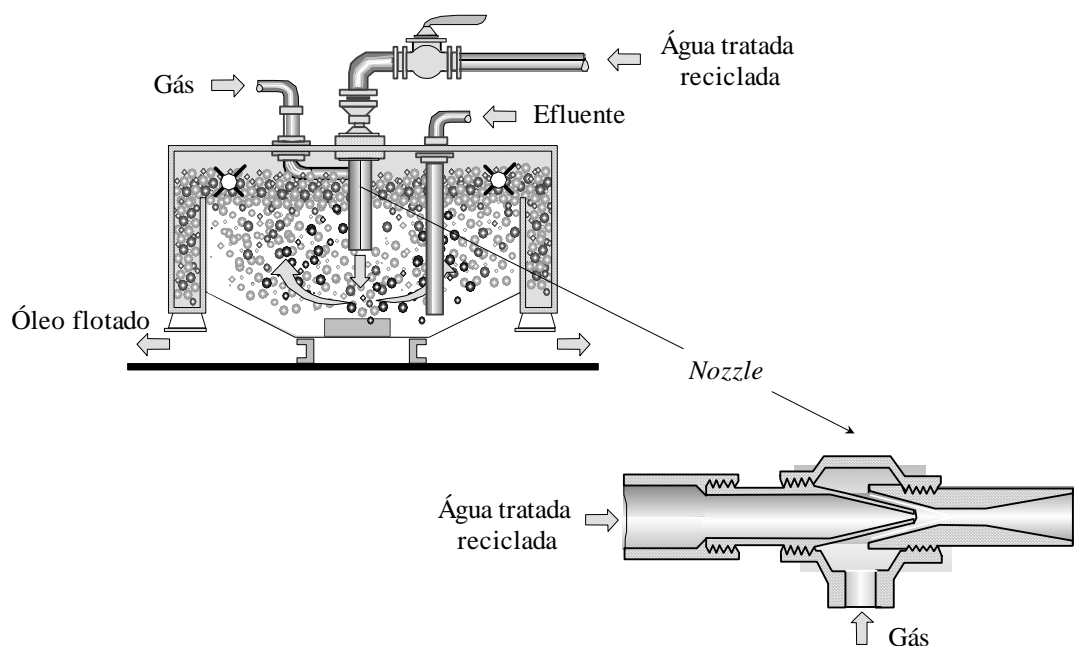


Figura 9. Unidade de flotação *nozzle*.

O *hold up* é função da pressão no edutor (taxa de reciclo), tamanho do orifício de entrada do gás que pode ser controlada por uma válvula. O tamanho de bolha por sua vez é afetado pelo *hold up* e dissipação de energia através do edutor.

Bennett (1988) reporta que as principais vantagens da flotação *nozzle* sobre o processo de FGI convencional é o menor consumo de energia, baixo custo de manutenção e maior vida útil devido à ausência de partes móveis.

2.2.2.3. Processos emergentes

Primeiramente os equipamentos de flotação foram desenvolvidos para separação de partículas sólidas (minerais) com densidades maiores do que a da água.

Para Gutkowski et al. (1981) a flotação de óleos emulsificados necessita de métodos de geração de bolhas diferentes dos utilizados na flotação de minerais. Os fatores apontados pelo pesquisador são:

- a) o óleo apresenta-se sob a forma de gotas muito pequenas, entre 2 e 30 μm ;
- b) a densidade da fase dispersa é menor do que da fase aquosa;
- c) o óleo é naturalmente hidrofóbico;
- d) as concentrações de óleo raramente excedem a 10 g/L, e cerca de 300 mg/L são de gotas pequenas;
- e) a baixa energia de coesão do óleo, implicando na redispersão e/ou reemulsificação se submetido a forças de cisalhamento.

Entre os novos sistemas de geração de bolhas que recentemente vêm sendo aplicados no tratamento de águas oleosas, destacam-se:

- a) passagem forçada de um líquido por constrição tipo venturi ou orifício com auto-aspiração de gás (*nozzles*) (Bennett, 1988; Santander, 1997);
- b) passagem forçada de misturas ar-líquido por constrições, orifícios, elementos cisalhantes e misturadores estáticos (MicrocelTM) (Gebhardt et al., 1994); tubos perfurados (*standard Cominco air sparger system*) (Wyslouzil, 1994);
- c) passagem forçada de ar através de placas ou cilindros perfurados (Van Ham e colaboradores, 1983; Gutkowski et al, 1981);
- d) passagem forçada de ar por tubos porosos (*Air Sparged Hydrocyclone*) (Lelinski, 1993);
- e) passagem forçada de ar ou mistura ar/água através de abertura anelar ajustável (Minnovex S.A.) (Aliaga, 1996).

Flotação em coluna: Na coluna de flotação o efluente é alimentado a um terço da altura total, a partir do topo, em contracorrente com o fluxo de bolhas de ar, que são geradas na parte inferior da coluna por um *sparger* ou elemento poroso.

A coluna de flotação MicrocelTM utiliza dispersões de bolhas com 100 a 400 μm de diâmetro geradas pelo *sparger* MicrocelTM. Este consiste de um misturador estático em linha e uma bomba centrífuga, Figura 10. O efluente tratado é reciclado da base da coluna e introduzido no misturador estático, onde o gás injetado e o líquido são misturados em condições altamente cisalhantes resultando na dispersão de bolhas. A mistura ar(bolhas)-líquido é introduzida próximo a base da coluna. Davis, citado por Gebhardt et al. (1994),

reporta que o tamanho de bolha é controlado pela velocidade do fluxo através do *sparger*, vazão de gás e concentração de tensoativo.

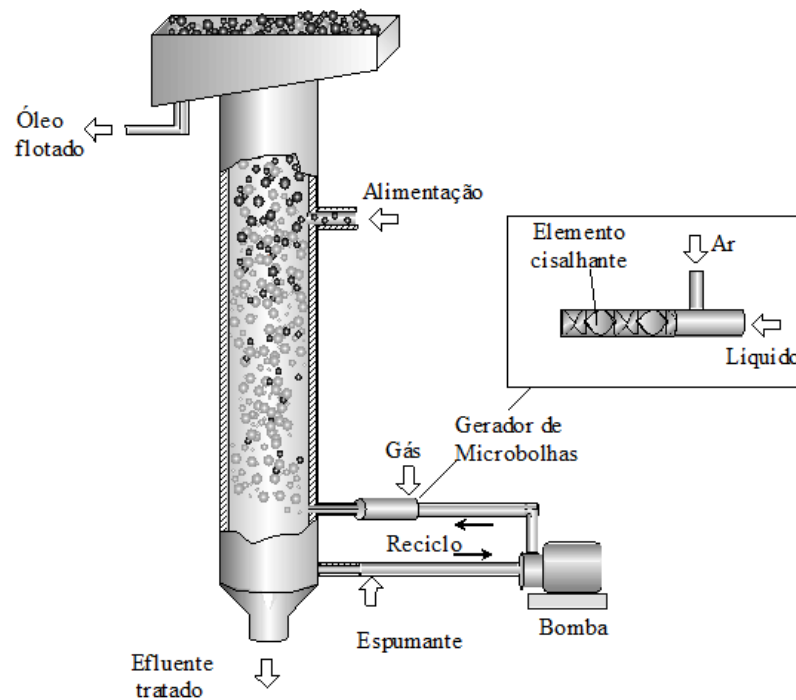


Figura 10. Sistema de flotação em coluna MicrocelTM.

Em estudos piloto realizados por Gebhardt et al. (1994), utilizando uma coluna de aço de 20,3 cm de diâmetro por 4,5 m de altura no tratamento de águas oleosas com diâmetro médio de gotas de óleo entre 10 e 15 μm , a remoção de óleo oscilou entre 80 a 98 %, dependendo da concentração de alimentação e das condições de operação (velocidade superficial de alimentação, aeração e dosagem de coletor). Para baixas concentrações de óleo na alimentação (73 mg/L) a concentração de óleo na descarga ficou em 13 mg/L e para concentrações de alimentação de 541 mg/L a concentração residual foi de 41 mg/L.

Gutkowski et al. (1994) realizaram estudos de flotação em coluna (5 cm de diâmetro por 85 cm de altura) utilizando como gerador de bolhas uma placa de vidro porosa de 1,5 cm de diâmetro. O diâmetro médio das bolhas variou entre 0,45 a 1,5 mm. As emulsões tratadas possuíam 300 mg/L com diâmetro médio de gotas entre 6 e 8 μm . As seguintes conclusões foram estabelecidas:

1) A cinética de flotação foi encontrada como de primeira ordem com respeito a concentração de óleo, ou seja, pode ser descrita por uma equação do tipo:

$$\ln (C/C_0) = -kt \quad (7)$$

onde, C_0 e C são as concentrações de óleo inicial e no tempo t , respectivamente; k é a constante que expressa a cinética de flotação. Também Van Ham et al. (1983) e Pal e Masliyah (1990) obtiveram uma cinética de primeira ordem estudando a flotação de óleos emulsificados em colunas.

2) A recuperação de óleo a qual é uma função da velocidade superficial de ar (baseada na área da placa porosa) foi maximizada a uma velocidade crítica de ar (V_c) de 0,4 cm/s. O maior diâmetro das bolhas acima da V_c teve uma influência, mas não exclusiva, no decréscimo da eficiência de flotação. Van Ham et al. (1983) também atribuem o mau desempenho da flotação para altas velocidades de ar à coalescência das bolhas no distribuidor tipo placa porosa.

3) A constante cinética de flotação, “ K ”, aumenta exponencialmente com a concentração de eletrólito e força iônica da solução. A baixas concentrações de eletrólito ($C < 0,45$ M NaCl, e $C < 0,2$ M Na₂SO₄) uma maior capacidade de flotação foi alcançada pela diminuição do tamanho das bolhas. Entretanto, acima desta concentração foi alcançado um tamanho de bolha constante e mesmo assim a cinética de flotação mantém-se em ascensão. Este comportamento foi atribuído a compressão da dupla camada elétrica resultando em maior eficiência de adesão bolha-gota de óleo.

Gutkowski et al. (1994) também consideram a vazão de ar e concentração de eletrólito uma variável importante, especialmente quando *spargers* são utilizados para geração das bolhas de ar. Segundo Marrucci e Nicodemo (1967) o efeito da vazão de fluxo de ar na coalescência pode ser atribuído ao grande número de bolhas por unidade de volume, aumentando assim a frequência de colisões, principalmente junto a placa onde é gerado uma forte corrente de “convecção”.

Van Ham et al. (1983) investigaram a flotação em coluna para separação de óleo de emulsões O/A altamente estabilizadas. Os resultados obtidos indicaram que a cinética de flotação foi dependente da velocidade superficial de gás no distribuidor, do tipo de distribuidor e do tamanho de gotas. Segundo o autor o desempenho da coluna foi altamente afetado pelo método de distribuição do ar, distribuidores do tipo placa multiperfurada são mais eficientes que as placas porosas e distribuidores do tipo placa com apenas um furo.

Pal e Masliyah (1990) estudaram a separação de óleos emulsificados em concentrações relativamente altas, na faixa de 0,25 a 8 % em volume. A recuperação de óleo diminuiu com o aumento da concentração de óleo na alimentação, aumento da vazão de alimentação e concentração de surfatante. As bolhas de ar foram geradas por um *sparger* em borracha.

Air Sparged Hydrocyclone (ASH) – Este equipamento consiste num cilindro de parede interna porosa, um cabeçal de ciclone convencional e um pedestal localizado no fundo do cilindro poroso (Figura 11).

Na flotação ASH o efluente é alimentado tangencialmente através do cabeçal (*header*) de ciclone convencional dentro do tubo poroso, o qual desenvolve um fluxo em redemoinho de certa espessura na direção radial (*swirl layer*). A alta velocidade do fluxo cisalha o ar injetado pela parede do tubo poroso em pequenas bolhas que deslocam-se rapidamente para a parte central do cilindro. As partículas colidem com essas bolhas e, após aderirem, são transportadas radialmente para espuma formada na região axial. A espuma formada é suportada pelo pedestal e move-se verticalmente ao longo do eixo do ciclone na direção do tubo *vortex finder* sendo descarregado (*overflow*). A água oleosa tratada é descarregada pelo fundo (*underflow*) através de uma abertura anelar fornecida entre a parede do tubo e o pedestal.

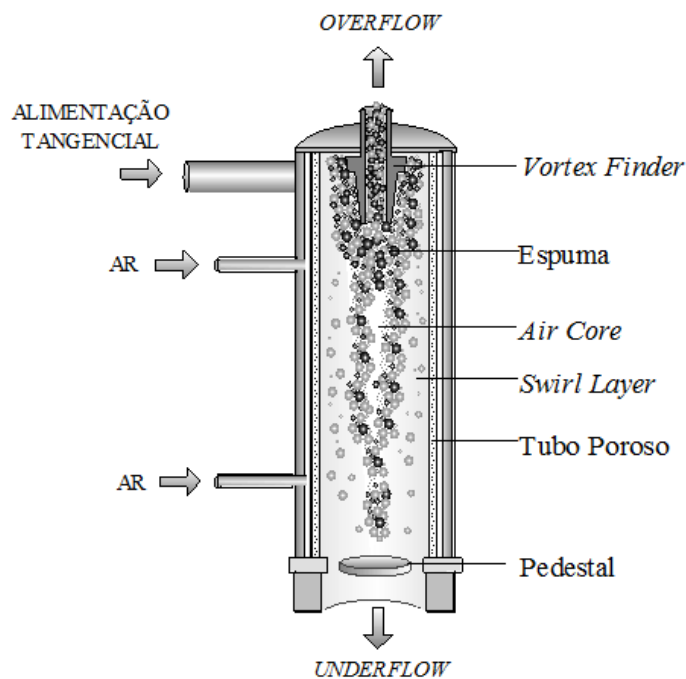


Figura 11. *Air Sparged Hydrocyclone (ASH)*.

Nos últimos anos a flotação ASH tem sido objeto de pesquisa em vários outros campos além da indústria mineral, tais como a indústria do papel, alimentícia, petroquímica, etc. A alta capacidade de processamento do ASH, de 100 a 300 vezes a capacidade de uma célula de flotação convencional, deve-se ao curto tempo de residência, menos de um segundo em um sistema de 2 polegadas (Lelinski, 1993).

Beeby e Nicol (1993) alcançaram remoções de turbidez da ordem de 96 % tratando emulsões estabilizadas quimicamente com concentração inicial de óleo de 440 mg/L e distribuição de tamanho de gotas 90 % abaixo de 10 μm . Como agente desestabilizante foi utilizado um polímero floculante catiônico de alto peso molecular. A máxima remoção de turbidez foi alcançada quando o pedestal estava completamente elevado, ou seja, pequena abertura anelar, resultando num fluxo de *underflow* de 50 % do total alimentado. Entretanto, o autor concluiu que a viabilidade do método está na operação com o pedestal na posição mais baixa, com um tratamento secundário do *underflow*. Nestas condições a vazão de *underflow* foi de 88-94 % da alimentação, mas a concentração de óleo mínima atingiu valores de 50 mg/L.

A separação de óleos emulsificados em um ASH necessita do controle de dois grupos de variáveis de processo (Lelinski, 1993):

- 1) as condições químicas das interfaces óleo/água e ar/água, controlada pela adição de surfatante e floculante;
- 2) as condições de operação (vazões de ar e água e tamanho das aberturas de *overflow* e *underflow*).

Célula Jameson ou a Jato – Neste sistema o ar autoaspirado por um venturi e o efluente são misturados em um tubo vertical (*downcomer*), onde ocorre a formação dos agregados bolhas-gota. A mistura é descarregada num tanque separador, onde os agregados bolha-gota ascendem a superfície e a efluente tratado é descarregado pela parte inferior do mesmo (Figura 12).

Santander (1998) estudou a separação de óleos emulsificados por flotação a jato. O pesquisador desenvolveu um sistema de flotação a jato modificada baseado na otimização das condições hidrodinâmicas da floculação/coalescência e minimizando problemas de curto circuito. A eficiência deste novo processo é da ordem de 97 %, com capacidade de tratamento de 592 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{dia}$. Devido a simplicidade de seu design, apresenta um grande potencial para o tratamento de efluentes oleosos.

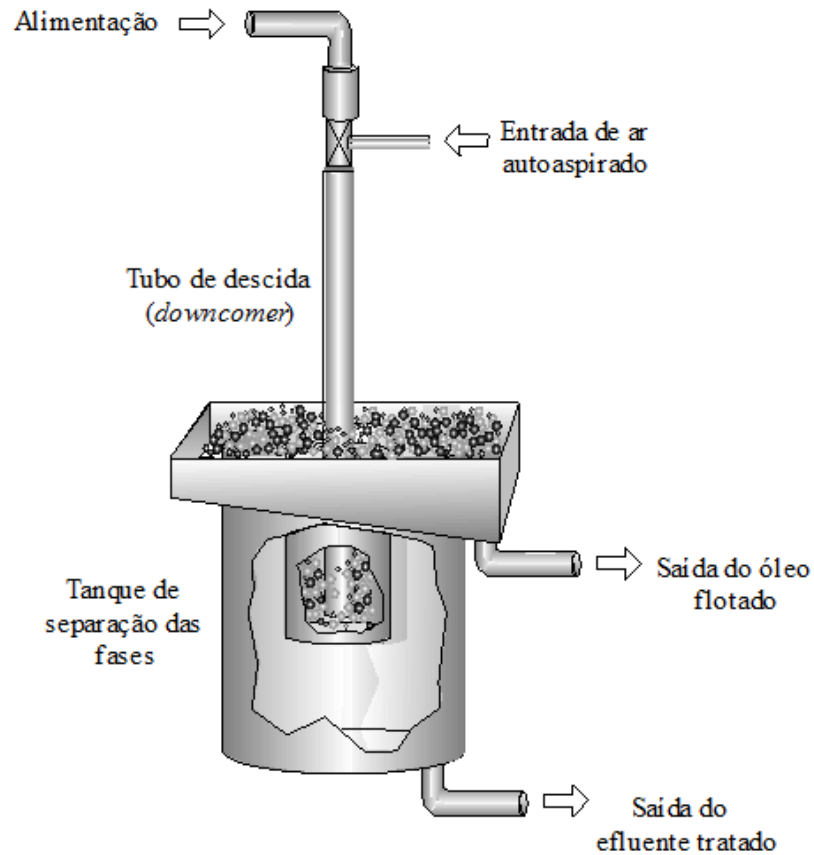


Figura 12. Célula Jameson modificada (Santander, 1998).

2.2.3. Tratamento de águas oleosas em plataformas marítimas

A planta de tratamento de águas oleosas é composta por processos que utilizam basicamente o princípio da força da gravidade para separação do óleo residual. As águas oleosas caracterizam-se pela sua elevada salinidade (90.000 mg/L de NaCl em média) e pela presença de partículas sólidas (areia, produtos de corrosão, etc), produtos químicos injetados na etapa de produção (Shioya, 1993). A seguir faz-se uma breve descrição do sistema de tratamento de efluentes oleosos de plataformas marítimas.

A água proveniente dos separadores de produção trifásicos é enviada primeiramente para um vaso desgaseificador, normalmente trifásico, para remoção do gás e uma parcela do óleo. Em seguida, a água passa através dos SAO's (separadores água/óleo), onde mais uma parcela do óleo é removida. Finalmente a água é enviada para o tubo de despejo ou *caisson* para ser descartada ao mar. Nesta última etapa também ocorre a recuperação de uma fração do óleo contido no efluente final.

Todo o óleo recuperado nas várias etapas do processo é enviado para um vaso ou tanque recuperador de óleo (SLOP), retornando ao processo. A Figura 13 apresenta o fluxograma do tratamento convencional de águas oleosas de plataformas marítimas.

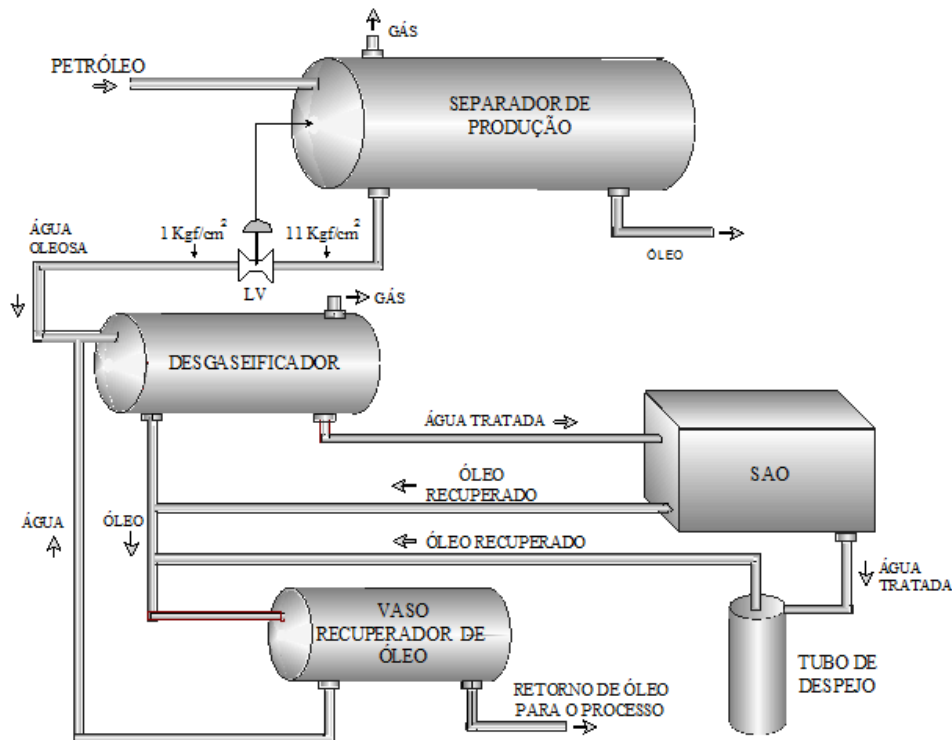


Figura 13. Fluxograma simplificado do sistema de tratamento de águas oleosas em plataformas marítimas (Ramalho, 1992).

Vaso Desgaseificador - Consiste basicamente em um vaso de baixa pressão cuja função principal é de promover tempo de residência suficiente para que todo o gás em solução se separe da fase aquosa. Esses vasos são na maioria trifásicos, isto é, além de permitir a separação gás/líquido, são projetados para que haja separação de óleo livre (Figura 14). Na prática, a separação óleo-água é comprometida pela agitação provocada pelo desprendimento de gás e pelo movimento ocorrido na interface gás-líquido. Esses fatores não permitem o crescimento de uma camada de óleo para que a interface óleo-água possa ser controlada (Ramalho, 1992). A Tabela VIII apresenta as principais características físico-químicas da água oleosa alimentada ao vaso desgaseificador, proveniente dos separadores de produção.

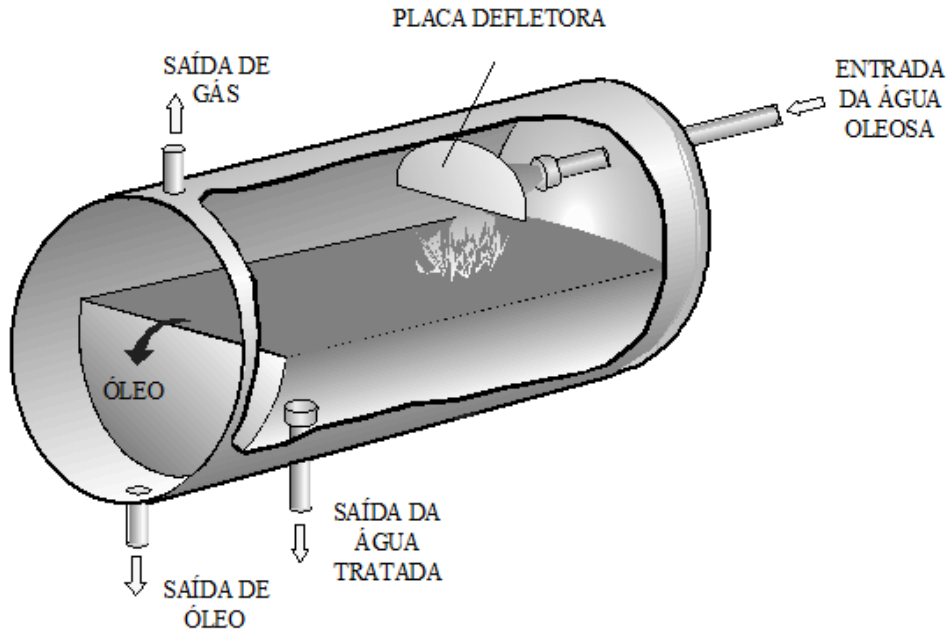


Figura 14. Vaso desgaseificador industrial utilizado no tratamento de águas oleosas em plataformas marítimas (Ramalho, 1992).

Tabela VIII. Características físico-químicas da água oleosa produzida em plataformas marítimas (Boletim técnico da PETROBRÁS).

Pressão, Kg/cm ²	10-12
Gás dissolvido (metano), mL/L	300-400
Temperatura, °C	55-65
Salinidade, g/L	60-90
Teor de óleo, mg/L (50 % < 50 µm)	500-800
Diâmetro médio de gotas após despressurização, µm	10-12
Sólidos suspensos, mg/L (90 % BaSO ₄)	30-70

Separadores Água-Óleo - A separação ocorre via circulação de um fluxo laminar, entre placas paralelas inclinadas, favorecendo a coalescência das gotículas em suspensão com o acúmulo de óleo nas paredes das placas, Figura 15. Apresentam internamente dois mecanismos básicos: o de placas paralelas e o de placas corrugadas. Segundo Ramalho (1992), os separadores SAO são comprovadamente ineficientes devido às incrustações e acúmulo de borra entre as placas, dificultando a manutenção. Em muitos casos as placas foram retiradas e o SAO opera como simples tanque de separação de óleo livre.

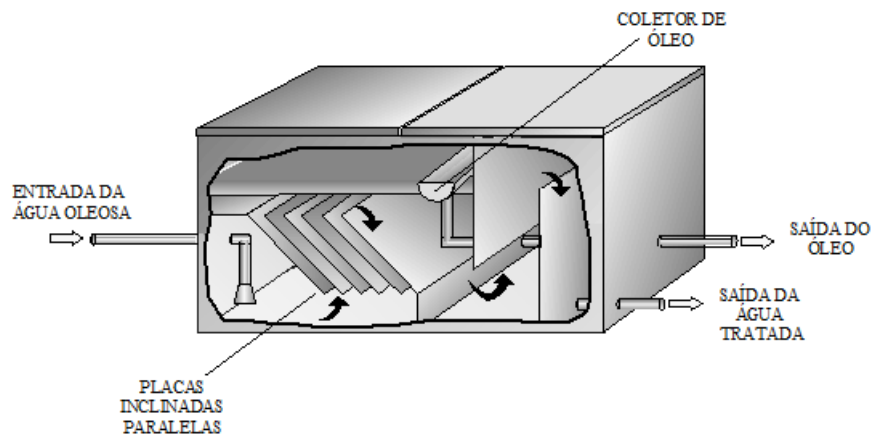


Figura 15. Separador água-óleo (SAO) utilizado no tratamento de águas oleosas em plataformas marítimas (Ramalho, 1992).

Tube de Despejo – São tubos com o fundo aberto para o mar, responsáveis pelo descarte da água tratada ao mar, também possuem a função de recuperar óleo.

Slop – É um tanque que recebe o óleo coletado nos diversos equipamentos, retornando-o para o processo.

3. EXPERIMENTAL

A parte experimental desta dissertação foi realizada primeiramente no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental - LTM e no Laboratório de Águas Oleosas - LAO. Este último, localizado na Refinaria Alberto Pasqualini - REFAP, foi especialmente projetado pelo CENPES-PETROBRÁS e o LTM com objetivo de pesquisar novas técnicas para o tratamento de águas oleosas. No encerramento deste trabalho foram realizados estudos de FGD *in situ*, na plataforma Namorado 1 - PNA-1.

Para os estudos piloto de modificação do vaso desgaseificador para o tratamento de águas oleosas em plataformas marítimas por flotação por gás dissolvido, foi projetado e construído um protótipo de um típico vaso desgaseificador (Apêndice III). Nos estudos de FAD em laboratório, também foi desenvolvido um sistema de geração de emulsões óleo/água, para simular a água oleosa tratada por este equipamento em plataforma. As emulsões O/A geradas foram caracterizadas quanto a distribuição de tamanho de gotas, diâmetro médio volumétrico e estabilidade. As variáveis estudadas no processo de FAD foram a forma de depressurização do fluxo saturado com gás, tipo de distribuidor de fluxo, concentração de polímero floculante, concentração de óleo inicial e vazão de alimentação.

Neste capítulo são descritos os materiais, métodos e as técnicas analíticas empregados na parte experimental desta dissertação, bem como as equações utilizadas na caracterização das águas oleosas e no monitoramento do processo de FAD.

3.1. ESTUDOS DE FAD PILOTO EM LABORATÓRIO

3.1.1. Materiais

As emulsões óleo/água foram preparadas utilizando-se petróleo, grau API médio (proveniente da plataforma PNA-2), localizada na Bacia de Campos-RJ. A água utilizada provinha da rede de água industrial da REFAP. As propriedades físico-químicas da água industrial e do óleo utilizado no preparo das águas oleosas são apresentadas nas Tabelas IX e X, respectivamente.

Tabela IX. Características físico-químicas da água industrial utilizada no preparo das emulsões óleo/água (30 °C).

Tensão Superficial, mN/m	72
Sólidos Suspensos, mg/L	6,10
Salinidade, mg/L	136,70
pH	6,5-7

Tabela X. Características físico-químicas do óleo empregado no preparo das emulsões óleo/água (30 °C).

Grau API	27,5
Densidade, g/cm ³	0,89
Viscosidade, cP	25,8
Tensão Superficial, mN/m	33

Com o intuito de reproduzir a salinidade e os sólidos suspensos da água oleosa industrial, foram adicionados à água, em alguns ensaios, sal refinado industrial e sulfato de bário (-75 µm) em concentrações de 60 g/L e 50 mg/L, respectivamente.

Nos ensaios de flotação empregou-se como agente desestabilizante o polímero floculante não iônico álcool polivinílico (C₂H₄O)_n, PM = 72.000, fabricado pela Vetec. Este produto, adquirido na forma granulada, foi previamente solubilizado em água destilada a 50°C formando uma solução *stock* com 16.000 mg/L. As soluções utilizadas nos ensaios de flotação possuíam concentração de 1.000 mg/L.

3.1.2. Métodos

Os procedimentos empregados para geração, caracterização e tratamento das águas oleosas por flotação por gás dissolvido são a seguir descritos.

3.1.2.1. Geração/caracterização das emulsões óleo/água

A montagem experimental para geração/caracterização das emulsões óleo/água foi desenvolvida visando simular algumas das características da água oleosa industrial, como: grande quantidade de gás dissolvido na água, concentração média de óleo de 600 mg/L, ΔP na válvula despressurizadora de 11 Kgf/cm² e diâmetro médio volumétrico de gotas de 12 µm após despressurização, concentração média de sólidos suspensos de 50 mg/L (BaSO₄), concentração média de NaCl de 6 % e temperatura média de 60°C.

A Figura 16 apresenta a montagem experimental utilizada nos experimentos de caracterização das emulsões O/A. Nos ensaios em que foram reproduzidas a temperatura e salinidade, água industrial foi condicionada com NaCl e aquecida (com vapor d'água) num tanque de 5 m³ provido de isolamento térmico. Esta solução ou somente a água industrial foi bombeada por uma bomba helicoidal de alta pressão até a válvula. O óleo foi introduzido no centro da tubulação através de um injetor localizado a 20 cm da válvula despressurizadora, evitando o acúmulo do mesmo nas paredes da tubulação e garantindo um teor constante. A

abrupta queda de pressão (Δp) decorrente da despressurização do fluxo pela válvula foi responsável pela emulsificação do óleo na água. Para a despressurização utilizou-se uma válvula do tipo agulha de 1 polegada.

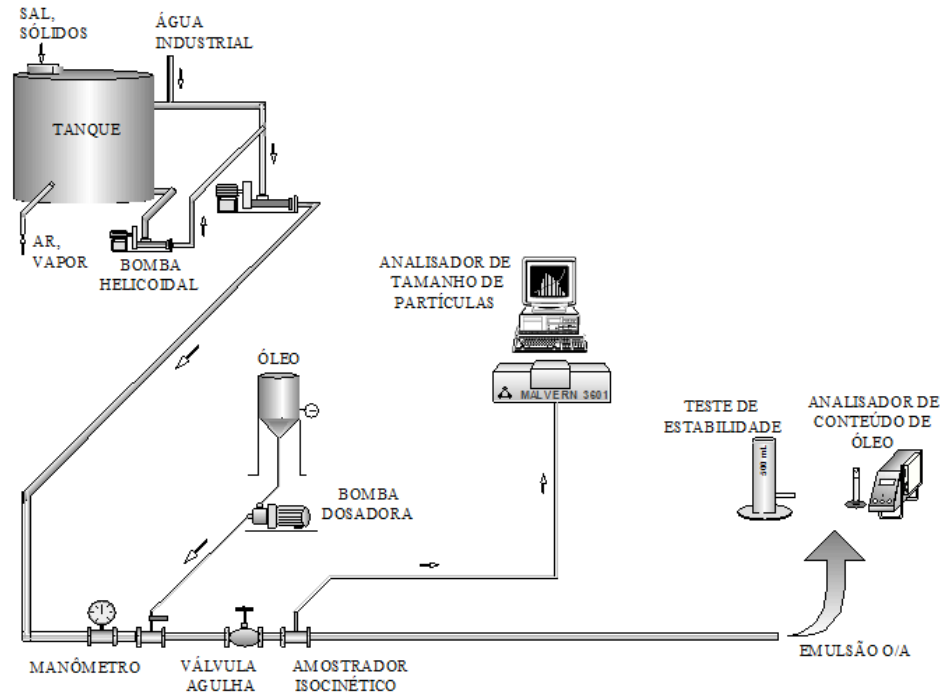


Figura 16. Fluxograma simplificado do sistema contínuo de geração/caracterização das emulsões óleo/água.

O objetivo desta montagem experimental foi estudar as características das emulsões formadas, como a distribuição de tamanho de gotas e a estabilidade, para diferentes pressões (Δp).

A distribuição de tamanho de gotas em função da pressão foi avaliada 15 cm após a válvula despressurizadora. A tomada de amostras foi realizada de modo contínuo através de um amostrador isocinético.

A melhor e mais direta indicação da estabilidade de uma emulsão pode ser obtida medindo-se a variação da concentração de óleo com o tempo provocada pela separação gravimétrica das gotas de óleo. Para determinação da estabilidade das emulsões foram coletadas amostras de 10 litros em vasos plásticos de 25 cm de diâmetro por 30 cm de altura. Os vasos possuíam uma saída pela parte inferior por onde foram coletadas amostras para análise do teor de óleo. As amostras, de 50 mL, foram coletadas nos tempos 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 minutos e 24 horas.

Geralmente a sedimentação da fase oleosa nas emulsões segue uma cinética de primeira ordem. Assim, o coeficiente de estabilidade (K_S), calculado a partir da equação abaixo, pode ser usado como um indicador da estabilidade da emulsão.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = -K_S.t \quad (8)$$

onde:

C_o - concentração inicial de óleo;

C_t - concentração de óleo após tempo t ;

K_S - coeficiente de estabilidade (s^{-1});

t - tempo (s).

De acordo com Van Ham et al. (1983) desde que no ponto de amostragem escolhido haja variação da concentração de óleo nas amostras coletadas, a estabilidade das emulsões pode ser descrita pelo coeficiente de estabilidade K_S .

3.1.2.3. Estudos de flotação por ar dissolvido

A Figura 17 apresenta o fluxograma empregado nos estudos de flotação por ar dissolvido. Água industrial ou do tanque de condicionamento (sal, sólidos e temperatura) foi bombeada por uma bomba helicoidal de alta pressão e introduzida na parte superior do saturador. O ar a vazão de 20 L/min ($1,2 \text{ m}^3/\text{h}$) foi introduzido também na parte superior do saturador. O óleo foi injetado na tubulação da água, previamente saturada com ar a 11 Kgf/cm^2 , a 20 cm da válvula despressurizadora. A brusca queda de pressão ocasionada pelas válvulas, além de dispersar o óleo também é responsável pela liberação do excesso de gás (ar) dissolvido sob a forma de microbolhas, semelhante ao ocorrido no sistema industrial.

Além das características da água oleosa, nos ensaios de flotação foi reproduzida uma das principais características de *layout* da planta industrial, que é o tempo de residência do fluxo na tubulação entre a válvula despressurizadora e o vaso desgaseificador. A despressurização do fluxo em plataforma é realizada por uma válvula LV (vide Figura 13) que controlam o nível dos separadores de produção. Após a despressurização o fluxo ainda leva aproximadamente 30 segundos até ser descarregado no vaso desgaseificador. Nos estudos piloto esta válvula foi representada pela válvula V1, cuja distância em relação ao vaso desgaseificador era de 20 m e o tempo de residência do fluxo entre a válvula e o vaso flotor de aproximadamente 1 min (para vazão de $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$).

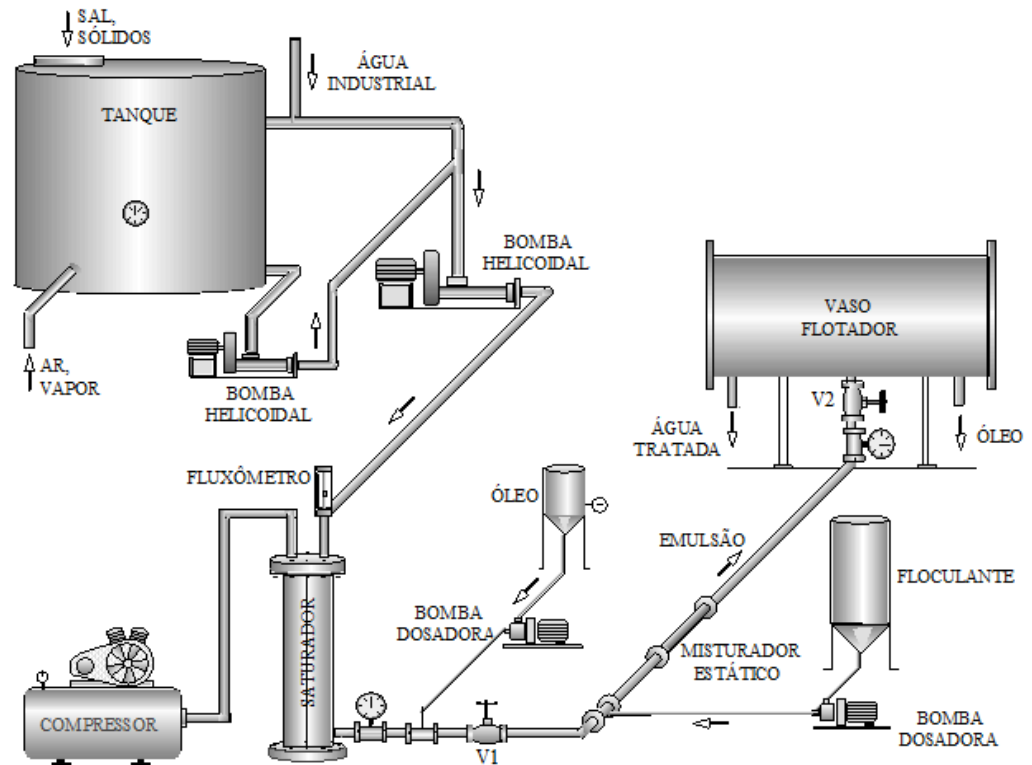


Figura 17. Fluxograma empregado nos estudos de flotação por ar dissolvido.

A seguir são descritos o sistema de floculação em linha e saturação da água com ar, assim como as modificações estruturais realizadas para transformação do vaso degaseificador em um flotação por ar dissolvido.

Saturação da água com ar

A pressão de saturação é uma variável operacional determinante da eficiência do processo de flotação por ar dissolvido (FAD), pois dela depende a quantidade de gás dissolvido no efluente e, conseqüentemente, a quantidade de microbolhas disponíveis para flotação. A saturação da água com ar foi realizada utilizando-se um saturador com leito de percolação especialmente projetado para trabalhar em altas pressões (11 Kgf/cm²), conforme ilustra a Figura 18.

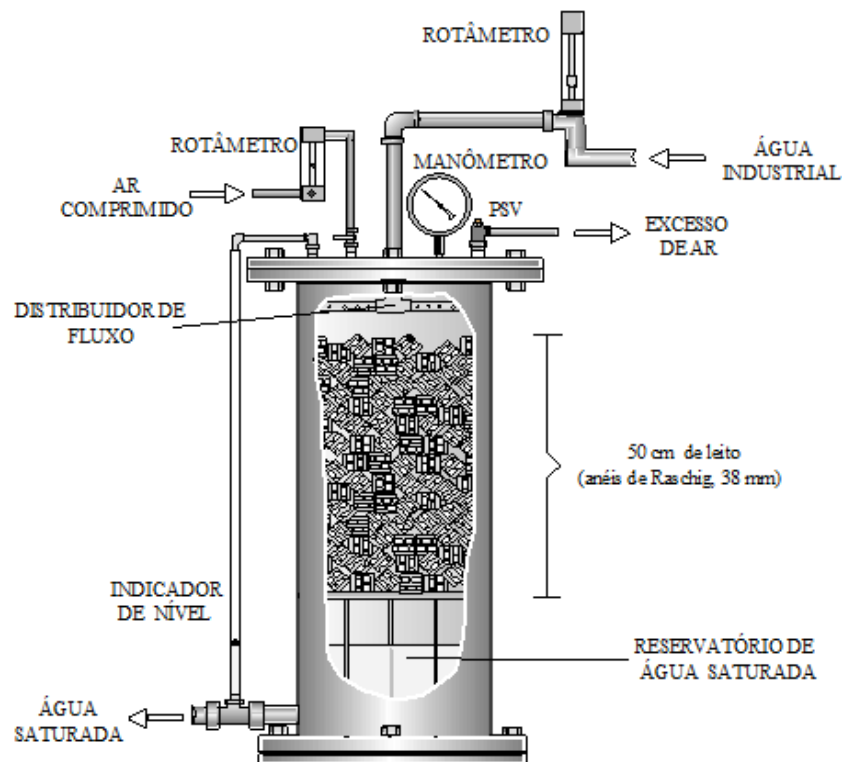


Figura 18. Saturador com leito de percolação utilizado para saturação da água com ar.

Esta elevada pressão de saturação (comparada com 3 a 4 Kgf/cm^2 normalmente praticado nos processos de FAD) foi adotada para reproduzir a quantidade de gás ocorrida naturalmente nas águas oleosas geradas em plataformas marítimas (em torno de 300 mL de CH_4 / L de água a pressão de 11 kgf/cm^2).

O saturador possuía um volume total de 67 litros (diâmetro = 30 cm e altura = 95 cm) e contava com um leito de percolação de 50cm altura, formado por anéis de *raschig*, e um reservatório de água saturada 30 cm (21 L). Os anéis de *raschig* eram de PVC e possuíam diâmetro e altura igual a 38 mm. Para o fornecimento de ar utilizou-se um compressor de funcionamento contínuo de 425 L/min. e com reservatório de ar comprimido de 257 L.

Sistema de floculação em linha

Antes da água oleosa ser admitida ao vaso flotor, logo após a válvula V1, foi realizado uma etapa de floculação em linha. A condição hidrodinâmica turbulenta necessária para promover a floculação foi obtida através de um misturador estático. Uma ampla variedade de *designs* é reportada na literatura, entretanto poucos modelos são efetivamente

usados na indústria (Rauline et al. 1998; Karqui et al. 1998). A Figura 19 ilustra o misturador estático utilizado, formado por elementos do tipo *Kenics*. Estes são chapas retangulares torcidas 180° e dispostas a 90° entre si, fornecendo uma sucessiva inversão de rotação do fluxo. O misturador estático, fabricado em aço inoxidável, era composto por 10 elementos com diâmetro e comprimento de 1,9 e 4 cm, respectivamente.

A solução do polímero flocculante (1.000 mg/L) foi injetada 20 cm antes do misturador estático a vazão de 30 mL/min. (nos ensaios onde houve variação da vazão de alimentação a dosagem de flocculante foi compensada variando-se a vazão de injeção).

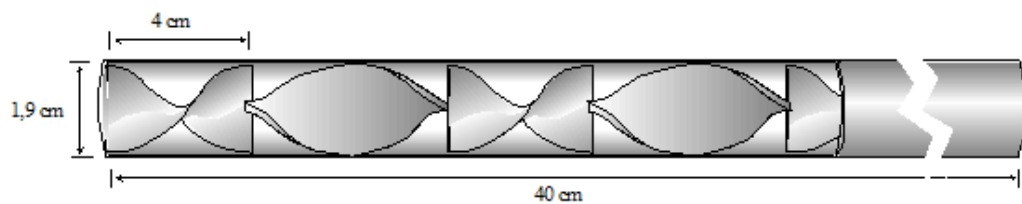


Figura 19. Misturador estático (elementos tipo *Kenics*) utilizado na etapa de flocculação prévia à flotação.

Vaso flotador (Desgaseificador modificado)

Foi projetado e construído um protótipo de um vaso desgaseificador com capacidade de 2 m³/h, mantendo-se a mesma relação diâmetro/comprimento e o mesmo tempo de residência do desgaseificador industrial ($\cong 7$ min.) O vaso desgaseificador protótipo foi construído em aço inox com 1,5 m de comprimento por 0,6 m de diâmetro (escala 1/3,3 do similar industrial), Figura 20.

As modificações estruturais em relação ao vaso desgaseificador original constituíram de um sistema de placas internas para controle da interface óleo-água, adaptação de um distribuidor de fluxo interno e uma segunda válvula despressurizadora (V2) próximo ao vaso desgaseificador/flotador.

As três placas internas (A, B e C), em acrílico, permitiram a descarga da água tratada pelo princípio de vasos comunicantes e o fácil controle do nível da interface óleo/água, permitindo a remoção do óleo flotado por transbordo quando a camada do mesmo atingisse uma espessura razoável (± 2 cm). As placas A e C mediam 42 e 40 cm de altura, respectivamente, com distância entre as mesmas de 1,1m, o que totalizava um volume útil de 230 L.

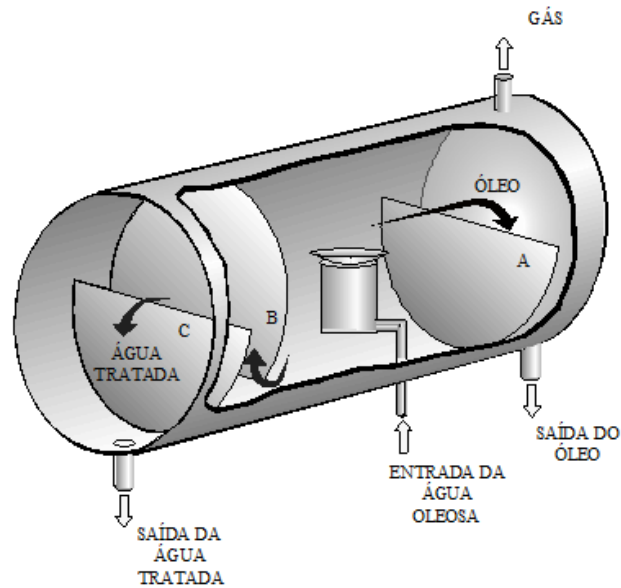


Figura 20. Vaso desgaseificador/flotador protótipo utilizado nos estudos de flotação por ar dissolvido.

A implantação de uma segunda válvula despressurizadora próxima ao vaso e um distribuidor de fluxo interno permitiu que a despressurização fosse feita próxima ao vaso, aproveitando o ar precipitado na forma de microbolhas.

A Figura 21 apresenta os quatro modelos de distribuidores de fluxo utilizados nos ensaios de flotação. Os distribuidores de fluxo do tipo tubular multiperfurado a e b, construídos em aço galvanizado, foram posicionados no fundo do vaso flotador. O distribuidor tubular simples “a” media 1 m de comprimento por 2,54 cm de diâmetro e possuía duas fileiras com 36 furos de 3 mm de diâmetro. Cada haste do distribuidor tubular composto “b” media 1 m de comprimento por 1,27 cm de diâmetro e possuía duas fileiras de 9 furos com 3 mm de diâmetro.

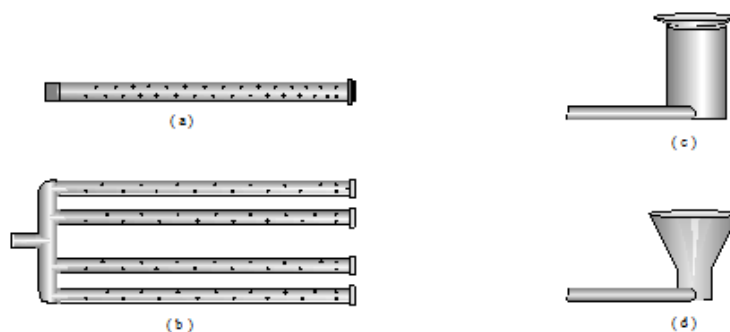


Figura 21. Distribuidores de fluxo testados nos estudos de FAD.

O distribuidor “c”, do tipo cilíndrico de entrada tangencial, com 12 cm de diâmetro e 17 cm de altura, incluía um difusor na parte superior para distribuir o fluxo lateralmente. O distribuidor “d” era do tipo cônico com entrada tangencial e possuía dimensões similares ao distribuidor “c” .

3.1.3. Técnicas analíticas

Anterior aos estudos de caracterização das emulsões óleo/água e FAD foi determinado para o óleo a densidade, grau API, viscosidade e tensão superficial. Para a água industrial foi determinado o pH, concentração de sólidos suspensos, salinidade e tensão superficial.

A coleta de amostras das águas oleosas para caracterização quanto ao teor de óleo e distribuição de tamanho de gotas foi efetuada através de amostradores isocinéticos. Estes amostradores consistem de um tubo, com 3,2 mm de diâmetro interno, em forma de “L” instalado no centro da tubulação por onde flui a água oleosa, como ilustrado na Figura 22.

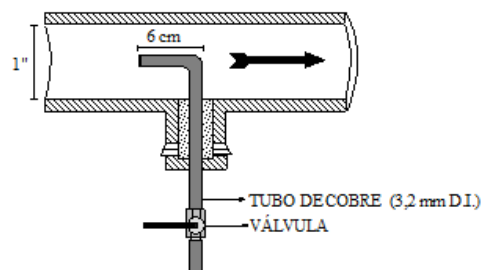


Figura 22. Amostrador/injetor utilizado nos ensaios de geração, caracterização e FAD de águas oleosas.

Determinação da concentração de óleo: A concentração de óleo foi determinada por um analisador Horiba OCMA-220. O princípio de operação deste equipamento está baseado no fato de que quase todos os petróleos e óleos derivados absorvem energia do espectro infravermelho com comprimento de onda entre 3,4 e 3,5 μm . A água também absorve energia infravermelho nesta faixa, mas alguns solventes, como por exemplo o fluoroclorocarbono, não absorvem. Deste modo o conteúdo de óleo presente na amostra pode ser determinado por um analisador infravermelho realizando-se uma extração, com algum solvente específico, do óleo da amostra. O solvente utilizado para as análises de teor de óleo foi o Flon S316.

Nos ensaios de FAD, foram coletadas no mínimo 4 amostras com aproximadamente 50 mL e os resultados apresentados representam a média aritmética das determinações com seu respectivo desvio padrão. Cada ensaio de flotação durou cerca de 4 horas. As amostras da água tratada foram coletadas somente após duas horas de estabilização do sistema, em intervalos de meia hora. Também foram coletadas, em intervalos maiores, amostras da alimentação. As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro e condicionadas com HCl. As determinações do conteúdo de óleo foram realizadas logo após a coleta das mesmas. Nos casos onde a análise de teor de óleo não pode ser feita de imediato, as amostras foram mantidas sob refrigeração.

O processo de flotação por ar dissolvido foi avaliado através da eficiência de remoção, calculada pela equação:

$$Er = \left[\frac{(Co - Cd)}{Co} \right] \cdot 100 \quad (9)$$

onde:

Co - teor de óleo na alimentação, mg/L;

Cd - teor de óleo na descarga, mg/L.

Distribuição de tamanho de gotas: As distribuições de tamanho de gotas das emulsões O/A foram determinadas com o analisador de tamanho de partículas Malvern modelo System 3601. O princípio de funcionamento deste equipamento está baseado na difração da luz *laser*. Segundo este princípio o ângulo de difração da luz *laser* é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. O equipamento foi utilizado com a lente de 63 mm, a qual permite a determinação de diâmetros entre 1,2 e 110 μm .

O analisador de tamanho de partícula Malvern 3601 permite a análise de amostras em poucos segundos fornecendo a distribuição dos tamanhos por número, área e volume, bem como o diâmetro médio. A distribuição de tamanho de gotas adotadas foi do tipo volume. Para o diâmetro médio das gotas adotou-se o diâmetro médio volumétrico, determinado segundo a equação:

$$d(4,3) = \frac{\sum di^4 \cdot ni}{\sum di^3 \cdot ni} \quad (10)$$

onde:

n_i - número de gotas de diâmetro d_i .

A medição da distribuição de tamanho de gotas foi realizada em linha e os resultados apresentados são a média aritmética de 3 (três) determinações.

Tensão superficial: As medidas de tensão superficial foram realizadas com um Tensiômetro Krüs modelo 8451, que utiliza o método do anel de du Noüy. O procedimento experimental foi verificado pela medida da tensão superficial da água.

Densidade: A densidade dos óleos foi determinada por picnometria.

Grau API: O grau API foi obtido pela seguinte equação:

$$^{\circ} API = \left(\frac{141,5}{\rho} \right) - 131,5 \quad (11)$$

onde:

ρ - densidade do óleo em g/cm^3 .

Viscosidade dinâmica (aparente): A viscosidade do óleo foi determinada com um viscosímetro de rotação variável Brookfield modelo LVT, o qual mede o torque necessário para girar um elemento imerso (*spindle*) no fluido analisado. A configuração adotada foi com o adaptador UL (*UL Adapter, closed with end cap*), especificamente projetado para fornecer grande sensibilidade a baixas viscosidades e que permite a imersão do tubo (recipiente) diretamente no banho térmico. A curva viscosidade x temperatura foi determinada variando-se a velocidade de rotação do *spindle* (*shear rate*) quando necessário, ou seja, quando o máximo valor de *shear stress* foi atingido (ultrapassou o valor máximo da escala) para determinada *shear rate*, esta foi gradualmente reduzida. O apêndice I apresenta os parâmetros operacionais empregados na determinação da viscosidade nas diferentes temperaturas.

Salinidade: A concentração de sal natural da água industrial foi medida com um condutivímetro, marca Digimed, modelo DM-31.

Sólidos Suspensos: A concentração de sólidos em suspensão da água industrial foi medida conforme sugerido pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1985).

Determinação da eficiência do saturador: A determinação da eficiência do saturador foi realizada através de uma modificação da técnica reportada por Bratby e Marais (1977). Empregando um recipiente similar, Bratby e Marais mediram os fluxos de ar precipitado e água saturada injetada, enquanto que neste trabalho mediu-se os volumes. A Figura 23 apresenta a montagem experimental e as etapas do processo de medição. A unidade de monitoramento da eficiência de saturação recebeu parte da carga total de água saturada produzida a vazão constante ($\cong 1$ L/min.). A depressurização foi realizada através de uma válvula agulha de 3/8", localizada na parte cilíndrica da unidade de monitoramento. Assim, o ar precipitado é acumulado na parte superior (cilindro graduado), enquanto a água flui para fora através de um controlador de nível externo.

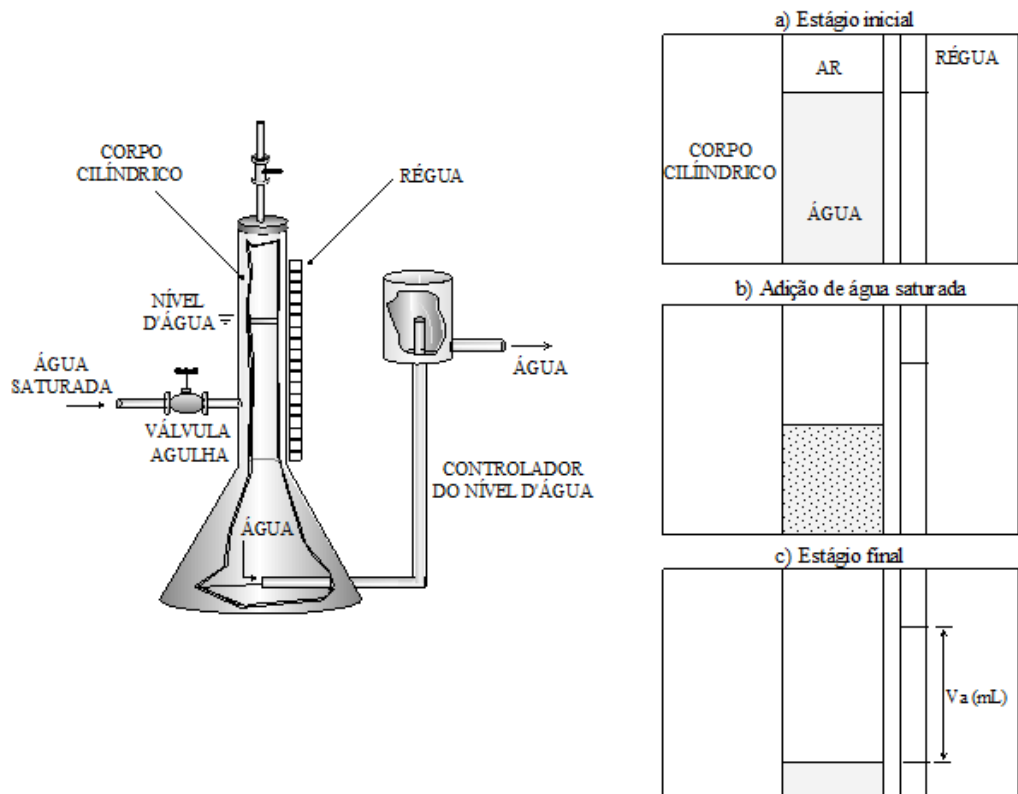


Figura 23. Montagem experimental utilizada para determinação da eficiência de saturação ar/água.

A seguinte equação permite obter o volume de ar precipitado por litro de água (S):

$$S = \frac{V_a}{V_w} \quad (12)$$

onde:

Va - volume de ar precipitado (mL);

Vw - volume de água saturada adicionada (L).

Calculou-se a eficiência de saturador (Es) a partir da equação:

$$Es = \left(\frac{S}{St} \right) \cdot 100 \quad (13)$$

onde:

S - solubilidade do ar em água determinada experimentalmente (mL/L.);

St - solubilidade teórica (mL/L).

O valor teórico de ar que precipita (St), previsto pela Lei de Henry, em função da temperatura e da pressão foi determinado através de equações, conforme apresentado no Apêndice I.

3.2. ESTUDOS DE FAD PILOTO *IN SITU* - PLATAFORMA PNA-1

Dando continuidade ao estudo de modificação do vaso desgaseificador em uma unidade de FAD, foram realizados alguns ensaios com o efluente industrial na Plataforma Namorado 1, localizada na Bacia de Campos, RJ. Estes ensaios visaram avaliar o desempenho do vaso flutuador protótipo em condições reais de operação.

O desgaseificador/flotador protótipo foi instalado no *deck* de produção próximo ao desgaseificador industrial (Apêndice III). A água oleosa alimentada ao protótipo provinha de um amostrador isocinético, localizado na saída de água do vaso separador de produção, a montante da válvula controladora de interface “LV” (válvula despressurizadora).

Nos ensaios foram mantidas as configurações de válvulas, disposição do misturador estático e ponto de injeção de floculante dos ensaios realizados em laboratório. Foram avaliados a influência da forma de despressurização do fluxo, concentração de floculante e vazão de alimentação.

Os ensaios tiveram duração média de 8 horas, com amostras (no mínimo 3) coletadas em intervalos de uma hora, após duas horas de estabilização do sistema em novas condições de operação. As amostras foram coletadas em três pontos distintos do sistema e avaliaram a concentração de óleo na saída do separador de produção (alimentação dos desgaseificadores

industrial e protótipo) e nas descargas de ambos desgaseificadores. As análises de teor de óleo foram feitas com Horiba para amostras das descargas, e através do espectrofotômetro para as amostras de alimentação, devido ao elevado teor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. GERAÇÃO DAS EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA

Com a metodologia desenvolvida para simulação das águas oleosas industriais, descrita na parte experimental, foram geradas emulsões óleo/água, estabilizadas mecanicamente, com as características apresentadas na Tabela XI.

Tabela XI. Variáveis controladas na simulação das águas oleosas, segundo o método da homogeneização por válvulas.

Variáveis	Faixa
Concentração de óleo, C_o	250 a 695 mg/L
Diâmetro médio volumétrico de gotas, $d_{(4,3)}$	10 a 70 μm
Temperatura, T	ambiente a 60 ^o C
Concentração de NaCl, [NaCl]	0 e 60 g/L *
Sólidos suspensos (BaSO_4), [BaSO_4]	0 e 50 mg/L *

* = concentração natural da água industrial.

4.1.1 Dispersão óleo/água

Nesta técnica utilizada para simulação das águas oleosas, a mistura bifásica água/óleo, sujeita a altas pressões, foi forçada a passar por uma válvula (válvula despressurizadora). O óleo foi injetado na tubulação da água a 20 cm da válvula despressurizadora, assim a mistura água/óleo ao passar através da abertura fornecida pela válvula foi homogeneizada, com o óleo dispersando-se na água. A dispersão óleo/água segundo este método é vantajosa, em relação aos métodos de agitação mecânica e recirculação por bombas centrífugas, quando se trabalha em nível piloto, pois emulsões finas podem ser formadas rapidamente, com boa reprodutibilidade e de modo contínuo.

A Figura 24 apresenta o diâmetro médio de gotas das emulsões O/A em função da queda de pressão ocasionada pela válvula (Δp), para diferentes temperaturas. Observou-se que um aumento no Δp resultou num expressivo decréscimo do diâmetro médio volumétrico de gotas. Esta relação entre o Δp imposto e o diâmetro médio de gotas está de acordo com outros trabalhos reportados sobre a dispersão líquido-líquido utilizando diferentes componentes hidráulicos, como: misturadores estáticos (Al Taweel e Walker, 1983), válvulas homogeneizadoras (Dickinson, 1994) e placas de orifício (Santander, 1998). O fenômeno da dispersão tem sido extensivamente pesquisado e baseiam-se nos estudos publicados por

Kolmogorov em 1949 (Baldyga and Podgórska, 1998). Os principais fatores responsáveis pelo tamanho de gotas nas dispersões ($d_{m\acute{a}x.}$), segundo Kolmogorov, são a taxa de dissipação de energia por unidade de massa do fluido (ϵ), tensão interfacial líquido/líquido (σ) e a densidade da fase contínua (ρ_c). A relação proposta por este pesquisador prevê que um incremento em ϵ , mantendo σ e ρ_c constantes, reduz o tamanho das gotas.

Uma gota suspensa em um líquido (fase contínua), será dividida se as tensões geradas pela turbulência da fase contínua excederem as forças estabilizantes devido a tensão interfacial e viscosidade da gota (Baldyga e Podgórska, 1998). Dickinson (1994) reporta que a emulsificação é um processo extremamente ineficiente, de modo que para se formar uma emulsão com gotas de tamanho microscópico são necessárias pressões elevadas, ou seja, é necessário a aplicação de uma grande quantidade de energia. Segundo este mesmo autor, a velocidade de dissipação de energia média por unidade de volume, pode ser obtida pela equação:

$$E = \frac{\Delta p}{t_p} \quad (14)$$

onde:

t_p - tempo médio de passagem de um pequeno elemento de fluido através da válvula.

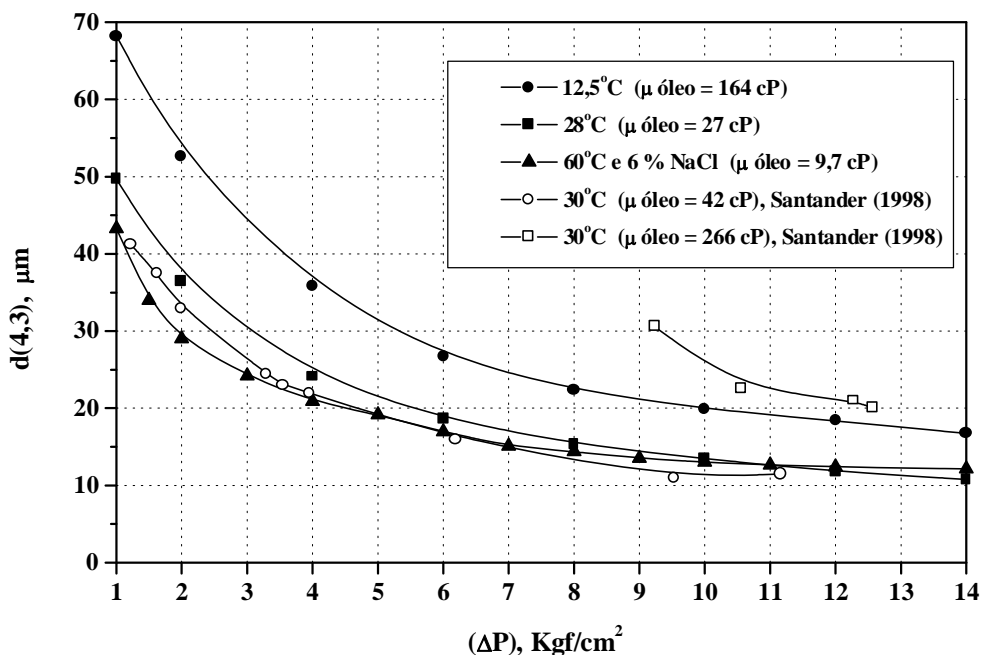


Figura 24. Diâmetro médio volumétrico de gotas das emulsões óleo/água em função da pressão de homogeneização, para diferentes temperaturas e $C_o = 600$ mg/L.

Os resultados também indicaram que emulsões mais finas são formadas a temperaturas mais elevadas da água e do óleo. A temperatura mostrou grande efeito no comportamento reológico do óleo, principalmente abaixo de 25 °C, onde uma pequena variação resultou numa significativa variação da viscosidade, conforme mostrado na Figura 25. A diminuição do diâmetro médio de gotas pode ser explicada pela diminuição da viscosidade da fase interna (η_i). Quando reproduziram-se as variáveis da água industrial, temperatura (60 °C) e concentração de NaCl (6 %), observou-se que o diâmetro médio de gotas foi similar ao das emulsões geradas a 28 °C, principalmente para valores elevados de Δp .

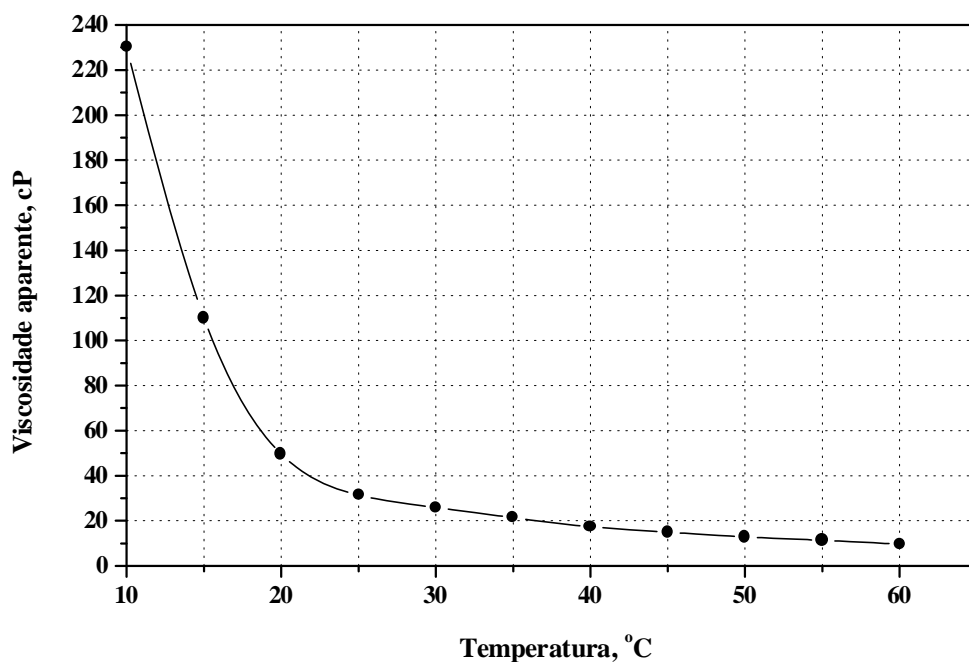


Figura 25. Viscosidade do óleo (petróleo) empregado na geração das emulsões O/A em função da temperatura.

A influência da η_i no tamanho de gotas pode ser explicado considerando o efeito tempo-escala na deformação das gotas e a dissipação de pequenos redemoinhos associado ao fluxo turbulento. Os menores redemoinhos produzem as menores gotas mas possuem tempo de vida mais curto. Aumentando a viscosidade da fase dispersa, aumenta o tempo de deformação e então aumenta o tamanho dos redemoinhos, que duram tempo suficiente para causar a deformação necessária para a fragmentação. Assim, quando η_i aumenta, as gotas são quebradas pelos maiores redemoinhos, resultando em emulsões mais grosseiras. Também a ruptura por cisalhamento laminar do fluxo é fortemente afetada pela viscosidade da fase

dispersa se esta for significativamente maior do que a viscosidade da fase contínua (Dickinson, 1994).

Estudos realizados por Middleman (1974) e Santander (1998) de dispersão líquido-líquido mostraram que a maior viscosidade da fase dispersa resulta em dispersões com diâmetro médios de gotas maiores. Santander utilizou placas de orifício como constrição hidráulica para geração de emulsões O/A. A relação entre o Δp e o diâmetro médio volumétrico de gotas, para dois tipos de óleo (médio - °API 28 e $\mu = 42$ cP e pesado - °API 20 e $\mu = 266$ cP), também apresentado na figura 24, foi muito similar a obtida neste trabalho.

As Figuras 26 e 27 exibem a distribuição de tamanho de gotas das emulsões O/A, para diferentes valores de Δp , geradas a 28 °C e $C_o = 600$ mg/L. Nas Figuras 28 e 29 é apresentado a distribuição de tamanho de gotas das emulsões O/A, geradas a 60 °C, 6 % de NaCl e $C_o = 600$ mg/L.

Walstra, citado por Dickinson (1994), atribuiu a fragmentação das gotas em válvulas ao efeito combinado do severo fluxo laminar na abertura fornecida pela válvula e da flutuação de pressão causada pelos redemoinhos turbulentos na região de entrada da mesma. De acordo com Dickinson, a redução do diâmetro médio e a distribuição de tamanho das gotas, ocasionada pela homogeneização, é coerente com a natureza randômica da fragmentação das gotas num fluxo turbulento. Existem flutuações expressivas nas condições de fluxo em diferentes regiões da válvula homogeneizadora durante a passagem do fluido através da mesma. Conseqüentemente, para uma dada pressão de homogeneização, haverá um diâmetro de gota crítico, d_c , o qual as maiores serão quebradas e as menores não.

Os estudos de distribuição de tamanho de gotas mostraram que um Δp de 11 Kgf/cm² produz uma emulsão com diâmetro médio volumétrico em torno de 12 μ m, semelhante as águas oleosas industriais. Com base nestes resultados foi adotada a temperatura mínima de 28 °C para os ensaios de FAD realizados com água “fria” e sem adição de NaCl.

Embora o aumento da temperatura de 28 °C para 60 °C e adição de 6 % de NaCl não causarem alterações expressivas na distribuição de tamanho de gotas e no $d(4,3)$, a estabilidade das emulsões formadas pode ser consideravelmente afetada.

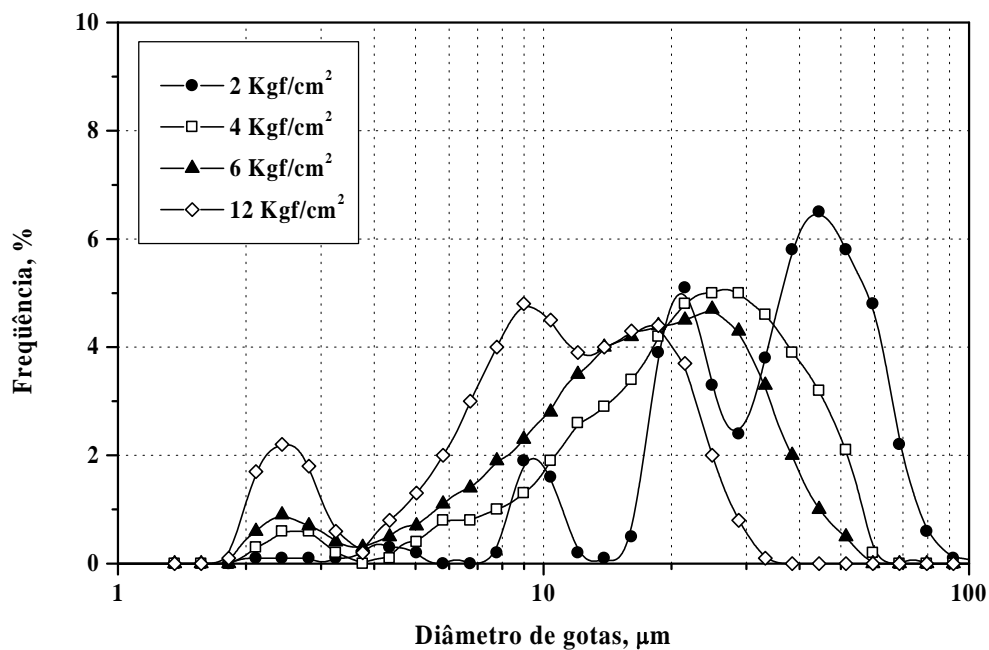


Figura 26. Frequência relativa de tamanho de gotas das emulsões O/A, para diferentes pressões de homogeneização (Δp), geradas a 28 °C e $C_o = 600$ mg/L.

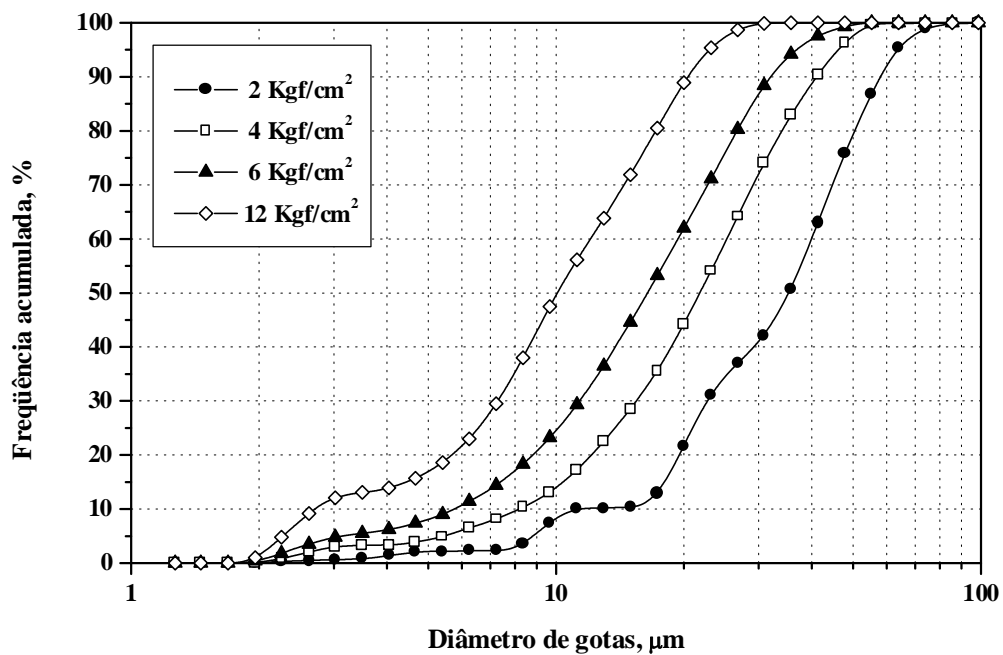


Figura 27. Frequência acumulada de tamanho de gotas das emulsões O/A, para diferentes pressões de homogeneização (Δp), geradas a 28 °C e $C_o = 600$ mg/L.

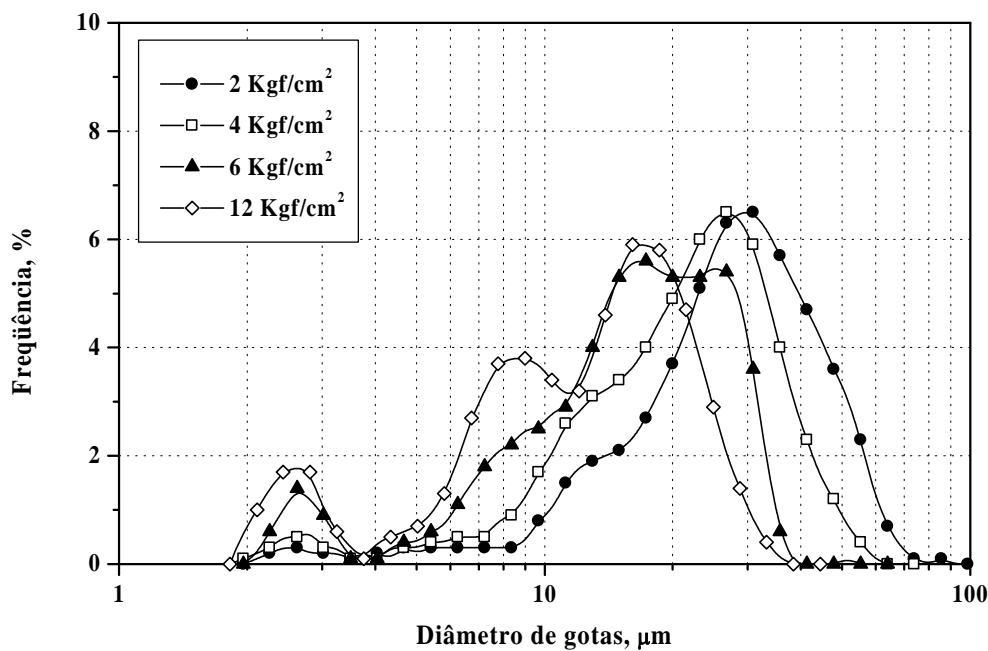


Figura 28. Frequência relativa de tamanho de gotas das emulsões O/A, para diferentes pressões de homogeneização (Δp), geradas a 60 °C, 6 % de NaCl e $C_o = 600$ mg/L.

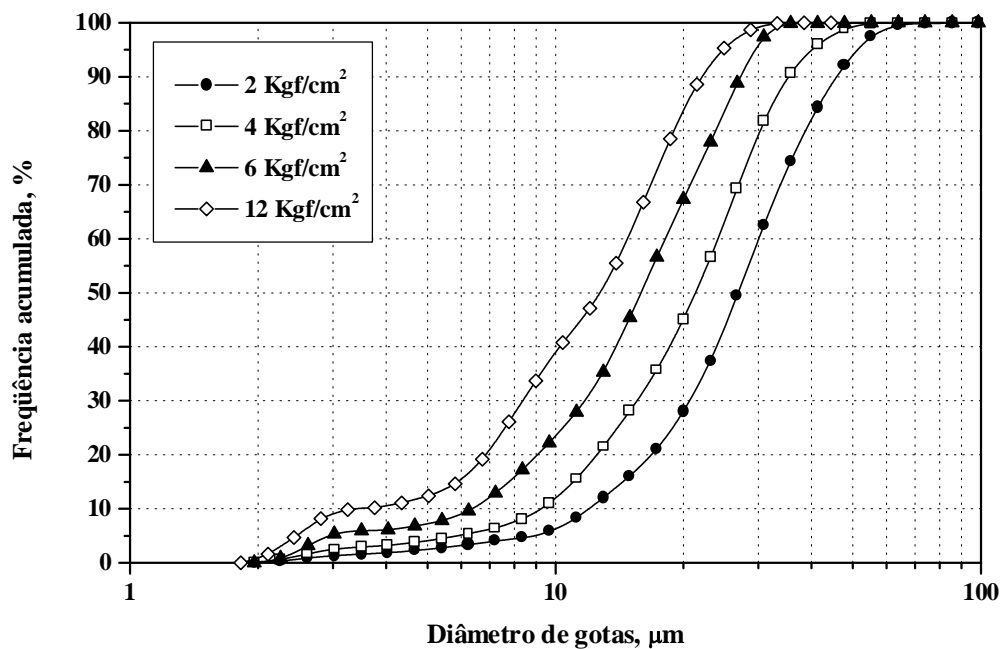


Figura 29. Frequência acumulada de tamanho de gotas das emulsões O/A, para diferentes pressões de homogeneização (Δp), geradas a 60 °C, 6 % de NaCl e $C_o = 600$ mg/L.

4.1.2 Estabilidade das emulsões óleo/água

As propriedades das emulsões, como a estabilidade, dependem principalmente de sua composição e do modo de preparação, visto que são sistemas heterogêneos, parcialmente dispersões, parcialmente colóides. O óleo emulsificado pode coalescer novamente após ser formado, visto que as gotículas dispersas no meio líquido colidem freqüentemente entre si (ou estão em contato permanente, como nas emulsões concentradas). A estabilidade de uma emulsão é consequência da interação entre as gotas (coalescência ou não) e da velocidade de flutuação. Segundo Spence e Masliyah (1989), em sistemas diluídos a colisão entre as gotas são pouco freqüentes e assim a coalescência é pouco importante. Nas emulsões diluídas, a melhor indicação de estabilidade pode ser a medida da mudança de concentração da fase dispersa em função do tempo de repouso. Como geralmente a separação (flutuação) da fase oleosa em emulsões O/A segue uma cinética de primeira ordem, Behie et al. (1982) propuseram a quantificação da estabilidade das emulsões em termos de um número, o coeficiente de estabilidade ou sedimentação (K_s), calculado a partir da equação (8). Segundo Lelinski (1993), valores de K_s menores de $0,001 \text{ h}^{-1}$ caracterizam emulsões altamente estáveis, já emulsões instáveis para valores de K_s maiores que 2 h^{-1} .

As Figuras 30 e 31 apresentam a variação da concentração de óleo em função do tempo de repouso, para as emulsões O/A geradas com diferentes diâmetros médios volumétricos. Os resultados indicaram que um menor diâmetro médio de gotas resulta em emulsões mais estáveis (isto é, maior concentração de óleo após determinado período de tempo), e mais diferenciado para as emulsões geradas a $28 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observou-se também que as emulsões preparadas com o mesmo diâmetro médio de gotas, mas sob condições diferentes, apresentaram estabilidades distintas. As emulsões geradas com $d(4,3)$ de $12 \text{ }\mu\text{m}$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ mostraram-se mais estáveis que as geradas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e 6 % de NaCl.

Esta diferença pode ser explicada pela maior interação entre as gotas dispersas, agregação pericinética, associada a diminuição da repulsão eletrostática. A concentração de NaCl possui efeito redutor da dupla camada elétrica, causado pela alta concentração de contraíons Na^+ . Na ausência destes íons, as gotas carregadas negativamente se repelem para formar uma dispersão mais estável. Segundo Sánchez et al. (1998) o aumento da temperatura favorece a coalescência das gotas.

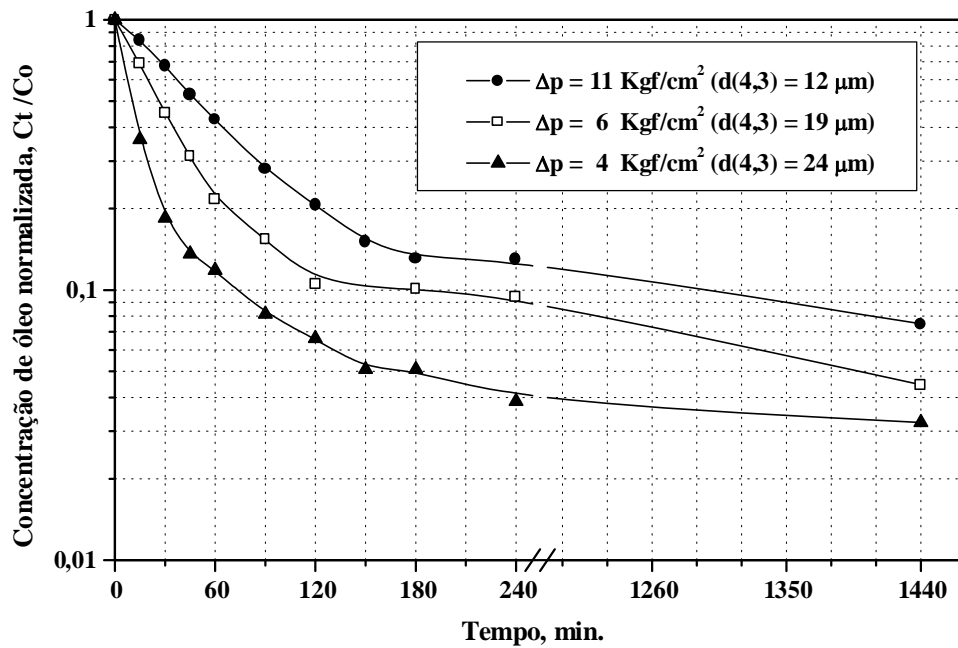


Figura 30. Concentração de óleo em função do tempo de repouso para emulsões geradas em diferentes Δp , a $28\text{ }^\circ\text{C}$ e $C_0 = 600\text{ mg/L}$.

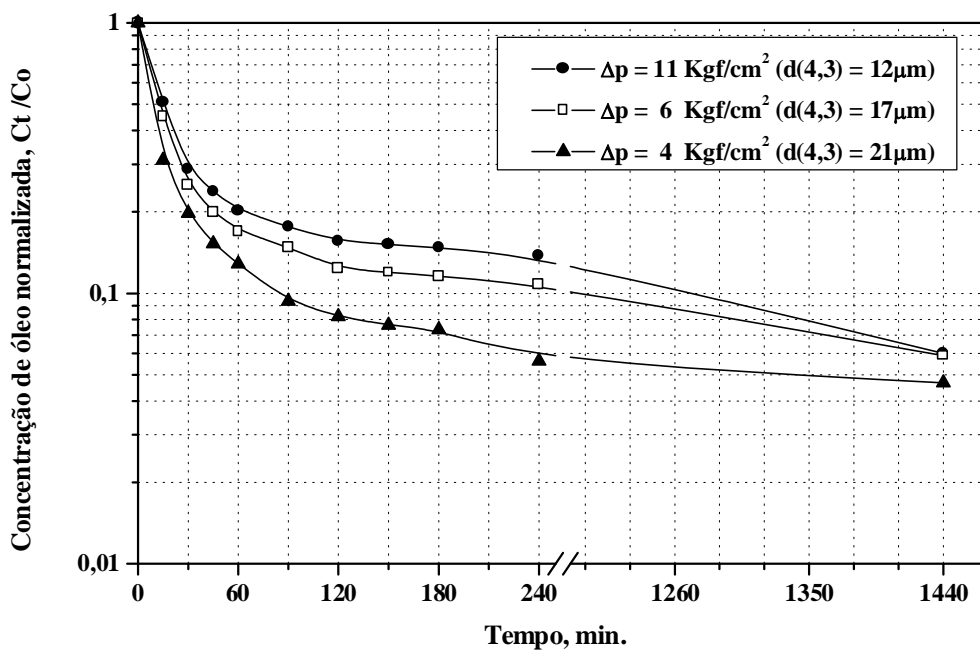


Figura 31. Concentração de óleo em função do tempo de repouso para emulsões geradas em diferentes Δp , a $60\text{ }^\circ\text{C}$, 6% NaCl e $C_0 = 600\text{ mg/L}$.

Santander (1998), no preparo de emulsões O/A por agitação mecânica, reportou que a concentração de gotas de óleo emulsificado em água foi reduzida em aproximadamente 45 % com o aumento da concentração de NaCl, não existindo diferença significativa entre 20.000 e 80.000 mg/L. Segundo Santander, a redução da espessura da dupla camada elétrica neste intervalo de concentração é praticamente a mesma.

Os resultados também apontaram dois estágios distintos de separação. Cada estágio foi aproximado segundo uma cinética de primeira ordem. A Tabela XII apresenta os coeficientes de estabilidade, calculados a partir da equação 8, para estes dois estágios. Nos primeiros estágios a cinética de separação é cerca de 30 a 200 vezes maior do que no segundo estágio. No segundo estágio de sedimentação todas as emulsões apresentaram estabilidades similares.

Tabela XII. Coeficiente de estabilidade das emulsões O/A, para diferentes diâmetros médios de gotas.

Coeficiente de Sedimentação, h ⁻¹					
d(4,3)	28 °C		d(4,3)	60 °C e 6 % NaCl	
	1º estágio	2º estágio		1º estágio	2º estágio
12 µm	0,78	2,92x10 ⁻²	12 µm	2,49	4,80x10 ⁻²
19 µm	1,59	3,87x10 ⁻²	17 µm	2,64	3,25x10 ⁻²
24 µm	3,38	1,80x10 ⁻²	21 µm	3,24	2,11x10 ⁻²

Em estudos de flotação de óleos emulsificados, vários autores tem constatado que a redução do diâmetro das gotas de óleo resulta em perda de eficiência de remoção de óleo. Entretanto, na maioria dos estudos publicados, as emulsões óleo/água utilizadas não foram caracterizadas detalhadamente com relação a sua estabilidade, não sendo possível saber o quão difícil é a sua separação.

Resultados de estabilidade similares foram reportados por Van Ham et al. (1983) para emulsões de óleo cru em água destilada. As emulsões com diâmetro médio de gotas de 11,2 µm e C₀ = 569 mg/L apresentaram K_S = 0,24 h⁻¹. Reduzindo o diâmetro médio para 1,9 µm resultou numa emulsão estável (K_S = 0,16 h⁻¹). Foram obtidas emulsões altamente estáveis (K_S ≤ 0,001 h⁻¹) somente adicionando-se um surfatante aniônico no preparo das emulsões (agora estabilizadas quimicamente).

Lelinski (1983) também determinou a estabilidade das emulsões de misturas betume/querosene em água. O autor obteve valores de K_S = 0,61 h⁻¹ para emulsões preparadas

sem a presença de surfatante e com diâmetro médio volumétrico de 7,4 μm . Nas emulsões preparadas com adição do surfatante aniônico Dodecil Sulfato de Sódio e com diâmetro médio volumétrico de 4 μm o valor de K_S foi de 0,34 h^{-1} .

Nas emulsões estabilizadas mecanicamente, geradas neste trabalho através da homogeneização de misturas água/óleo por válvulas, a distribuição de tamanho de gotas mostrou ser um fator determinante da sua estabilidade. A metodologia de geração de águas oleosas desenvolvida neste trabalho, permitiu produzir águas oleosas com concentração, diâmetro médio volumétrico de gotas e estabilidade semelhantes as encontradas nas águas oleosas de produção em plataformas marítimas. As emulsões apresentaram uma concentração média de 600 mg/L e diâmetro médio de gotas de 12 μm , onde aproximadamente 50 mg/L são muito estáveis.

4.2. ESTUDOS DE FLOTAÇÃO POR GÁS DISSOLVIDO

Como descrito na parte experimental, a característica mais importante das águas oleosas industriais, a qual sustentou a aplicação do processo de FGD como alternativa ao processo de separação gravimétrica, foi a presença de gás dissolvido, inerente as águas oleosas industriais. Além disso, este processo é amplamente utilizado para remoção de materiais finamente dispersos em virtude da produção de grande quantidade de microbolhas.

Primeiramente foram desenvolvidos estudos piloto de FAD com água oleosa gerada em laboratório e, posteriormente, estudos de FGD com o próprio efluente oleoso industrial em plataforma. A seguir são apresentados os resultados destes estudos.

4.2.1. Estudos de FAD piloto em laboratório

As variáveis estudadas nos ensaios de flotação em laboratório foram: geometria do distribuidor de fluxo, forma de despressurização do fluxo, concentração de floculante, vazão de alimentação (tempo de residência) e concentração de óleo inicial. Também foi avaliado a quantidade de ar envolvido no processo de FAD, a seguir descrito.

4.2.1.1. Saturação da água com ar

Os resultados dos estudos realizados para avaliar a quantidade de ar disponível na FAD, segundo a técnica descrita na parte experimental, são apresentados na Figura 32.

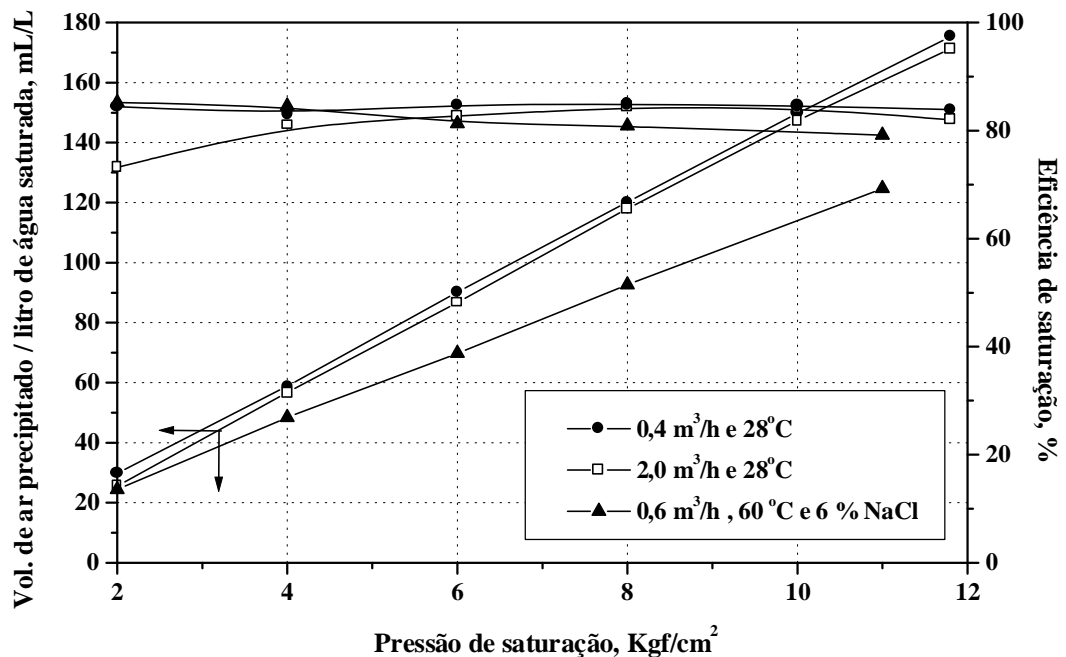


Figura 32. Eficiência de saturação e volume de ar precipitado por litro de água saturada em função da pressão.

Solari (1981) ressalta que a determinação da eficiência de saturação por este tipo de técnica leva em conta uma eficiência de liberação do ar de 100 %, o que muitas vezes não ocorre. Ou seja, o que as medidas indicam como ineficiência de saturação pode ser em parte devido a ineficiência de liberação do ar pela constrição. No entanto, se considerarmos que a eficiência de saturação e liberação do ar é igual tanto na constrição empregada na medição como nas constrições da unidade industrial (piloto), a liberação medida é a eficiência de saturação e liberação do ar que efetivamente representa a quantidade de ar disponível para a flotação.

Assim como previsto pela Lei de Henry, a quantidade de ar dissolvido na água industrial apresentou correlação linear com a pressão de saturação e quantidades menores de ar dissolvido em temperaturas mais elevadas. O aumento da vazão de água de 0,4 m³/h para 2,0 m³/h não implicou na redução da eficiência de saturação. As eficiências de saturação mantiveram-se entre 80 e 85 %, exceto para pressões baixas a vazão de 2,0 m³/h. Segundo Bratby e Marais (1977), para pressões abaixo de 3 Kgf/cm², o leito de percolação de 500 mm é insuficiente para alcançar uma saturação eficiente. Também reportam que para anéis de Raschig com 25 mm, a máxima vazão superficial foi de 2500 m³/m²/dia. Com a vazão

máxima de água alimentada ao saturador de 2,0 m³/h, empregada neste trabalho, o valor da vazão superficial foi de 320 m³/m²/dia, ou seja, trabalhou-se bem abaixo do limite previsto.

A cinética do processo de flotação é controlada principalmente pela hidrofobicidade das gotículas ou agregados e pela razão ar/sólidos. Normalmente, quanto maior a razão ar/sólidos, maior será a velocidade de flotação. Vários autores têm encontrado valores na faixa de 0,010 a 0,02 mg/mg como ótimos. Deve-se enfatizar que o valor ótimo de razão ar/sólidos esta vinculado a hidrofobicidade dos flocos.

Neste trabalho, para simular o efluente oleoso industrial, a água foi saturada a pressão de 11 Kgf/cm², portanto, trabalhou-se com razões ar/sólido muito superiores às empregadas nos processos de FAD em geral. Cabe lembrar que as águas oleosas industriais caracterizam-se pela elevada quantidade de gás metano dissolvido, em torno de 300 mL/L. Além do tipo de gás, a quantidade de gás dissolvido, são fatores que diferenciam o processo de FAD em laboratório do *in situ*. A tabela XIII mostra a razão ar/sólidos em função da pressão de saturação para C_o = 600 mg/L.

Tabela XIII. Razão ar/sólidos para diferentes pressões de saturação.

Pressão de saturação, Kgf/cm ²	Razão ar/sólidos, mL/mg (a 28 °C)	Razão ar/sólidos, mL/mg (a 60 °C)
2	4,82 x 10 ⁻²	4,07 x 10 ⁻²
4	9,67 x 10 ⁻²	8,07 x 10 ⁻²
6	1,45 x 10 ⁻¹	1,16 x 10 ⁻¹
8	1,98 x 10 ⁻¹	1,54 x 10 ⁻¹
10	2,54 x 10 ⁻¹	-
11	-	2,08 x 10 ⁻¹
11,8	2,84 x 10 ⁻¹	-

4.2.1.2. Influência de modificações estruturais

As modificações estruturais realizadas no vaso desgaseificador protótipo, visando transformá-lo em um vaso flotador, constituíram de um sistema de placas internas para controle do nível da interface óleo/água, descarga do óleo e da água tratada, da implantação de um distribuidor de fluxo e uma válvula despressurizadora próxima ao vaso flotador.

As placas para controle de nível permitiram que o óleo flotado acumulado na superfície, fosse removido por transbordo de forma contínua quando a espessura da camada

atingisse a espessura de aproximadamente 2 cm. Este era composto basicamente de óleo, (Apêndice III). A Figura 33 apresenta os resultados dos ensaios realizados para avaliar a influência do tipo de distribuidor de fluxo no desempenho do vaso desgaseificador/flotador. As condições operacionais adotadas são apresentadas na tabela XIV.

Tabela XIV. Condições operacionais dos ensaios realizados para determinar a influência do tipo de distribuidor de fluxo na eficiência de separação óleo/água por FAD.

vazão de alimentação,	0,6 m ³ /h	tempo de retenção,	23 min.
concentração média de óleo na alimentação,	500 mg/L	concentração de floculante,	3 mg/L
		temperatura média da água,	25 °C
despressurização,	11→6→0 Kgf/cm ²	temperatura média do óleo,	35 °C

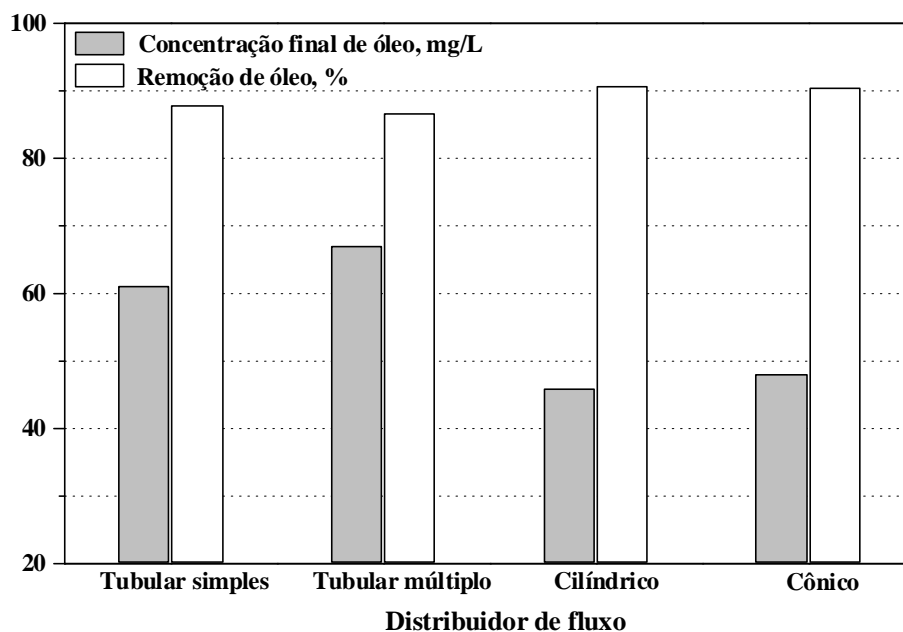


Figura 33. Influência do tipo de distribuidor de fluxo na eficiência de separação óleo/água por FAD.

Com relação a geometria do distribuidor de fluxo, observou-se que o tipo cilíndrico de entrada tangencial descartou a água tratada com menor conteúdo de óleo. Com este distribuidor, a eficiência de remoção atingiu 90,8% e a água descartada continha 46 mg/L de óleo. Estas variações estão associadas provavelmente com a turbulência gerada pelos distribuidores, resultando em arraste das gotas e bolhas mais finas. Observou-se que a turbulência foi maior nos distribuidores tipo tubular multiperfurado devido ao desprendimento de grandes bolsões de ar, como resultado da coalescência das bolhas nas paredes dos tubos.

Devido ao bom desempenho do desgaseificador/flotador com o distribuidor tipo cilíndrico de entrada tangencial, além das questões construtivas e operacionais (fácil construção e resistente ao encrustamento), optou-se pela utilização deste nos estudos seguintes.

4.2.1.3. Influência da forma de despressurização do fluxo

O objetivo destes ensaios foi avaliar a influência da forma de despressurização do fluxo na eficiência de remoção de óleo. Essa mesma foi realizada, de forma escalonada nas duas válvulas, V1 e V2. A válvula V1 representou a condição industrial, ou seja, distante do vaso desgaseificador e a válvula V2, posicionada na entrada do vaso, a inovação. Na Figura 34 nota-se claramente a existência de um ponto ótimo de pressão entre as válvulas, a aproximadamente metade da pressão total do fluxo, para os ensaios realizados segundo as condições apresentadas na Tabela XV. A Figura 35 apresenta o efeito da forma de despressurização para pressão de 8 Kgf/cm², como ocorre em alguns sistemas de tratamento de águas oleosas em plataformas. O comportamento foi muito similar ao da despressurização a partir de 11 Kgf/cm² e pode ser explicado pelos mesmos mecanismos.

Tabela XV. Condições operacionais adotadas para avaliar a influência da forma de despressurização do fluxo na eficiência de separação óleo/água por FAD.

vazão de alimentação,	0,6 m ³ /h	tempo de retenção,	23 min.
concentração média de óleo na alimentação,	568 mg/L	concentração de flocculante,	3 mg/L
		temperatura média da água,	25 °C
despressurização,	11→PEV→0 Kgf/cm²	temperatura média do óleo,	35 °C

PEV = pressão entre-válvulas.

A despressurização do fluxo é responsável por dois fenômenos importantes que ocorrem simultaneamente: a dispersão do óleo e a precipitação do excesso de ar dissolvido na forma de microbolhas. As variações nas eficiências de remoção podem ser explicadas por estes dois fenômenos.

Quando a despressurização foi realizada em apenas uma etapa, somente na válvula V1 (pressão entre válvulas 0), localizada a 20 metros do vaso flotador, semelhante ao ocorrido na planta industrial de tratamento de águas oleosas, o processo não apresentou um bom desempenho. A eficiência de remoção de óleo foi de 39 %, descartando a água tratada com concentração de óleo de 347 mg/L. O mau desempenho do processo de FAD nestas condições operacionais deve-se a coalescência das microbolhas na tubulação, provocando o desprendimento de grandes bolhas (bolsões) de ar no vaso flotador, as quais promovem

elevada turbulência propiciando o arraste de óleo. Também a elevada emulsificação do óleo devido ao ΔP de 11 Kgf/cm² diminui a eficiência de floculação.

Para a despressurização realizada de forma escalonada (11→6→0) a eficiência de remoção foi de 89 % com concentração de óleo na água descartada de 62 mg/L. Para pressão entre válvulas de 6 Kgf/cm², o fluxo permanece com boa quantidade de ar dissolvido, o qual é precipitado na forma de microbolhas após a despressurização final na válvula V2. A quantidade de ar precipitado devido a primeira despressurização (11 → 6 Kgf/cm²) ao sofrer a segunda etapa de despressurização (6 → 0 Kgf/cm²) é transformado em "macrobolhas", incrementando a cinética de flotação sem gerar turbulência no interior do vaso flotor. Além disso, o óleo dispersado na primeira despressurização possui diâmetro médio de gotas de aproximadamente 21,6 μm , o que propicia uma floculação mais eficiente.

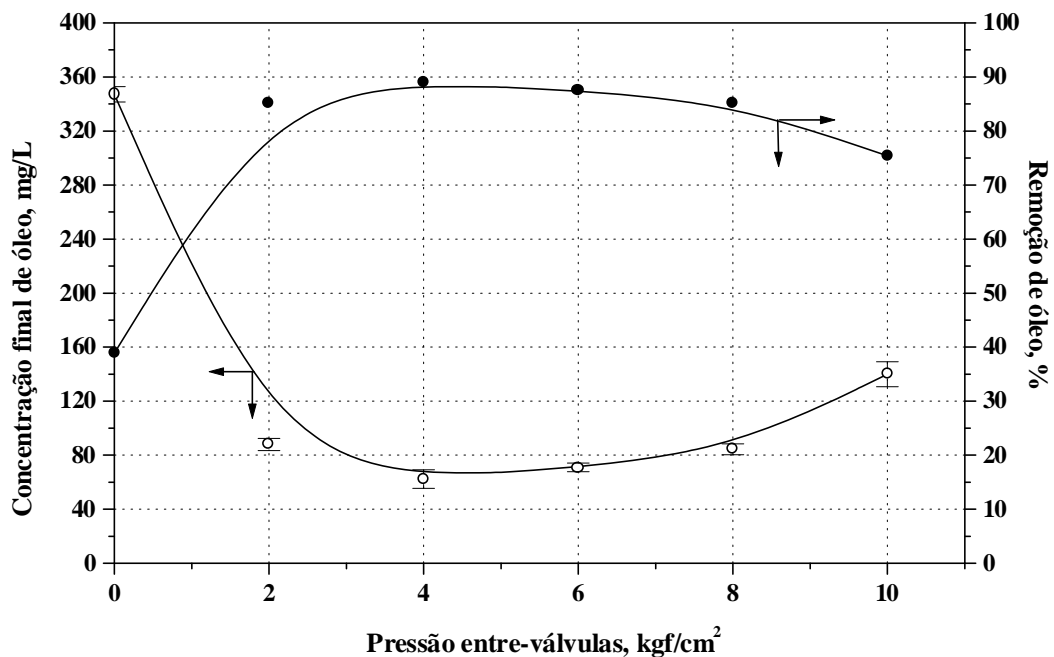


Figura 34. Influência da forma de despressurização do fluxo na eficiência de separação óleo/água por FAD. Pressão inicial de 11Kgf/cm².

A despressurização em apenas uma etapa, somente na válvula 2, localizada próximo ao vaso flotor, também resultou em baixa eficiência de remoção. Provavelmente devido a uma floculação prévia ineficiente a ao forte efeito cisalhante imposto ao fluido (quebra dos flocos e redispersão do óleo).

Nos diversos estudos de separação de óleos emulsificados por flotação publicados, Strickland (1980) e Sylvester e Byeseda (1980), o aumento do tamanho de gotas e a

diminuição do tamanho das bolhas resultam em maiores recuperações de óleo. Segundo Santander (1998) as frações de óleo altamente emulsificadas, constituídas normalmente de gotículas menores que 7 μm , apresentam baixa eficiência de separação por flotação.

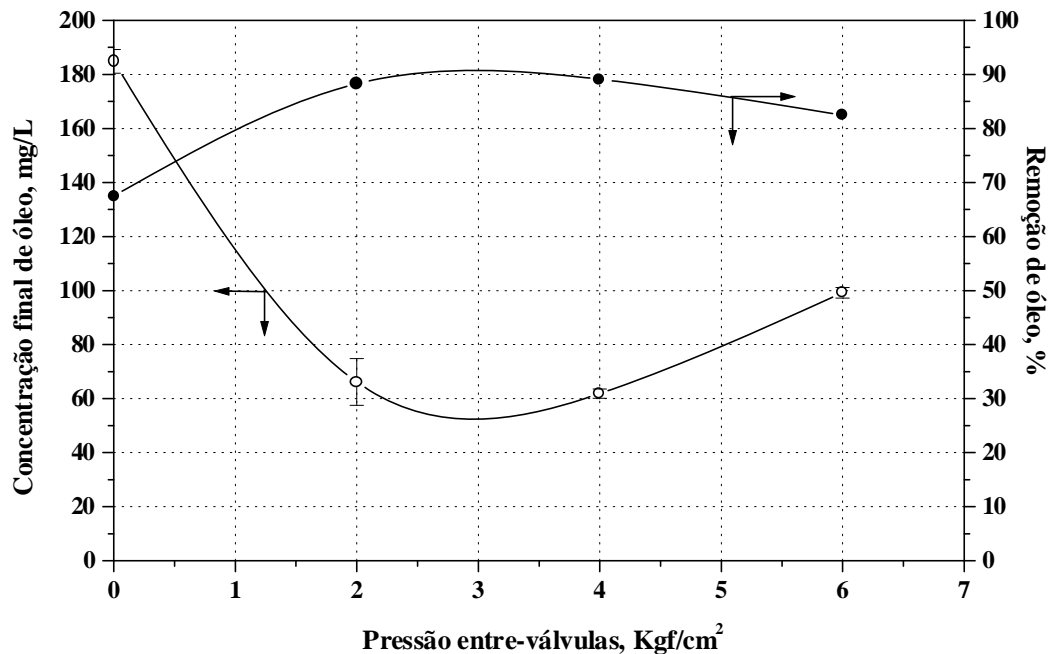


Figura 35. Influência da forma de despressurização do fluxo na eficiência de separação óleo/água por FAD. Pressão inicial de 8 Kgf/cm².

4.2.1.4. Efeito da concentração de floculante

Na Figura 36 são apresentados os resultados dos estudos realizados para avaliar a influência da concentração de floculante na eficiência de remoção de óleo. A Tabela XVI apresenta as condições operacionais empregadas.

Tabela XVI. Condições operacionais usadas para avaliar o efeito da concentração de floculante na eficiência de separação óleo/água por FAD.

vazão de alimentação,	0,6 m ³ /h	tempo de retenção,	23 min.
concentração média de óleo na alimentação,	568 mg/L	concentração de floculante,	0 a 12 mg/L
despressurização,	11→6→0 Kgf/cm ²	temperatura média da água,	20 ⁰ C
		temperatura média do óleo,	35 ⁰ C

A administração de uma pequena dosagem do polímero floculante não iônico APV resultou num grande aumento da eficiência de remoção (38 % sem e 94 % com adição de floculante). Entretanto, para dosagens maiores a eficiência de remoção voltou a diminuir.

A desestabilização das gotas de óleo emulsificadas é indispensável para que o processo de flotação atinja valores de eficiência de separação que justifiquem sua utilização. A adição de reagentes coagulantes ou floculantes, como os polieletrólitos catiônicos e os polímeros não iônicos, é freqüentemente necessária para aumentar a eficiência de separação de óleos emulsificados por flotação (Burkhardt, 1983; Sánchez e León, 1984; Capps, 1993; Santander, 1998). Estes pesquisadores também observaram que pouca quantidade de floculante (3 a 15 mg/L) já causa grande efeito e o uso de quantidades excessivas do mesmo diminui a eficiência do processo de flotação.

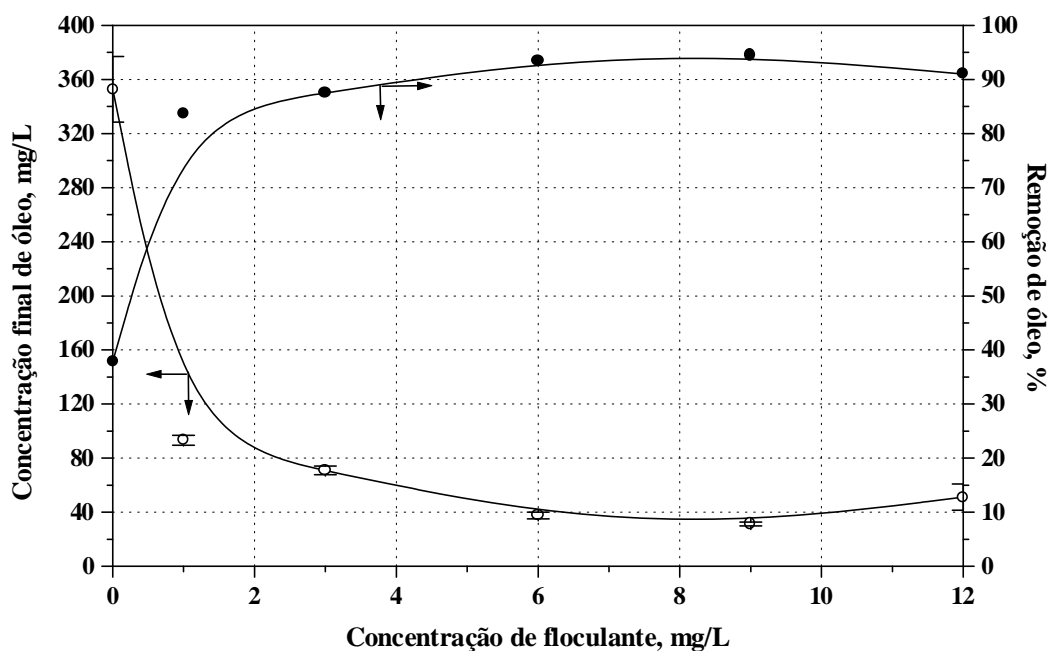


Figura 36. Influência da concentração de floculante na eficiência de separação óleo/água por FAD.

A floculação ocorre normalmente a baixa concentração de polímero, quando a superfície das partículas está apenas parcialmente coberta, devido à formação de pontes entre as partículas. Santander (1998), em estudos de FAI em bancada, utilizando álcool polivinílico como desestabilizante de emulsões petróleo/água, também obteve uma elevada eficiência de remoção (>96 %) com apenas 0,125 mg/L deste polímero. Segundo este pesquisador, as elevadas eficiências de separação (> 96 %) com polímeros floculantes não iônicos devem-se a adsorção destes na interface óleo/solução através de interação hidrofóbica simples, favorecida pelas condições hidrodinâmicas de alta turbulência.

O principal mecanismo de desestabilização dos polímeros flocculantes não iônicos é o de pontes poliméricas. Após a difusão do polímero ocorre a adsorção à interface líquido-líquido, resultante da interação entre sítios ativos da molécula do polímero e a superfície da gotícula. O restante da cadeia permanece em solução estendido sob a forma de “laços” e “caudas”. Os laços estendidos em direção à solução acabam por adsorverem em outras gotículas, formando pontes entre as mesmas. A resistência dos flocos depende do número de pontes e, portanto, do número de “laços” e “caudas” disponíveis. Se um excesso de polímero estiver presente na solução o sistema pode ser estabilizado estericamente, ao invés de floccular.

Segundo González (1988) a estabilização estérica é particularmente importante onde a fase contínua não é aquosa, e conseqüentemente, a estabilização eletrostática não é tão bem sucedida. Os asfaltenos, por exemplo, são considerados responsáveis pela estabilização de emulsões A/O resultante da orientação das cadeias alifáticas em direção a fase oleosa.

Os flocculantes não iônicos não se adsorvem por forças eletrostáticas, sua ação deve-se à característica tensoativa que o grupo polar –OH lhe confere, em oposição a cadeia orgânica, a qual adsorve preferencialmente em sítios hidrofóbicos na superfície da gotícula. Porém, quando substâncias surfatantes são adicionadas em excesso, pode ocorrer a formação de agregados denominados de micelas que dissolvem ou solubilizam o óleo. O aspecto “límpido” das emulsões submetidas a altas concentrações de flocculante, característico de soluções micelares, leva a crer que este mecanismo seja responsável pela diminuição na recuperação de óleo para altas dosagens. Também observou-se que a adição do polímero flocculante produziu um maior número de microbolhas (bolhas menores), provavelmente pela diminuição da tensão superficial da água.

4.2.1.5. Influência da concentração inicial de óleo

Estes experimentos foram conduzidos para determinar a influência da concentração inicial de óleo na eficiência de remoção. A Figura 37 apresenta os resultados dos ensaios realizados com as condições operacionais descritas na Tabela XVII.

Tabela XVII. Condições operacionais adotadas para verificar a influência da concentração inicial de óleo na eficiência de separação óleo/água por FAD.

vazão de alimentação,	0,6 m ³ /h	tempo de retenção,	23 min.
concentração média de óleo na alimentação,	250 a 695 mg/L	concentração de flocculante,	3 mg/L
		temperatura média da água,	30 °C
despressurização,	11→6→0 Kgf/cm ²	temperatura média do óleo,	35 °C

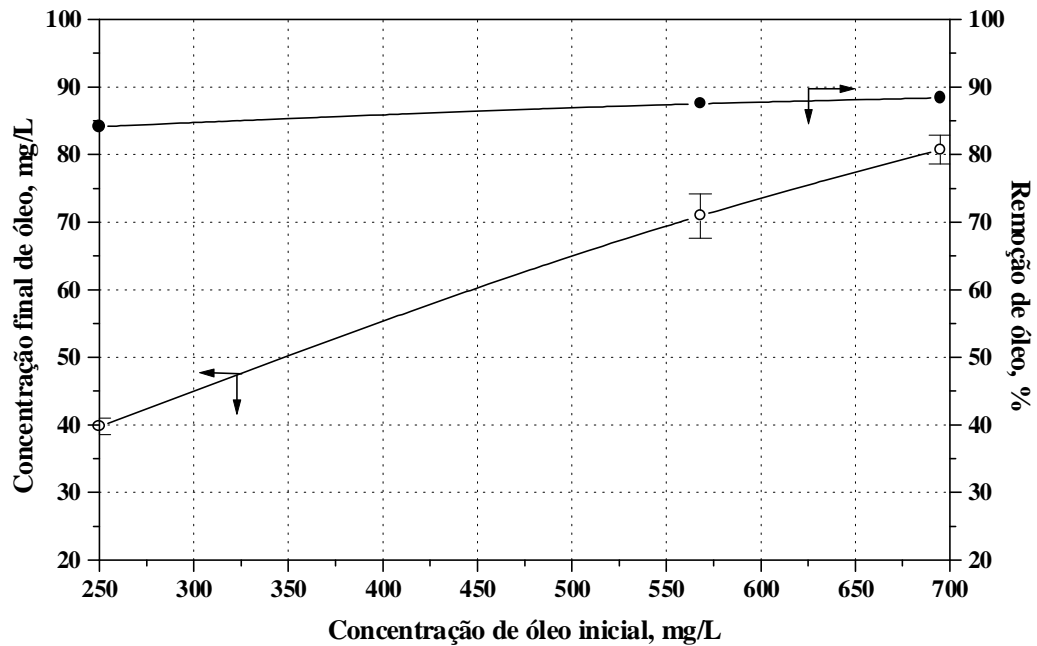


Figura 37. Influência da concentração de óleo inicial na eficiência de separação óleo/água por FAD.

Observou-se que a eficiência de remoção aumentou de 84 para 88,5 % quando a concentração de óleo inicial subiu de 250 para 695 mg/L.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Strickland (1980), Sánchez e León (1984) e Oliveira (1995) em experimentos de FAD e pouco diferem da teoria do mecanismo da flotação, segundo a qual a eficiência de separação deve ser independente da concentração de óleo inicial. Strickland reportou estudos onde a eficiência de remoção aumentou significativamente quando a concentração de óleo inicial cresceu até 200 mg/L, permanecendo constante a partir deste valor até concentrações de 400 mg/L. Ele sugeriu que, junto com o processo de flotação, ocorra a coalescência das gotas, cuja intensidade aumenta a maiores concentração de óleo. Também é possível que as bolhas de ar em ascensão sejam cobertas por uma película fina de óleo, a qual incrementa a adesão das gotas em sua superfície. Assim, uma bolha que ascenda numa emulsão concentrada adquire rapidamente uma película de óleo, já em emulsões mais diluídas este processo é mais lento e, como consequência, a eficiência de flotação será menor.

4.2.1.6. Efeito da vazão de alimentação

A Figura 38 apresenta os resultados dos ensaios realizados para avaliar o efeito da vazão de alimentação (tempo de retenção) no desempenho da célula de flotação. As condições dos ensaios são apresentadas na Tabela XVIII.

Tabela XVIII. Condições operacionais adotadas para avaliar o efeito da vazão de alimentação na separação de óleo por FAD.

vazão de alimentação,	0,4 a 2,0 m ³ /h	tempo de retenção,	7 a 35 min.
concentração média de óleo na alimentação,	568 mg/L	concentração de flocculante,	3 mg/L
despressurização,	11→6→0 Kgf/cm ²	temperatura média da água,	32 °C
		temperatura média do óleo,	35 °C

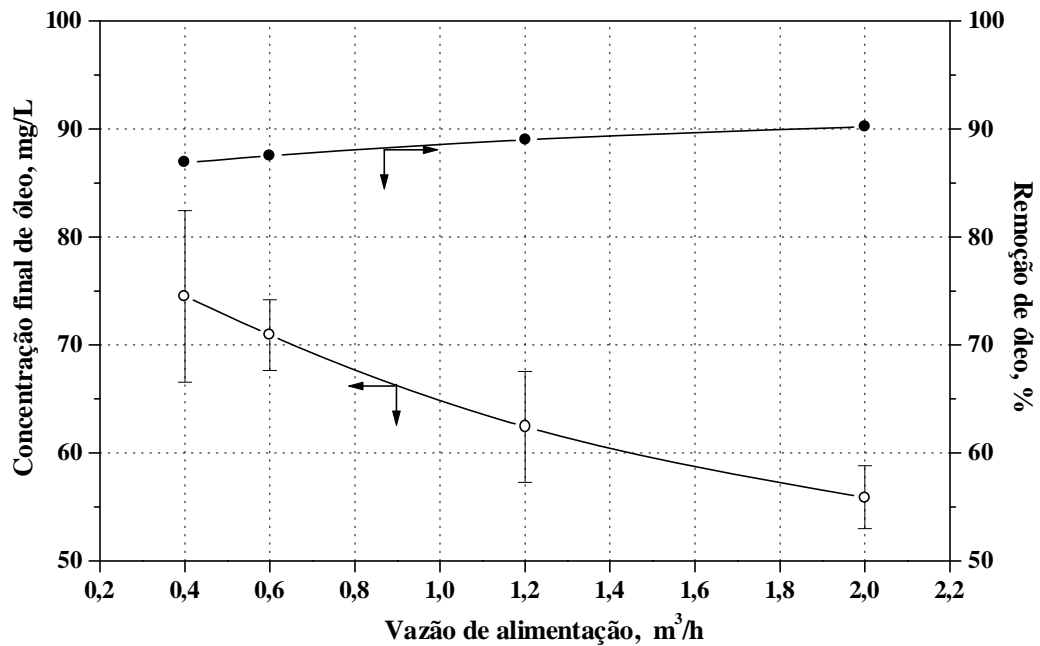


Figura 38. Influência da vazão de alimentação na eficiência de separação óleo/água por FAD.

Nas condições em que foram realizados estes ensaios os resultados mostraram opostos aos estudos de flotação, onde um aumento da vazão de alimentação é acompanhado por um decréscimo na eficiência de separação, devido a diminuição do tempo de retenção e, conseqüentemente, ao arraste provocado pela elevação da velocidade superficial no interior da célula.

Observou-se que um aumento na vazão de alimentação de 0,4 para 2,0 m³/h resultou num aumento da eficiência de remoção de 87 para 90 %, com a concentração média de óleo na água descartada baixando de 75 para 56 mg/L. Este aumento da eficiência de remoção provocado pelo aumento da vazão de alimentação, deve-se, em parte, a grande quantidade de microbolhas presentes no vaso flutuador, as quais formaram uma camada mais espessa de microbolhas.

Também o regime hidrodinâmico fornecido pelo misturador estático empregado na floculação do óleo emulsificado parece atuar sobre a qualidade do efluente tratado. Provavelmente torna mais eficiente a etapa de floculação em linha devido ao aumento da turbulência provocada pelo aumento da velocidade no misturador estático (Rosa et al., 1997; Jaffer and Wood, 1998; Al Taweel e Walker, 1983). Com o aumento da vazão de 0,4 para 2,0 m³/h a velocidade no misturador estático subiu de 39 para 195 cm/s.

Especialmente neste caso, o processo de floculação em linha ocorre na presença de bolhas (microbolhas precipitadas pela redução parcial da pressão na válvula V1), assim, além do regime hidrodinâmico, a termodinâmica das interfaces (óleo/ar, água/ar e óleo/água) desempenha um papel muito importante.

4.2.1.7. Influência da temperatura, salinidade e sólidos suspensos

Na Figura 39 é apresentado o resultado dos ensaios realizados com água oleosa à temperatura de 60 °C, concentração de NaCl = 60 g/L e concentração de BaSO₄ = 50 mg/L. As condições operacionais destes ensaios estão apresentadas na Tabela XIX.

Tabela XIX. Condições operacionais empregadas dos ensaios realizados com temperatura, salinidade e sólidos suspensos na eficiência de remoção.

vazão de alimentação,	0,6 m ³ /h	tempo de retenção,	23 min.
concentração média de óleo na alimentação,	568 mg/L	concentração de floculante,	3 mg/L
despressurização,	11→6→0 Kgf/cm ²	temperatura média da água,	30 e 60 °C
adição de NaCl,	0 e 60 g/L	temperatura média do óleo,	35 °C
		adição de BaSO₄,	0 e 50 mg/L

Observou-se uma melhora do processo quando foram simuladas as condições concentração de NaCl, temperatura e sólidos suspensos. A eficiência passou de 87,5 % para 92,6 % e o conteúdo de óleo na água descartada atingiu 41,8 mg/L.

De acordo com diversos estudos, o aumento na eficiência de remoção está relacionado com o aumento da taxa de coalescência das gotas, como consequência da redução da espessura da dupla camada elétrica e com a redução do diâmetro das bolhas, ambas provocadas pelo aumento da concentração de eletrólito do meio (Strickland, 1980; Van Ham et al., 1983; Medrzycka e Zwierzykowski, 1987; Okada et al., 1988).

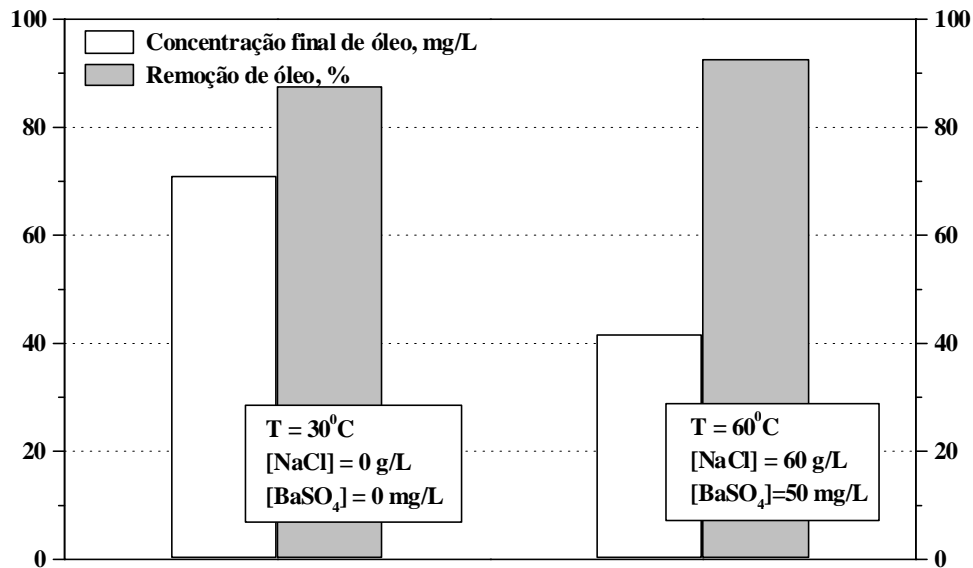


Figura 39. Influência da salinidade, temperatura e sólidos suspensos na eficiência de remoção.

Sabe-se que a salinidade da água diminui o tamanho das bolhas geradas, portanto aumentando o seu número. Marrucci e Nicodemo (1967) atribuíram a mudança no tamanho das bolhas, subsequente a adição de eletrólitos, a forças elétricas repulsivas produzidas pelos potenciais superficiais, as quais retardam sua coalescência. Para Zieminski e Whittemore (1971) o mecanismo de prevenção da coalescência bolha/bolha é mais complexo, dependendo também dos efeitos de interação íons/água. Estes pesquisadores também observaram que o grau de coalescência das bolhas de ar em água depende da valência dos respectivos íons, além da concentração de sal. Os sais mais efetivos na prevenção da coalescência foram os eletrólitos tipo 3-2, 3-1 e 1-3, como o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 e Na_3PO_4 .

Strickland (1980) observou o decréscimo no tamanho das bolhas até concentrações de NaCl da ordem de 3 %, permanecendo constante para valores maiores (até 20 %). O diâmetro médio das bolhas na coluna de flotação passou de 970 μm para 400 μm quando a concentração de NaCl subiu de zero para 4 %, incrementando a recuperação de óleo em 40 % (de 30 para 70 %). Strickland também concluiu que a adição de espumantes reduz significativamente o tamanho de bolha em baixas salinidades, mas quando esta aumenta, a eficiência do espumante diminui. A 10 % de NaCl a redução de tamanho de bolha foi inexpressiva, entretanto, a recuperação de óleo aumentou para todas concentrações de NaCl. O autor sugeriu que o espumante não afetou somente o tamanho de bolha, mas também afetou a eficiência de separação alterando as propriedades superficiais e interfaciais do sistema.

Okada et al. (1988) estudaram a relação entre o potencial zeta das gotas de óleo e bolhas de ar na eficiência de separação em soluções contendo NaCl, CaCl₂ e Al₂(SO₄)₃. Concluíram que a eficiência de separação é fortemente afetada pelo potencial zeta, tanto das gotas de óleo quanto das bolhas, e que as cargas superficiais das gotas de óleo e bolhas são dependentes da espécie e valência do íon do eletrólito adicionado. Também Van Ham et al. (1983) atribuíram à redução do potencial zeta e conseqüente diminuição da força de interação devido a sobreposição das duplas camadas elétricas, o aumento na eficiência de remoção de óleo e da cinética de flotação, provocado pelo aumento da concentração NaCl.

4.2.2. Estudos de FGD piloto *in situ* - Plataforma PNA-1

A concentração de óleo na alimentação industrial apresentou uma variação muito elevada durante o período de testes, os valores oscilaram entre 529 e 1667 mg/L. Este fato prejudicou a comparação dos resultados dos estudos de FGD realizados em diferentes condições de operação, pois a concentração de óleo na água descartada é dependente da concentração de óleo na alimentação. A Figura 40 apresenta o comportamento das concentrações de óleo em todos os testes. Observa-se que o desgaseificador/flotador protótipo apresentou um desempenho superior ao industrial durante todo o período de testes. O teor médio de óleo na saída do vaso desgaseificador industrial foi de 505 mg/L, o que representa uma eficiência média de remoção de óleo de 48%, contra 162 mg/L na saída do desgaseificador/flotador protótipo, eficiência média de remoção de 83 %.

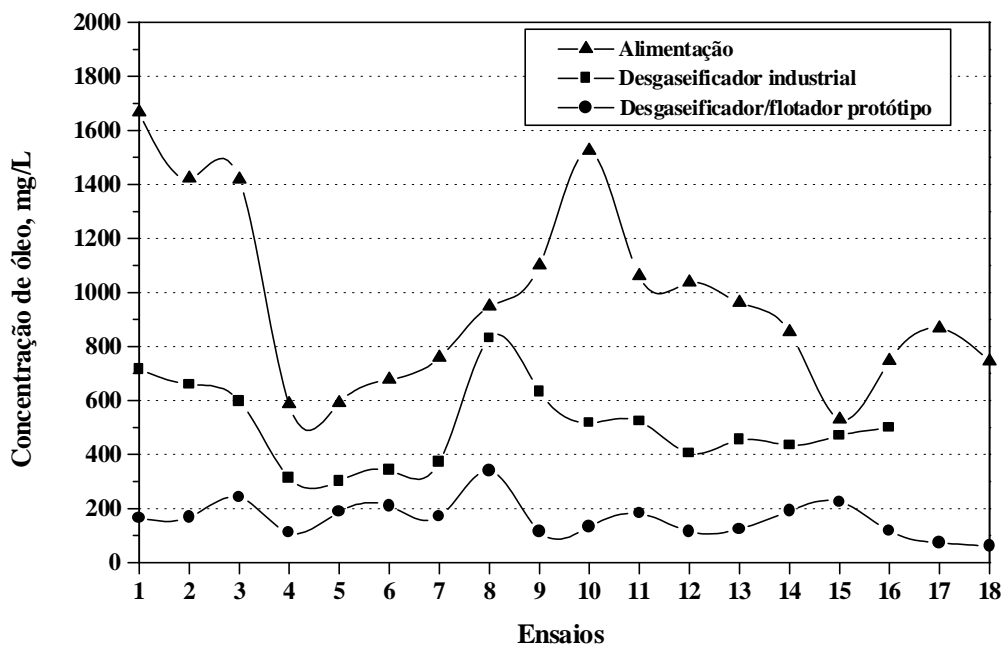


Figura 40. Resultados dos ensaios realizados com o protótipo desgaseificador/flotador e o desgaseificador industrial.

A alta concentração de óleo na água descartada pelo desgaseificador industrial leva a conclusão de que apenas o óleo livre é removido por este equipamento. A seguir são apresentados os efeitos da forma de despressurização do fluxo, concentração de floculante e vazão de alimentação na separação de óleo.

4.2.2.1. Influência da forma de despressurização do fluxo

A Figura 41 apresenta os resultados dos ensaios que avaliaram a influência da forma de despressurização na eficiência de remoção de óleo. Os resultados mostraram que esta deve ser realizada próximo do vaso desgaseificador/flotador. As eficiências obtidas foram semelhantes às dos ensaios em laboratório e alcançaram 90%.

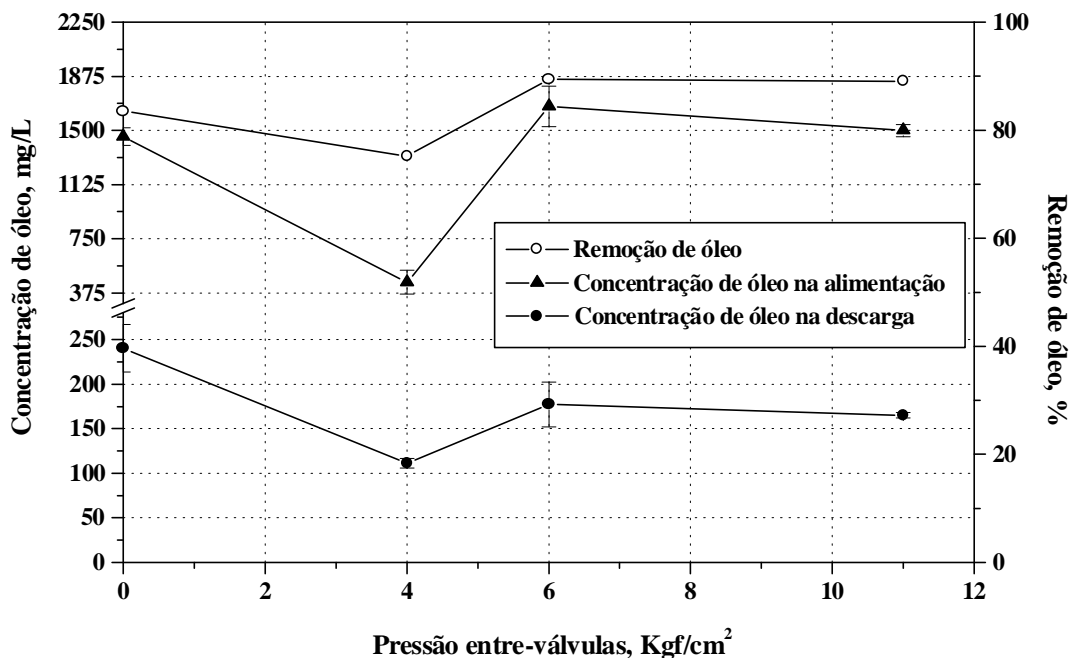


Figura 41. Efeito da forma de despressurização do fluxo na eficiência de remoção de óleo por FGD nos ensaios realizados na PNA-1.

4.2.2.2. Efeito da concentração de floculante

A Figura 42 mostra o efeito da concentração de floculante na eficiência de remoção de óleo. Conforme previsto, a adição de um agente desestabilizante, que promova a floculação das gotículas de óleo é indispensável para que o processo de FGD apresente uma eficiência de separação aceitável. Nos ensaios em que não foi utilizado o polímero floculante (APV) o processo apresentou uma baixa eficiência de remoção (57%). Quando foi adicionado polímero em concentrações de 3 e 6 mg/L a eficiência cresceu consideravelmente, atingindo 91%.

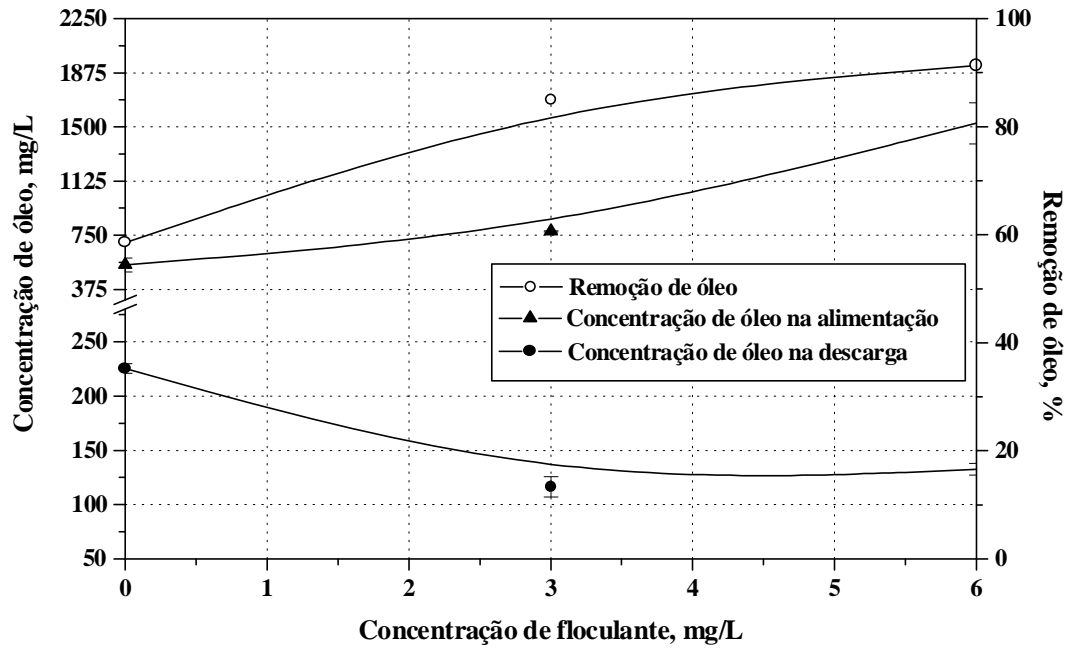


Figura 42. Efeito da concentração de flocculante na eficiência de remoção de óleo por FGD nos ensaios realizados na PNA-1.

4.2.2.3. Influência da vazão de alimentação

O aumento da vazão de alimentação de 0,4 para 1,2 m³/h (tempo de retenção diminuindo 35 para 11,5 minutos), não teve reflexos na eficiência do processo, como apresenta a Figura 43.

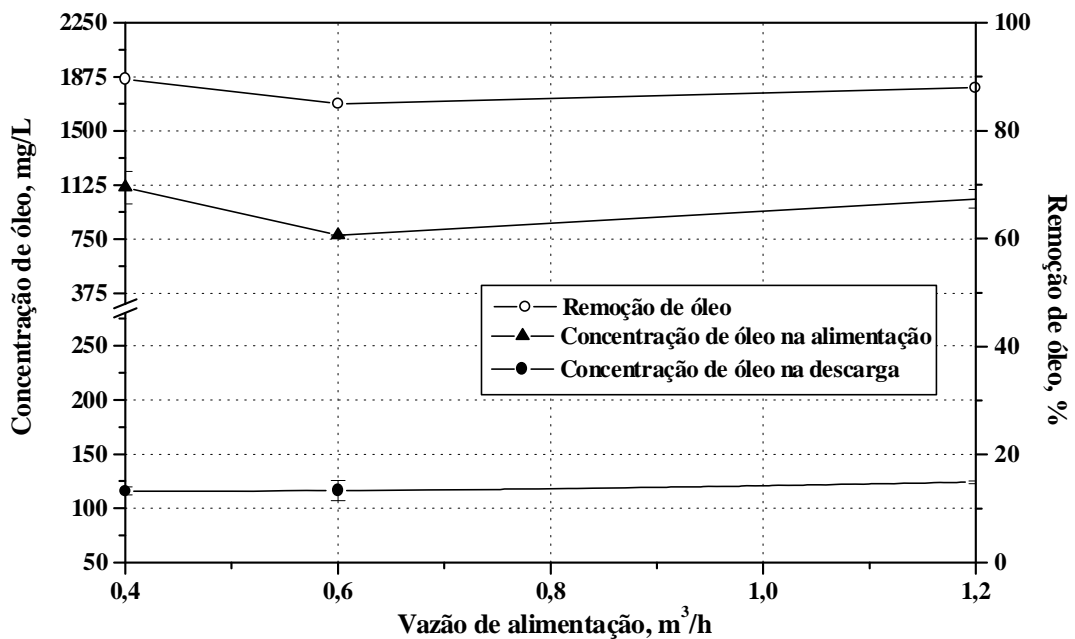


Figura 43. Efeito da vazão de alimentação na eficiência de remoção de óleo por FGD nos ensaios realizados na PNA-1.

Os melhores resultados nos estudos de FGD piloto *in situ* (ensaios 17 e 18) apresentaram uma eficiência de remoção de 90% com a concentração de óleo na água descartada atingindo 60 mg/L. As condições adotadas foram, despressurização total próximo ao vaso, tempo de residência de 20 min. e flocculação com 3 mg/L de APV em condições hidrodinâmicas turbulentas.

A aplicação do método da flotação por ar dissolvido, visando aumentar a eficiência de remoção de óleo emulsificado, utilizando o vaso desgaseificador, mostrou ser uma alternativa de grande potencial para melhorar a qualidade da água descartada.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. O processo de FGD em planta industrial

O processo de FGD aplicado como forma de tratamento das águas oleosas, em substituição ao processo de separação gravimétrica nos vasos desgaseificadores, deverá reduzir significativamente os níveis de emissão de óleos. Porém, como o vaso desgaseificador/flotador representa a primeira etapa de tratamento das águas e pelas características do efluente (variações de concentração de óleo e fluxos) os níveis de descarga provavelmente não atingirão os limites estipulados pelos órgãos ambientais. Entretanto o efluente ainda receberá um polimento final em outros equipamentos, como os separadores água/óleo (SAO), que tratará um efluente com baixas concentrações de óleo sem grandes oscilações.

5.2. Floculação na presença de bolhas de gás (pneumática)

Além das características físicas e operacionais do sistema de flotação, os aspectos relacionados a floculação em conjunto com as características químicas do efluente e reagentes possui grande importância na eficiência do processo. Em se tratando de material disperso a ser removido, como no caso de óleo emulsificado, esta etapa é fundamental para bom desempenho do processo de flotação.

As agitações mecânica e hidráulica são amplamente utilizadas na etapa de coagulação/floculação de muitos processos. Entretanto o processo de floculação pneumática, ou seja, a floculação induzida pela injeção de ar na forma de bolhas, as quais geram a turbulência necessária, é menos comum (Sholji e Kazi, 1997). Nos estudos de floculação pneumática publicados, normalmente utilizam-se câmaras ou colunas onde o ar é injetado através de um difusor.

O floculação em linha, promovida por misturadores estáticos, de um fluxo bifásico (ar/água), pode ser explicada por mecanismos similares aos da floculação pneumática em câmaras. Rosa et al. (1997) desenvolveram esta técnica de floculação, em estudos para desestabilização de óleos emulsificados. Após a etapa de floculação, o efluente foi alimentado a uma coluna de flotação. A eficiência de remoção atingiu valores de 99%. Neste processo a agitação necessária para promover a floculação é incrementada pela injeção de ar no fluxo contendo o efluente a ser tratado e o agente desestabilizante. Desta forma a circulação da mistura bifásica (ar-água) ao passar por misturadores instalados em linha, como os misturadores estáticos, sofre uma alta turbulência, dificilmente alcançada pela circulação de

um fluido homogêneo. Outro fator responsável pela grande eficiência da floculação pode estar relacionado as grandes áreas interfaciais formadas pela “quebra” do ar introduzido sob a forma de bolhas. Como já é conhecido as substâncias surfatantes (como os polímeros floculantes) têm afinidade por interfaces ar-água, de tal modo que os fenômenos ocorridos na interface gás-líquido, na presença de óleo (formação de um filme) podem ser decisivos na floculação. Lelinski (1993), conseguiu bons resultados de separação óleo/água por flotação em um *air sparged hydrocyclone* somente quando satisfizes as condições termodinâmicas para formação de um filme de óleo na interface ar/água.

6. CONCLUSÕES

a) Com a metodologia desenvolvida para simulação das águas oleosas produzidas em plataformas marítimas foi possível reproduzir algumas de suas principais características, tais como: concentração de óleo em torno de 568 mg/L (onde cerca de 50 mg/L são muito estáveis), diâmetro médio de gotas de aproximadamente 12 μm , grande quantidade de gás dissolvido, além da concentração média de NaCl (60 g/L), sólidos suspensos (50 mg/L de BaSO_4) e temperatura (60 °C).

b) O diâmetro médio de gotas das águas oleosas sintéticas, estabilizadas fisicamente, pode ser facilmente controlado através do ajuste da perda de carga (Δp) na válvula despressurizadora. A distribuição de tamanho de gotas mostrou forte correlação com a estabilidade das emulsões e as emulsões geradas a 60°C e 6 % de NaCl foram menos estáveis do que as geradas em temperatura ambiente (28°C).

c) As modificações estruturais e operacionais propostas (principalmente a localização da válvula despressurizadora próximo ao vaso flutuador) proporcionaram a aplicação do processo de flotação por gás dissolvido (FGD) e permitiram obter um expressivo aumento na eficiência de separação. Os melhores resultados de FAD, na planta piloto em laboratório, apresentaram uma eficiência de separação em torno de 94,5% com uma concentração final de óleo de 31,2 mg/L. As condições destes foram: despressurização escalonada 11 \rightarrow 6 Kgf/cm², tempo de retenção de 23 minutos e injeção de floculante (9 mg/L de APV) logo após a válvula V1.

d) Os resultados obtidos em planta piloto apresentaram uma boa correlação com os resultados dos ensaios realizados em plataforma. O processo de FGD foi capaz de reduzir significativamente o conteúdo de óleo da água co-produzida descartada. A eficiência de remoção de óleo com vaso flutuador protótipo, nos estudos *in situ*, atingiu 90%, contra 50 % obtido pelo método gravimétrico. Nos melhores resultados o teor de óleo na água descartada atingiu valores de 60 mg/L, para concentrações de entrada da ordem de 800 mg/L. As condições operacionais destes ensaios foram, despressurização total próximo ao vaso flutuador, tempo de retenção de 23 minutos e floculação com 3 mg/L de APV em condições hidrodinâmicas turbulentas.

e) A aplicação do método da flotação por ar dissolvido, visando aumentar a eficiência de remoção de óleo emulsificado, utilizando o vaso desgaseificador, é uma alternativa de grande potencial para melhorar a qualidade da água descartada.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Dando continuidade aos estudos realizados por esta dissertação, sugere-se o desenvolvimento dos seguintes trabalhos:

a) Um estudo mais amplo e detalhado visando otimizar a etapa de flocculação de óleos emulsificados, a qual é determinante da eficiência do processo de flotação. Estudar os mecanismos envolvidos na “flocculação pneumática em linha” e avaliar a influência de parâmetros operacionais como relação ar/líquido, velocidade superficial, restrições hidráulicas, etc.

b) Estudar a influência de agentes desestabilizantes de emulsões A/O na separação de óleos emulsificados em água.

c) Estudar *in situ* diversos tipos de polímeros flocculantes no tratamento das águas oleosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adamson, A.W., **Physical chemistry of surfaces**, 3^a edição, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- Alan Cobham Engineering, The treatment of oily water by coalescing, **Filtration & Separation**, Vol. 29, No. 4, pp. 295-300, July/August 1992.
- Aliaga, W., Comunicação pessoal com o representante do Chile da **MinnovEX Technologies Inc**, 1996.
- Alkhatib, E.A., Thiem, L.T., Wastewater oil removal evaluated, **Hydrocarbon Processing**, pp. 77-80, August 1991.
- Al Taweel, A.M., Walker, L.D., Liquid dispersion in static in-line mixers, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 61, No. 4, pp. 527-533, August 1983.
- Axholme Resources Ltd, Removal by filtration of dissolved and dispersed hydrocarbons from produced water, **Filtration & Separation**, Vol. 33, No. 1, pp.39-47, January 1996.
- Baldyga, J., Podgórska, W., Drop break-up in intermittent turbulence: maximum stable and transient sizes of drops, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 76, No. 3, June 1998.
- 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.
- Behie, L.A., Van Ham, C.J.M., Berk, D., An experimental investigation into the induced air flotation of fine oil in water emulsions, presented at the 17th Canadian Symposium on Water Pollution Research, C.C.I.W., Burlington, Ontario, March 1982 and published in **Water Pollution Research in Canada**, Vol. 17, 1982.
- Bennett, G.F., **The removal of oil from wastewater by flotation: A review**, Vol. 18, Issue3, pp. 189-253, 1988.
- Bradley, B.W., Flotation offers another water/oil separation alternative, **Oil & Gas Journal - Technology**, pp. 42-45, December 1985.

Bratby, J., **Coagulation and flocculation: with an emphasis on water and wastewater treatment**, Croydon: Upland press, 354p., 1980.

Bratby, J., Marais, C.V.R., **Flotation**. In: Purchas, D.B. (Ed.), **Solid/liquid separation equipment scale-up**. Croydon: Upland Press, cap. 5, pp. 155-198, 1977.

Brüning, I. M. R. A. A polaridade dos petróleos brasileiros, **Boletim Técnico PETROBRÁS**, Rio de Janeiro, Vol. 32, pp. 207-215, 1989.

Burkhardt, C.W., Control pollution by air flotation, **Hydrocarbon Processing**, pp. 59-61, May 1983

Burkhardt, C.W., Janes III, J.V., Griffiths, D.W., Factors influencing induced air flotation, in Water, **AIChE Symposium Series**, Vol. 74, No. 178, pp. 283-289, 1977.

Campanelli, J.R., Cooper, D.G., Interfacial viscosity and the stability of emulsions, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 67, No. 5, October 1989.

Capps, R.W., Metelli, G.N., Bradford, M.L., Reduce oil and grease content in wastewater, **Hydrocarbon Processing**, pp. 102-110, June 1993.

Dickinson, E., Emulsions and droplet size control in: **Controlled Particle, Droplet and bubble Formation**. Butterworth Heinemann, cap. 7, pp. 191-215, 1994.

Ellis, M.M., Fischer, P.W., Clarifying oilfield and refinery waste waters by gas flotation, **Journal of Petroleum Technology**, pp. 426-430, April 1973.

Ford, D.L., Elton, R.L., Removal of oil and grease from industrial waste-waters, **Journal of Chemical Engineering**, deskbook issue, pp. 49-56, October 1977.

Fordedal, H., Nodland, E., Sjöblom, J., Kvalheim, O. M., A multivariate analysis of w/o emulsions in high external electric fields as studied by means of dielectric time domain spectroscopy, **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol. 173, No.2, pp 396-405, 1995.

Foust, A.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., Maus, L., Andersen, L.B., **Princípios das Operações Unitárias**, 2^a edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1982.

Gebhardt, J.E., Mankosa, M.J., Hubred, G.L., Removal of oil from Produced Water by MicrocelTM column flotation, **Summer National Meeting - American Institute of Chemical Engineers**, Denver, CO, August 14-17, No. 29b, 1994.

Gelot, A., Friesen, W., Hamza, Emulsification of oil and water in the presence of finely divided solids and surface-active agents, **Colloids and Surfaces**, Vol. 12, pp. 271-303, 1984.

González, G., Franco, Z. A., Tavares, A. F. C., Dibai, A. J. V., Porto, J. H. S., Emulsões e borras (parte1): teoria da formação e quebra das emulsões, **Boletim Técnico PETROBRÁS**, Rio de Janeiro, Vol. 31, pp. 95-103, 1988.

Green, J., Trett, M.W., **The fate and effects of oil in freshwater**, Elsevier Science Publishers LTD, "Published in association with the British Petroleum Company, England, 338p., 1989.

Grutsch, J.F., Mallatt, R.C., Optimize the effluent system; Part 3: Electrochemistry of destabilization, **Hydrocarbon Processing**, Vol. 55, No. 5, pp. 221-230, 1976.

Gutkowski, B., Hupka, J., Miller, D.J., Flotation of oil droplets from water, **Engineering Foundation Conference: Interfacial Phenomena in Mineral Processing**, Franklin Pierce College. Rindge, New Hampshire, August 2-7, pp. 287-301, 1981.

Hosny, A.Y., Separation of oil from oil/water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes, **Filtration & Separation**, pp. 419-423, September/October 1992.

Jaffer, S.A., Wood, P.E., Quantification of laminar mixing in the kenics static mixer: an experimental study, , **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 76, No. 3, pp. 516-521, 1998.

Karqui, A., Hakenholz, F., Le Sauze, N., Costes, J., Bertrand, J., Determination of the mixing performance of sulzer SMV static mixer by laser induced fluorescence, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 76, No. 3, pp. 522-526, 1998.

Kuajara, O.D.P. **Remoção de óleos emulsificados por flotação por ar dissolvido**, Dissertação (Mestrado em Engenharia), 118 p., PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, 1983.

Lange's Handbook of Chemistry, 10th edition, McGraw-Hill, New York, 1199 p., 1966.

Leech, C. A. Oil flotation processes for cleaning oil field produced water. **AICHE Annual Meeting**, Houston, 1987.

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.

Levine, S., Sanford, E., Stabilisation of emulsions droplets by fine powders, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 63, No. 2, April 1985.

Lunel, T., EUROSPILL: Chemical spill model based on modelling turbulent mixing at sea, Dispersion: Oil droplet size measurements at sea, **In Proceedings 8th Technology Seminar of Chemical Spills**, pp. 47-60, 1991.

Magiera, R., Blass, E., Separation of liquid-liquid dispersions by flow through fibre beds, **Filtration & Separation**, Vol. 34, No. 4, pp. 369-376, May 1997.

Marrucci, G., Nicodemo, L., Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes, **Chemical Engineering Science**, Vol. 22, pp. 1257-1265, 1967.

Medrzycka, K.B., Zwierzykowski, W., The effect of surfactant concentration on the flotation of hydrocarbons from their emulsions. II. Removal of hexadecane, **Separation Science and Technology**, Vol. 22, No. 6, pp. 1637-1643, 1987.

Medrzycka, K.B., The model of volatile hydrocarbons removal from their emulsions in the flotation process, **Separation Science and Technology**, 23, (6&7), pp 565-583, 1988.

Medrzycka, K.B., The effect of emulsified compounds properties on the flotation efficiency, **Separation Science and Technology**, Vol. 25, No.(7&8), pp 825-843, 1990.

Menon, V.B., Wasan, D.T., Characterization of oil-water interfaces containing finely divided solids with applications to the coalescence of water-in-oil emulsions: a review, **Colloids and Surfaces**, Vol. 29, pp7-27, 1988.

Okada, K., Akagi, Y., Yoshioka, N., Effect of zeta potentials of oil droplets and bubbles on flotation of oil-in-water mixtures, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 66, No. 2, pp. 276-281, 1988.

Oliveira, R.C.G., **Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido**, Dissertação (Mestrado em Engenharia), COPPE/UFRJ, 120p., Rio de Janeiro, 1995.

Osamore, F.A., Ahlert, R.C., Oil water Separation, State-of-the-Art, **USEPA Report**, NTIS, PB-280-758, 96, 1978.

Padula, R. C., Amaral, S. P. Tratamento de despejos de refinarias de petróleo. **Boletim Técnico PETROBRÁS**, Rio de Janeiro, Vol. 25, pp. 245-257, 1982.

Pal, R., Masliyah, J., Oil recovery from oil in water emulsions using a flotation column, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 68, No. 6, pp. 959-967, 1990.

Ramalho, J. B. V. S., **Curso básico de processamento de petróleo: Tratamento de água oleosa**. RPSE/DIROL/SEPET, 1992.

Rauline, D., Tanguy, P.A., Le Blévec, J.M., Bousquet, J., Numerical Investigation of the Performance of Several Static Mixers, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 76, No. 3, pp. 527-535, 1998.

Rosa, J., Rubio, J., Rodrigues, R. T., Santander, M., Wilberg. K., Amaral, S., **Relatório técnico de avanços: Célula de flotação centrífuga e coluna**, Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental-LTM, Escola de Engenharia, UFRGS, 1997.

Sánchez, M.C., Berjano, M., Guerrero, A., Brito, E., Gallegos, C., Evolution of microstructure and rheology of o/w emulsions during the emulsification process, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 76, No. 3, pp. 479-485, June 1998.

Sánchez, J.C.M., León, Y.A., Separacion de crudo pesado emulsionado en aguas de produccion mediante flotacion, **Revista Técnica Intevep**, Vol. 4, No. 1, pp. 41-45, enero 1984.

Santander, M., **Separação de óleos emulsificados por flotação não convencional**, Tese de Doutorado, 123p., PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, 1998.

Scamehorn, J. F., Pondstabodee, S., Chavedej, S., Harwell, J.H., Cleanup of oily wastewater by froth flotation: effect of microemulsion formation, **Separation Science and Technology**, Vol. 33, No. 4, pp. 591-609, 1998.

Schneider, I.A.H, **Tratamento primário de um efluente contendo proteínas de soja por flotação por ar dissolvido e sedimentação**, Dissertação (Mestrado em Engenharia), 120 p., PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, 1991.

- Shaw, D.J., **Introduction to colloid and surface chemistry**, Butterworths, London, 1975.
- Shioya, N. H. **Tratamento de água oleosa na Bacia de Campos**. RPSE/DIROL/SEPET, 1993.
- Sholji, I., Kazi, N.M., Kinetics of pneumatic flocculation, **Water Research**, Vol. 32, No. 12, pp. 2979-2988, 1997.
- Solari, J.A., **Selective dissolved air flotation of fine mineral particles**. London: Imperial College, Royal School of Mines, 292p., Thesis (Doctor of Philosophy) – University of London, 1980.
- Solari, J.A., Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação a ar dissolvido. **Engenharia Sanitária**, Rio de Janeiro, Vol.20, No.3, pp. 332-335, 1981.
- Spence, J.R., Masliyah, J.H., The effects of clay fines on oil in water dispersions, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 67, No. 6, December 1989.
- Sport, M.C., Design and operation of dissolved-gas flotation equipment for the treatment of oilfield produced brines, **Journal of Petroleum Technology**, pp. 918-920, August 1970.
- Strickland, W.T., Laboratory results of cleaning produced water by gas flotation, **Society of Petroleum Engineers Journal**, pp. 175-190, June 1980.
- Sylvester, N.D., Byeseda, J.J., Oil/water separation by induced air flotation, **Society of Petroleum Engineers Journal**, Vol. 20, No. 6, pp. 579-590, 1980.
- Techniquip Ltd, Hydrocyclone for oil-from-water separation, **Filtration & Separation**, Vol. 33, No. 4, pp. 291-292, April 1996.
- Tsugita, A., Takemoto, S., Mori, K., Yoneya, T., Otami, Y., **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 95, No. 2, pp. 551-560, October 1983.
- Van Ham, N.J.M., Behie, L.A., Svrcek, W.Y., The effect of air distribution on the induced air flotation of fine oil in water emulsions, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 61, No. 4, pp. 541-547, August 1983.
- Wyslouzil, H.E., **The use of column flotation to reduce residual organic levels from electrolyte solutions**. Prepared for Expomin '94, Santiago - Chile, 1994.

Xiofan, Z., Reed, B. E., Wei Lin, Carriere, P.E., Roark, G., Investigation of emulsified oil wastewater treatment with polymers, **Separation Science and Technology**, Vol. 32, No. 13, pp. 2173-2187, 1997.

Zieminski, S.A., Whittemore, R.C., Behavior of gas bubbles in aqueous electrolyte solutions, **Chemical Engineering Science**, Vol. 26, pp. 509-520, 1971.

APÊNDICES

Apêndice I

Cálculo teórico da saturação de ar em água

Lei de Henry: “A solubilidade de um gás em um líquido é diretamente proporcional a pressão do gás acima do líquido para determinada temperatura.”

$$P_a = K_{ar} \cdot X_a$$

onde:

P_a - pressão parcial do soluto “a” na fase gasosa;

X_a - fração molar do soluto “a” na fase líquida;

K_{ar} - constante de Henry, atm / fração molar.

Tabela A. Cálculo da constante de Henry, em mL ar / L.atm

T (°C)	$K_{ar} \times 10^4$ (atm/fr.molar)	X_a	D água (g/L)	n° moles ar	K_{ar} (mL ar / L.atm)
0	4,32	$2,3148 \cdot 10^{-05}$	999,87	$1,2865 \cdot 10^{-03}$	28,82
10	5,49	$1,8214 \cdot 10^{-05}$	999,73	$1,0122 \cdot 10^{-03}$	23,50
20	6,64	$1,5060 \cdot 10^{-05}$	998,23	$8,3567 \cdot 10^{-04}$	20,09
30	7,71	$1,2970 \cdot 10^{-05}$	995,67	$7,1785 \cdot 10^{-04}$	17,84
40	8,7	$1,1494 \cdot 10^{-05}$	992,24	$6,3397 \cdot 10^{-04}$	16,28
50	9,46	$1,0570 \cdot 10^{-05}$	988,07	$5,8059 \cdot 10^{-04}$	15,38
60	10,1	$9,9009 \cdot 10^{-06}$	983,24	$5,4114 \cdot 10^{-04}$	14,78
70	10,5	$9,5238 \cdot 10^{-06}$	977,81	$5,1765 \cdot 10^{-04}$	14,57

$$X_a = n^\circ \text{ moles ar} / (n^\circ \text{ moles ar} + n^\circ \text{ moles água})$$

$$n^\circ \text{ moles} = \text{massa} / \text{peso molecular}$$

$$n^\circ \text{ moles água} = \text{massa} / 17,99$$

$$n^\circ \text{ moles água} = 1 \text{ litro} \cdot D_{\text{água}} / 17,99$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \text{ atm} \cdot V = n^\circ \text{ moles ar} \cdot 0,082 \cdot (273,15 + T^\circ\text{C})$$

$$V = K_{ar}, \text{ em mL} / \text{L} \cdot \text{atm}$$

Tabela B. Volume de ar precipitado em função da pressão manométrica, em mL / L.atm.

T (°C)	K_{ar} (mL/L.atm)	Volume de ar precipitado por litro de água, mL / L	Pressão Manométrica, atm										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	28,81733		28,82	57,63	86,45	115,27	144,09	172,90	201,72	230,54	259,36	288,17	316,99
10	23,50269		23,50	47,01	70,51	94,01	117,51	141,02	164,52	188,02	211,52	235,03	258,53
20	20,08823		20,09	40,18	60,26	80,35	100,44	120,53	140,62	160,71	180,79	200,88	220,97
30	17,84460		17,84	35,69	53,53	71,38	89,22	107,07	124,91	142,76	160,60	178,45	196,29
40	16,27937		16,28	32,56	48,84	65,12	81,40	97,68	113,96	130,23	146,51	162,79	179,07
50	15,38466		15,38	30,77	46,15	61,54	76,92	92,31	107,69	123,08	138,46	153,85	169,23
60	14,78308		14,78	29,57	44,35	59,13	73,92	88,70	103,48	118,26	133,05	147,83	162,61
70	14,56586		14,57	29,13	43,70	58,26	72,83	87,40	101,96	116,53	131,09	145,66	160,22

Tabela C. Volume de ar precipitado em função da pressão manométrica, em mL / L.Kgf/cm².

T (°C)	K _{ar} (mL/L.Kgf/cm ²)	Volume de ar precipitado por litro de água, mL / L	Pressão Manométrica, Kgf/cm ²										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	27,88941		27,89	55,78	83,67	111,56	139,45	167,34	195,23	223,12	251,00	278,89	306,78
10	22,74590		22,75	45,49	68,24	90,98	113,73	136,48	159,22	181,97	204,71	227,46	250,20
20	19,44139		19,44	38,88	58,32	77,77	97,21	116,65	136,09	155,53	174,97	194,41	213,86
30	17,27000		17,27	34,54	51,81	69,08	86,35	103,62	120,89	138,16	155,43	172,70	189,97
40	15,75517		15,76	31,51	47,27	63,02	78,78	94,53	110,29	126,04	141,80	157,55	173,31
50	14,88927		14,89	29,78	44,67	59,56	74,45	89,34	104,22	119,11	134,00	148,89	163,78
60	14,30706		14,31	28,61	42,92	57,23	71,54	85,84	100,15	114,46	128,76	143,07	157,38
70	14,09684		14,10	28,19	42,29	56,39	70,48	84,58	98,68	112,77	126,87	140,97	155,07

Cálculo teórico da saturação de CH₄ em água

$$P_a = K_{CH_4} \cdot X_a$$

onde:

P_a - pressão parcial do soluto “a” na fase gasosa;

X_a - fração molar do soluto “a” na fase líquida;

K_{CH₄} - constante de Henry, atm / fração molar.

Tabela D. Cálculo da constante de Henry, em mL CH₄ / L.atm

T (°C)	K _{CH₄} x 10 ⁴ (atm/fr.molar)	X _a	D água (g/L)	n ^o moles CH ₄	K _{CH₄} (mL CH ₄ / L.atm)
0	2,24	4,4642.10 ⁻⁰⁵	999,87	2,4813.10 ⁻⁰³	55,58
10	2,97	3,3670.10 ⁻⁰⁵	999,73	1,8711.10 ⁻⁰³	43,45
20	3,76	2,6595.10 ⁻⁰⁵	998,23	1,4757.10 ⁻⁰³	35,48
30	4,49	2,2271.10 ⁻⁰⁵	995,67	1,2326.10 ⁻⁰³	30,64
40	5,2	1,9230.10 ⁻⁰⁵	992,24	1,0607.10 ⁻⁰³	27,24
50	5,77	1,7331.10 ⁻⁰⁵	988,07	9,5189.10 ⁻⁰⁴	25,22
60	6,26	1,5974.10 ⁻⁰⁵	983,24	8,7309.10 ⁻⁰⁴	23,85
70	6,66	1,5015.10 ⁻⁰⁵	977,81	8,1612.10 ⁻⁰⁴	22,96

$$X_a = n^{\circ} \text{ moles CH}_4 / (n^{\circ} \text{ moles CH}_4 + n^{\circ} \text{ moles água})$$

$$n^{\circ} \text{ moles} = \text{massa} / \text{peso molecular}$$

$$n^{\circ} \text{ moles água} = \text{massa} / 17,99$$

$$n^{\circ} \text{ moles água} = 1 \text{ litro} \cdot D_{\text{água}} / 17,99$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \text{ atm} \cdot V = n^{\circ} \text{ moles CH}_4 \cdot 0,082 \cdot (273,15 + T^{\circ}\text{C})$$

$$V = K_{CH_4}, \text{ em mL / L} \cdot \text{atm}$$

Tabela E. Volume de CH₄ precipitado em função da pressão manométrica, em mL / L.atm.

T (°C)	K _{CH₄} (mL/L.atm)	Volume de ar precipitado por litro de água, mL / L	Pressão Manométrica, atm										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	55,57747		55,58	111,15	166,73	222,31	277,89	333,46	389,04	444,62	500,20	555,77	611,35
10	43,44504		43,45	86,89	130,34	173,78	217,23	260,67	304,12	347,56	391,01	434,45	477,90
20	35,47537		35,48	70,95	106,43	141,90	177,38	212,85	248,33	283,80	319,28	354,75	390,23
30	30,64213		30,64	61,28	91,93	122,57	153,21	183,85	214,49	245,14	275,78	306,42	337,06
40	27,23685		27,24	54,47	81,71	108,95	136,18	163,42	190,66	217,89	245,13	272,37	299,61
50	25,22355		25,22	50,45	75,67	100,89	126,12	151,34	176,56	201,79	227,01	252,24	277,46
60	23,85144		23,85	47,70	71,55	95,41	119,26	143,11	166,96	190,81	214,66	238,51	262,37
70	22,96431		22,96	45,93	68,89	91,86	114,82	137,79	160,75	183,71	206,68	229,64	252,61

Tabela F. Volume de CH₄ precipitado em função da pressão manométrica, em mL / L.Kgf/cm².

T (°C)	K _{CH₄} (mL/L.Kgf/cm ²)	Volume de ar precipitado por litro de água, mL / L	Pressão Manométrica, Kg/cm ²										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	53,78788		53,79	107,58	161,36	215,15	268,94	322,73	376,52	430,30	484,09	537,88	591,67
10	42,04611		42,05	84,09	126,14	168,18	210,23	252,28	294,32	336,37	378,41	420,46	462,51
20	34,33306		34,33	68,67	103,00	137,33	171,67	206,00	240,33	274,66	309,00	343,33	377,66
30	29,65545		29,66	59,31	88,97	118,62	148,28	177,93	207,59	237,24	266,90	296,55	326,21
40	26,35982		26,36	52,72	79,08	105,44	131,80	158,16	184,52	210,88	237,24	263,60	289,96
50	24,41135		24,41	48,82	73,23	97,65	122,06	146,47	170,88	195,29	219,70	244,11	268,52
60	23,08342		23,08	46,17	69,25	92,33	115,42	138,50	161,58	184,67	207,75	230,83	253,92
70	22,22486		22,22	44,45	66,67	88,90	111,12	133,35	155,57	177,80	200,02	222,25	244,47

Apêndice IICálculo da Viscosidade do óleo

Equipamento: Viscosímetro Brookfield LVT
Configuração: UL *adapter*

Equações:

Viscosidade, η
(poise)

$$\eta = F / S$$

Shear Stress, F
(dinas/cm²)

$$F = M / (2 \cdot \pi \cdot R_s^2 \cdot l)$$

$$F = 7,339 \times 10^{-2} L$$

Shear Rate, S
(sec⁻¹)

$$S = (2 \cdot R_r^2 / (R_r^2 - R_s^2)) \cdot \omega$$

$$S = 1,225 \cdot N$$

onde:

ω = velocidade angular do *spindle* (rad/s) \therefore $\omega = (2\pi / 60) \cdot N$ \therefore $N = \text{rpm}$

R_r = raio do recipiente (1,381 cm)

R_s = raio do *spindle* (1,2575 cm)

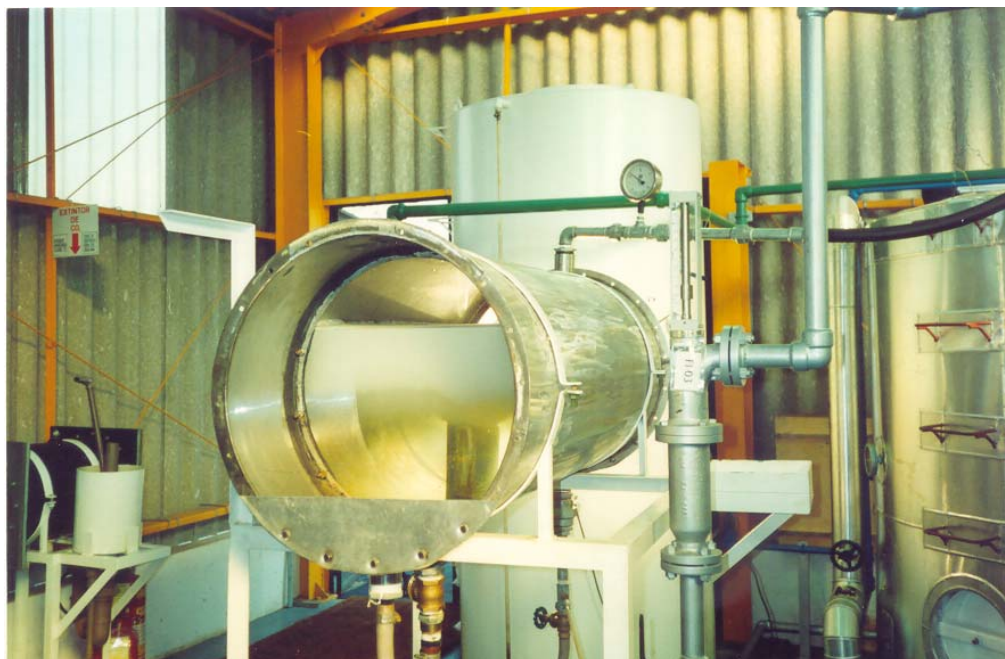
M = torque aplicado (dynes.cm) \therefore $M = 6,737 \cdot L$

l = comprimento efetivo do *spindle* (9,239 cm)

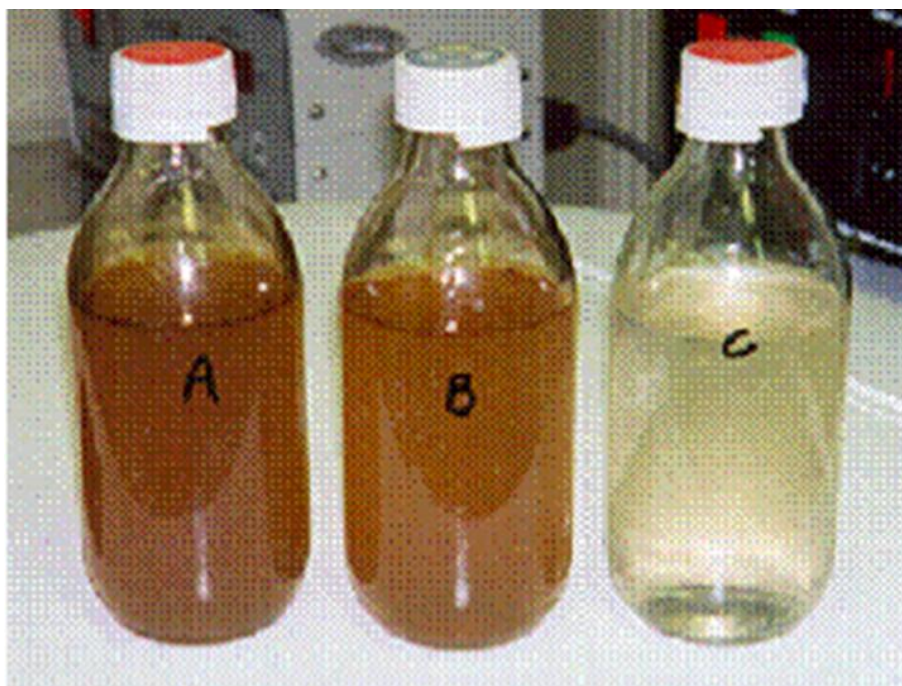
L = valor registrado no dial (leitura)

Tabela A. Velocidades de rotação do *spindle* utilizadas na determinação da viscosidade do óleo em diferentes temperaturas.

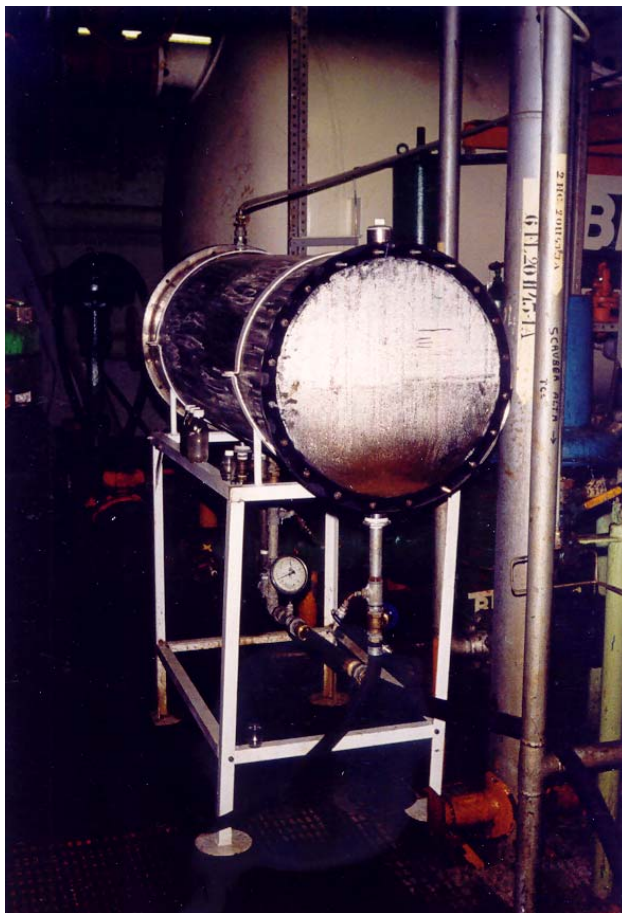
Temperatura (°C)	Velocidade do <i>spindle</i> (rpm)	<i>Shear rate</i> (s ⁻¹)
5	0,6	0,73
10	1,5	1,83
15	3	3,67
20	6	7,34
25 a 35	12	14,68
40 a 55	30	36,69
60	60	73,38

Apêndice IIIFiguras em anexo

Vaso flotador protótipo (desgaseificador modificado) utilizado nos ensaios de FAD, instalado no Laboratório de Águas Oleosas - REFAP.



Comparação visual da qualidade das águas produzidas num ensaio realizado *in situ*.
A = alimentação dos desgaseificadores (714 mg/L), B = descarga do desgaseificador industrial (428 mg/L), C = descarga do desgaseificador/flotador protótipo (60 mg/L).



Vaso flotor protótipo (degaseificador modificado) utilizado nos ensaios de FGD, instalado na Plataforma Namorado 1.



Camada de óleo flotado.