

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

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 EFLUENTES OLEOSOS POR FLOCULAÇÃO PNEUMÁTICA EM
LINHA E SEPARAÇÃO POR FLOTAÇÃO - PROCESSO FF**

Jailton Joaquim da Rosa

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

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 EFLUENTES OLEOSOS POR FLOCULAÇÃO PNEUMÁTICA EM
LINHA E SEPARAÇÃO POR FLOTAÇÃO - PROCESSO FF**

Jailton Joaquim da Rosa

Engenheiro de Minas, Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral

Porto Alegre

2002

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Rubio
DEMIN-PPGEM- UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
DEMAT-PPGEM-UFRGS

Prof. Dr. Diosnel Rodrigues Lopez
ULBRA-RS

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider
UPF-RS

Prof. Dr. José Farias de Oliveira
PEMM-COPPE-UFRJ

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador do PPGEM

Dedico a meu pai,

Alipio Joaquim da Rosa
(com saudades)

e ao meu filho,

Vitor Simões da Rosa
(um acontecimento maravilhoso)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às pessoas e instituições que, na forma de orientação, auxílio e estímulo foram fundamentais para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura oferecida e qualidade de recursos.

Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação, apoio técnico e amizade.

Ao CNPq pelo suporte econômico.

Ao CENPES-PETROBRAS e FAPERGS, pelo financiamento da tese.

À Refinaria Alberto Pasqualini – REFAP S.A., pelo apoio na montagem e manutenção da planta piloto, bem como na realização das análises químicas.

À química Ariane Colares, pelo apoio na realização das análises de conteúdo de óleo.

Aos colegas e professores do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM-UFRGS), pelas contribuições técnicas, companheirismo e ambiente de trabalho. Um agradecimento especial ao Jorge, Solange e Ziza pelo carinho e amizade durante estes 12 anos de convivência.

Aos alunos de iniciação científica (ICs), que auxiliaram na parte experimental deste trabalho, meu muito obrigado.

Aos sócios da AQUAFLOT, pela oportunidade de dar continuidade a este trabalho e pela compreensão e paciência nesta fase final. Acredito na nossa capacidade de transformar a AQUAFLOT em uma empresa de referência na área de flotação.

Aos meus familiares, principalmente a minha mãe, Julieta, e ao meu irmão, Lailton, pela compreensão, estímulo e carinho sempre demonstrados. Em especial aos meus sogros, Pedro e Maria, pela ajuda com o Vitor.

À Eliane pela paciência, compreensão, força e amor nestes anos de convivência, te amo muito.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. OBJETIVO GERAL	2
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. ÁGUAS OLEOSAS	4
2.1.1. EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA	6
2.1.2. ESTABILIDADE DE EMULSÕES	6
2.1.3. DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES	15
2.1.3.1. DESESTABILIZAÇÃO COM ELETRÓLITOS INORGÂNICOS	16
2.1.3.2. DESESTABILIZAÇÃO COM POLÍMEROS FLOCULANTES	17
2.1.3.3. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS	20
2.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS	22
2.2.1. TRATAMENTO CONVENCIONAL GRAVIMÉTRICO	23
2.2.2. O PROCESSO DE FLOTAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS	24
2.2.2.1. PROCESSOS CONVENCIONAIS	25
2.2.2.1.1. FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)	25
2.2.2.1.2. FLOTAÇÃO POR AR INDUZIDO (FAI)	29

2.2.2.2. PROCESSOS EMERGENTES	32
2.2.2.2.1. FLOTAÇÃO NOZZLE	33
2.2.2.2.2. FLOTAÇÃO JAMESON	34
2.2.2.2.1. FLOTAÇÃO EM COLUNA	35
2.2.2.2.1. FLOTAÇÃO ASH	36
2.2.2.2.2. FLOTAÇÃO BAF	38
3. EXPERIMENTAL	41
3.1. MATERIAIS E REAGENTES	42
3.2. MÉTODOS	44
3.2.1. PROJETO E MONTAGEM DO SISTEMA PILOTO DE FLOCULAÇÃO FLOTAÇÃO	44
3.2.1.1. UNIDADE DE GERAÇÃO DE EMULSÕES	44
3.2.1.2. UNIDADE DE FLOCULAÇÃO PNEUMÁTICA EM LINHA	47
3.2.1.3. UNIDADE DE SEPARAÇÃO POR FLOTAÇÃO	49
3.2.2. ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM ÁGUA OLEOSA SINTÉTICA	51
3.2.3. ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM EFLUENTE OLEOSO DA REFAP ...	52
3.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM ÁGUA OLEOSA SINTÉTICA	57
4.1.1. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FLOCULANTE	57
4.1.2. EFEITO DA VAZÃO DE AR	59
4.1.3. EFEITO DA VAZÃO DE ÁGUA OLEOSA	60
4.1.4. EFEITO DA PERDA DE CARGA	62
4.2. ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM EFLUENTE OLEOSO DA REFAP	66
4.3. O PROCESSO DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO: MECANISMOS E POTENCIAL	79

5. DIMENSIONAMENTO E PRÉ-AVALIAÇÃO ECONÔMICA	83
5.1. DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO DE 45 m ³ /h	83
5.1.1. UNIDADE DE PREPARO E DOSAGEM DE FLOCULANTE	83
5.1.2. UNIDADE DE AR COMPRIMIDO	84
5.1.3. UNIDADE DE FLOCULAÇÃO PNEUMÁTICA EM LINHA	84
5.1.4. UNIDADE DE FLOTAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO	85
5.1.5. BOMBA DE ALIMENTAÇÃO	85
5.1.6. INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE	85
5.2. AVALIAÇÃO DE CUSTOS DO SISTEMA DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO DE 45 m ³ /h	86
5.2.1. CUSTOS DE INVESTIMENTOS	86
5.2.2. CUSTO DE OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO	87
6. CONCLUSÕES	89
7. TRABALHOS FUTUROS	91
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
ANEXOS	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estabilização de emulsões por partículas sólidas finamente divididas: (a) molhabilidade preferencial pela água e formação de uma emulsão O/A; (b) molhabilidade preferencial pelo óleo e formação de uma emulsão A/O (Shaw,1975)	10
Figura 2.	Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica e dos planos de adsorção	12
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)	13
Figura 4.	Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões	15
Figura 5.	Célula de flotação por ar dissolvido (FAD)	26
Figura 6.	Mecanismos responsáveis pela adesão microbolha-gota de óleo na FAD de óleos emulsificados	27
Figura 7.	Célula de flotação por ar induzido (FAI)	29
Figura 8.	Unidade de Flotação <i>Nozzle</i> (Bennett, 1988)	33
Figura 9.	Célula Flotação <i>Jameson</i> Modificada (Santander, 1998)	35
Figura 10.	Sistema de flotação em coluna Microcel (Gebhardt e colaboradores, 1994)	36
Figura 11.	<i>Air Sparged Hydrocyclone</i> - ASH (Beeby e Nicol, 1993)	37
Figura 12.	<i>Bubble Accelerated Flotation</i> - BAF (Colic e colaboradores, 2001)	38

Figura 13. Laboratório de Águas Oleosas-LAO (REFAP, Canoas-RS)	41
Figura 14. Fluxograma do sistema utilizado nos estudos de floculação/flotação em nível piloto com água oleosa sintética	45
Figura 15. Diâmetro médio volumétrico de gotas das emulsões óleo/água em função da perda de carga na válvula agulha. Condições: Vazão de água oleosa de 37,5 L/min; Concentração de óleo de 150 mg/L	46
Figura 16. Floculador MS-10	47
Figura 17. a) Floculador ME-1"; b) Floculador ME-3/4"; c) Floculador ME-1/2"	47
Figura 18. Célula de flotação centrífuga	49
Figura 19. Tanque de separação das fases	50
Figura 20. Distribuição de tamanho de gotas das emulsões água/óleo utilizadas nos ensaios (valores médios de 3 determinações). Condições: Vazão de água oleosa de 37,5 L/min; Concentração de óleo de 150 mg/L; Perda de carga na válvula agulha de 12,5 kgf/cm ² ; d _{4,3} : 10,3 μm	51
Figura 21. Fluxograma do sistema utilizado nos estudos de floculação/flotação a nível piloto com água oleosa proveniente do separador PPI da REFAP	53
Figura 22. Efeito da concentração de floculante, para diferentes vazões de ar, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Floculador MS-10; Vazão de água oleosa de 37,5 L/min	58

- Figura 23. Efeito da vazão de ar, para diferentes concentrações de floculante, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Floculador MS-10; Vazão de água oleosa de 37,5 L/min 59
- Figura 24. Efeito da vazão de água oleosa, para diferentes vazões de ar, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Floculador MS-10; [PVA] de 2,0 mg/L 61
- Figura 25. Efeito da vazão de ar, para diferentes vazões de água oleosa, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Floculador MS-10; [PVA] de 2,0 mg/L 61
- Figura 26. Efeito da perda de carga no floculador, causada pela injeção de ar, para diferentes vazões de alimentação, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Floculador MS-10; [PVA] de 2,0 mg/L 62
- Figura 27. Efeito da perda de carga no floculador, causada pela injeção de ar, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 37,5 L/min; [PVA] de 2 mg/L 63
- Figura 28. Efeito da perda de carga no floculador, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 16,7 L/min; [PVA] de 2 mg/L 64
- Figura 29. Efeito da perda de carga no floculador, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 25,0 L/min; [PVA] de 2 mg/L 64
- Figura 30. Efeito da perda de carga no floculador, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 33,3 L/min; [PVA] de 2 mg/L 65

- Figura 31. Efeito da perda de carga no floculador, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 41,7 L/min; [PVA] de 2 mg/L 65
- Figura 32. Efeito da perda de carga no floculador, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 50,0 L/min; [PVA] de 2 mg/L 66
- Figura 33. Efeito da concentração de PVA, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²) 67
- Figura 34. Efeito da perda de carga no floculador, causada pela injeção de ar, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado, utilizando o floculante PVA. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; [PVA] de 2,0 mg/L 68
- Figura 35. Efeito da concentração de Tanfloc-SG, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²) 69
- Figura 36. Efeito da concentração de Tanfloc-SS, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²) 69
- Figura 37. Efeito da concentração de Nalco-8589, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²) 70

- Figura 38. Efeito da perda de carga no floculador, causada pela injeção de ar, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado, utilizando o floculante Nalco-8589. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Nalco-8589] de 4,0 mg/L 71
- Figura 39. Efeito da concentração de Mafloc-489, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²) 71
- Figura 40. Efeito do tipo e concentração de diferentes floculantes, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²) 72
- Figura 41. Efeito da perda de carga no floculador, causada pela injeção de ar, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado, utilizando o floculante Mafloc-489. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Mafloc-489] de 6,0 mg/L 72
- Figura 42. Efeito da concentração de Mafloc-489, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado, para diferentes floculadores. Condições: Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²) 73
- Figura 43. Efeito da perda de carga para diferentes floculadores, na remoção de óleo do efluente tratado, utilizando o floculante Mafloc-489. Condições: Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Mafloc-489] de 6,0 mg/L 74
- Figura 44. Efeito da concentração do floculante Mafloc-489, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, na ausência de ar. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min 75

- Figura 45. Efeito da concentração do floculante Mafloc-489, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, para uma vazão de ar de 40 L/min.
Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min 75
- Figura 46. Efeito da concentração do floculante Mafloc-489, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, para uma vazão de ar de 80 L/min.
Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min 76
- Figura 47. Efeito do número de elementos do floculador, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, na ausência de ar. Condições: Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Mafloc-489] de 5 mg/L 77
- Figura 48. Efeito do número de elementos do floculador, na remoção de diferentes pluentes do efluente tratado, para uma vazão de ar de 40 L/min.
Condições: Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Mafloc-489] de 5 mg/L 77
- Figura 49. Efeito do número de elementos do floculador, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, para uma vazão de ar de 80 L/min.
Condições: Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Mafloc-489] de 5 mg/L 78
- Figura 50. Diferenças entre os processos de floculação convencional e a floculação pneumática em linha 79
- Figura 51. Formação dos flocos areados no processo de floculação pneumática em linha . 79
- Figura 53. Fluxograma geral do sistema de Floculação-Flotação de 45 m³/h 80

LISTA DE TABELAS

Tabela I.	Principais contaminantes orgânicos gerados pelos processos industriais	1
Tabela II.	Concentração das diversas formas apresentadas pelo óleo em um típico efluente de refinaria (Bennett, 1988)	5
Tabela III.	Exemplos de polímeros floculantes catiônicos, não iônicos e aniônicos (Xiofan, 1997)	18
Tabela IV.	Concentração de óleos e graxas em várias etapas de um sistema de tratamento de águas oleosas de refinarias (Capps e colaboradores, 1993)	24
Tabela V.	Características físico-químicas da água industrial utilizada no preparo das emulsões óleo/água (30°C)	42
Tabela VI.	Características físico-químicas do petróleo empregado no preparo das emulsões óleo/água (30°C)	42
Tabela VII.	Características físico-químicas do efluente da REFAP proveniente da saída do separador PPI	43
Tabela VIII.	Características dos produtos floculantes utilizados	43
Tabela IX.	Características físico-químicas da água oleosa sintética utilizada nos ensaios	51
Tabela X.	Discriminação dos custos do sistema de Flocação-Flotação de 45 m ³ /h	86
Tabela XI.	Determinação do custo total de investimento	87
Tabela IX.	Custos de operação e manutenção para o tratamento de 45 m ³ /h de efluente. Considerando: operação de 24 h/dia e 365 dias/ano	88

RESUMO

A separação/remoção de óleos emulsificados em água foi estudada, utilizando um novo processo baseado nas técnicas de floculação pneumática em linha, seguida de separação por flotação (denominado de processo de Floculação-Flotação ou processo FF). A primeira etapa do estudo foi o projeto, construção e montagem de um sistema piloto de geração de emulsões, floculação pneumática em linha e de separação por flotação, instalado no Laboratório de Águas Oleosas, na Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP S.A.), Canoas-RS. Após esta etapa, foram realizados estudos utilizando água oleosa sintética, visando caracterizar e otimizar os principais parâmetros da floculação pneumática, fase determinante no processo FF. Os resultados mostraram que a melhor eficiência, 93 %, foi obtida quando da utilização de um floculador tipo serpentina de 20 elementos de mistura (MS-20), uma concentração de 2 mg/L de floculante (PVA) e uma vazão de ar de 40 L/min. Esta eficiência correspondeu a uma concentração residual de óleo na água tratada de 10 mg/L. Foi demonstrado ainda que, independentemente do tipo de floculador e da vazão de água oleosa, a remoção de óleo é determinada pela perda de carga resultante da injeção de ar antes do floculador. No estudo do tratamento do efluente oleoso proveniente da saída do separador PPI (REFAP S.A.), os melhores resultados foram obtidos utilizando-se o Mafloc-489 (floculante catiônico de alto peso molecular), em uma concentração de 6 mg/L, proporcionando uma concentração residual de óleo no efluente tratado de 8 mg/L (91 % de remoção). O processo de Floculação-Flotação estudado, demonstrou ser também eficiente na remoção de outros poluentes do efluente, além do óleo. Nas melhores condições operacionais, foram removidos 87 % da turbidez, 90 % dos sólidos suspensos, 91 % do óleo e 56 % da demanda química de oxigênio (DQO), proporcionando, em apenas uma etapa de tratamento, um efluente tratado com níveis de poluentes analisados abaixo do padrão exigido pelo órgão ambiental Estadual (FEPAM). Os principais mecanismos envolvidos no processo FF estão relacionados com a irreversibilidade na adsorção do polímero sob turbulência e a conformação deste na interface óleo/água/ar. O alto grau de cisalhamento, resultado dos fluxos volumétricos de ar e água, e a maior “insolubilidade” (precipitação) do polímero na interface ar/água, facilitam a geração de grandes flocos aerados de estrutura fibrosa. Esses resultados e outros obtidos com diferentes efluentes reais e suspensões sólidas mostraram que o processo FF possui um elevado potencial

como nova operação unitária de separação líquido¹/líquido², sólido/líquido ou sólido/líquido¹/líquido². As principais vantagens do FF são os baixos custos envolvidos (investimento e operacional), a simplicidade dos elementos construtivos (compactos), a confiabilidade nos resultados e sua elevada capacidade de tratamento ($> 60 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$).

ABSTRACT

The separation/removal of oils from oil-in-water emulsions was studied using a new technique based on an in line pneumatic flocculation ahead of a flotation stage (Flocculation-Flotation-FF). The first stage consisted of the design, construction and build up of a pilot plant rig with an emulsion generation system, in line flocculation –flotation units, all installed at the Laboratório de Águas Oleosas-Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP S.A., Canoas-RS). Then, studies were conducted with a synthetic effluent aiming at the characterisation and optimization of the main factors involved in the pneumatic flocculation, the determining process stage. Treatment of synthetic oily water emulsions by FF showed that the best process efficiency, 93 % oil removal (10 mg/L in this treated water), was attained using the MS 20 flocculator (20 mixing structures), 2 mg/L PVA (polyvinyl alcohol) flocculant and 40 L/min air flow-rate. It was also found that, independently on the flocculator design, the oil removal was actually determined by the head loss in the flocculator. In the treatment of the PPI oil separator effluent (REFAP S.A.), the best results were obtained with 6 mg/L Mafloc-489 (a high molecular weight flocculant), yielding 8 mg/L oil concentration in the treated water or 91 % oil removal. The FF process showed to be also highly efficient in the separation of other contaminants, namely, 87 % turbidity, 90 % suspended solids, 91 % oil and 56 % COD. Thus, just in one single stage, the treated effluent analysed these contaminants in concentrations below the local standards limits (FEPAM). The main mechanisms involved in the FF process are related to the polymer adsorption irreversibility under turbulence and its conformation at the air/oil/water interface. The high shear resulted from the air and effluent flow-rates and the insolubility of the polymer (precipitation) in air, facilitates the formation of aero-flocs (flocs with entrained bubbles) having fibrous structures. Results obtained in this work and in other real effluents and solids suspensions indicate that FF has a great potential as a new unitary operation for the separation and treatment of líquido¹/líquido², solid/liquid or solid/liquid¹/liquid² dispersions. The main advantages of FF are its low cost (investment and operation), the simplicity and compactness of the equipment construction, the reliability of data obtained and its high process capacity (>60 m³/m²/h).

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

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.

A poluição por óleos representa um percentual elevado nos problemas gerados por contaminantes orgânicos, uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo e seus subprodutos, são fonte de matéria prima e geração de energia da maioria dos processos industriais da atualidade (vide Tabela I).

Tabela I. Principais contaminantes orgânicos gerados pelos processos industriais (Rubio, 1988).

INDÚSTRIA	CONTAMINANTES ORGÂNICOS
Exploração de Petróleo, Terminais e Refinarias	<i>Hidrocarbonetos, álcoois, éteres, fenóis, sulfeto de carbono, ácidos sulfônicos, etc.</i>
Beneficiamento de ágatas e ametistas	<i>Óleos de origem mineral, corantes orgânicos, etc.</i>
Tratamento de minérios metálicos e não metálicos e Metalurgia extrativa	<i>Solventes orgânicos de processos de extração por solventes, reagentes de flotação: espumantes, coletores e modificadores de superfície.</i>
Metalurgia	<i>Óleos de "corte", solventes, lavagem de máquinas e peças.</i>
Química e Petroquímica	<i>Óleos e graxas diversos, emulsões, reagentes orgânicos, tensoativos.</i>

A presença de óleos resulta em prejuízos na aeração e iluminação naturais de cursos d'água, devido à formação de um filme insolúvel na superfície, produzindo efeitos nocivos sobre a fauna e flora aquática. Adicionalmente, favorece a ocorrência de incêndios quando as concentrações de materiais combustíveis derramados são excessivas.

As concentrações de óleos variam significativamente de uma para outra fonte e mesmo entre diferentes plantas na mesma indústria. Na indústria do petróleo, por exemplo, a mistura de óleo e água (água oleosa) acontece nos estágios de extração, transporte e refino, assim como durante a utilização do óleo e de seus derivados. O cisalhamento causado por bombas, válvulas e outros equipamentos provoca a mistura das fases e a formação de emulsões estáveis.

Segundo Oliveira (1995), pode-se classificar a presença de óleo em solução aquosa sob quatro formas distintas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior à 150 μm . Este tipo de dispersão é facilmente removida por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 μm , também pode ser removido por processos gravitacionais. Contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais. Geralmente, o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de processos mais sofisticados tais como, a centrifugação ou a flotação, associados ao emprego de produtos químicos. Finalmente, o óleo pode também estar solubilizado na água sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o uso de processos químicos especiais tais como, a extração com solventes, e/ou o emprego do tratamento biológico.

Independente da forma como o óleo se apresenta, o descarte ou reinjeção da solução oleosa só é permitido depois que o óleo e os sólidos em suspensão são removidos. As concentrações máximas de óleo e sólidos permitidas nos efluentes depende da legislação de cada país (Oliveira, 1995). No Brasil, de acordo com a resolução nº 20/86 do CONAMA (1986), o lançamento de efluentes oleosos não deverá exceder a 20 mg/L de teor de óleos e graxas.

Em sistemas instalados em terra, empregados no tratamento das águas oleosas provenientes de indústrias e refinarias, é possível obter concentrações menores que 20 mg/L empregando métodos físicos (separação por gravidade, flotação, adsorção, extração), químicos (neutralização, precipitação-coagulação, oxidação, combustão) e processos de oxidação biológica (Capps *et. al.*, 1993).

Utilizando a tecnologia convencional de tratamento de águas oleosas produzidas em plataformas marítimas, como o vaso desgaseificador e separadores água-óleo (SAO), que utilizam a força gravitacional para a separação óleo /água, é possível alcançar níveis da ordem de 200 mg/L de óleo residual, devido principalmente à 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. 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.

O processo de flotação vem sendo extensivamente utilizado para remoção de óleos emulsificados nas diversas áreas, através principalmente da flotação por ar dissolvido (FAD) e da flotação por ar induzido (FAI). Entretanto esses processos são de cinética lenta (baixa capacidade), dificultando seu emprego no tratamento de efluentes de grande porte. Em função disso, as tecnologias de centrifugação, ciclonagem e flotação não convencional (rápida), já conhecidas na indústria mineral e empregadas para a separação seletiva de minerais, aparecem como alternativas potencialmente viáveis para a separação do óleo das águas oleosas geradas em plataformas de petróleo de alto mar, onde a escolha do processo de tratamento além de depender da concentração de óleo presente e das características físicas e químicas da emulsão, também depende do peso, dimensões dos equipamentos envolvidos e área de processo (Santander, 1998).

Neste contexto exposto, originou-se a presente proposta de tese de doutorado, cujos os objetivos são detalhados a seguir.

1.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese foi desenvolver e avaliar em escala piloto o tratamento otimizado de efluentes contendo emulsões óleo/água, utilizando o processo de floculação pneumática em linha e a flotação como método de separação das fases.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são os seguintes:

- a) Projeto, construção e montagem de um sistema piloto de tratamento de efluentes oleosos de 1 a 3 m³/h de capacidade, baseados nos processos de floculação pneumática em linha e separação por flotação.
- b) Estudo em nível piloto com emulsões sintéticas de óleo em água para avaliação da influência dos parâmetros envolvidos no processo.
- c) Estudos em nível piloto com efluentes oleosos industriais, visando o levantamento e otimização de parâmetros operacionais e de projeto.
- d) Estudo de viabilidade técnica e econômica do processo visando sua inserção no tratamento de efluentes oleosos do setor industrial.

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 fazem com que o óleo apresente-se de várias formas nos efluentes líquidos. As formas mais comuns são: livre, disperso, emulsificado e dissolvido (Oliveira, 1995).

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

O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gotas entre 50 e 150 μm , 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 emulsificada o diâmetro de gotas encontra-se, frequentemente, abaixo de 50 μm , o que dificulta sua separação por processos gravitacionais. Geralmente utilizam-se processos mais complexos tais como, a centrifugação ou a flotação, associados ao emprego de produtos químicos desestabilizantes.

Os componentes orgânicos naturais do petróleo geralmente apresentam algum grau de solubilidade. A complexidade química dos petróleos é elevada e, em alguns casos, possuem mais de 10.000 componentes, variando desde o 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, fenóis, etc. Dentro de cada classe, a tendência é de aumento da solubilidade com a diminuição do peso molecular (Green e Trett, 1989). A remoção destes óleos dissolvidos é extremamente difícil, sendo necessário o uso de processos químicos especiais tais como, a extração por solventes, e/ou o emprego do tratamento biológico.

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. No estágio de produção, as águas oleosas provêm da água de formação extraída simultaneamente com o petróleo. A quantidade de água associada varia muito durante a vida produtiva dos poços, podendo alcançar valores da ordem de 50 a 100 % em volume no final da vida produtiva destes. O descarte ou até mesmo a reinjeção da água co-produzida só é permitido após a remoção do óleo e dos sólidos em suspensão em níveis aceitáveis (Ramalho, 1992).

Durante o estágio de transporte, os problemas de poluição aparecem com acidentes e falhas de equipamentos. De acordo com Braile (1979), a fonte mais comum de contaminação por óleo é o sistema usado para lastreamento de navios. Para conservar a estabilidade, água do mar é admitida aos compartimentos de óleo compensando o óleo consumido. Esta água é bombeada posteriormente para fora, a fim de permitir um novo carregamento de óleo.

No processo de refino, a água contendo óleo livre, emulsificado ou dissolvido, tem origens em vazamentos dos equipamentos de refrigeração, condensado das operações de retificação dos vapores, águas de lavagem da dessalinização do petróleo cru e tratamento de outros subprodutos. Além disso, ocorrem contaminações durante o fechamento ou abertura dos equipamentos, esgotamento dos tanques de armazenagem, descarga da torre de resfriamento, despejos dos condicionadores de água, drenagens pluviais, lavagem de áreas ou equipamentos e água de resfriamento de gaxetas das bombas utilizadas na refrigeração da água (Santander, 1998). A Tabela II apresenta a concentração das diversas formas de óleo em um típico efluente de refinaria.

Tabela II. 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

Em função dos objetivos desta tese, se dará maior ênfase as emulsões óleo/água, cujos mecanismos de estabilidade e desestabilização serão abordados a seguir.

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 (Shaw, 1975).

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 pouco solúvel 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. Os tensoativos de metais alcalinos tendem a favorecer a formação de emulsões O/A, enquanto que os tensoativos de metais pesados a formação de emulsões A/O (Shaw, 1975). 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 oleosas (Oliveira, 1995).

2.1.2. ESTABILIDADE DE 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 aumento da energia interfacial do sistema e por este motivo as emulsões

são sistemas termodinamicamente instáveis com respeito a separação das fases. Normalmente, é necessário adicionar uma substância emulsificante/estabilizadora para conferir-lhe estabilidade. Segundo Adamson (1976), a estabilidade das emulsões pode ser decorrente de fatores termodinâmicos associados à energia interfacial, de fatores químicos e estruturais associados ao filme adsorvido na interface líquido-líquido, de forças eletrostáticas de longo alcance e da presença de partículas sólidas finamente divididas. Shaw (1975) também considera que os volumes relativos das fases líquidas, o tamanho de gotas da fase dispersa e a viscosidade também afetam a estabilidade das emulsões.

As emulsões estabilizadas fisicamente são aquelas formadas sem adição de substâncias 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.

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

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

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

Baixa tensão interfacial:

Quando um líquido imiscível em outro é emulsificado ou disperso, o resultado é uma interface com tendência a se contrair devido às 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 (Equação 1):

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

onde:

γ - tensão interfacial;

ΔA - variação da área interfacial.

Esta equação permite concluir que uma redução da tensão interfacial γ favorece o aumento da área interfacial A, mantendo constantes os valores mínimos para a energia livre do sistema. Portanto, a presença de um surfatante pode afetar a energia livre interfacial, promovendo a estabilidade da emulsão.

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

Um filme interfacial mecanicamente resistente:

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 pela compressão no ponto de contato entre duas gotas, de modo que um filme interfacial mecanicamente resistente tende a aumentar a estabilidade das emulsões. A 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 relacionada com 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, citam 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 elevada 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 barreira mecânica à floculação (González *et. al.*, 1988).

Partículas sólidas finamente divididas:

A presença de sólidos finamente divididos em processos que envolvem o contato entre 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 quando 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 partículas sólidas estabilizam emulsões O/A se o ângulo de contato das três fases é ligeiramente menor que 90° e emulsões A/O, se é ligeiramente maior que 90° (Figura 1). Segundo estes pesquisadores, partículas finas de BaSO_4 ($<10 \mu\text{m}$) na presença de surfatante estabilizam emulsão O/A ou A/O. As emulsões O/A corresponderam a ângulos de contato menores que 90° e as emulsões A/O a ângulos de contato maiores que 90° . Um incremento no comprimento da cadeia ou concentração do surfatante aumenta o ângulo de contato e quando a concentração de surfatante é zero não se produzem emulsões estáveis.

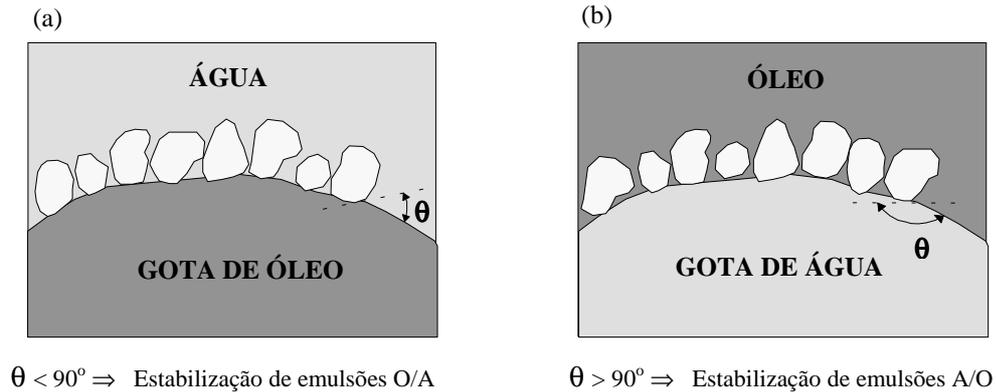


Figura 1. Estabilização de emulsões por partículas sólidas finamente divididas: (a) molhabilidade preferencial pela água e formação de uma emulsão O/A; (b) molhabilidade preferencial pelo óleo e formação de uma emulsão A/O (Shaw,1975).

No processo de produção do petróleo emulsões água/óleo são formadas naturalmente devido à mistura intensa de óleo, água e finos de minerais (Menon and Wasan, 1988). González *et. al.* (1988), por outro lado, reporta que é muito comum a presença de partículas sólidas provenientes da formação, tal como argilas, sílica, precipitados formados *in situ*, ou do óleo (asfaltenos e 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 à 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 várias tipos de surfatantes. As emulsões de tolueno/água foram estabilizadas por caulinita em conjunto com surfatantes aniônicos. A bentonita estabilizou emulsões tolueno/água, enquanto que o carvão (hidrofóbico) estabilizou emulsões de água em tolueno.

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 às forças de interação eletrostática, resultantes da sobreposição das duplas camadas elétricas. Vários autores (Kuajara 1983; Lelinsky, 1993; Santander 1998) têm constatado que as gotículas de óleo apresentam carga superficial negativa para uma ampla faixa de pH (frequentemente 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^{+2} 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 número 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. Por outro lado, no PEH adsorvem-se os íons pelo mecanismo físico ou eletrostático, que, no máximo, promovem a neutralização do potencial eletrocinético 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_ξ) ou potencial eletrocinético.

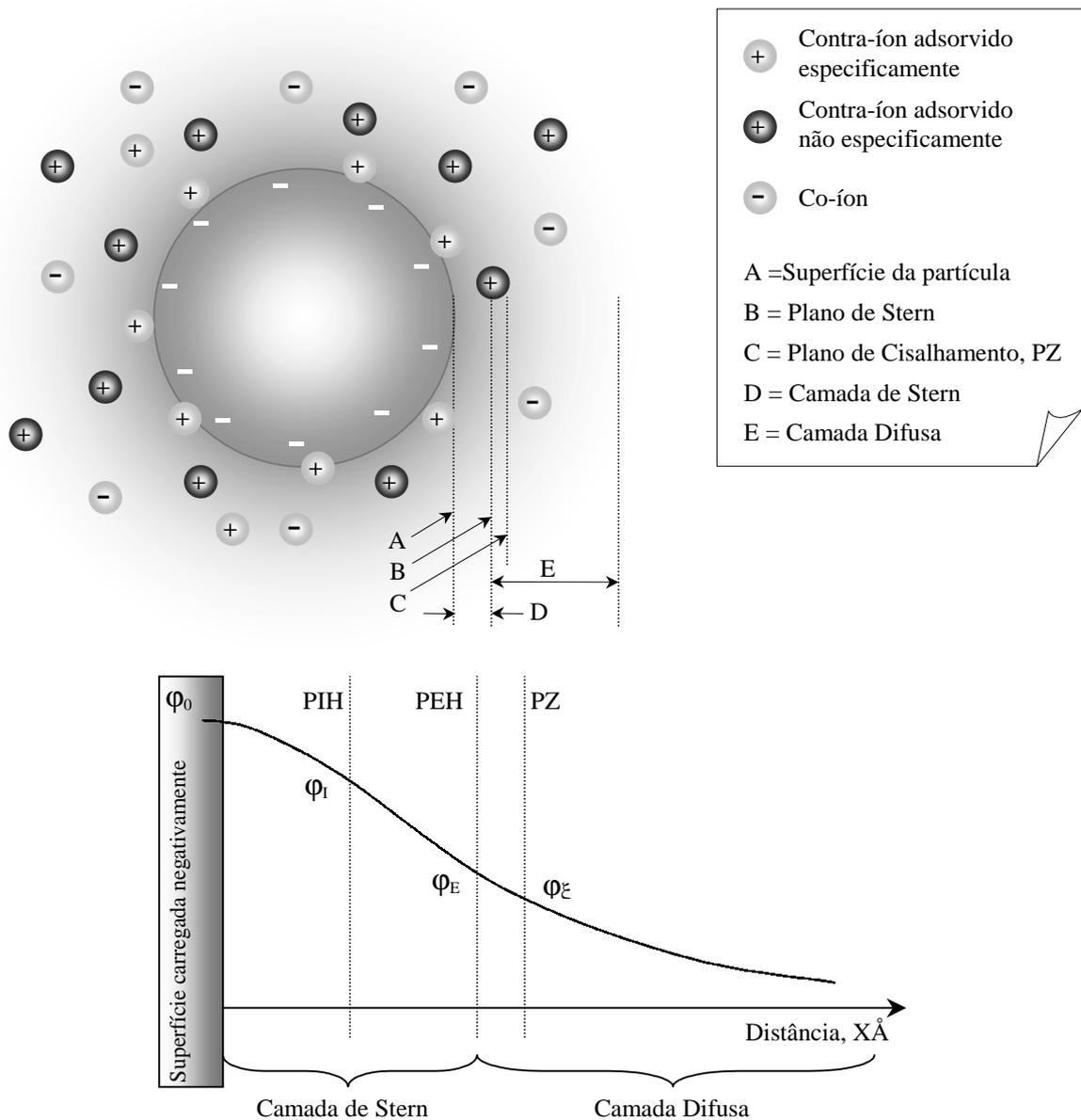


Figura 2. Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica e dos planos de adsorção.

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 à sobreposição das duplas camadas elétricas desempenha 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 resultante da 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.

Diversas substâncias surfatantes têm sido utilizadas para aumentar o efeito repulsivo entre as gotas, impedindo que as forças atrativas passem a atuar. Van Ham *et al.* (1983), geraram 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 -20mV para -40mV.

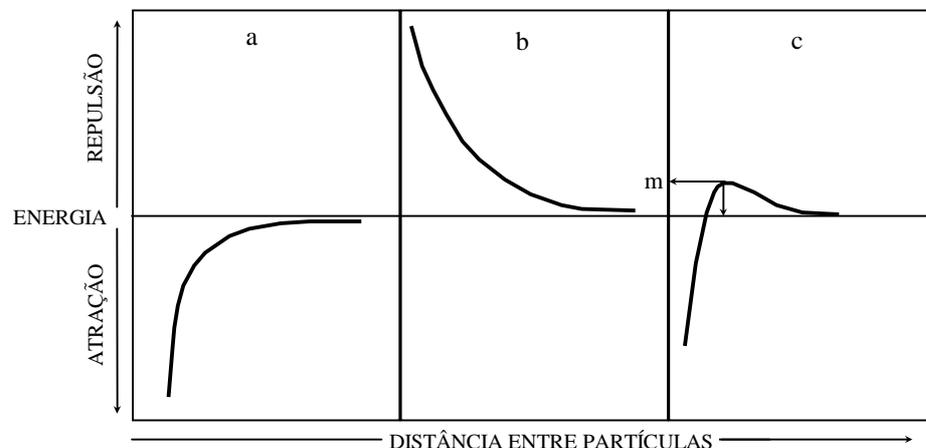


Figura 3. Energia de interação em função da distância interparticular; caso (a) - atração de van der Waals; caso (b) - repulsão eletrostática; caso (c) - resultante da adição de (a) e (b).

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 à influência de surfatantes naturais contidos no betume.

Volumes relativamente pequenos da fase dispersa:

Em geral o aumento do volume da fase dispersa provoca uma diminuição na estabilidade do sistema em função da uma maior interação (colisões) entre as gotas, favorecendo a coalescência.

Segundo Shaw (1975), 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.

Distribuição de tamanho das gotas:

A 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. Um menor diâmetro médio de gotas da fase dispersa de uma emulsão não implica, necessariamente, em emulsões mais estáveis no que diz respeito à separação das duas fases. Emulsões preparadas com a mesma distribuição de tamanho de gotas podem ter estabilidades muito diferentes em virtude de outros fatores.

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.

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 pela diminuição da viscosidade da fase contínua o que resulta em um aumento da velocidade de floculação/coalescência (Menon and Wasan, 1988).

2.1.3. DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES

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 (Figura 4): coagulação, floculação, sedimentação (*creaming*) e coalescência (Shaw, 1975).

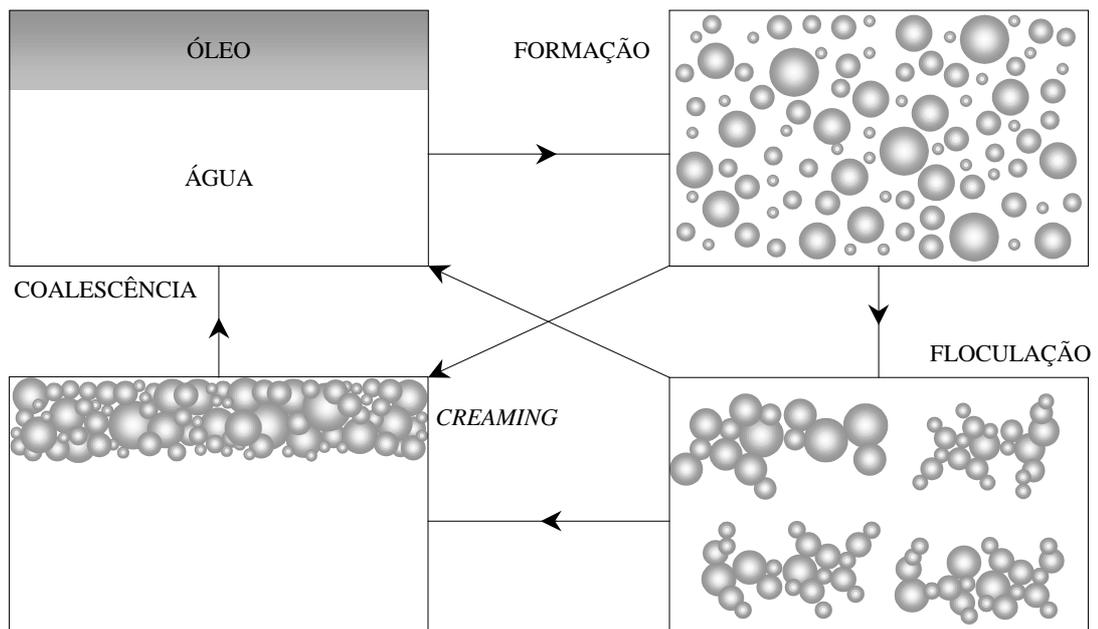


Figura 4. Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões.

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.

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 fenômeno 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 agregação quanto maior for a espessura da camada difusa.

Agentes coagulantes e floculantes na separação sólido/líquido são frequentemente 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.

A colisão entre as gotas pode levar à coalescência; fusão irreversível das gotas, e formação de grandes agregados até tornar-se novamente uma fase contínua separada do meio dispersante por uma simples interface. Segundo Lelinski (1993) a cinética de coalescência depende principalmente da repulsão química entre os filmes adsorvidos à interface e do seu grau de desorção.

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

2.1.3.1. 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 pela concentração de íons de carga contrária à 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 espessura da dupla camada elétrica é que a

carga da partícula não é 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 meio aquoso 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 hidrodinâmicas, pois as forças de agregação são muito fracas.

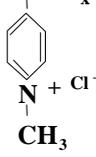
Outro meio de provocar a agregação das partículas é através da adição de sais metálicos hidrolisáveis, como sulfato de alumínio e sulfato férrico. O mecanismo de desestabilização neste caso pode ser melhor explicado pela teoria de pontes químicas do que pela compressão da dupla camada elétrica. Quando 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, os coágulos, que ao sedimentarem também arrastam outras partículas pelo efeito de varredura.

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 hidrolisantes e não pelas características da fase solúvel.

2.1.3.2. DESESTABILIZAÇÃO COM POLÍMEROS FLOCULANTES

Os polímeros floculantes usados no tratamento de efluentes são macromoléculas possuindo diversos grupos carregados, classificados como: catiônicos, aniônicos e não iônicos, dependendo da carga residual do polímero em solução. Exemplos de tipos de floculantes são mostrados na Tabela III.

Tabela III. Exemplos de polímeros flocculantes catiônicos, não iônicos e aniônicos (Xiofan, 1997).

FLOCULANTE	TIPO ESTRUTURAL	GRUPO FUNCIONAL	EXEMPLOS	
Catiônico	Aminas Quaternárias	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R}^+ \end{array}$	$\sim (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_x^{\text{Cl}^-}$	Hidrocloreto de Polietilenoamina
		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R}^+ \end{array}$	$\sim (-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{N}^+ \text{Cl}^-}{\text{C}}})_x$ 	Poli (cloreto de N-metil-4-vinilpiridina)
Não iônico	Poliamina	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\sim (-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2)_x$	Poliacrilamida
	Poliálcool	-OH	$\sim (-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}})_x$	Álcool poli vinílico
Aniônico	Carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{C}-\text{O} \end{array}$	$\sim (-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}^-)_x$	Ácido de Poli(metil)acrílico
	Sulfônico	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\sim (-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}^+ \text{S}^- \text{O}^-}{\text{C}}})_x$	Polivinilsulfônico

Diversos trabalhos (Van Ham *et. al.*, 1983; Xiofan, 1997; Santander, 1998; Rodrigues, 1999) focaram a desestabilização de óleos emulsificados com o uso de polímeros flocculantes, principalmente os não iônicos e os catiônicos. Van Ham *et. al.* (1983) estudaram a flotação de óleos emulsificados altamente estabilizados e obtiveram uma remoção de óleo da ordem de 99,5% usando um flocculante catiônico.

Entre as vantagens de se usar os polímeros flocculantes em vez 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.

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:

O mecanismo de pontes poliméricas 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 à 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-se 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 laços e caudas. 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 laços 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 laços 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 laços e caudas disponíveis.

Se um excesso de polímero for adicionado, haverá a reestabilização do sistema, uma vez que as partículas assumem a carga superficial conferida pela dissociação dos sítios iônicos do polímero, ou através do mecanismo de estabilização estérica pelo excesso de polímero adsorvido e presente de forma dissolvida na solução (Bratby, 1980).

Mecanismo de neutralização de cargas:

Segundo o mecanismo de neutralização de cargas da partícula, ocorre uma compressão da dupla camada elétrica (efeito de força iônica) e/ou a perda de parte do potencial da dupla camada elétrica por interações específicas da superfície do colóide com o polímero flocculante. A flocculação 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.

2.1.3.3. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS

As condições hidrodinâmicas, principalmente o tipo de mistura e de misturadores, têm grande influência na desestabilização de emulsões com sais metálicos hidrolisantes e/ou polímeros flocculantes.

Segundo Bratby (1980), após a adição do agente desestabilizante, é necessária uma mistura rápida para sua difusão na suspensão sólido/líquido (ou emulsão óleo/água). A mistura rápida é, possivelmente, a etapa mais importante do processo de desestabilização, pois neste estágio

originam-se os coágulos ou flocos primários, que terão significativa influência sobre a cinética dos processos posteriores. Após o aparecimento dos flocos primários na etapa de mistura rápida, um estágio de mistura lenta permite a formação de flocos maiores. A energia para o processo de agregação é proporcionada pela indução de gradientes de velocidade dentro do sistema (agregação ortocinética). Os principais parâmetros que governam a agregação ortocinética são o gradiente de velocidade aplicado e o tempo de agitação. Estes dois parâmetros influenciam na frequência de colisão e quebra entre os coágulos ou flocos, dando a forma, estrutura e dimensão final dos flocos.

Em relação ao tipo de misturador, a situação ideal considera, de acordo com Bratby (1980), o uso de misturadores do tipo fluxo pistão, onde todas as partículas apresentam o mesmo tempo de residência. Assim, em misturadores do tipo mistura completa, as partículas apresentam uma distribuição de tempos de residência. Algumas partículas apresentam “curto circuito” e outras apresentam tempos de permanência muito elevados. Esta distribuição de tempos de residência não é desejável no emprego de sais hidrolisáveis ou polímeros. No caso dos sais hidrolisáveis, um tempo de residência curto não permite a adsorção completa das espécies hidrolisadas na superfície das partículas. O mesmo ocorre na adsorção de polímeros. Por outro lado, a mistura intensa por um período muito prolongado poderá romper as pontes de polímeros entre as partículas e até mesmo o polímero.

Padula e Amaral (1982) reportam que a mistura rápida seguida de uma lenta é realizada, geralmente, em tanques equipados com agitadores, ou em câmaras com chicanas. Segundo estes pesquisadores, o gradiente de velocidade para a mistura rápida deve ser alta, normalmente superior a 1000 s^{-1} e para a mistura lenta deve ficar entre 20 e 100 s^{-1} .

Sholji e Kazi (1997) confirmam que a mistura é geralmente realizada em floculadores do tipo mecânicos ou hidráulicos e que poucas vezes é usada a floculação “pneumática”. Neste processo, o gradiente de velocidade, necessário para promover a floculação, é induzido por bolhas de ar geradas, fazendo passar ar comprimido através de um difusor. Estes pesquisadores também reportam que o gradiente de velocidade pode ser controlado regulando a velocidade do fluxo de ar.

Nos estudos de floculação pneumática publicados, normalmente utilizam-se câmaras ou colunas onde o ar é injetado através de um difusor (McConnachie, 1984; Sholji e Kazi, 1997; Sholji, 1998; Ityokumbul, 1999). A floculação pneumática em linha de um fluxo bifásico (ar-

água), promovida por misturadores, pode ser explicada por mecanismos similares aos da floculação pneumática em câmaras. Nesse 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, sofre uma elevada turbulência, dificilmente alcançada pela circulação de um fluido homogêneo, proporcionando uma mistura do tipo fluxo pistão e uma elevada eficiência de floculação. Outro fator responsável pela floculação pode estar relacionado às grandes áreas interfaciais formadas pela “quebra” do ar introduzido sob a forma de bolhas. 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 podem ser decisivos na floculação.

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 floculantes (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 à 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, concentração de 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 escoava horizontalmente e o óleo livre e os sólidos decantáveis são separados e removidos da fase líquida. Neste processo, as gotas de óleo devem ascender grandes distâncias até a superfície de onde são removidas. Por isso, este tipo de equipamento não é adequado para separar 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 a diferença de que utilizam placas paralelas para 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 ($\cong 45^\circ$) de tal forma que as gotas de óleo coalescidas migrem para cima e os sólidos decantados migrem para baixo.

As unidades tipo PPI e CPI são mais eficientes que os separadores API, em função da curta distância de ascensão e a grande área das placas para coalescência. 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 à área das placas e ao volume da unidade (Capps *et. al.*, 1993). A Tabela IV apresenta o conteúdo de óleos e graxas em vários pontos de um típico sistema de tratamento de águas oleosas de refinaria.

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, frequentemente, na faixa de 50-75 mg/L.

Tabela IV. 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	5 a 50
Oxidação biológica	0 a 5

2.2.2. O PROCESSO DE FLOTAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS

O processo de flotação, empregado tradicionalmente, 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 de refinarias de petróleo, indústria petroquímica, alimentícia, metal-mecânica, etc., conforme descrito por diversos trabalhos (Leech, 1987; Bennett, 1988; Beeby e Nicol, 1993; Readett e Clayton, 1993; Oliveira, 1995; Rubio, 1998; Santander, 1998, Rosa *et. al.*, 1999; Rodrigues, 1999; Santander *et. al.*, 1999; Colic *et. al.*, 2001; Féris *et. al.*, 2001).

O processo de flotação convencional consiste das seguintes etapas (Bennett, 1988): geração das bolhas de gás (normalmente ar) no interior do efluente; colisão entre as bolhas de gás e as gotas de óleo suspensas na água; adesão das bolhas de gás nas gotas de óleo; e ascensão dos agregados gota de óleo/bolhas até a superfície, onde o óleo é removido.

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 *et. al.* (1998), a flotação pode ser empregada na remoção de óleo dissolvido através da adesão das moléculas dispersas na interface ar/água. 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 na medida em que diminui o tamanho das bolhas e aumentam o tamanho das gotas de óleo e a concentração de ar.

2.2.2.1. PROCESSOS CONVENCIONAIS

Os processos de flotação podem ser classificados de acordo com o método de geração de bolhas. Baseados nos métodos convencionais de geração de bolhas, tem-se os seguintes processos de flotação: Flotação por Ar Dissolvido (FAD) e Flotação por Ar Induzido (FAI).

2.2.2.1.1. FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

O processo de flotação por ar dissolvido (FAD) surgiu em meados da década de 20 para recuperação de fibras na indústria do papel. Atualmente, é amplamente empregado nas indústrias do papel, de processamento de alimentos, 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).

No processo FAD, o ar é dissolvido em água em um saturador sob pressão e esta água saturada com ar é injetada à pressão atmosférica, através de uma válvula no tanque contendo o efluente que se deseja tratar. Quando a pressão no fluxo de água saturada é reduzida, o líquido fica supersaturado e o ar em excesso é liberado sob a forma de pequenas bolhas (microbolhas de 50-100 μm de diâmetro) que aderem à fase em suspensão (partícula ou gotículas), flotando-as à superfície.

Os sistemas de flotação por ar dissolvido podem ser classificados de acordo com os métodos de dissolução do ar utilizados em sistemas de compressão total do efluente (no qual todo o fluxo de alimentação é submetido à pressão), sistemas de compressão parcial do efluente, e sistema de compressão do reciclo de parte do efluente clarificado (Solari, 1981 e Bennett, 1988).

O sistema de compressão total do efluente tem a vantagem de requerer pressões menores de saturação, pois a probabilidade para a adesão bolha-gota é máxima neste sistema. Sua principal desvantagem é a compressão e o bombeamento, o que pode promover a emulsificação do óleo (Bennett, 1988).

O sistema com compressão do efluente reciclado vem sendo utilizado preferencialmente para o tratamento de efluentes de refinaria (Figura 5). Esse tem como desvantagem a reciclagem, que produz um aumento da carga hidráulica total do sistema (Alkhatib e Thiem, 1991). Segundo estes pesquisadores, a corrente de reciclo constitui entre 20 e 50% do efluente alimentado. O tempo de retenção na câmara de flotação está na faixa de 20 a 50 minutos, a pressão de saturação de 2 a 4 kgf/cm² e o tempo de saturação de 1 a 5 minutos. Esse método é efetivo para obterem-se efluentes com 1 a 20 mg/L de óleo. Russo e Silveira (1995) avaliaram a eficiência de remoção dos constituintes oleosos do efluente de um separador API de uma refinaria de petróleo por FAD, com pressurização do reciclo precedida das etapas de coagulação/floculação com sulfato de alumínio. Os resultados encontrados por estes pesquisadores mostram redução do teor de óleos e graxas na faixa de 70-73%.

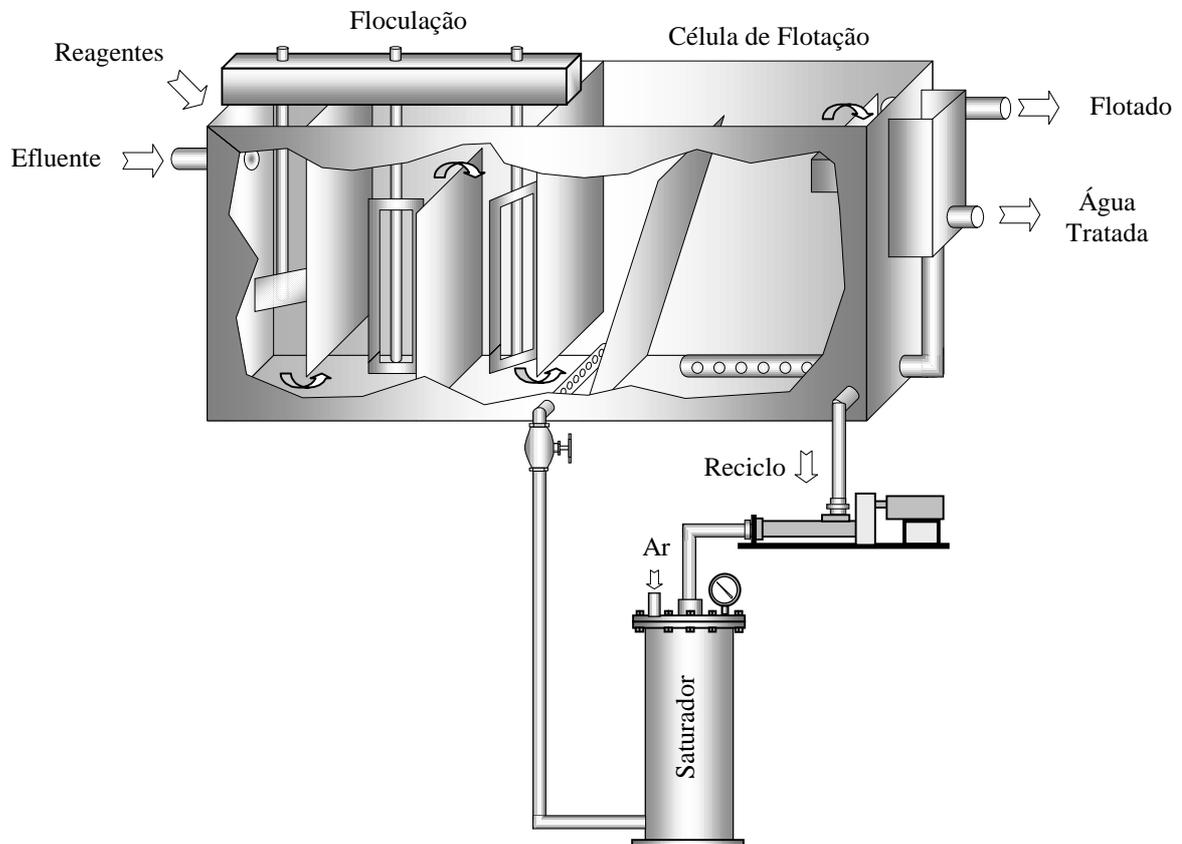


Figura 5. Célula de flotação por ar dissolvido (FAD).

O mecanismo de adesão bolha-gota de óleo no processo de FAD tem sido bastante discutido na literatura. 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 às bolhas de gás pelos seguintes mecanismos (Figura 6):

- 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.

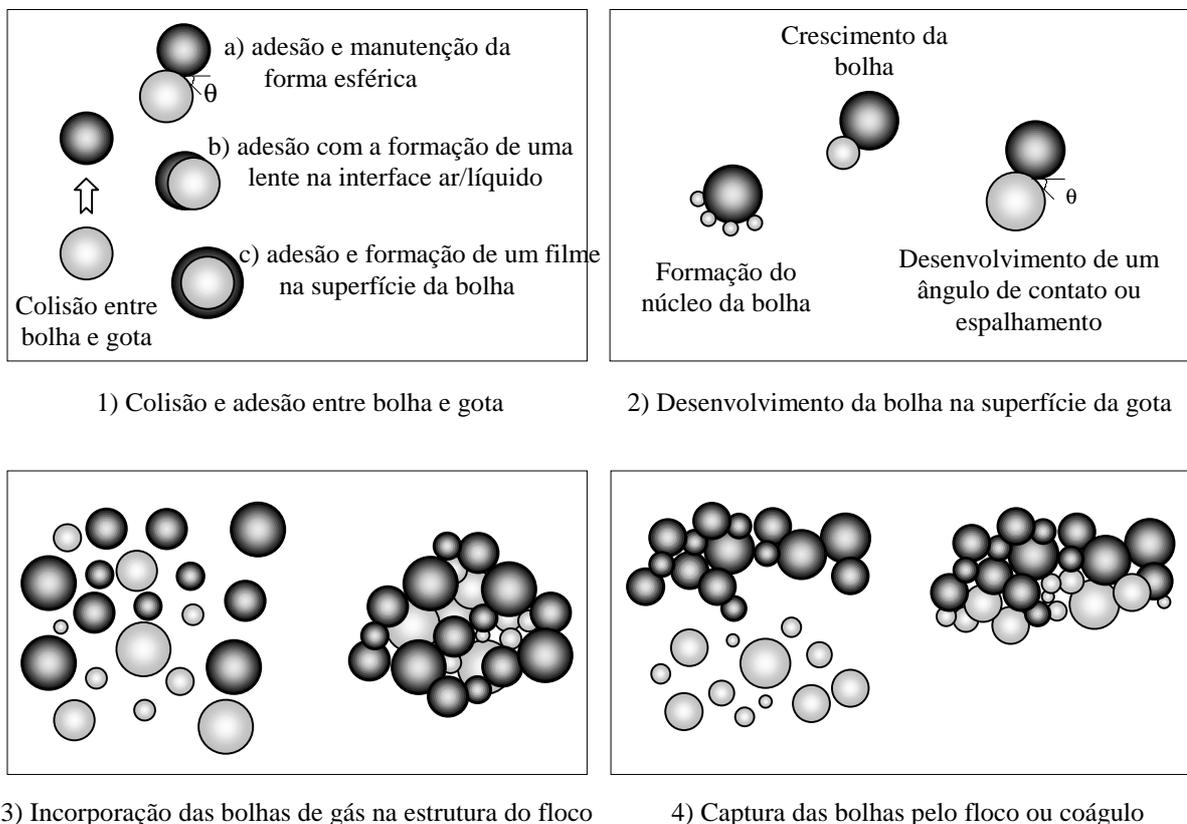


Figura 6. Mecanismos responsáveis pela adesão microbolha-gota de óleo na FAD de óleos emulsificados.

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 (S_{OW}) for positivo. O coeficiente de espalhamento é definido como:

$$S_{OW} = \sigma_w - \sigma_o - \sigma_{ow} \quad (2)$$

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. Portanto, 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} .

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 FAD 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 dependem das características físicas da estrutura do floco.

2.2.2.1.1. FLOTAÇÃO POR AR INDUZIDO (FAI)

O processo de flotação por ar induzido (FAI) foi introduzido 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 (Figura 7). A relação ar/água (*hold up*) pode ser incrementado pela injeção de uma maior quantidade de ar. O regime hidrodinâmico turbulento, a alta cinética de flotação e a elevada razão ar/líquido são as principais características do processo FAI.

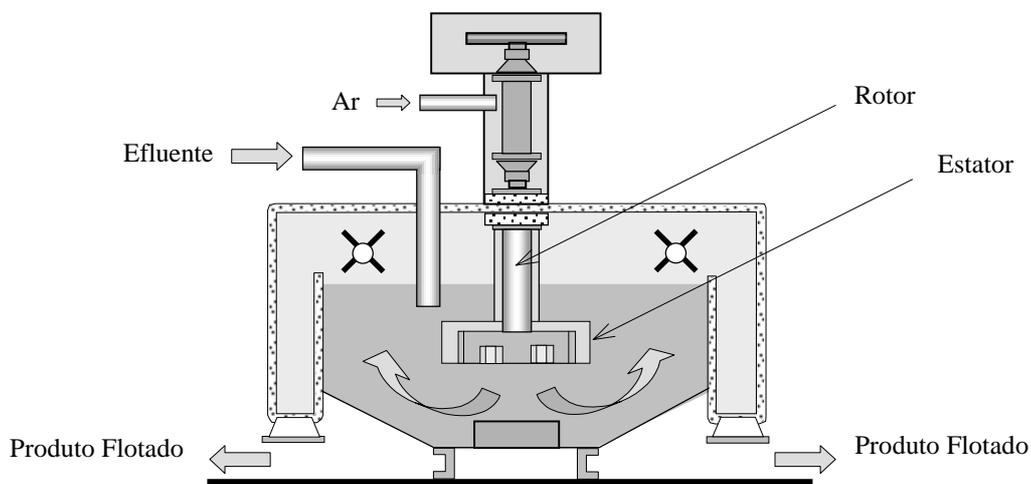


Figura 7. Célula de flotação por ar induzido (FAI).

Bennett (1988) reporta que a diferença fundamental entre os sistemas FAI e FAD é o mecanismo pelo qual as bolhas de ar são introduzidas no líquido. No sistema FAI padrão, o impulsor, girando a alta velocidade, induz uma grande quantidade de ar na suspensão (água oleosa), produzindo bolhas de um tamanho maior que as produzidas na FAD. No sistema FAD, as bolhas são geradas pela supersaturação de ar na água. Outra diferença entre estes sistemas é que a FAI pode ser caracterizada como um dispositivo de condições hidrodinâmicas turbulentas, tempo de retenção baixo e que emprega quantidades elevadas de ar. Em contraposição, no sistema FAD as condições hidrodinâmicas são tranquilas, o tempo de retenção é alto e utiliza-se um volume relativamente pequeno de ar.

As vantagens apontadas para o sistema FAI são o menor tamanho do equipamento requerido, já que o tempo de residência é curto (menor que 5 minutos) e maior eficiência na remoção de contaminante, já que as unidades industriais são geralmente multi-células, evitando o curto

circuito e permitindo a redução gradativa dos contaminantes de célula para célula fornecendo uma maior flexibilidade em operações onde ocorre flutuações inerentes do fluxo e/ou concentração (Burkhardt, 1983).

Segundo Santander (1998), a maioria das pesquisas em torno do tratamento de águas oleosas tem sido realizada em sistemas de flotação por ar induzido e orientadas a identificar os parâmetros críticos e ao conhecimento dos fenômenos físico-químico do processo.

Leech (1987) estudou parâmetros como a velocidade, profundidade de submersão e tipo de impulsor, os quais influenciaram a eficiência de remoção de óleo. Segundo o autor a remoção de óleo aumenta com o aumento da velocidade do impulsor para altas profundidades de submersão, mas diminui para pequenas profundidades, provavelmente devido à turbulência na zona de flotação. Leech estudou dois tipos de células de flotação, mecânica e hidráulica, e observou uma eficiência maior para célula mecânica.

Angelidou *et. al.* (1977), a partir de estudos de flotação por ar induzido em escala de bancada, usando bolhas de ar de 0,15 mm, concentrações iniciais de óleo da ordem de 100 mg/L, com tamanho médio de gotas da ordem de 3 μm e surfatantes catiônicos (HBDA-C1 e CTAB), concluíram que a velocidade de remoção de óleo depende da concentração de surfatante e do método de adição deste. Os melhores resultados foram alcançados quando o surfatante foi adicionado continuamente durante o ensaio de flotação.

Silvester e Byseda, citados por Leech (1987), concluíram de seus estudos de flotação por ar induzido que os polieletrólitos catiônicos melhoram a eficiência de remoção de óleo devido ao aumento do tamanho das gotas.

Quigley e Hoffman (1966), reportam que a eficiência de remoção do óleo contido num efluente de refinaria foi aumentada de 62% para 94% quando foi realizado um tratamento prévio à flotação com 25 mg/L de sulfato de alumínio.

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.

A recuperação de óleo é independente da concentração deste na alimentação à célula (Burkhard, 1983). Contudo, os ensaios de Strickland (1980) mostram que a recuperação aumenta quando a concentração de óleo na alimentação se eleva até aproximadamente 200 mg/L. Segundo este pesquisador, há duas possíveis explicações para este acréscimo: com o aumento da concentração de óleo, as gotas coalescem (a velocidade ascensão cresce) em um número maior que em sistemas diluídos. A outra explicação é devida ao aumento na capacidade das gotas para aderirem-se às bolhas quando estas estão cobertas por um filme de óleo. Pal e Masliyah (1990) encontraram que a porcentagem de óleo recuperado decresce quando aumenta a concentração inicial de óleo (alimentação à coluna).

Gaudin *et. al.*, citados por Oliveira (1995), observaram que para gotas de diâmetro inferior a 4 μm , a eficiência do processo de flotação não depende do tamanho das mesmas. No entanto, para gotas de diâmetro entre 4 μm e 20 μm , a remoção por flotação guarda uma relação de proporcionalidade com os diâmetros das bolhas e gotas envolvidas.

Strickland (1980) estudou a flotação por ar induzido 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 da razão ar/líquido e diminuição do tamanho de bolha.

Segundo Okada *et. al.* (1988), a carga superficial das gotas de óleo e das bolhas de ar é função do tipo e da valência do eletrólito adicionado e que a eficiência de flotação por ar induzido é fortemente influenciada pela carga (potencial zeta) das gotas de óleo e das bolhas. Devivo e Karger, citados por Oliveira (1995), observaram que a máxima remoção de óleo por flotação ocorre quando o potencial zeta das partículas é zero.

Strickland (1980) também determinou a influência do tipo de óleo sobre a eficiência de remoção por flotação. Os resultados dos estudos mostraram uma forte influência do tipo de óleo. As porcentagens de remoção foram 84% para o cru *West Coast*, 54% para o cru *South Louisiana A* e 51% para o cru *South Louisiana B*. A única diferença significativa nos experimentos foi a composição química: o cru *West Coast* contém mais aromáticos e não-hidrocarbonetos, e menos hidrocarbonetos saturados que o cru *South Louisiana*.

Medrzycka e Zwierzykowski (1987), estudaram a remoção através do processo de flotação de diferentes hidrocarbonetos emulsificados. Segundo eles, a remoção de hidrocarbonetos aromáticos é mais eficiente do que a de hidrocarbonetos alifáticos. Medrzycka (1988) afirmou que as diferenças nas respostas à flotação se devem aos distintos mecanismos pelos quais estes hidrocarbonetos são removidos durante a aeração das emulsões. Para hidrocarbonetos não voláteis e insolúveis em água (por exemplo, hexadecano), o processo de remoção procede de acordo com o modelo hidrodinâmico de partículas finas, e depende da captura das gotas de óleo pelas bolhas de ar. Segundo Medrzycka, se os hidrocarbonetos são levemente solúveis em água, e apresentam uma volatilidade muito baixa, sua remoção dá-se de acordo com um mecanismo que envolve três processos simultâneos: captura das gotas de óleo emulsificado pelas bolhas de ar, como resultado das forças hidrodinâmicas, dissolução das gotas hidrofóbicas na água, transporte de massa das moléculas dissolvidas na água para o interior das bolhas, como resultado da volatilização.

2.2.2.2 PROCESSOS EMERGENTES

Segundo Gutkowski *et. al.* (1981), a flotação de gotas de líquido disperso requer métodos de geração de bolhas diferentes daqueles usados na flotação por ar disperso para minerais, devido aos seguintes fatores: as gotas de óleo presentes na água são muito finas, geralmente entre 2-30 μm , a densidade da fase oleosa é menor que a da água, o óleo é naturalmente hidrofóbico, a concentração de óleo geralmente não excede 10.000 mg/L e a quantidade de gotas pequenas é da ordem de 300 mg/L ou menos. Por último, o sistema apresenta baixa energia de coesão, o que significa que em um campo de alto cisalhamento pode acontecer redispersão ou reemulsificação.

Os métodos de geração de bolhas convencionalmente utilizados na separação óleo/água são ar dissolvido (FAD) e ar induzido ou disperso (FAI) (Bennett, 1988). Entre os novos sistemas de geração de bolhas que recentemente vêm sendo aplicados ou surgindo como alternativas potencialmente viáveis para o tratamento de águas oleosas, têm-se:

- a) passagem forçada de um líquido por constricção tipo venturi ou orifício com auto-aspiração de gás (*Nozzles; Jameson*) (Bennett, 1988; Gopalratnam *et. al.*, 1988; Readett e Clayton, 1993; Santander, 1998; Yan e Jameson, 2001);

- 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 por tubos porosos (*Air Sparged Hydrocyclone-ASH; Bubble Accelerated Flotation-BAF*) (Beeby e Nicol, 1993; Lelinski, 1993; Colic *et. al.*, 2001);

Baseados nestes novos sistemas de geração de bolhas, e visando aumentar a capacidade de processamento, surgem novas técnicas de tratamento de águas oleosas, entre elas destacam-se: Flotação *Nozzle*, Flotação *Jameson*, Flotação Coluna, Flotação ASH e Flotação BAF:

2.2.2.2.1 FLOTAÇÃO NOZZLE

Neste sistema, o efluente tratado é parcialmente reciclado por uma bomba centrífuga fazendo-o passar por uma constrição (edutor), onde o gás é misturado na água para formação das bolhas (efeito *venturi*), as quais colidem e aderem-se à fase em suspensão para formarem os agregados bolha de ar-gotícula de óleo que, posteriormente, ascendem à superfície (Figura 8).

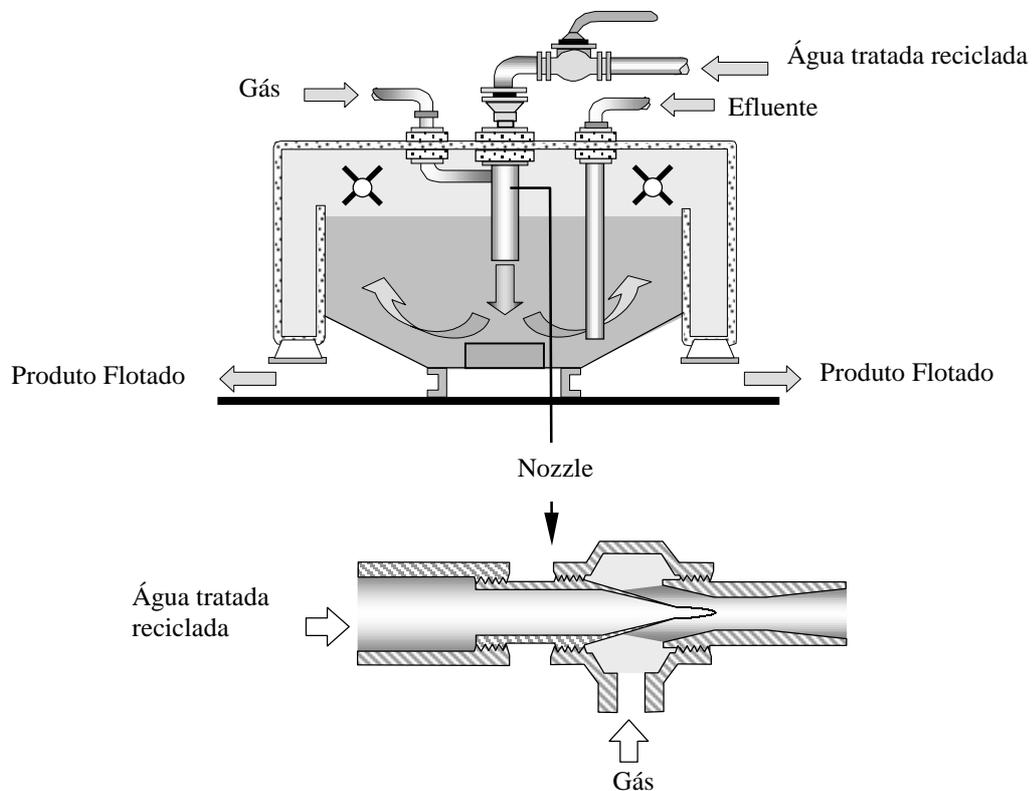


Figura 8. Unidade de Flotação *Nozzle* (Bennett, 1988).

Bennett (1988) reporta que as principais vantagens da flotação *Nozzle* sobre os sistemas FAI convencionais são o menor consumo de energia, pois não necessita de impulsor, requer menores custos de manutenção e tem maior vida útil, devido à ausência de partes móveis.

Gopalratnam *et. al.* (1988) fizeram estudos de remoção simultânea de óleo e metais pesados de efluentes industriais com unidades de flotação *Nozzle*. Esses autores reportam concentrações residuais de óleo e porcentagem de remoção por flotação no efluente tratado da ordem de 36 mg/L e 86%, respectivamente.

2.2.2.2.2 FLOTAÇÃO JAMESON

Esta célula vem sendo aplicada na área de tratamento de efluentes líquidos, na purificação de eletrólitos de plantas de extração por solventes e eletro deposição (Readett e Clayton, 1993). Neste sistema, o ar e a solução aquosa contendo o produto orgânico são misturados no topo de um tubo vertical, chamado de tubo de descida, onde se encontra o autoaspirador tipo venturi. A mistura cai em concorrente, descarregando num tanque-reator aberto (zona de separação) onde os agregados bolhas de ar-gotas de produto orgânico ascendem à superfície onde são purgados em intervalos regulares de tempo, enquanto que a solução aquosa tratada é descarregada de forma contínua na parte inferior.

Os resultados dos estudos reportados por Readett e Clayton (1993), mostram que a célula de flotação *Jameson* em dois estágios é capaz de remover (recuperar) 92% do produto orgânico do eletrólito da planta de extração por solventes e eletro deposição.

Suas principais vantagens em relação aos outros sistemas por ar induzido são que opera de forma estável com altas razões de ar/líquido (60 a 70% em volume), melhor cinética de coleta, pelo contato forçado das gotas de óleo em um meio de alta densidade de bolhas e tempo de residência curto (da ordem de 10 a 15 segundos no tubo de descida e menor de que 2 minutos no tanque reator aberto). Em função disto, o tamanho do equipamento requerido é menor.

Yan e Jameson (2001), obtiveram excelentes resultados com a flotação *Jameson* para remoção de algas e fósforo total de efluentes de lagoas de estabilização. Foram alcançados níveis de remoção da ordem de 99 e 98 % para algas e fósforo total, respectivamente.

Santander (1998) estudou a separação de óleos emulsificados por flotação *Jameson*. O pesquisador desenvolveu um sistema de flotação *Jameson* modificado, baseado na otimização das condições hidrodinâmicas da floculação/coalescência e minimizando problemas de curto circuito (Figura 9). A eficiência deste novo processo é da ordem de 97 %, com capacidade de tratamento de 592 m³/m²dia. Segundo Santander, devido à simplicidade de seu *design*, este sistema apresenta um grande potencial para o tratamento de efluentes oleosos.

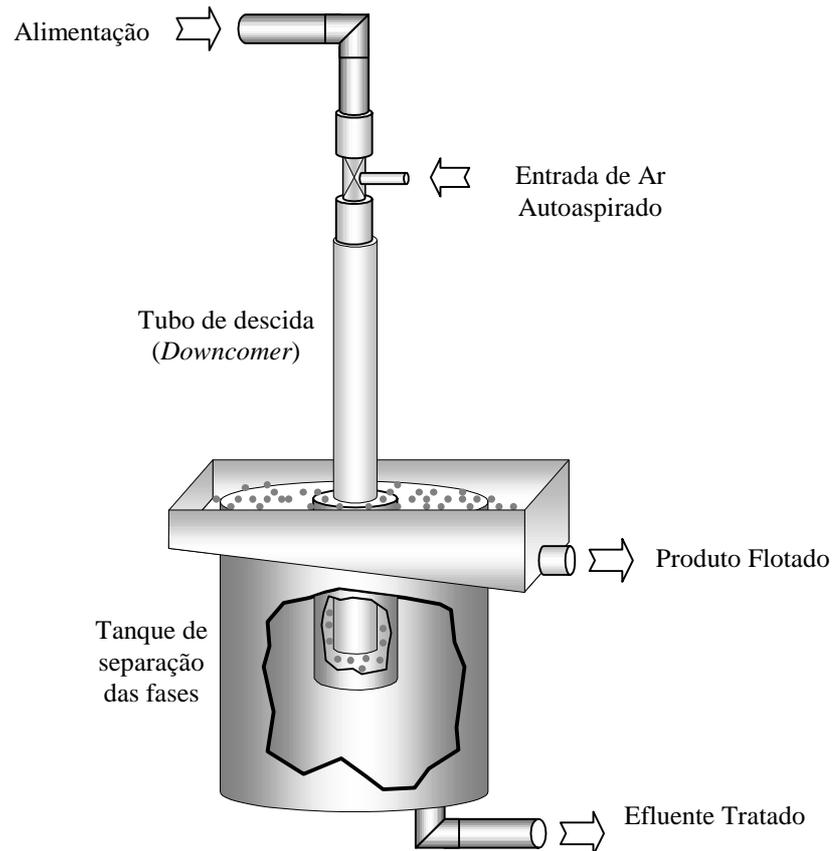


Figura 9. Célula Flotação *Jameson* Modificada (Santander, 1998).

2.2.2.2.3 FLOTAÇÃO EM COLUNA

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 recirculado 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-líquido é introduzida próximo a base da coluna. Segundo Davis, citado por Gebhardt *et. al.* (1994), o tamanho de bolha é

controlado pela velocidade do fluxo através do *sparger*, vazão de gás e concentração de tensoativo.

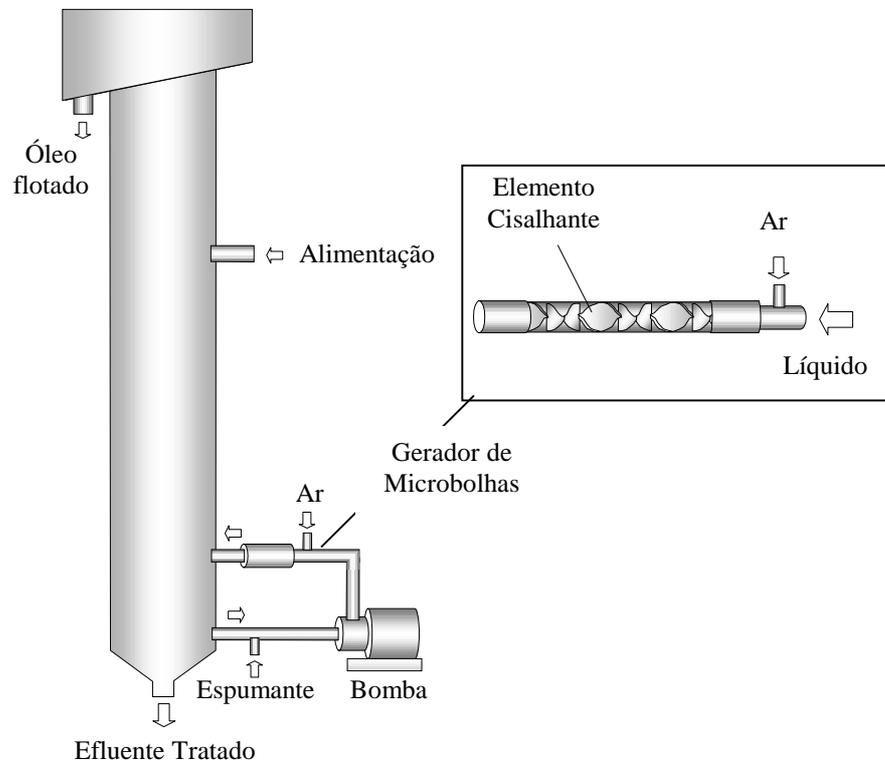


Figura 10. Sistema de flotação em coluna MicrocelTM (Gebhardt *et. al.*, 1994).

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, cerca de 92 % de remoção.

Estudos de separação óleo/água, realizados com uma coluna de flotação, mostraram que, utilizando um sistema de floculação onde há injeção de ar e passagem do fluxo através de um misturador estático, é possível remover até 98% do óleo contido em água oleosa com concentrações iniciais de 150 mg/L (Rosa *et. al.*, 1999).

2.2.2.2.4 FLOTAÇÃO ASH

Na flotação ASH (*Air Sparged Hydrocyclone*), o efluente é alimentado tangencialmente através do cabeçal de ciclone convencional dentro do tubo poroso, o qual desenvolve um fluxo em redemoinho de certa espessura na direção radial (Figura 11). 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 de saída superior, sendo descarregado. A água oleosa tratada é descarregada pelo fundo através de uma abertura anelar situada entre a parede do tubo e o pedestal (Beeby e Nicol, 1993).

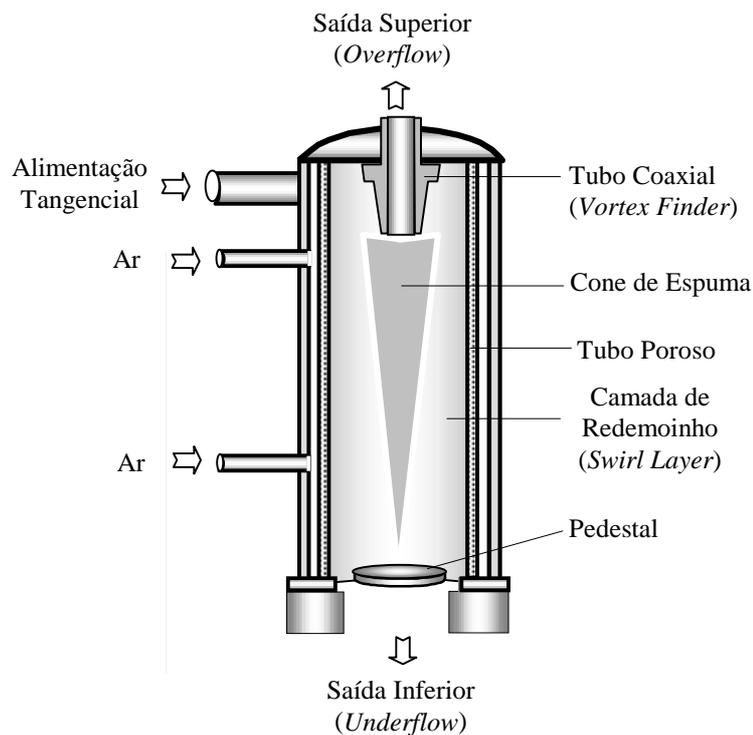


Figura 11. *Air Sparged Hydrocyclone* - ASH (Beeby e Nicol, 1993).

Nos últimos anos, a flotação ASH tem sido objeto de pesquisa em vários 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 na saída superior de 50 % do total alimentado. O autor concluiu que a viabilidade do método está na operação com o pedestal na posição mais baixa, com um tratamento secundário da água oleosa tratada. Nestas condições, a vazão do fluxo de saída inferior 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 das saídas superior e inferior).

2.2.2.2.5 FLOTAÇÃO BAF

A flotação BAF (*Bubble Accelerated Flotation*), baseia-se em modificações do ASH, tornando capaz sua aplicação para processos de tratamento de efluentes (Figura 12).

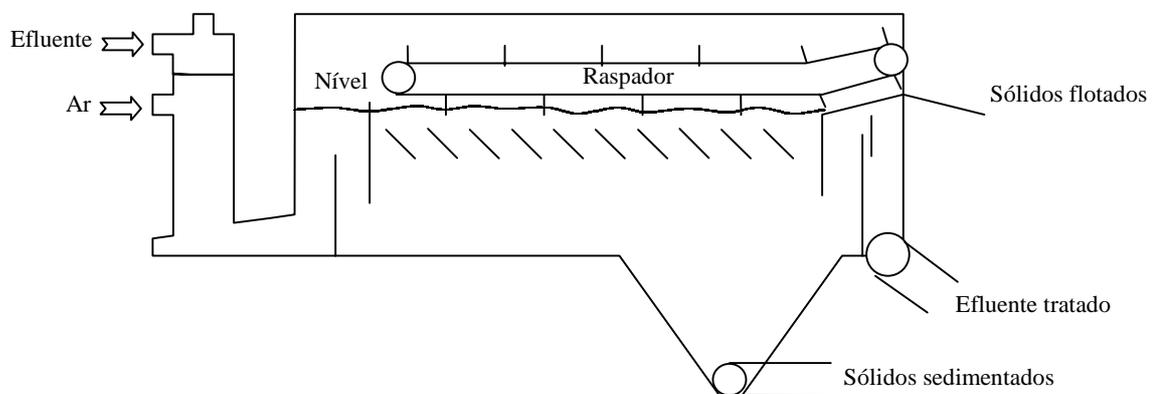


Figura 12. *Bubble Accelerated Flotation* - BAF (Colic *et. al.*, 2001).

A deficiência apresentada pelo ASH é a geração de um fluxo de saída superior (material flotado), com grande quantidade de água e baixas concentrações de particulados. O *Bubble Accelerated Flotation* (BAF) é uma evolução da tecnologia ASH e não incorpora o pedestal que restringia a saída inferior e forçava a espuma e os contaminantes a mover-se em direção a saída superior, o que permite uma maior facilidade e consistência operacional (Colic *et. al.*, 2001).

O sistema de flotação BAF consiste em uma câmara de bolhas (ASH modificado) e um tanque de separação. O efluente é introduzido tangencialmente por um cabeçal de hidrociclone no topo da câmara de bolhas. A injeção tangencial causa a aceleração centrífuga e cria um fluxo de redemoinho de certa espessura contra a parede do tubo poroso. 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. Além de criar a aceleração radial das bolhas, o campo centrífugo também ajuda na classificação de partículas com densidades diferentes da água. Embora o tempo de residência do fluxo na câmara de bolha seja só uma fração de um segundo, devido à aceleração rápida as bolhas atravessam a distância curta através do redemoinho (tipicamente 10 mm, para uma unidade de 150 mm de diâmetro) em milissegundos. Durante este tempo, as bolhas colidem com as partículas formando o agregado bolha-partícula. Outra vantagem da injeção de ar é que limpa e protege o tubo poroso.

O processo de flotação é completado fora da câmara de bolhas no tanque de separação BAF. Em um sistema de FAD, o tanque é projetado para permitir tempo de residência suficiente para as bolhas e as partículas colidirem, e para os agregados resultantes subirem à superfície. Isto resulta em uma exigência de baixas taxas de fluxo para permitir o agregado bolha-partícula se formar e flutuar à superfície sem ser arrastado para fora do sistema. O projeto do tanque de separação do BAF é diferente, pois os agregados bolha-partícula formam-se na câmara de bolhas antes de entrar no tanque. Este tanque tem a função de separador e não um contator bolha-partícula. Ao contrário de outros tanques de flotação, o efluente da câmara de bolhas pode entrar no tanque acima do nível de água, resultando em uma distância mais curta para a espuma alcançar a superfície. Esta característica, combinada com o fato que os agregados estarem formados, permite altas taxas de fluxo no tanque de flotação.

Segundo Colic *et. al.* (2001), a tecnologia BAF é particularmente eficiente na remoção de óleo livre e emulsificado. Seguindo de uma eficiente floculação, o sistema BAF também pode ser

usado para remover partículas de baixa densidade, como partículas de látex usadas na indústria de tingimento. O sistema de BAF também foi usado para remover partículas totalmente hidrofílicas como zeolitas e quartzo. Obtiveram-se taxas de remoção acima de 99% para sólidos suspensos totais (SST), 80% para demanda química de oxigênio (DQO) e 95% para óleos e graxas, trabalhando-se com distintos efluentes industriais. Foram testados diferentes tipos e combinações de coagulantes e floculantes antes do tratamento da BAF. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização combinada de poliacrilamidas catiônicas e aniônicas de alto peso molecular (*dual flocculation*), que produz flocos grandes, estáveis e que flutuam rapidamente dentro do tanque de BAF. Entre os polímeros floculantes usados os mais eficientes foram o C-498, da Cytec, uma poliacrilamida catiônica de elevado peso molecular (>10.000.000 D) e o A-130, da Cytec, uma poliacrilamida aniônica de alto peso molecular (>70.000.000 D). A utilização da *dual flocculation* também resulta em baixa concentração residual de polímero no efluente tratado. Isto é particularmente importante quando a flotação for usada como um pré-tratamento à processos de separação em membrana, que são muito sensíveis a presença de polímeros de catiônicos.

Também foi observado que os polímeros de alto peso molecular podem ser adicionados diretamente na entrada da câmara de bolhas, com isso, grandes tanques de mistura ou tubos para floculação podem ser evitados. A mistura proporcionada pelo forte fluxo de redemoinho e o efeito parede dentro da câmara de bolhas, resulta em um melhor desdobramento das cadeias do polímero com uma mínima quebra dos flocos e do polímero. Isto resulta frequentemente na formação de grandes flocos aerados (*aeroflocs*), com diâmetros da ordem de centímetros. Os flocos são muito estáveis, com alto teor de sólidos (entre 10-30% após uma rápida drenagem). Os melhores flocos normalmente são produzidos mediante combinação de floculantes catiônicos e aniônicos de alto peso molecular. Somasundaran e Lou (1999) demonstraram que a *dual flocculation* resulta um desdobramento mais eficiente do polímero de alto peso molecular. Estas cadeias desdobradas podem atuar melhor como pontes de ligação entre as partículas. Segundo Colic *et. al.* (2001) pesquisas adicionais devem ser executadas para investigar estes processos.

3. EXPERIMENTAL

A parte experimental descrita a seguir foi realizada no Laboratório de Águas Oleosas (LAO) localizado na Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP S.A.), Canoas-RS (Figura13). Este laboratório piloto, com capacidade de até 10 m³/h, foi especialmente projetado pelo CENPES-PETROBRÁS e o LTM-UFRGS, com o objetivo de pesquisar novas técnicas para o tratamento de águas oleosas.

Para este estudo, foi projetado e construído um sistema piloto de 1 a 3 m³/h de capacidade, composto por três unidades principais: a unidade de geração de emulsões óleo/água para simular as águas oleosas; a unidade de floculação pneumática em linha com a função de desestabilizar as emulsões óleo/água; e a unidade de separação por flotação na qual ocorre a separação das fases e a obtenção da água tratada.

Primeiramente, foram realizados diversos ensaios utilizando água oleosa sintética para caracterizar e otimizar os parâmetros do processo, onde as variáveis estudadas foram aquelas relacionadas com a floculação, ou seja, concentração de floculante, vazão de ar, tipo de floculador e vazão de alimentação. Após esta etapa, realizaram-se estudos utilizando uma água oleosa produzida na REFAP, proveniente da saída do separador PPI (*Parallel Plate Interceptor*).



Figura 13. Laboratório de Águas Oleosas-LAO (REFAP S.A., Canoas-RS)

A seguir são descritos os materiais e métodos empregados na parte experimental deste trabalho.

3.1. MATERIAIS E REAGENTES

As emulsões óleo/água sintéticas foram preparadas utilizando-se amostras representativas de um petróleo de grau API médio, fornecido pelo CENPES/PETROBRÁS, proveniente da Plataforma PNA-1, localizada na Bacia de Campos-RJ. As propriedades físico-químicas da água industrial (da REFAP) e do petróleo utilizado no preparo das águas oleosas são apresentadas nas Tabelas V e VI, respectivamente.

No estudo piloto com efluente real foi utilizado um efluente da REFAP proveniente da saída do separador PPI. A Tabela VII apresenta a caracterização deste efluente.

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

PROPRIEDADE	ÁGUA INDUSTRIAL
Tensão Superficial, mN/m	71-72
Sólidos Suspensos, mg/L	4-9
Salinidade, mg/L	117-157
pH	6,5-7,0

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

PROPRIEDADE	PETRÓLEO DE PNA-1
Grau API	28
Densidade, g/m ³	0,89
Viscosidade, cP	42
Tensão Superficial, mN/m	34,4

Tabela VII. Características físico-químicas do efluente da REFAP proveniente da saída do separador PPI.

PROPRIEDADE	EFLUENTE DA REFAP SAÍDA DO PPI
Temperatura, °C	24-32
pH	6,6-8,1
DQO, mgO ₂ /L	210-607
DBO ₅ , mgO ₂ /L	75-115
Óleos, mg/L	35-135
Fenol, mg/L	13-22
Sulfeto, mg/L	0,8-1,7
N Amoniacal, mg/L	8-39
Mercúrio, µg/L	2-9

Nos ensaios com água oleosa sintética, empregou-se como agente desestabilizante o polímero floculante não iônico Álcool Polivinílico (PVA), fabricado pela Vetec SA. Este produto, adquirido na forma granular, foi previamente solubilizado em água a 50°C formando uma solução estoque com 16 g/L.

No estudo com efluente real foram utilizados além do PVA outros quatro diferentes floculantes mostrados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Características dos produtos floculantes utilizados.

FLOCULANTE	FABRICANTE	FORMA	TIPO	PESO MOLECULAR
PVA	Vetec	Pó	Não iônico	72.000
Tanfloc-SG	Tanac	Emulsão	Catiônico	Baixo
Tanfloc-SS	Tanac	Emulsão	Catiônico	Baixo
Nalco-8589	Nalco	Pó	Catiônico	Alto
Mafloc-489	Master Química	Pó	Catiônico	Alto

3.2. MÉTODOS

A seguir serão descritos os métodos empregados nas principais etapas deste estudo: projeto, construção e montagem do sistema piloto de floculação/flotação; o estudo com água oleosa sintética; e o estudo com efluente oleoso da REFAP.

3.2.1. PROJETO E MONTAGEM DO SISTEMA PILOTO DE FLOCULAÇÃO FLOTAÇÃO

A Figura 14 apresenta o sistema projetado, construído e montado para a realização deste estudo e que conta com três unidades distintas: unidade de geração de emulsões; unidade de floculação pneumática em linha; e unidade de separação por flotação. A seguir, estas unidades são descritas em detalhe.

3.2.1.1. UNIDADE DE GERAÇÃO DE EMULSÕES

O sistema de geração das emulsões óleo/água foi desenvolvido visando simular algumas características de águas oleosas industriais, principalmente com relação ao conteúdo de óleo, tamanho médio das gotas de óleo emulsificadas e sua distribuição de tamanho. A unidade de geração de emulsões foi composta por uma bomba helicoidal de alta pressão, um injetor de óleo, uma válvula de agulha e dois manômetros para determinação da perda de carga. A água industrial foi impulsionada pela bomba helicoidal até a válvula de agulha. Cerca de 20 cm antes foi injetado o óleo. A passagem da mistura pela válvula cisalha o óleo, dispersando-o em gotas pequenas, produzindo emulsões estáveis com distintas distribuições de tamanho de gotas. Utilizando-se os sistemas de abertura ou fechamento da válvula de agulha, controla-se a perda de carga do sistema e, por consequência, o cisalhamento e a mistura adequada do fluxo para a obtenção da distribuição de tamanho de gotas desejada. A Figura 15 apresenta a relação entre o diâmetro médio volumétrico de gotas ($d_{4,3}$), das emulsões óleo/água, em função da perda de carga ocasionada pela válvula de agulha, medida através dos manômetros 1 e 2, mostrados na Figura 14.

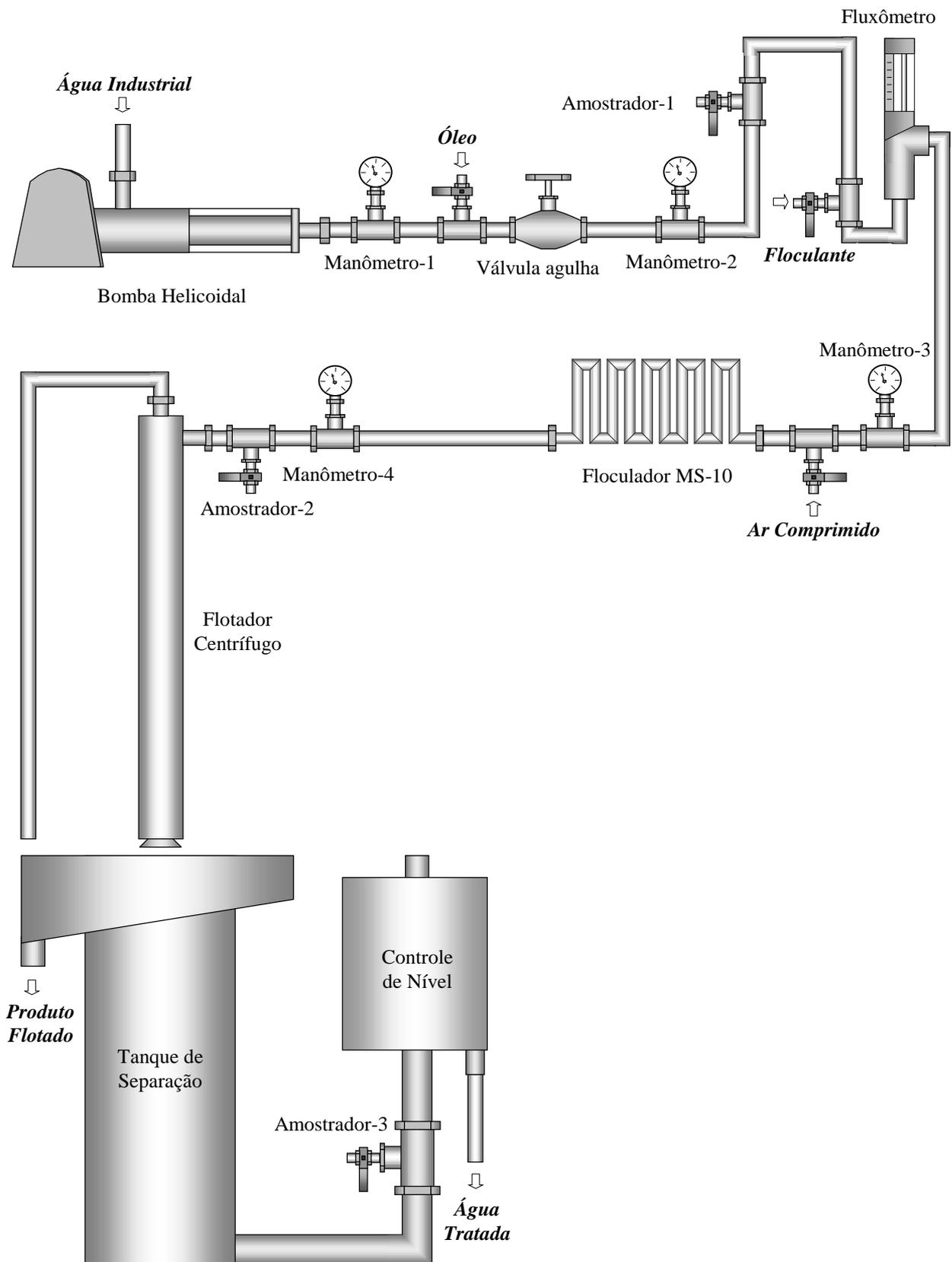


Figura 14. Fluxograma do sistema utilizado nos estudos de floculação/flotação em nível piloto com água oleosa sintética.

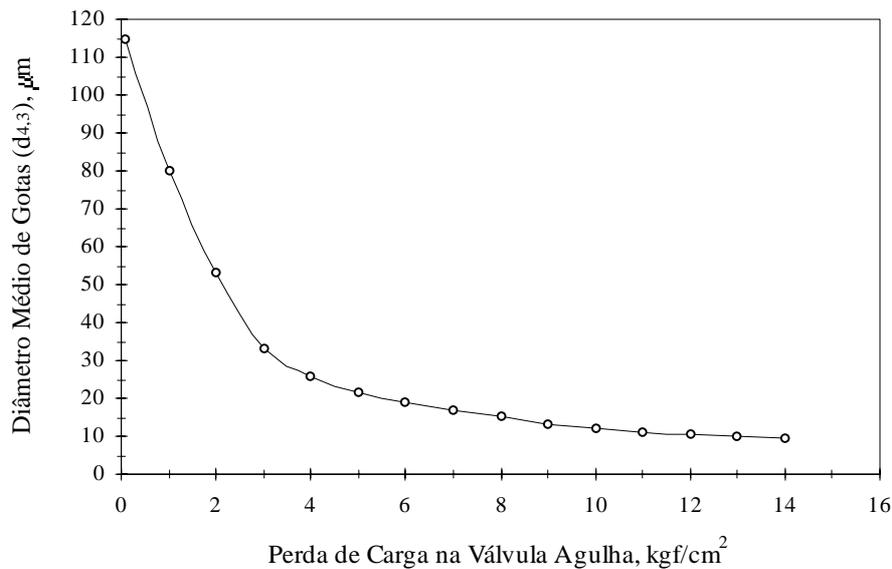


Figura 15. Diâmetro médio volumétrico de gotas das emulsões óleo/água em função da perda de carga na válvula agulha. Condições: Vazão de água oleosa de 37,5 L/min; Concentração de óleo de 150 mg/L

O óleo empregado nos ensaios ficou armazenado em um tanque de 20 L de capacidade, que possui um sistema de agitação para homogeneização, uma resistência elétrica para aquecimento e um termômetro para controle da temperatura. O óleo foi injetado no fluxo por meio de uma bomba dosadora, com uma vazão variável de acordo com a concentração de óleo desejada para o ensaio.

O sistema permitiu a amostragem contínua do fluxo para determinação da distribuição de tamanho de gotas, através do analisador de tamanho de partículas Malvern (modelo System 3601), e também para a determinação do conteúdo de óleo no fluxo de alimentação do sistema, com o medidor Horiba.

A vazão do fluxo de água oleosa foi controlada por meio do variador de frequência da bomba helicoidal e de um fluxômetro instalado após o amostrador isocinético.

Após a geração, a emulsão com conteúdo de óleo e distribuição de tamanho desejados seguia para a unidade de floculação que é descrita a seguir.

3.2.1.2. UNIDADE DE FLOCULAÇÃO PNEUMÁTICA EM LINHA

Esta unidade era constituída pelos injetores de flocculante e ar comprimido, por um flocculador e por dois manômetros. A solução de flocculante (1g/L), era injetada através de uma bomba dosadora na vazão adequada à concentração previamente estabelecida. Após a adição do flocculante, era injetado ar comprimido a uma vazão variável para cada ensaio. O ar provinha da rede de ar comprimido industrial da REFAP ou de um compressor de alta pressão, dependendo da pressão existente no fluxo de água oleosa. A vazão de ar era controlada com um rotâmetro ou pelo controle da perda de carga no flocculador.

Foram projetados e construídos cinco diferentes tipos de flocculadores, três utilizando misturadores estáticos convencionais e dois misturadores serpentina. Os flocculadores possuíram a função de proporcionar ao fluxo uma mistura ideal, visando otimizar a flocculação/coalescência das gotículas de óleo. O flocculador MS-10, apresentado na Figura 16, era composto por um misturador em forma de serpentina com 10 elementos, fabricados com tubos de ferro galvanizado de 12,7 mm de diâmetro e com 200 mm de comprimento. O flocculador MS-20 era similar ao MS-10, diferindo apenas no número de elementos (20).

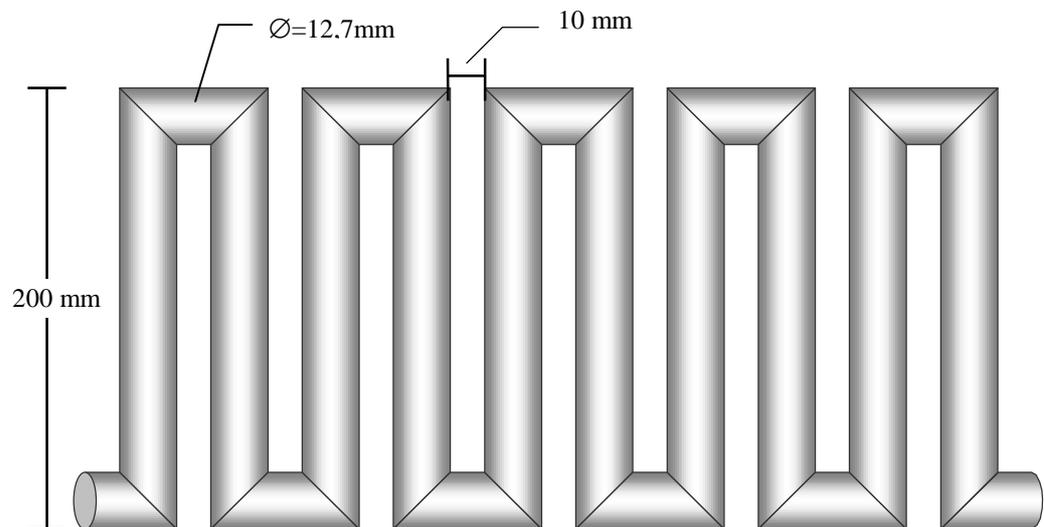


Figura 16. Flocculador MS-10.

O floculador ME-1" (Figura 17-a), era constituído de um misturador estático convencional, composto por 16 elementos de mistura de 25 mm de largura por 50 mm de comprimento e com uma torção de 180°, colocados dentro de um tubo de ferro galvanizado de 25,4 mm de diâmetro e 800 mm de comprimento.

O floculador ME-3/4" (Figura 17-b), era constituído de um misturador estático convencional, composto por 22 elementos de mistura de 18 mm de largura por 36 mm de comprimento e com uma torção de 180°, colocados dentro de um tubo de ferro galvanizado de 19,05 mm de diâmetro e 800 mm de comprimento.

O floculador ME-1/2" (Figura 17-c), era constituído de um misturador estático convencional, composto por 33 elementos de mistura de 12 mm de largura por 24 mm de comprimento e com uma torção de 180°, colocados dentro de um tubo de ferro galvanizado de 12,7 mm de diâmetro e 800 mm de comprimento.

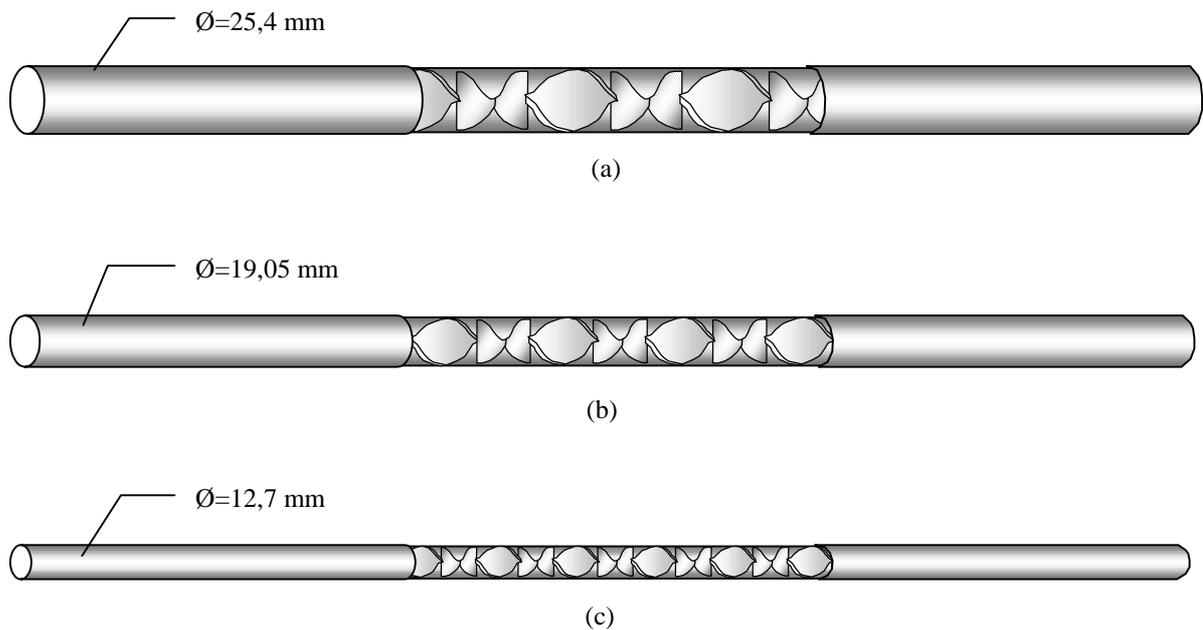


Figura 17. a) Floculador ME-1"; b) Floculador ME-3/4"; c) Floculador ME-1/2".

A mistura água oleosa, floculante e ar comprimido após passar pelo floculador, seguiu para a unidade de separação por flotação.

3.2.1.3. UNIDADE DE SEPARAÇÃO POR FLOTAÇÃO

A unidade de separação era composta pela célula de flotação centrífuga (Figura 18) e o tanque de separação (Figura 19).

A célula centrífuga era constituída de um cilindro de fundo plano, em acrílico, com descarga inferior modificada, com um diâmetro interno de 50 mm e a altura 1000 mm. A alimentação à célula (efluente, óleo floculado e bolhas de ar grandes e pequenas) era feita de forma tangencial através de uma entrada retangular (10 x 20 mm), localizada na parte superior. O dispositivo coletor das bolhas de ar grandes e de parte de produto floculado era disposto coaxialmente na parte superior, e corresponde a um tubo de 25,4 mm de diâmetro interno e 170 mm de comprimento. A descarga inferior formada pelo espaço anular entre a parede da célula e um pedestal, permite a saída do efluente tratado. A mudança no diâmetro deste pedestal aumenta ou diminui a área de descarga, modificando a razão entre as vazões de descarga superior e inferior. Durante todos os ensaios, a descarga superior sempre era muito menor que a descarga inferior, tendo a centrífuga a função quase que exclusiva de retirar o ar livre que ocasiona turbulência indesejada no tanque de separação.

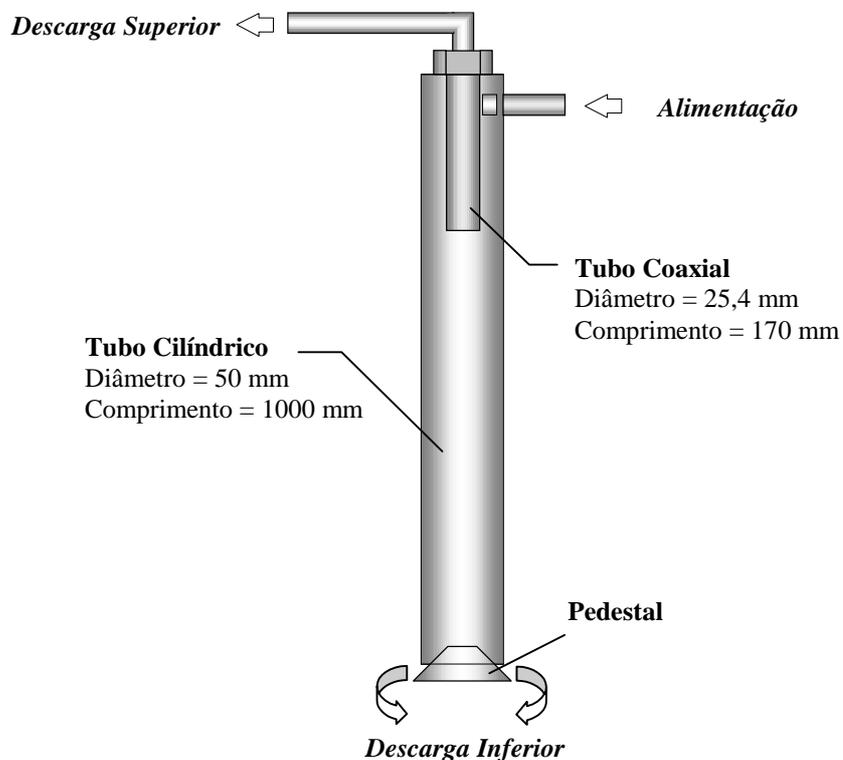


Figura 18. Célula de flotação centrífuga.

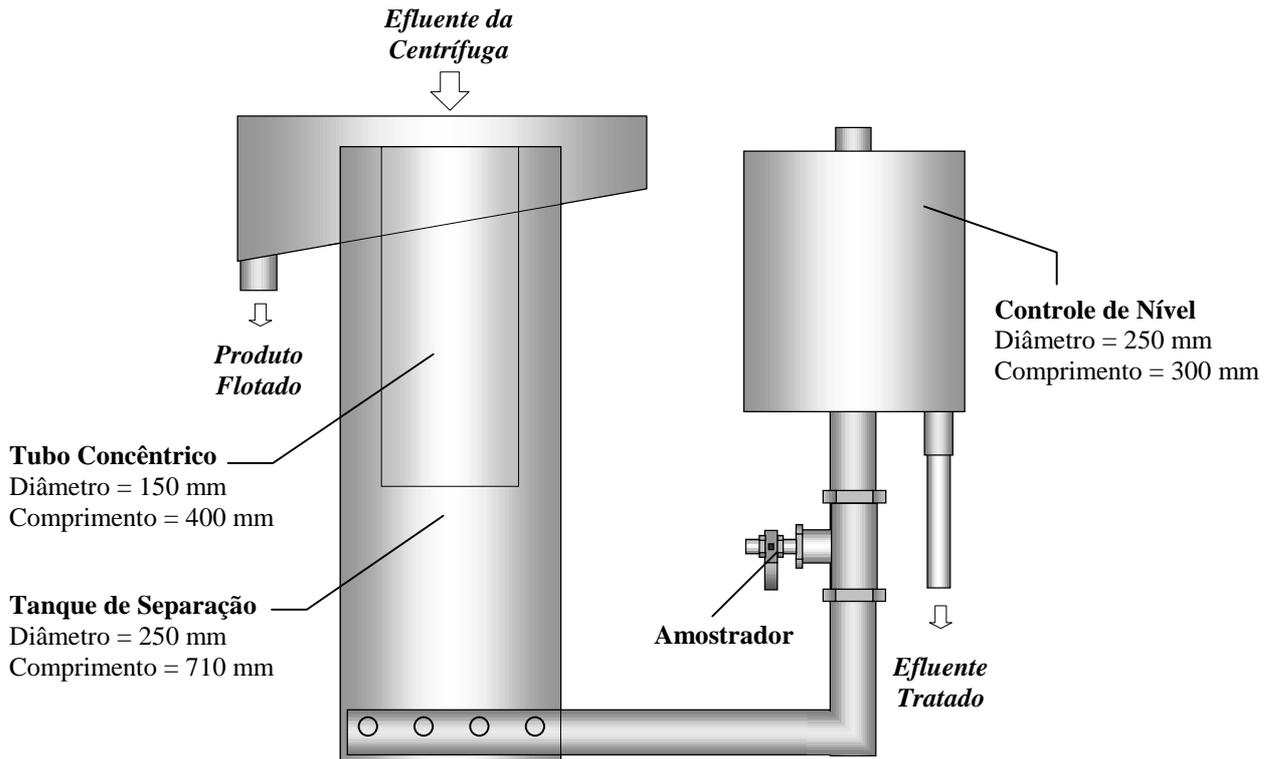


Figura 19. Tanque de separação das fases.

O tanque de separação construído em PVC, com 250 mm de diâmetro e 710 mm de altura (35 L de capacidade), foi disposto na descarga da célula centrífuga e tinha como função separar o óleo floculado e as bolhas de ar pequenas recobertas com óleo que não eram flotadas na centrífuga. O óleo era coletado continuamente na parte superior do tanque onde transbordava em um recipiente com o fundo inclinado. No local onde ocorria a descarga do fluxo da centrífuga foi colocado um tubo concêntrico de 150 mm de diâmetro e 400 mm de comprimento, fechado na parte inferior, com o objetivo de diminuir a turbulência e evitar o curto circuito do fluxo.

Este tanque de separação também possui um sistema de controle de nível que permite regular a altura do líquido dentro do tanque. O sistema consistia de um tanque, um tubo central e um tubo concêntrico de altura variável. O tanque, construído em PVC, tinha 250 mm de diâmetro e 300 mm de altura. O tubo central era de 50 mm de diâmetro e o tubo concêntrico de 40 mm de diâmetro. Ainda, na tubulação que conecta o tanque de separação e o controlador de nível, foi colocado um amostrador isocinético para obter as amostras da água tratada para determinação do conteúdo de óleo no medidor Horiba.

3.2.2. ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM ÁGUA OLEOSA SINTÉTICA

A água oleosa sintética (efluente oleoso simulado) era gerada pela passagem forçada de água e óleo por uma válvula constritora de fluxo (válvula de agulha), que permitiu gerar dispersões de óleo em água com controle rigoroso do diâmetro de gotas. As principais características da água oleosa sintética utilizada nos ensaios são descritas na Tabela IX. A Figura 20 apresenta a distribuição de tamanho de gotas (valores médios de 3 determinações), das emulsões água/óleo geradas.

Tabela IX. Características físico-químicas da água oleosa sintética utilizada nos ensaios.

CARACTERÍSTICAS	VALORES
Concentração de óleo, mg/L	140-160
Diâmetro médio de gotas ($d_{4,3}$), μm	10-11
Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	25-35
Sólido suspensos	4,0-9,0
Salinidade, mg/L	117-157
pH	6,5-7,0

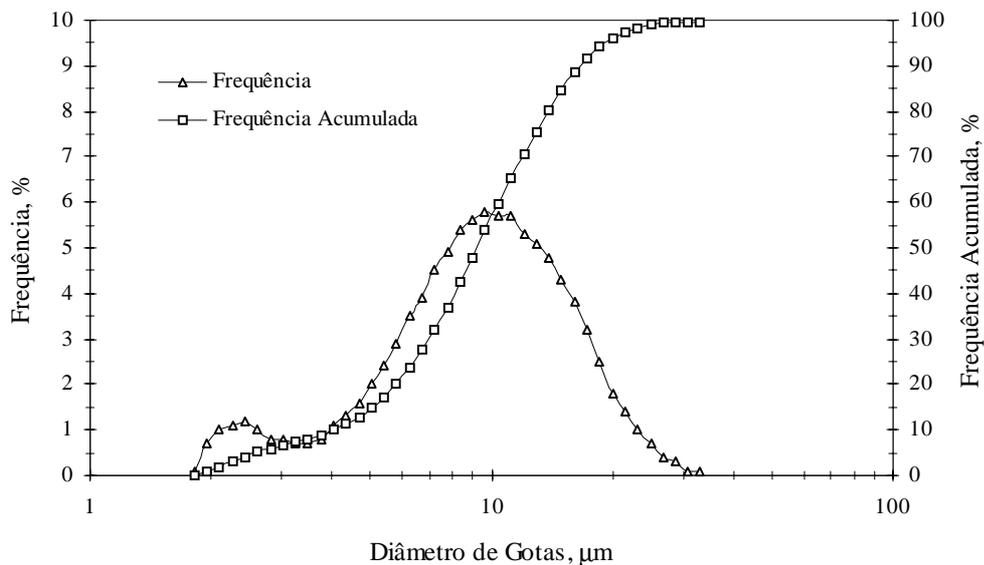


Figura 20. Distribuição de tamanho de gotas das emulsões água/óleo utilizadas nos ensaios (valores médios de 3 determinações). Condições: Vazão de água oleosa de 37,5 L/min; Concentração de óleo de 150 mg/L; Perda de carga na válvula agulha de 12,5 kgf/cm²; $d_{4,3}$: 10,3 μm .

Nesta etapa, foram realizados 170 ensaios, com duração média de duas horas. Após a estabilização do sistema (45 minutos), foram coletadas no mínimo três amostras de 60 mL da água tratada, junto com uma amostra de 100 mL da água oleosa (alimentação). As amostras foram condicionadas com ácido clorídrico e encaminhadas para análise do conteúdo de óleo, com o medidor Horiba, no Laboratório de Análises da REFAP.

Os parâmetros de processo estudados foram a concentração de floculante (PVA), a vazão de ar comprimido, a vazão de água oleosa e o tipo de floculador. O detalhamento dos parâmetros de cada ensaio pode ser encontrado nas planilhas em anexo.

3.2.3. ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM EFLUENTE OLEOSO DA REFAP

A proposta deste estudo foi de aplicar os resultados anteriores no tratamento da água oleosa produzida na REFAP, proveniente da saída do separador PPI. Entretanto, foi verificada a necessidade de estudar outros tipos de floculantes além do PVA, em função de que a floculação-coalescência obtida não foi eficiente como no efluente sintético. Em uma primeira etapa, foram avaliados a concentração e o tipo de floculante, bem como o efeito da vazão de ar comprimido sobre a remoção de óleo. Após a seleção do floculante, foram realizados ensaios para avaliar a remoção de outros poluentes do efluente, como turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos (SS).

A duração dos ensaios e sistemática de amostragem foram as mesmas do estudo anterior. Somente o volume das amostras foi maior (1000 mL), em função das análises dos diversos poluentes.

A Figura 21 apresenta o fluxograma do sistema utilizado nos estudos de floculação/flotação em nível piloto com água oleosa proveniente do separador PPI da REFAP. O procedimento basicamente foi conduzir o efluente desde a saída do PPI, através de uma bomba helicoidal (A) localizada próxima ao separador, até o Laboratório de Águas Oleosas, situado 10 metros acima e a uma distância de 30 metros, aproximadamente. No LAO, o efluente foi enviado a sucção de outra bomba helicoidal (B), que o bombeava para a unidade de floculação pneumática em linha e posteriormente para a unidade de separação por flotação.

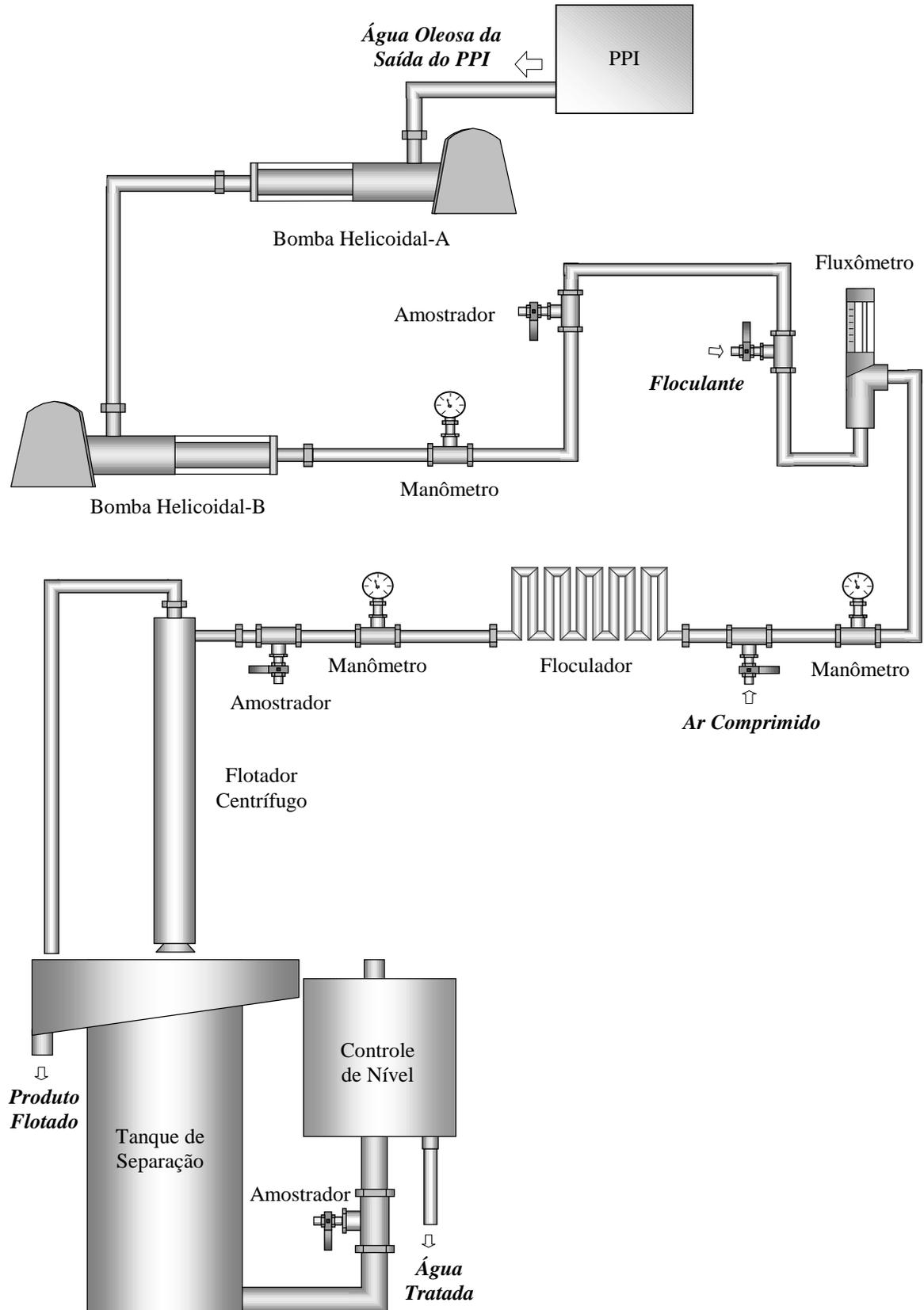


Figura 21. Fluxograma do sistema utilizado nos estudos de floculação/flotação em nível piloto com água oleosa proveniente do separador PPI da REFAP.

3.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

As águas oleosas foram caracterizadas determinando-se a concentração de óleo, distribuição de tamanho de gotas, concentração de sólidos suspensos e salinidade. Para o óleo foram medidas a tensão superficial, densidade, grau API e viscosidade. No efluente tratado foram analisados a concentração de óleo, turbidez, demanda química de oxigênio e sólidos suspensos. A seguir são apresentados as técnicas analíticas e os equipamentos utilizadas nestas análises.

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 nesta faixa do infravermelho, mas alguns solventes, como por exemplo o fluorclorocarbono, não absorvem. Deste modo o conteúdo de óleo presente na amostra pode ser determinado por um analisador infravermelho realizando-se uma extração do óleo da amostra com algum solvente específico. O solvente utilizado para as análises de teor de óleo foi o Flon S316.

Distribuição de tamanho de gotas:

As distribuições de tamanho de gotas das emulsões óleo/água 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, com seus respectivos diâmetros médios. A distribuição de tamanho de gotas adotada foi a do tipo volume. Para o diâmetro médio das gotas adotou-se o diâmetro médio volumétrico ($d_{4,3}$), determinado segundo a equação:

$$d_{4,3} = \frac{\sum di^4 .ni}{\sum di^3 .ni} \quad (3)$$

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.

Sólidos Suspensos:

A concentração de sólidos em suspensão da água industrial e do efluente tratado foi medida conforme sugerido pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1985), método STD-2540D.

Salinidade:

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

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 destilada.

Densidade:

A densidade dos óleos foi determinada por picnometria.

Grau API:

O grau API foi obtido pela seguinte equação:

$$^{\circ} API = \left(\frac{141,5}{\rho} \right) - 131,5 \quad (4)$$

onde: ρ - densidade do óleo em g/cm^3 .

Viscosidade:

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.

Turbidez:

A turbidez residual do efluente tratado foi medida com um turbidímetro, marca Hack, modelo 2600-N.

Demanda Química de Oxigênio:

A demanda química de oxigênio do efluente tratado foi medida conforme descrito pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1985), método STD-5220D.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios utilizando água oleosa sintética gerada na planta piloto do LAO e, posteriormente, os resultados com o efluente oleoso da REFAP, proveniente da saída do separador PPI.

Os valores das concentrações de óleo e demais poluentes, apresentados a seguir, correspondem a médias aritméticas de no mínimo três amostras coletadas por ensaio. Nas planilhas em anexo são apresentados os respectivos desvios padrões.

4.1. ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM ÁGUA OLEOSA SINTÉTICA

Os estudos de floculação-flotação com água oleosa sintética visaram caracterizar os principais parâmetros do processo, ou seja, a concentração de floculante, vazão de ar, tipo de floculador e vazão de água oleosa.

4.1.1. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FLOCULANTE

A primeira variável estudada foi a concentração de floculante (PVA). Utilizando o floculador MS-10 e uma vazão de alimentação de 37,5 L/min, foram realizados ensaios variando a concentração de PVA em função da vazão de ar injetado antes do floculador (Figura 22).

Os resultados evidenciam a necessidade de utilização de um floculante (no caso PVA) para promover uma eficiente floculação/remoção das gotas de óleo emulsificado. Na ausência deste produto químico, a concentração de óleo na água tratada variou de 117 a 145 mg/L, correspondendo a uma variação de 25 a 8 % de remoção, respectivamente. Na presença do PVA, o efeito pôde ser observado já com pequenas concentrações (1-2 mg/L), sendo que, nas melhores condições (2 mg/L de PVA e vazão de ar de 120 L/min), a eficiência de remoção foi de 93 %, correspondendo a uma concentração residual de óleo de 10 mg/L no efluente.

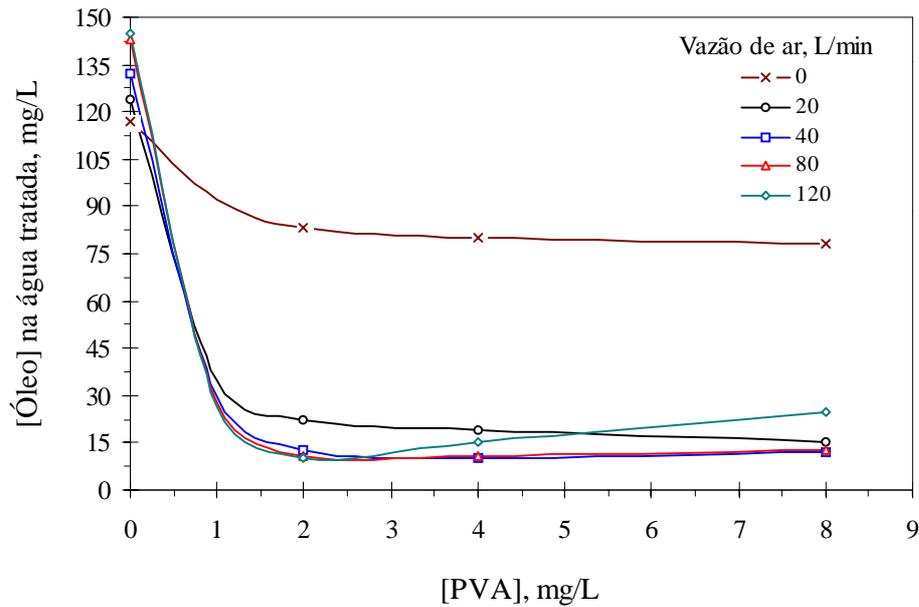


Figura 22. Efeito da concentração de flocculante, para diferentes vazões de ar, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Flocculador MS-10; Vazão de água oleosa de 37,5 L/min.

A flocculação ocorre normalmente em baixas concentrações 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 o mesmo PVA 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 com polímeros flocculantes 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 for adicionado, haverá a restabilização do sistema, uma vez que as partículas assumem a carga superficial conferida pela dissociação dos sítios iônicos do polímero, ou através do mecanismo de estabilização

estérica pelo excesso de polímero adsorvido e presente de forma dissolvida na solução (Bratby, 1980).

4.1.2. EFEITO DA VAZÃO DE AR

A Figura 23 apresenta o efeito da vazão de ar injetado antes do floculador. Os resultados mostram a necessidade da adição de ar para obter uma elevada coalescência das gotículas (floculação pneumática). Na ausência de ar, não ocorre a floculação, resultando em uma água tratada com uma concentração de óleo entre 80-115 mg/L e baixa eficiência de remoção (45-25 %).

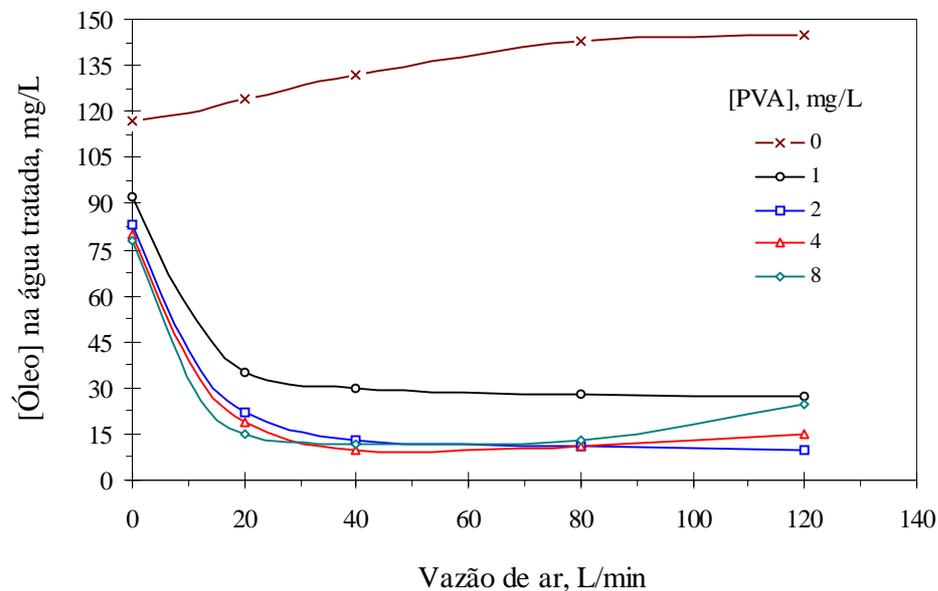


Figura 23. Efeito da vazão de ar, para diferentes concentrações de floculante, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Floculador MS-10; Vazão de água oleosa de 37,5 L/min.

Nos estudos com adição de ar, a concentração de óleo na água tratada foi de 10 mg/L com a eficiência de remoção de 93 %. Essa eficiência, entretanto, é possível atingir, para cada floculador, somente nos casos onde a injeção de ar e a de floculante são otimizadas simultaneamente. Assim, sem adição de PVA, a injeção de ar em vez de aumentar a remoção do óleo, diminuiu. Estas características são determinantes para a compreensão dos fenômenos envolvidos na floculação pneumática em linha. Esta somente ocorre quando os três principais elementos estão presentes e são otimizados: o floculador, o floculante e o ar.

Santander (1988) obteve um aumento na eficiência de remoção de óleo, utilizando um sistema de Flotação *Jameson*, somente quando realizou modificações operacionais na célula de flotação, proporcionando condições hidrodinâmicas turbulentas em presença de ar, induzindo a floculação pneumática no tubo de descida. Na ocasião, este fenômeno ainda não havia sido identificado.

Outro fator responsável pela elevada eficiência da floculação pneumática em linha está relacionado à maior área interfacial gerada na “dispersão” do ar introduzido, na forma de bolhas, que se aderem e/ou aprisionam-se ao floco durante a sua formação originando grandes flocos aerados, que apresentam uma conformação alongada, alta resistência ao cisalhamento e “flutuam” rapidamente dentro do tanque de flotação. Estruturas semelhantes (*aeroflocs*) foram obtidas por Colic *et. al.* (2001) utilizando um sistema de flotação BAF (*Bubble Accelerated Flotation*), onde os agregados são formados na presença de uma elevada quantidade de bolhas de ar.

4.1.3. EFEITO DA VAZÃO DE ÁGUA OLEOSA

Após a variação da concentração de flocculante e da vazão de ar foram realizados estudos para determinar o efeito da vazão de água oleosa na eficiência do processo. As Figuras 24 e 25 apresentam resultados utilizando o flocculador MS-10 e uma concentração de PVA de 2 mg/L. Os resultados mostram que não houve uma influência significativa da vazão de água oleosa na concentração final de óleo na água tratada, o que indica que a etapa de floculação é a determinante da eficiência do processo. Assim, ao aumentar a vazão de água oleosa, o tempo de residência no tanque de separação variou desde 126 para 42 segundos, sendo que esta diminuição não afetou significativamente a separação do óleo floculado.

Os resultados também demonstram a alta capacidade de tratamento (vazão/área) do sistema de Floculação-Flotação estudado. Por exemplo, para uma vazão de água oleosa de 50 L/min, tem-se uma capacidade de $60 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, considerada muito elevada quando comparada a outros processos como a FAD ($7\text{-}12 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) e a Flotação *Jameson* ($25 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$). Verifica-se também, que no intervalo de vazões utilizados, ainda não foi atingida a capacidade máxima do sistema, que deve ser superior aos $60 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

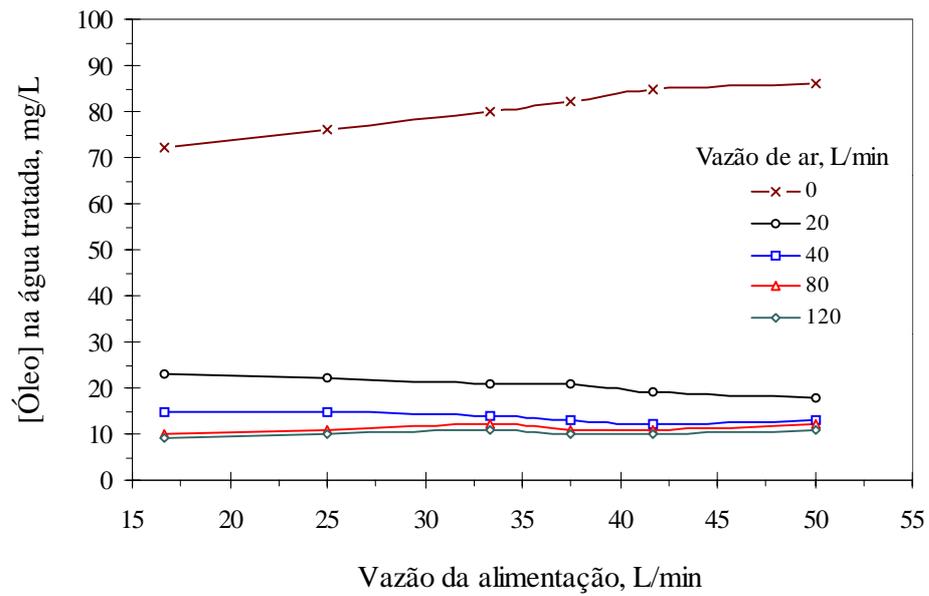


Figura 24. Efeito da vazão de água oleosa, para diferentes vazões de ar, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Floculador MS-10; [PVA] de 2,0 mg/L.

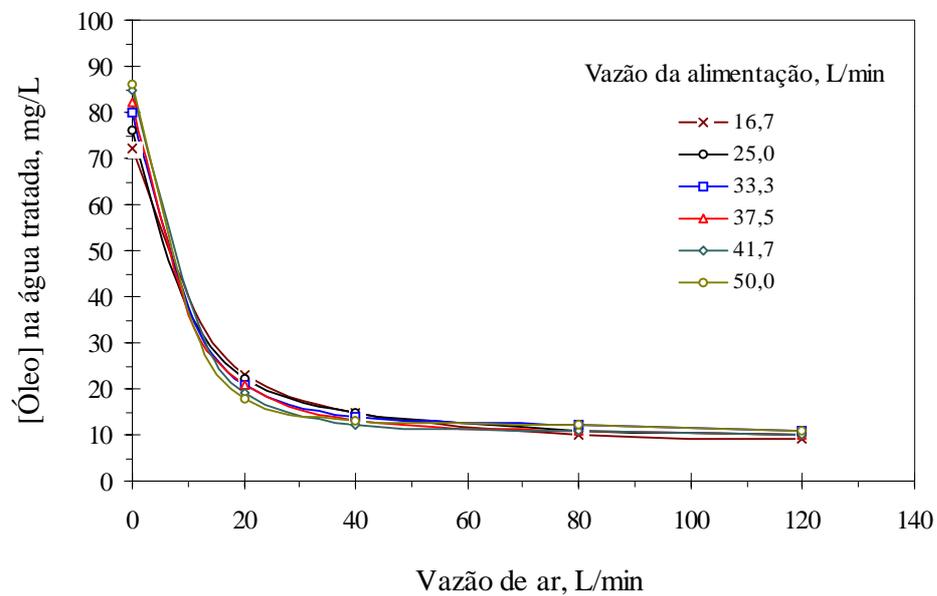


Figura 25. Efeito da vazão de ar, para diferentes vazões de água oleosa, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Floculador MS-10; [PVA] de 2,0 mg/L.

4.1.4. EFEITO DA PERDA DE CARGA

A Figura 26 apresenta os mesmos resultados mostrados na Figura 24 mas substituindo a vazão de ar pela perda de carga no floculador, causada pela injeção de ar antes do mesmo. A perda de carga foi calculada através da diferença de pressão do fluxo com e sem ar para cada condição estudada. Esta forma de apresentação permitiu uma normalização dos resultados e facilitou a comparação entre os ensaios com diferentes vazões e floculadores.

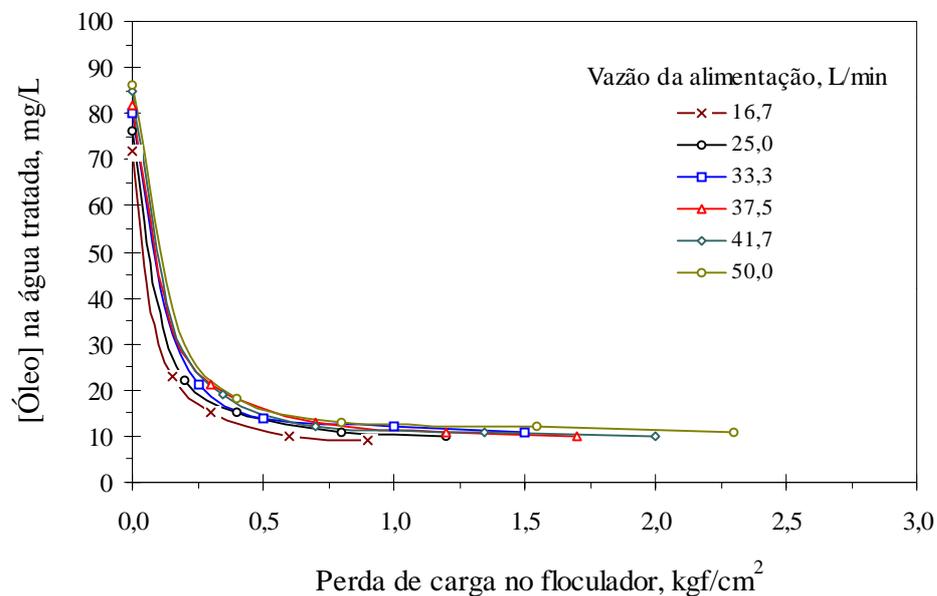


Figura 26. Efeito da perda de carga no floculador, causada pela injeção de ar, para diferentes vazões de alimentação, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Floculador MS-10; [PVA] de 2,0 mg/L.

Nesta figura, é possível observar que as menores concentrações de óleo na água tratada (10-15 mg/L) são obtidas, independente da vazão de água oleosa e da vazão de ar, a partir de 0,5 a 1,0 kgf/cm². Como a perda de carga depende do tipo de floculador, da vazão de efluente e da vazão de ar, ela se torna uma variável importante para a caracterização e compreensão do mecanismo do processo. Por este motivo, os resultados a seguir são apresentados em função desta variável.

A Figura 27 apresenta resultados comparativos, obtidos com diferentes flocladores para uma vazão de água oleosa constante de 37,5 L/min. Pode-se observar que os resultados independem do tipo de floclador e que a remoção de óleo é determinada pela perda de carga fornecida pela injeção de ar no sistema. É possível visualizar que existe uma tendência das curvas dos diferentes flocladores de se complementarem em função da perda de carga. A determinação deste comportamento é um dos principais resultados obtidos neste estudo, e facilita o projeto e escalonamento de equipamentos em escala industrial.

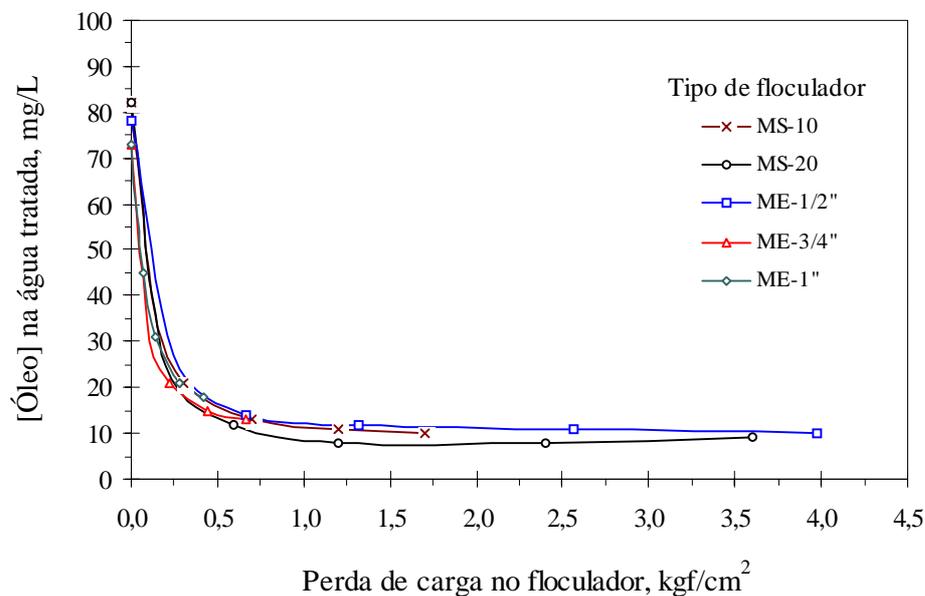


Figura 27. Efeito da perda de carga no floclador, causada pela injeção de ar, para diferentes flocladores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 37,5 L/min; [PVA] de 2 mg/L.

O comportamento apresentado foi semelhante para todas as vazões de água oleosa estudadas, como pode ser observado nas Figuras 28 a 32, as quais apresentam os resultados utilizando vazões de 16,7, 25,0, 33,0, 41,7 e 50,0 L/min, respectivamente. Em todas as vazões, as menores concentrações de óleo na água tratada (10-15 mg/L) foram obtidas quando a perda de carga no floclador atingiu entre 0,5 e 1,0 kgf/cm². Para valores maiores de perdas de carga, a concentração final óleo não diminui significativamente, independente do tipo de floclador e da vazão de água oleosa.

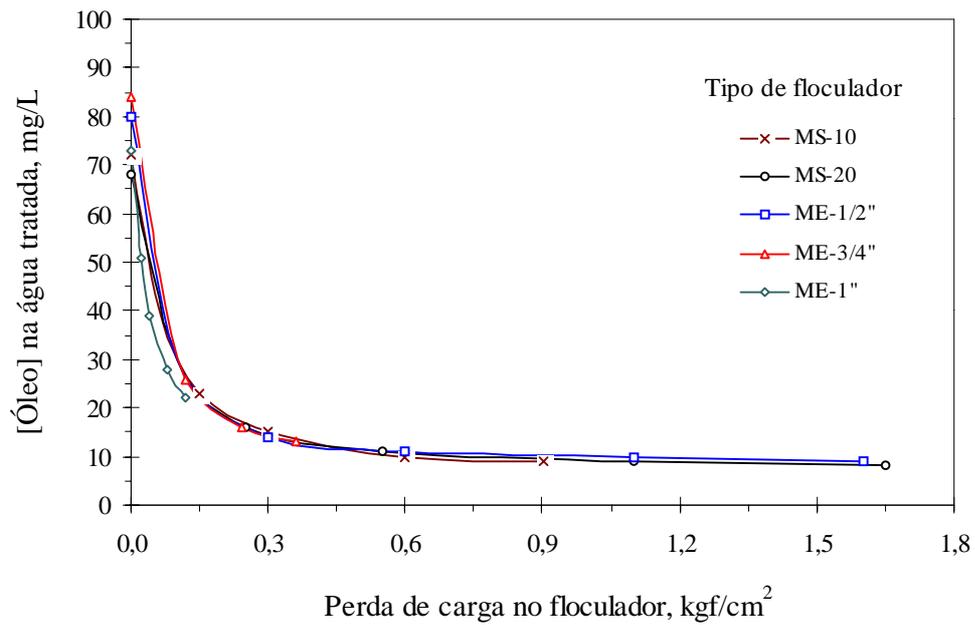


Figura 28. Efeito da perda de carga no floculador, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 16,7 L/min; [PVA] de 2 mg/L.

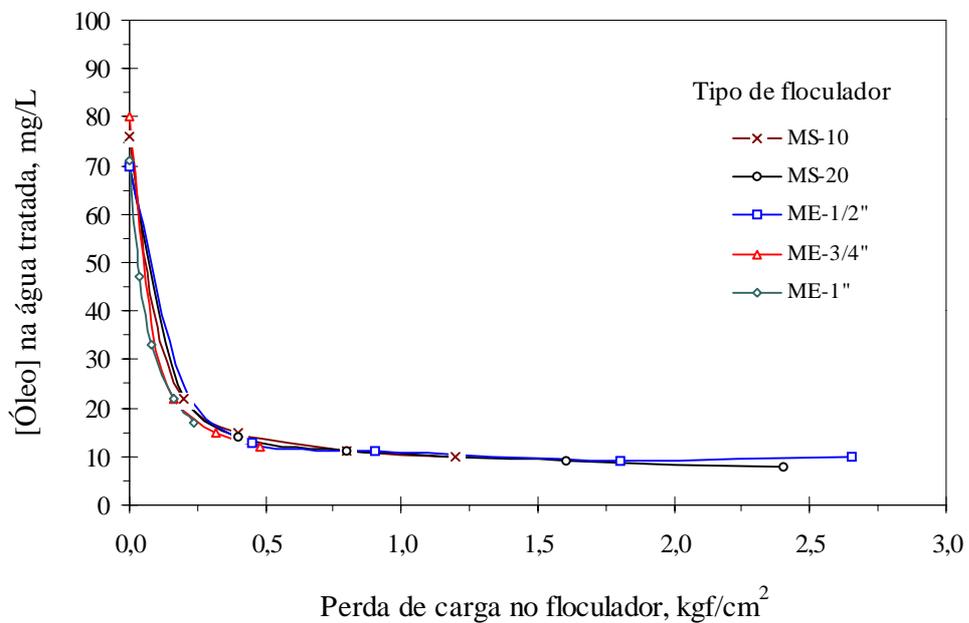


Figura 29. Efeito da perda de carga no floculador, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 25,0 L/min; [PVA] de 2 mg/L.

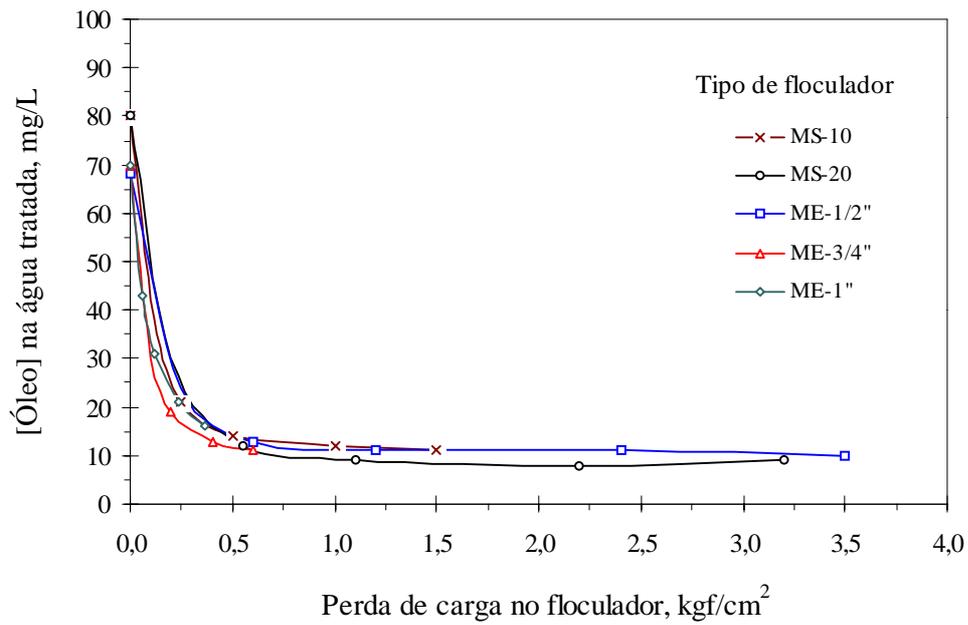


Figura 30. Efeito da perda de carga no floculador, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 33,3 L/min; [PVA] de 2 mg/L.

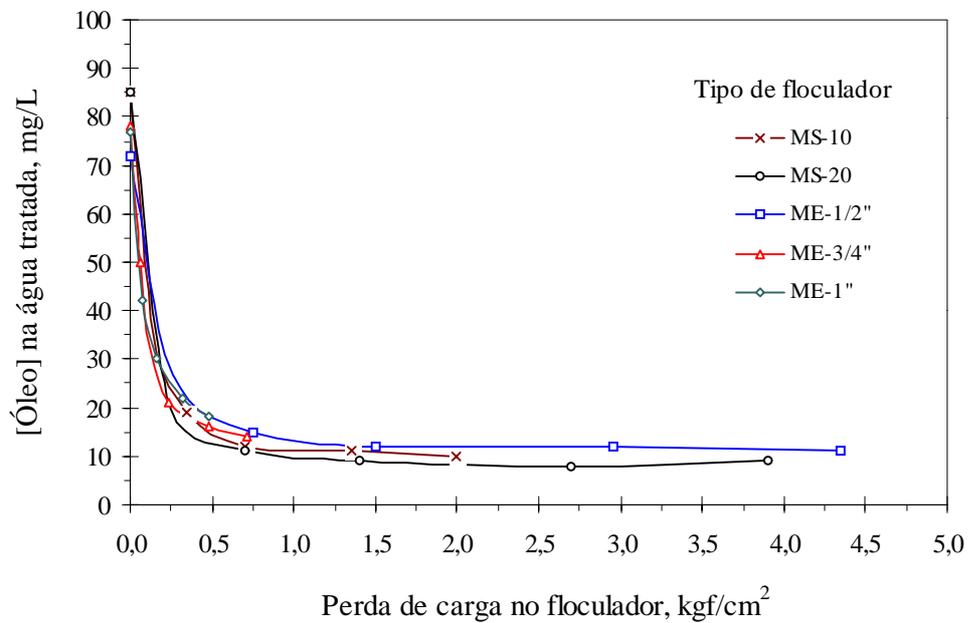


Figura 31. Efeito da perda de carga no floculador, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 41,7 L/min; [PVA] de 2 mg/L.

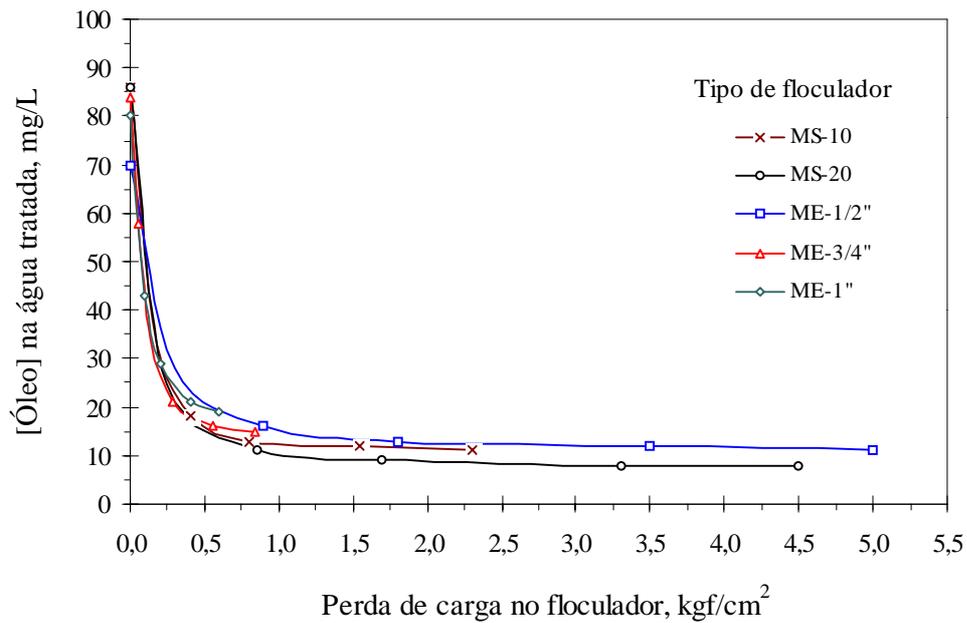


Figura 32. Efeito da perda de carga no floculador, para diferentes floculadores, na concentração de óleo da água tratada. Condições: Vazão de água oleosa de 50,0 L/min; [PVA] de 2 mg/L.

4.2. ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM EFLUENTE OLEOSO DA REFAP

Após o estudo inicial do processo com água oleosa sintética, que permitiu caracterizar os principais parâmetros do processo, foram realizados estudos com o efluente oleoso proveniente da saída do PPI da REFAP. Este estudo dividiu-se em duas fases. Na primeira, foi analisado o efeito do tipo de floculante sobre a remoção de óleo do efluente. Em seguida, após a seleção do melhor floculante, analisou-se a remoção de turbidez, sólidos em suspensão (SS) e demanda química de oxigênio (DQO).

Neste estudo foram utilizados, o floculador tipo serpentina MS-20 em função dos resultados obtidos anteriormente e por sua simplicidade construtiva, e a vazão de efluente de 25,0 L/min, em função de facilidades operacionais.

A Figura 33 mostra o efeito da concentração de PVA sobre a concentração e remoção de óleo no efluente tratado. O comportamento apresentado é semelhante aos obtidos na etapa anterior, ou seja, sem PVA, a remoção de óleo é muito baixa (20 %), com 2 mg/L eficiência aumenta para 65 % e com concentrações maiores a eficiência diminui. Porém, é importante enfatizar

que, nas mesmas condições com a água oleosa sintética foram obtidas eficiências de remoção bem maiores e da ordem de 93 %.

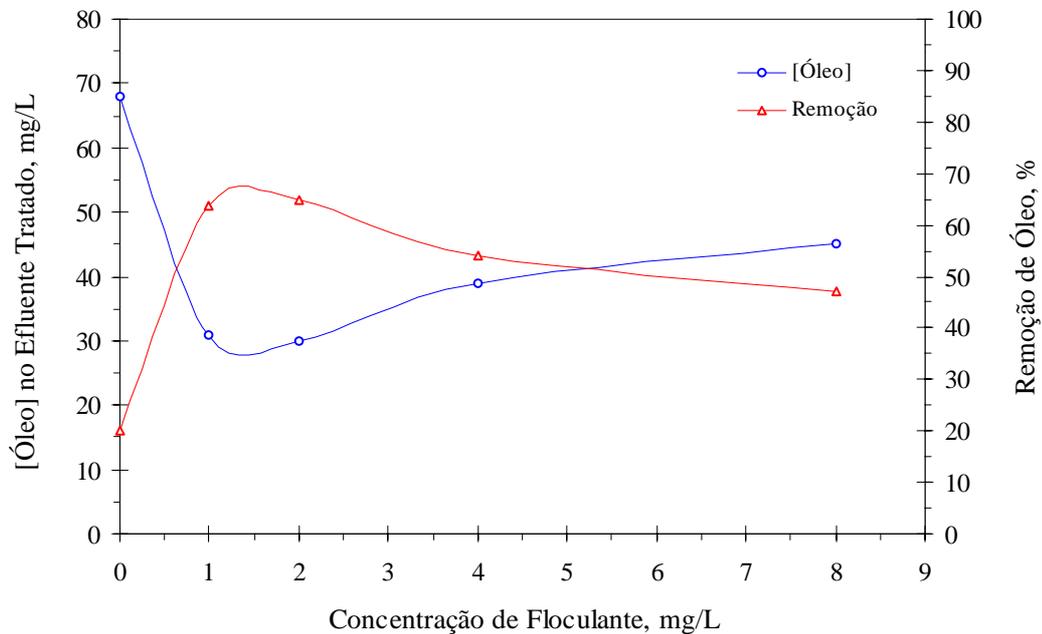


Figura 33. Efeito da concentração de PVA, na concentração e remoção de óleo no efluente tratado. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²).

A Figura 34 mostra o efeito da perda de carga no floculador, causada pela injeção de ar sobre a concentração e remoção de óleo no efluente tratado, utilizando o PVA como produto floculante. Novamente, o comportamento apresentado é semelhante aos obtidos nas etapas anteriores, mostrando uma melhor eficiência a partir de 0,8-1,0 kgf/cm² de perda de carga, porém com valores de eficiência de remoção menores. Concluiu-se que o PVA não é o floculante mais adequado para este tipo de efluente.

Esta redução de eficiência demonstra que o tipo de floculante é específico para cada efluente oleoso. A água oleosa sintética havia sido estabilizada mecanicamente, e portanto as gotas de óleo possuem uma pequena carga negativa residual, permitindo a ação do PVA, floculante não iônico, que se adsorve na interface através da interação hidrofóbica simples. A pequena carga residual existente permite também a utilização de floculantes catiônicos como observado por Santander (1998), que obteve uma boa eficiência de remoção (92 %) utilizando o Superfloc C-572 em um sistema de flotação FAI de bancada e emulsões sintéticas estabilizadas mecanicamente.

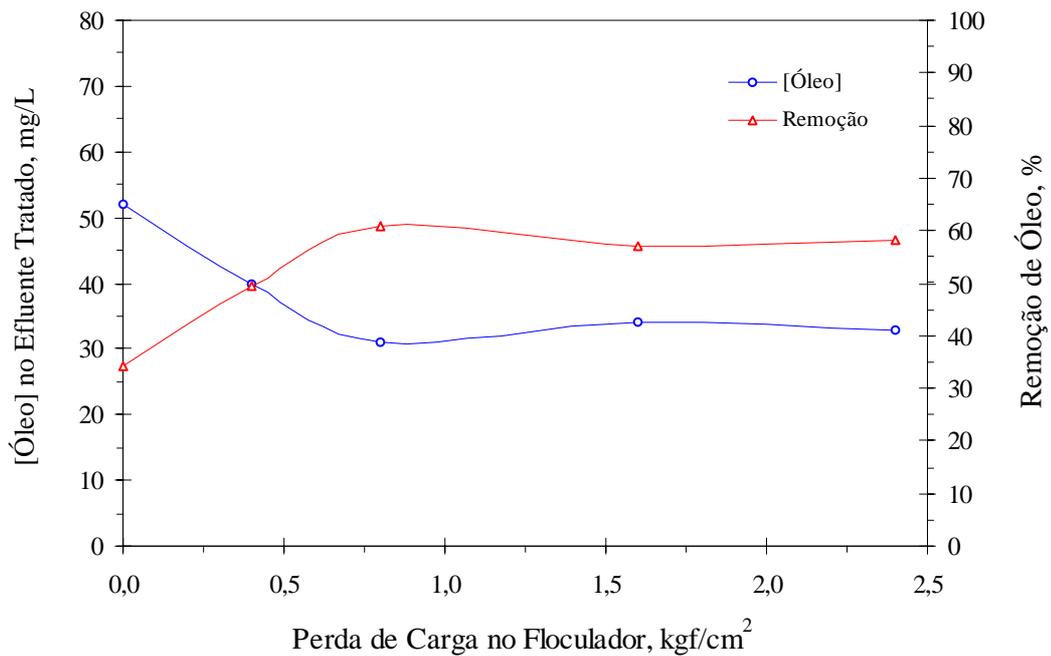


Figura 34. Efeito da perda de carga no floculador, causada pela injeção de ar, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado, utilizando o floculante PVA. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; [PVA] de 2,0 mg/L.

Por outro lado, o efluente oleoso da REFAP contém diversos elementos surfatantes, fenóis, amônia, sulfetos, sólidos entre outros, que podem estabilizar quimicamente as gotas de óleo, fazendo com que elas se comportem como partículas sólidas com alta densidade de carga negativa superficial (Lelinski, 1993).

Portanto, como o PVA não demonstrou ser o floculante mais adequado para o tipo de efluente utilizado, foram testados diversos floculantes catiônicos disponíveis no mercado, buscando alcançar maior eficiência de remoção de óleo no efluente tratado.

As Figuras 35 e 36 apresentam os resultados de dois floculantes catiônicos de baixo peso molecular, o Tanfloc-SG e o Tanfloc-SS, respectivamente. Entre esses floculantes, o Tanfloc-SS forneceu os melhores resultados, embora, da mesma forma que o PVA, as eficiências ainda foram baixas atingindo valores ótimos da ordem de 64 %, o que equivale a uma concentração de óleo no efluente tratado de 27 mg/L. Outro fator importante foi que, devido ao baixo peso molecular, a dosagem de floculante exigida (75-100 mg/L), foi muito superior quando comparada às utilizadas com o PVA (2 mg/L).

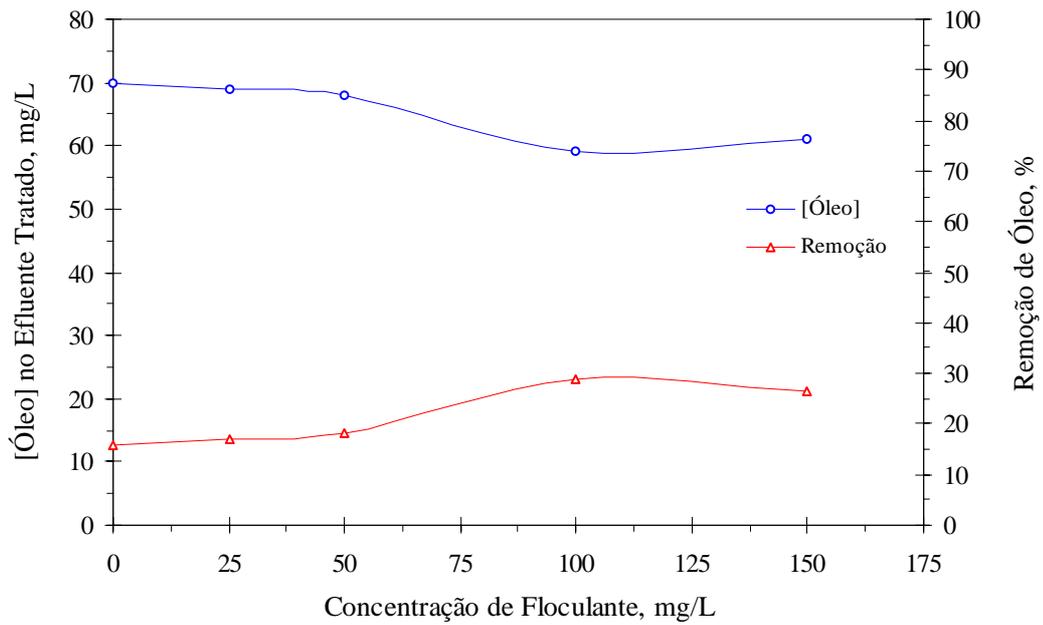


Figura 35. Efeito da concentração de Tanfloc-SG, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²).

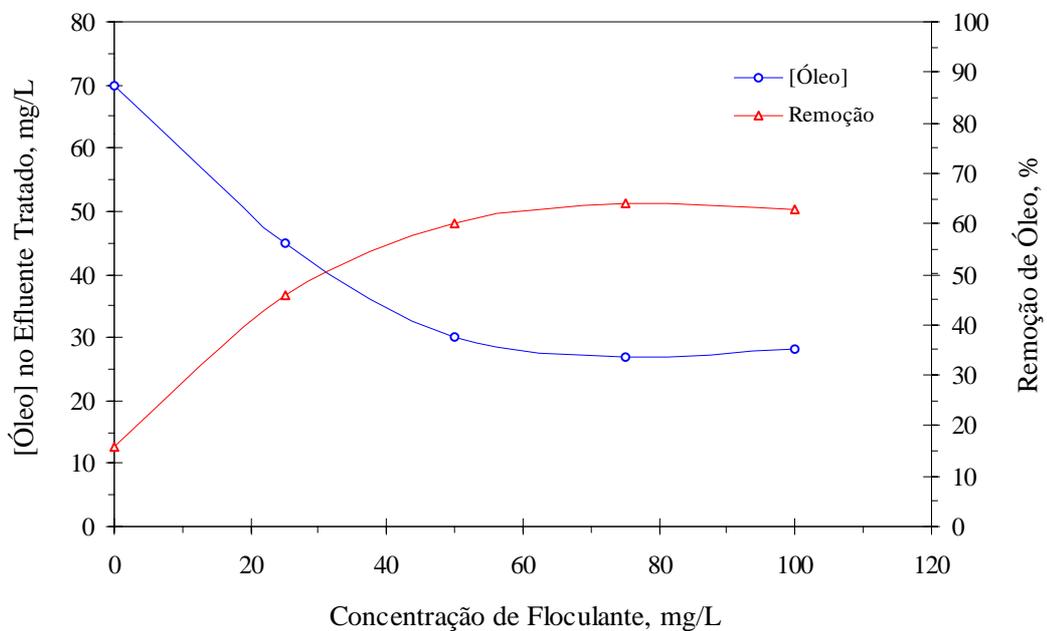


Figura 36. Efeito da concentração de Tanfloc-SS, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²).

A Figura 37 apresenta o efeito da concentração do floculante catiônico Nalco-8589, de alto peso molecular, sobre a eficiência de remoção e concentração final de óleo do efluente tratado. Com relação aos anteriores, este produto apresentou melhores resultados em termos de remoção e concentração final de óleo, 77,1 % e 19 mg/L respectivamente, com a utilização de uma baixa concentração de floculante (4 mg/L).

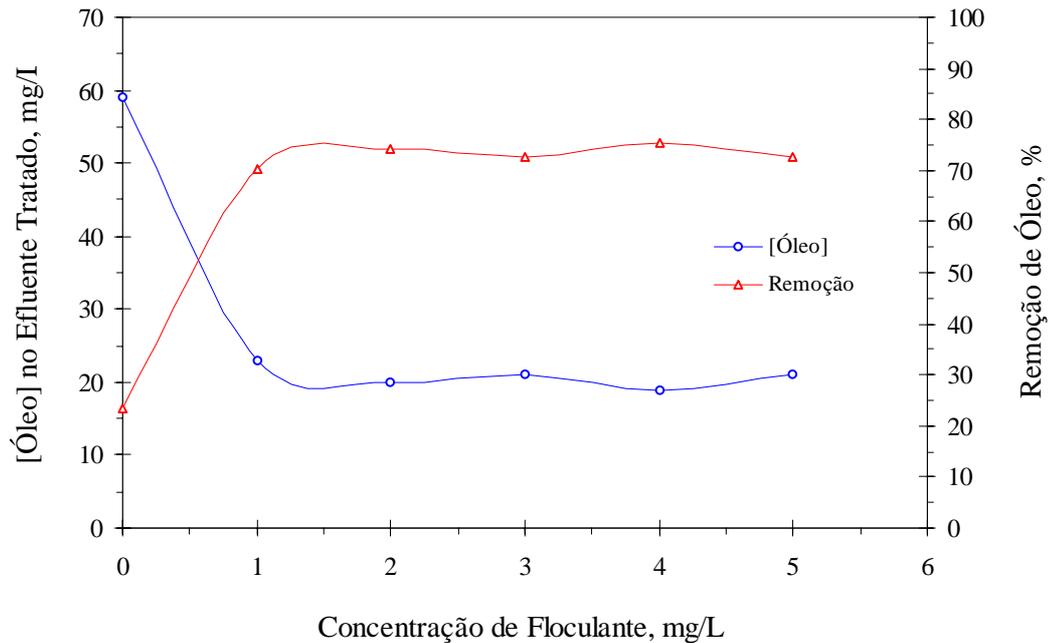


Figura 37. Efeito da concentração de Nalco-8589, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²).

Na Figura 38 é possível observar o efeito da perda de carga no floculador, causada pela injeção de ar. Verifica-se que as menores concentrações de óleo no efluente tratado (17 mg/L) foram obtidas a partir de 0,8 kgf/cm² (40 L/min de ar).

A menor eficiência de remoção de óleo (80 %) comparado ao estudo anterior (93%), com efluente sintético, além de ser devido a uma necessidade maior de otimização do agente floculante, pode ser causado pela presença de compostos orgânicos solúveis, tipo fenóis (entre outros) cuja a remoção por flotação convencional não é possível.

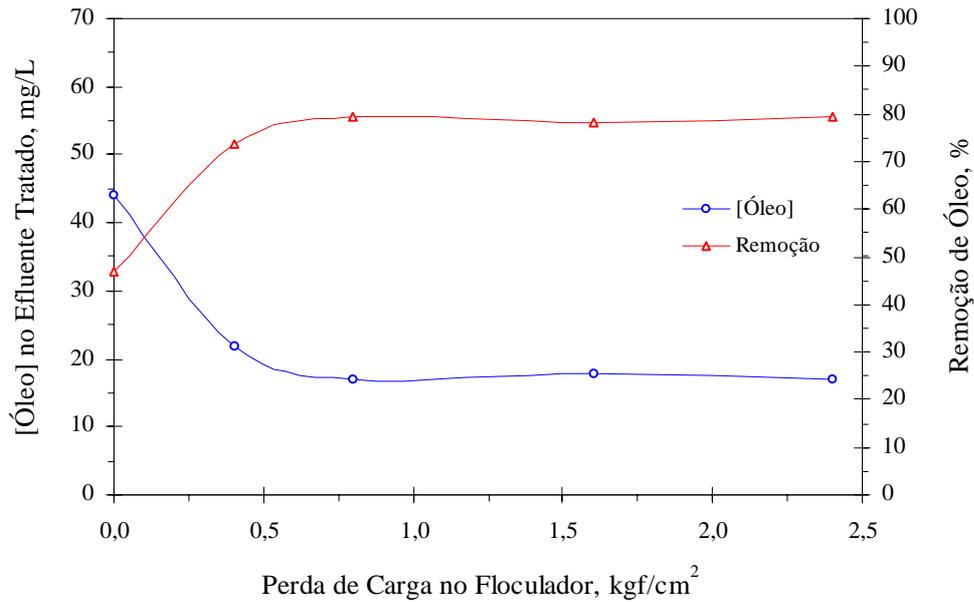


Figura 38. Efeito da perda de carga no flocculador, causada pela injeção de ar, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado, utilizando o flocculante Nalco-8589. Condições: Flocculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Nalco-8589] de 4,0 mg/L.

A Figura 39 apresenta o efeito da concentração de um flocculante catiônico de alto peso molecular, o Mafloc-489. Comparado aos outros flocculantes utilizados (Figura 40), este foi o reagente que apresentou os melhores resultados em termos de remoção e concentração final de óleo, 90 % e 10 mg/L respectivamente, valores estes, semelhantes aos obtidos nos estudos com água oleosa sintética.

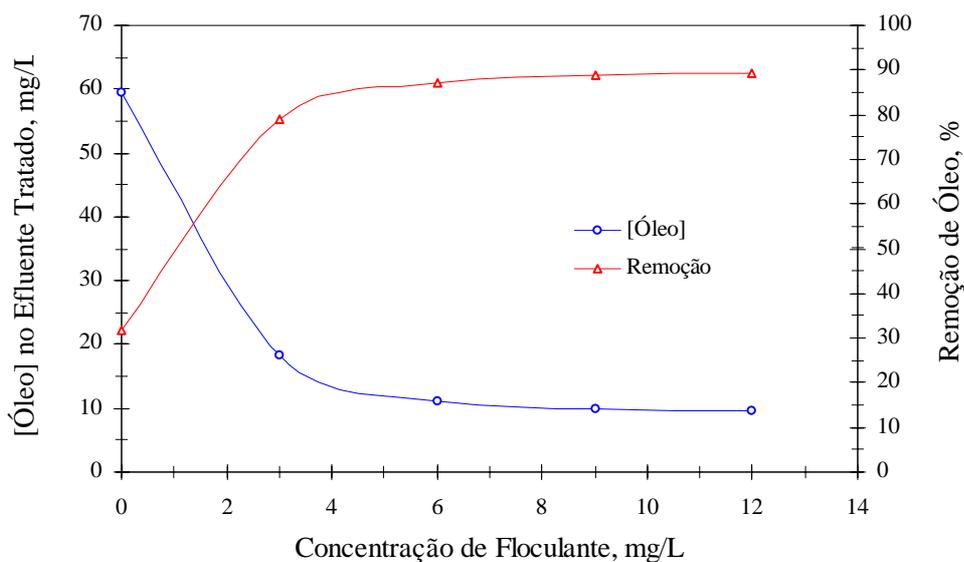


Figura 39. Efeito da concentração de Mafloc-489, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Flocculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²).

Na Figura 41 é possível observar o efeito da perda de carga no flocculador. O comportamento é semelhante ao obtido nos estudos com água oleosa sintética, ou seja, as menores concentrações de óleo no efluente tratado são obtidas a partir de uma perda de carga mínima de $0,5 \text{ kgf/cm}^2$, sendo que os melhores resultados $8,0 \text{ mg/L}$ (91 % de remoção) foram obtidos com $1,6 \text{ kgf/cm}^2$ (80 L/min de ar).

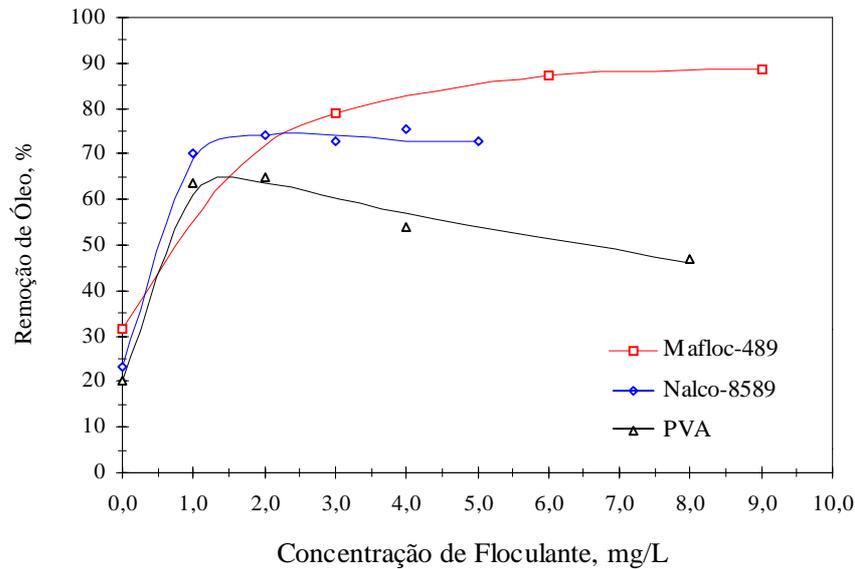


Figura 40. Efeito do tipo e concentração de diferentes flocculantes, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado. Condições: Flocculador MS-20; Vazão de efluente de $25,0 \text{ L/min}$; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de $0,8 \text{ kgf/cm}^2$).

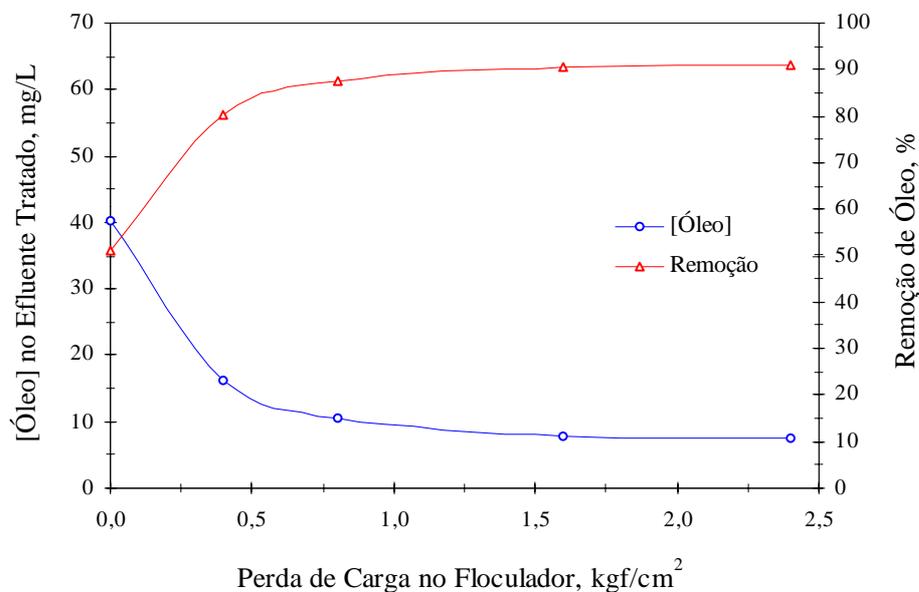


Figura 41. Efeito da perda de carga no flocculador, causada pela injeção de ar, na concentração e remoção de óleo do efluente tratado, utilizando o flocculante Mafloc-489. Condições: Flocculador MS-20; Vazão de efluente de $25,0 \text{ L/min}$; [Mafloc-489] de $6,0 \text{ mg/L}$.

Após a definição do melhor flocculante, foram realizados estudos do *design* ou do número de elementos no flocculador tipo serpentina. A Figura 42 apresenta os resultados de remoção de óleo em função da concentração de flocculante (Mafloc-489), para os flocculadores MS-0, MS-20 e MS-40. A remoção obtida com o MS-0, que representa o ensaio branco, ou seja, sem flocculador, foi muito inferior à obtida com os flocculadores, evidenciando, de novo, a necessidade de existir a mistura do fluxo para que ocorra o processo de floculação pneumática e consequente formação dos flocos aerados.

Outro aspecto evidenciado nesta mesma figura é a pouca variação na remoção de óleo com relação ao aumento do número de elementos de 20 para 40, indicando que, após um número suficiente de elementos que proporciona uma perda de carga adequada, a introdução de mais elementos não afeta a significativamente a eficiência do processo.

A Figura 43 mostra o efeito da perda de carga antes dos flocculadores. O comportamento foi semelhante aos anteriores, ou seja, independente do flocculador a eficiência de remoção depende unicamente da perda de carga e que os melhores resultados (90 %) são atingidos a partir de 1,0 kgf/cm².

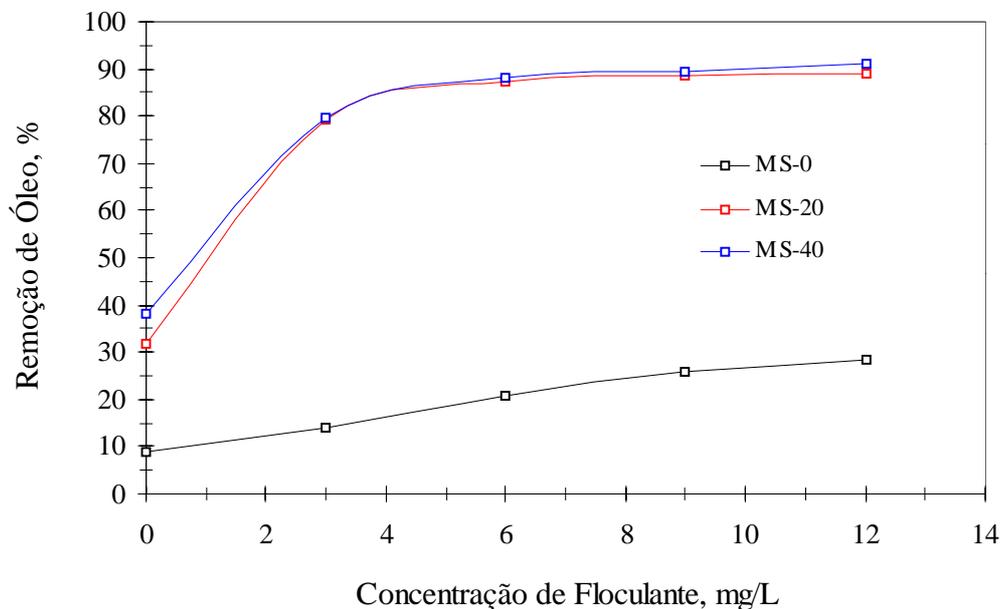


Figura 42. Efeito da concentração de Mafloc-489, na concentração e remoção de óleo no efluente tratado, para diferentes flocculadores. Condições: Vazão de efluente de 25,0 L/min; Vazão de ar de 40 L/min (perda de carga de 0,8 kgf/cm²).

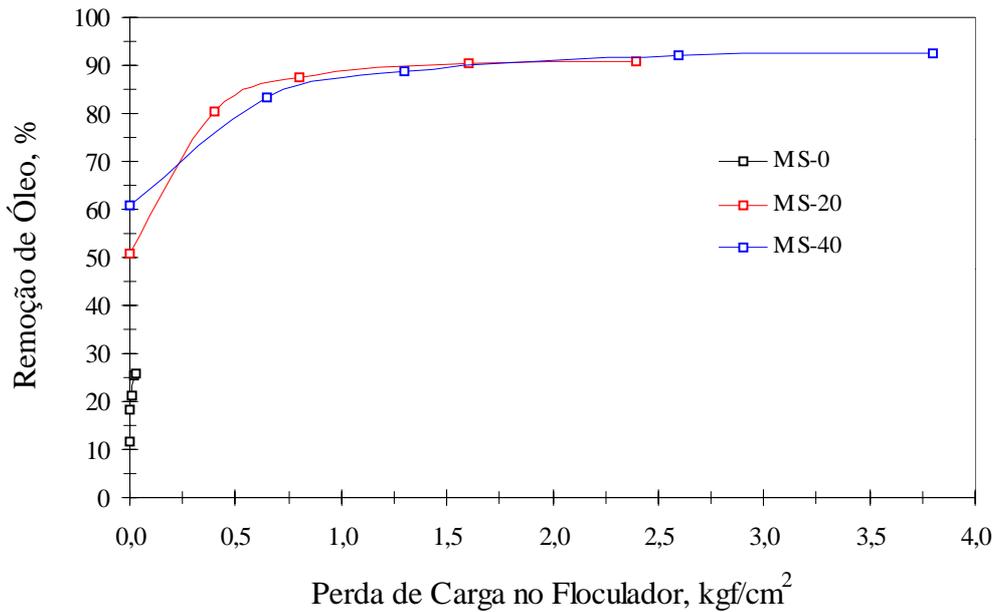


Figura 43. Efeito da perda de carga para diferentes floculadores, na remoção de óleo do efluente tratado, utilizando o floculante Mafloc-489. Condições: Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Mafloc-489] de 6,0 mg/L.

Durante os estudos com efluente oleoso, observou-se uma grande remoção da turbidez residual do efluente, o que indicou que o processo FF possui a capacidade de remover, além do óleo, outros poluentes contidos no efluente que contribuem na sua turbidez. Em função disto, foram realizados ensaios que avaliaram a remoção de outros parâmetros do efluente como turbidez residual, sólidos suspensos (SS) e demanda química de oxigênio (DQO), além do conteúdo de óleo.

As Figuras 44, 45 e 46 apresentam o efeito da concentração de floculante (Mafloc-489), para vazões de ar de 0, 40 e 80 L/min, respectivamente, sobre a remoção de diferentes parâmetros do efluente tratado, utilizando o floculador MS-20.

Na ausência de ar e de floculante a remoção de todos os poluentes é baixa. Com a adição de floculante, mesmo sem a presença de ar, ocorre remoções entorno de 50 a 60 % da turbidez, SS e do óleo, e cerca de 19 % da DQO. Nestes ensaios não ocorre a floculação pneumática em linha, mas sim a floculação proporcionada pela turbulência na saída da célula de flotação centrífuga.

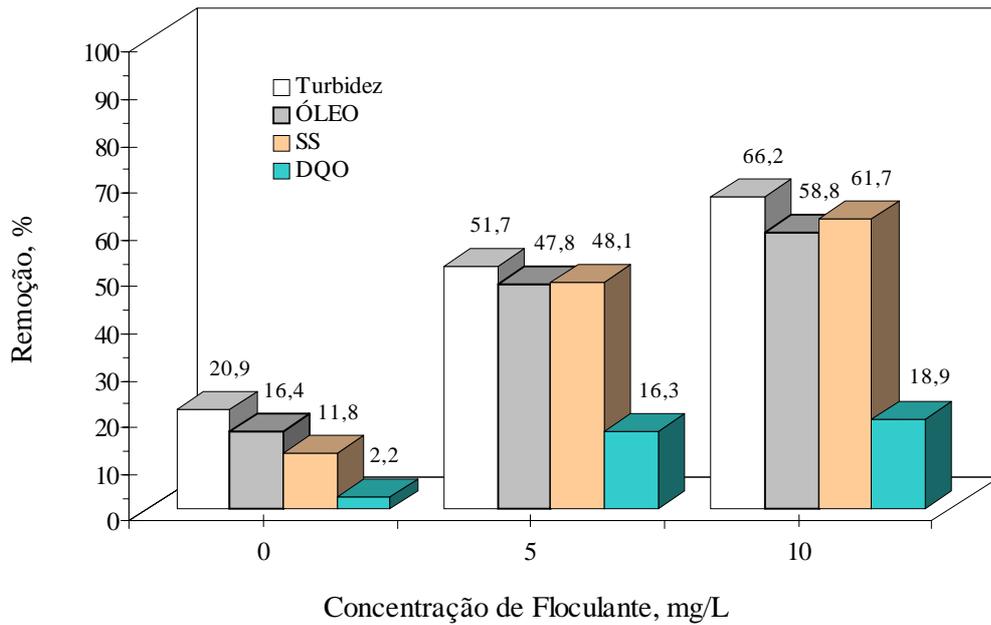


Figura 44. Efeito da concentração do floculante Mafloc-489, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, na ausência de ar. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min.

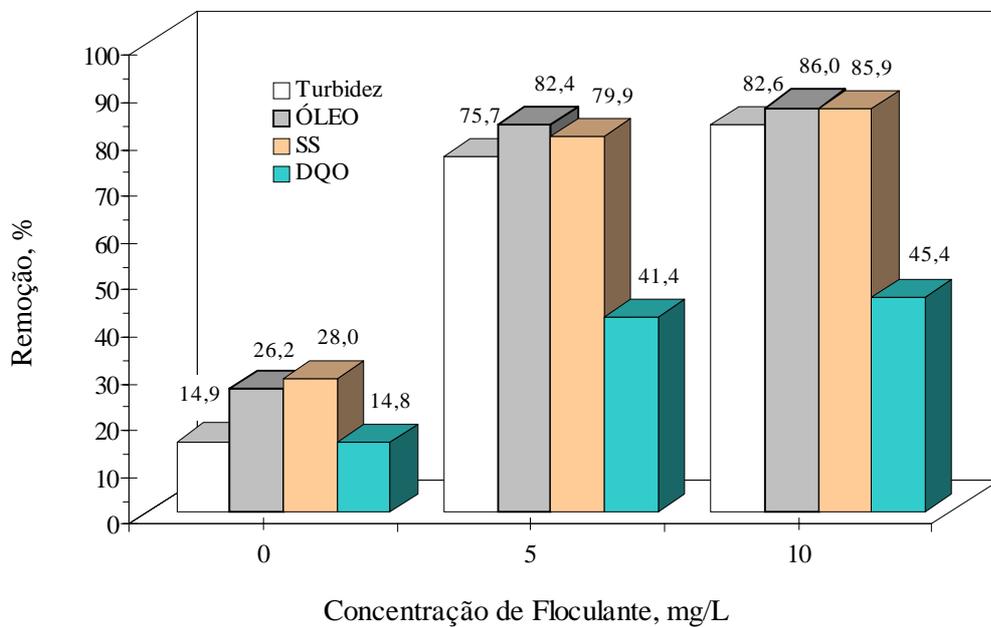


Figura 45. Efeito da concentração do floculante Mafloc-489, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, para uma vazão de ar de 40 L/min. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min.

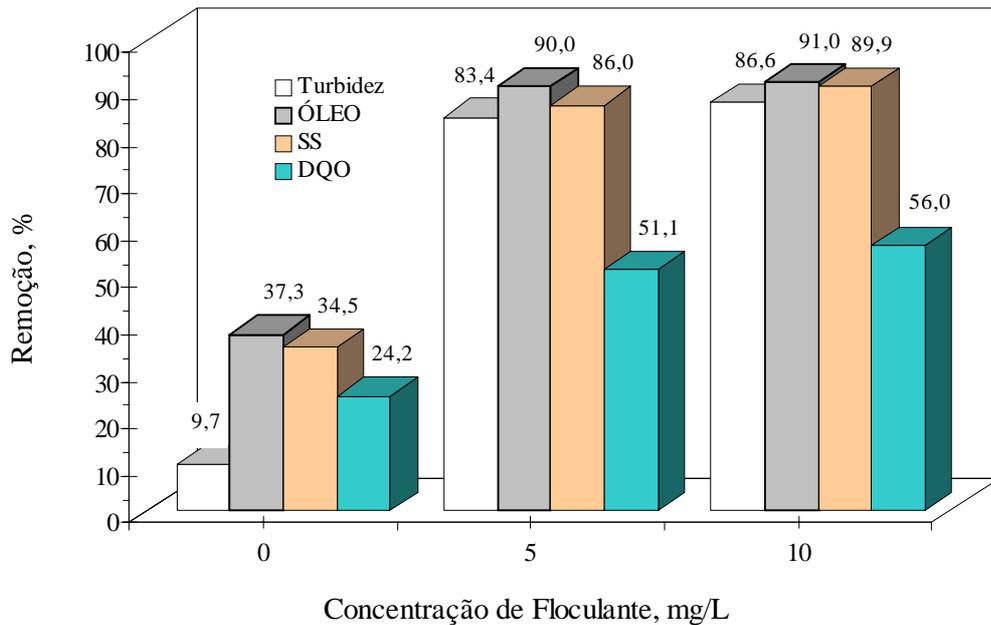


Figura 46. Efeito da concentração do floculante Mafloc-489, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, para uma vazão de ar de 80 L/min. Condições: Floculador MS-20; Vazão de efluente de 25,0 L/min.

Na presença de ar, ocorre o comportamento verificado anteriormente, alcançando valores de remoção da ordem de 90 % para todos os poluentes, com exceção da DQO que atinge um máximo de 56 % de remoção. A baixa remoção de DQO está relacionada a forma dissolvida de solutos orgânicos, como os fenóis existentes neste efluente.

As Figuras 47, 48 e 49 apresentam o efeito do número de elementos do misturador serpentina, para vazões de ar de 0, 40 e 80 L/min, respectivamente, sobre a remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, utilizando 5 mg/L de floculante Mafloc-489.

Na ausência de floculador (0 elementos), a eficiência global de remoção é muito baixa, enquanto que com o aumento de 20 para 40 elementos ocorreu um aumento nas remoções da ordem de 2 a 8 %. Os melhores resultados foram obtidos com o Floculador MS-40, 5 mg/L de Mafloc-489 e 80 L/min de ar, proporcionando uma remoção da ordem de 90 % para a turbidez, SS e óleo, e uma remoção de 58 % para a DQO.

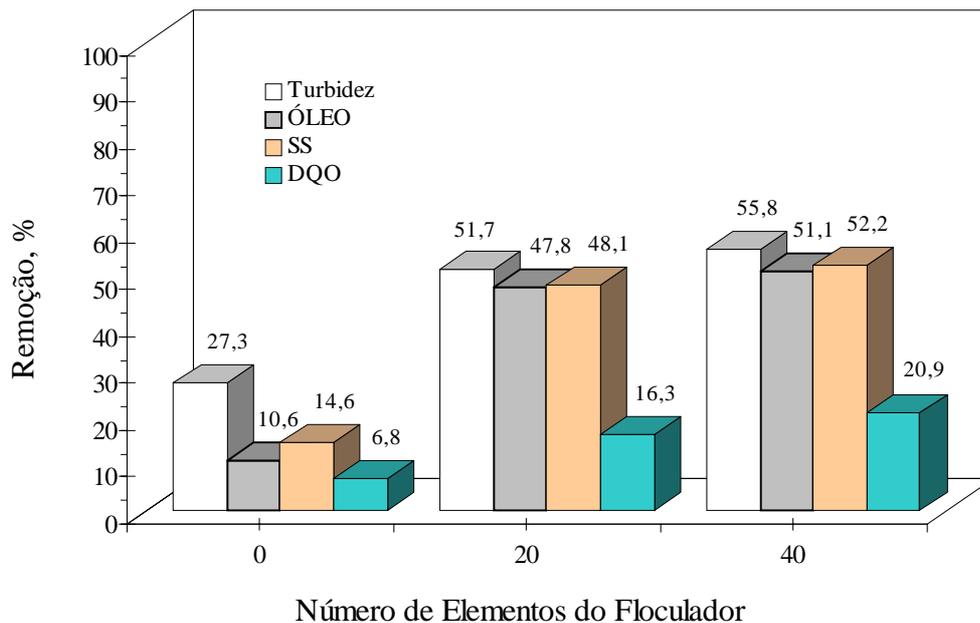


Figura 47. Efeito do número de elementos do floculador, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, na ausência de ar. Condições: Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Mafloc-489] de 5 mg/L.

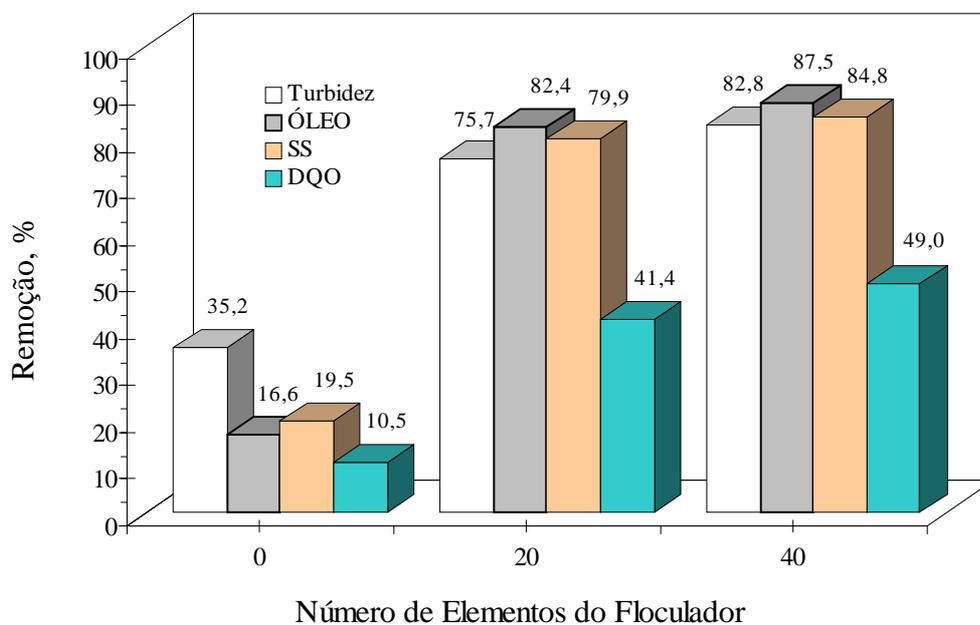


Figura 48. Efeito do número de elementos do floculador, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, para uma vazão de ar de 40 L/min. Condições: Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Mafloc-489] de 5 mg/L.

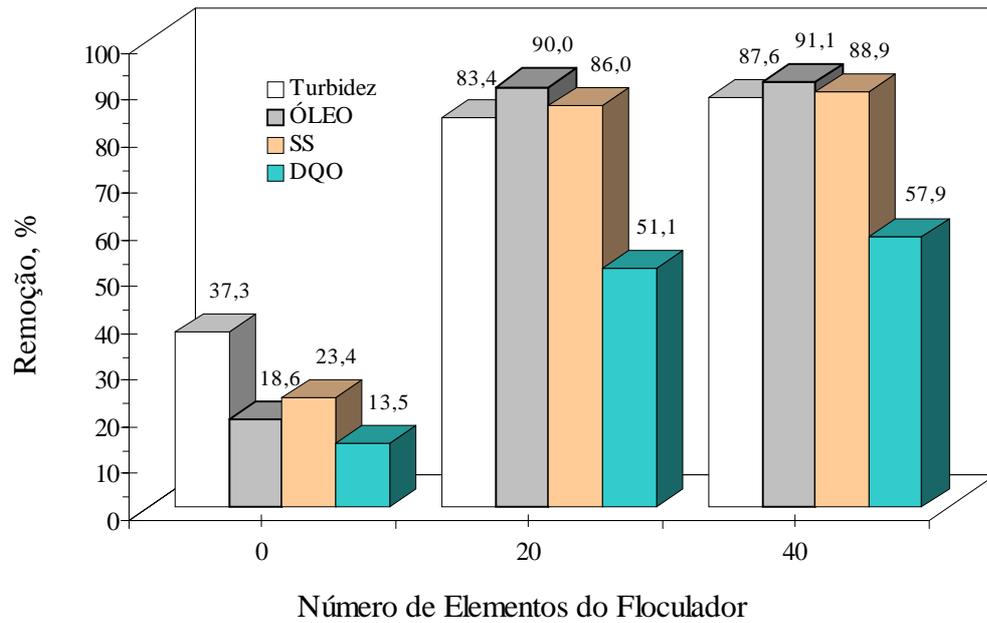


Figura 49. Efeito do número de elementos do floculador, na remoção de diferentes poluentes do efluente tratado, para uma vazão de ar de 80 L/min. Condições: Vazão de efluente de 25,0 L/min; [Mafloc-489] de 5 mg/L.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que as melhores condições operacionais proporcionaram um efluente tratado com todos os níveis dos poluentes analisados, abaixo do padrão exigido pelo órgão ambiental Estadual (FEPAM), a turbidez residual ficou em 5,0 NTU, a concentração de óleo em 10 mg/L, os SS em 5 mg/L e a DQO em 220 mgO₂/L. Cabe destacar que esses resultados foram obtidos apenas com uma etapa de tratamento, evidenciando a alta capacidade e eficiência do processo FF estudado.

4.3. O PROCESSO DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO: MECANISMOS E POTENCIAL

O processo de floculação pneumática em linha e separação por flotação (processo FF), difere dos sistemas convencionais principalmente com relação a forma como é realizada a floculação e a adesão bolha/agregado (floco). Os atuais processos de floculação possuem uma etapa de mistura rápida, para difusão do floculante e formação dos flocos primários, seguida de uma etapa de mistura lenta para o crescimento dos flocos, realizados em tanques com agitação mecânica. Após, ocorre a separação das fases por sedimentação ou por flotação, que é promovida através da introdução de bolhas de ar que colidem e formam o agregado bolha/floco dentro da câmara de flotação.

No processo floculação pneumática em linha, a agitação necessária para promover a floculação é proporcionada pela injeção de ar no fluxo contendo o efluente e o agente floculante, e a passagem desta mistura bifásica (ar-água) por misturadores instalados em linha. A circulação deste fluxo heterogêneo pelos misturadores gera uma alta turbulência e proporciona uma mistura do tipo fluxo pistão, ideal para a floculação (Bratby, 1980), onde todas as partículas apresentam o mesmo tempo de residência (Figura 50).

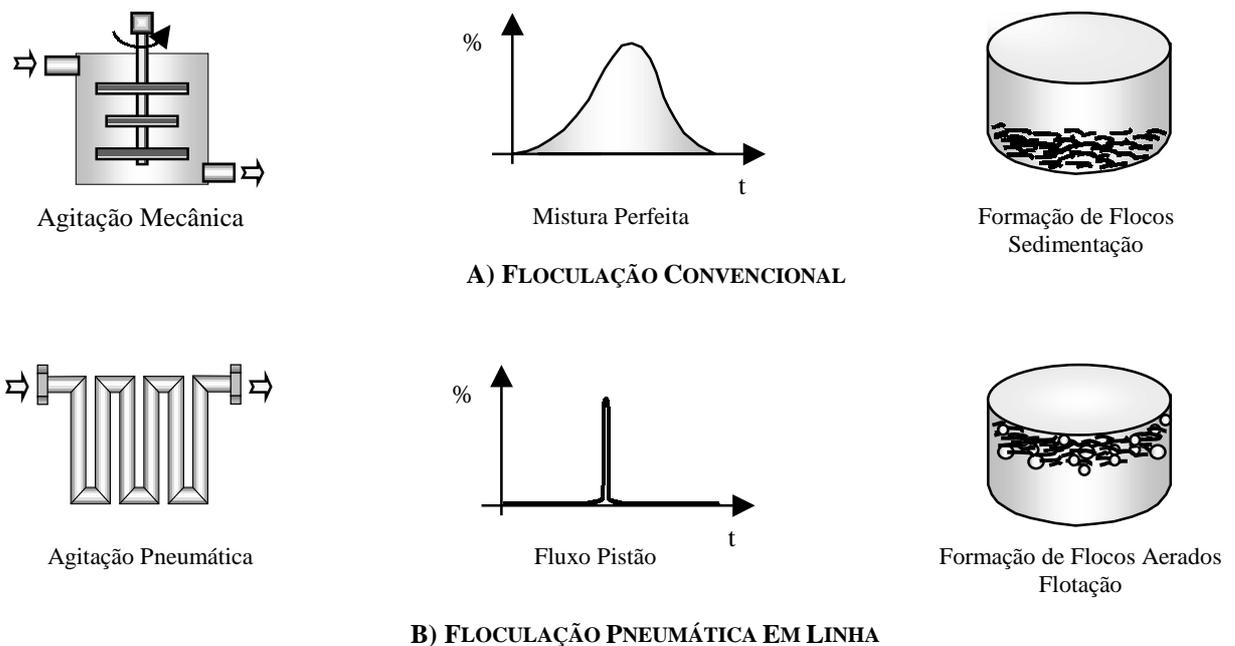


Figura 50. Diferenças entre os processos de floculação convencional e a floculação pneumática em linha.

Neste sistema, além da floculação ser favorecida, ocorre a dispersão do ar injetado sob forma de pequenas bolhas que se aderem e/ou aprisionam-se ao floco durante a sua formação (Figura 51). Como resultado, formam-se grandes flocos (agregados) aerados que “flutuam” e são separados facilmente na câmara de flotação. Neste processo, os misturadores exercem uma dupla função, a de servir, ao mesmo tempo, de flocladores e de contadores bolha/floco.

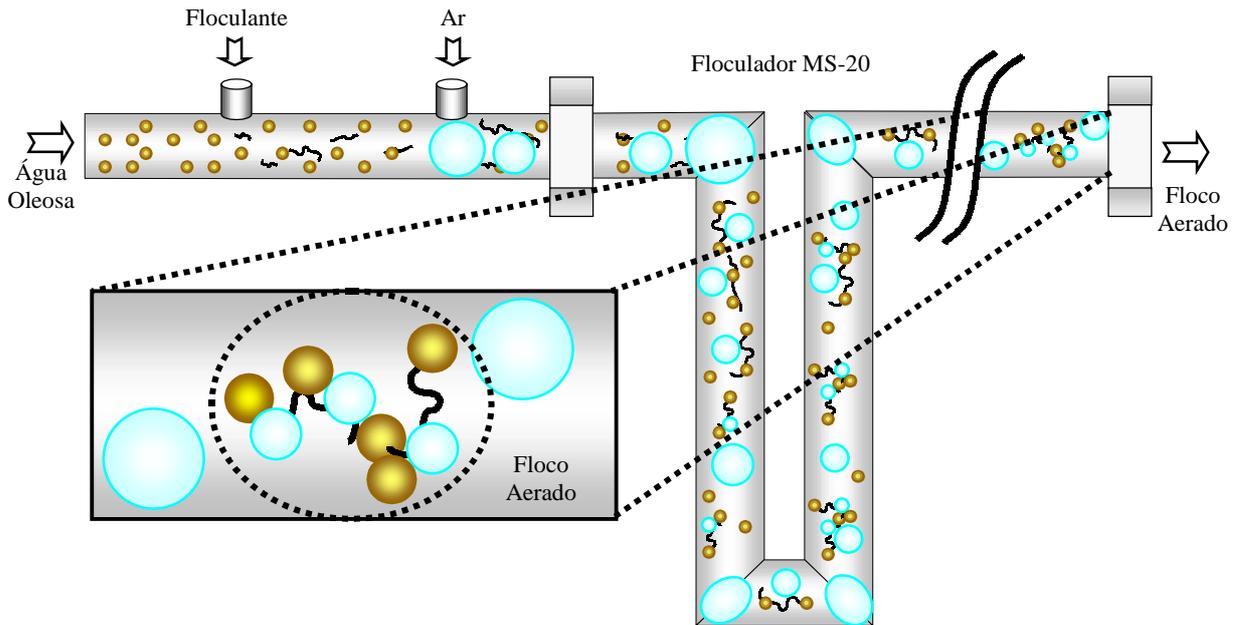


Figura 51. Formação dos flocos aerados no processo de floculação pneumática em linha.

Os flocos aerados formados no processo de floculação pneumática em linha possuem as seguintes características:

- Tamanho na ordem de centímetros;
- Velocidade de ascensão significativamente maior do que a velocidade de bolhas de ar independentes;
- Alta resistência ao cisalhamento em condições turbulentas;
- Conformação alongada, tipo fibrosa;
- Baixo teor de umidade.

A formação de flocos aerados ou *aeroflocos*, tem sido recentemente reconhecida por outros autores em distintos flotadores (Colic et al., 2001, Miller, 2001). Segundo estes autores, os *aeroflocos* são estruturas compostas por partículas ou colóides flocculados por polímeros catiônicos de alto peso molecular, contendo ar aprisionado na forma de microbolhas.

Os principais mecanismos envolvidos no processo FF estão relacionados com a irreversibilidade na adsorção do polímero sob turbulência e a conformação deste na interface óleo/água/ar. O alto grau de cisalhamento, resultado dos fluxos volumétricos de ar e água, e a maior “insolubilidade” (precipitação) do polímero na interface ar/água, facilitam a geração de flocos aerados com estruturas fibrosas. Assim, embora a comprovação dos mecanismos seja tema de investigação (proposta de estudos futuros), acredita-se que os seguintes fenômenos encontram-se presentes:

- Precipitação do polímero na interface líquido/ar: Como a formação dos flocos ocorre na presença de ar, na forma de pequenas bolhas (alta área superficial), uma fração das macromoléculas precipita na interface ar/líquido. Ainda, em função da estrutura “solta” dos flocos as bolhas e, principalmente, as microbolhas são aprisionadas na forma de flocos aerados. A precipitação do polímero pode contribuir para explicar a alta resistência dos flocos ao cisalhamento;
- A característica alongada dos flocos pode ser entendida como o desdobramento (*uncoiling*) das cadeias poliméricas na interface ar/água. Nestas condições, a solubilidade do polímero é menor que na fase aquosa causando um “ordenamento” na conformação (menor entropia) das macromoléculas. Ainda, as microbolhas, essencialmente hidrofóbicas, aderem-se facilmente às gotas de óleo coalescidas via interação hidrofoba, gerando os flóculos aerados, que “flutuam” naturalmente.
- O fato observado de que a velocidade de ascensão dos flocos aerados é maior que das bolhas de ar é resultado da coalescência de bolhas no interior e na superfície dos flocos. Assim, o volume de ar aumenta consideravelmente diminuindo a densidade dos flocos. Ainda o aprisionamento das bolhas evita a desadesão das bolhas durante a ascensão do agregado;
- Precipitação heterogênea do gás pressurizado na superfície interna e externa dos flocos, funcionando como núcleos para o crescimento das bolhas.

O processo FF ainda vem sendo testado no LTM-UFRGS em diversos tipos de efluentes contendo sólidos em suspensão, óleos, algas, colóides e tensoativos, tendo apresentado excelentes resultados. Entretanto, para que ocorresse a formação dos flocos aerados nestes diversos sistemas, observou-se que, em alguns casos, além das condições necessárias para a utilização da floculação pneumática em linha (floculante adequado, injeção de ar e floculador), foi necessária a presença de tensoativos que promovessem a hidrofobização das partículas ou, na sua ausência, a combinação de floculantes catiônicos com aniônicos de alto peso molecular (*dual flocculation*).

Todos os resultados obtidos com o processo FF em diversos efluentes reais e suspensões sólidas mostraram seu elevado potencial como nova operação unitária de separação líquido¹/líquido², sólido/líquido ou sólido/líquido¹/líquido². As principais vantagens do processo FF são os baixos custos envolvidos (investimento e operacional), a simplicidade dos elementos construtivos (compactos), a confiabilidade nos resultados (processo robusto) e sua elevada capacidade de tratamento ($> 60 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$).

O processo FF foi recentemente objeto de um pedido de patente (Nº INPI: PI 0006390-8), por parte da UFRGS, visando sua aplicação para o tratamento e recirculação de água de lavagens de veículos e similares.

5. DIMENSIONAMENTO E PRÉ-AVALIAÇÃO ECONÔMICA

A seguir é apresentado o dimensionamento e uma pré-avaliação econômica para instalação de um sistema de Floculação-Flotação (processo FF) de 45 m³/h de capacidade, para o tratamento de um efluente oleoso contendo óleo e sólidos em suspensão.

5.1. DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO DE 45 m³/h

O sistema de Floculação-Flotação de 45 m³/h foi dimensionado baseado nos dados de velocidades superficiais e tempos de residências obtidos com a unidade piloto, utilizando as equações de dimensionamento adequadas e aplicando um coeficiente de segurança de 1,5 (Crane, 1982).

A Figura 52 apresenta o fluxograma geral do sistema projetado. Ele é constituído basicamente pelos seguintes itens:

- Unidade de preparo e dosagem de floculante;
- Unidade de ar comprimido;
- Unidade de floculação pneumática;
- Unidade de flotação/sedimentação;
- Bomba de alimentação;
- Instrumentação e controle.

A seguir será apresentado uma descrição detalhadas destes itens.

5.1.1. UNIDADE DE PREPARO E DOSAGEM DE FLOCULANTE

Esta unidade é composta por:

- 01 tanque de preparo, em PRFV, resina isoftálica, com 0,5 m³ de capacidade e motor (1/2 CV) para mistura acoplado;
- 01 tanque de diluição e armazenamento, em PRFV, com 2,0 m³ de capacidade;
- 01 bomba dosadora de diafragma, com capacidade de 140 L/h.

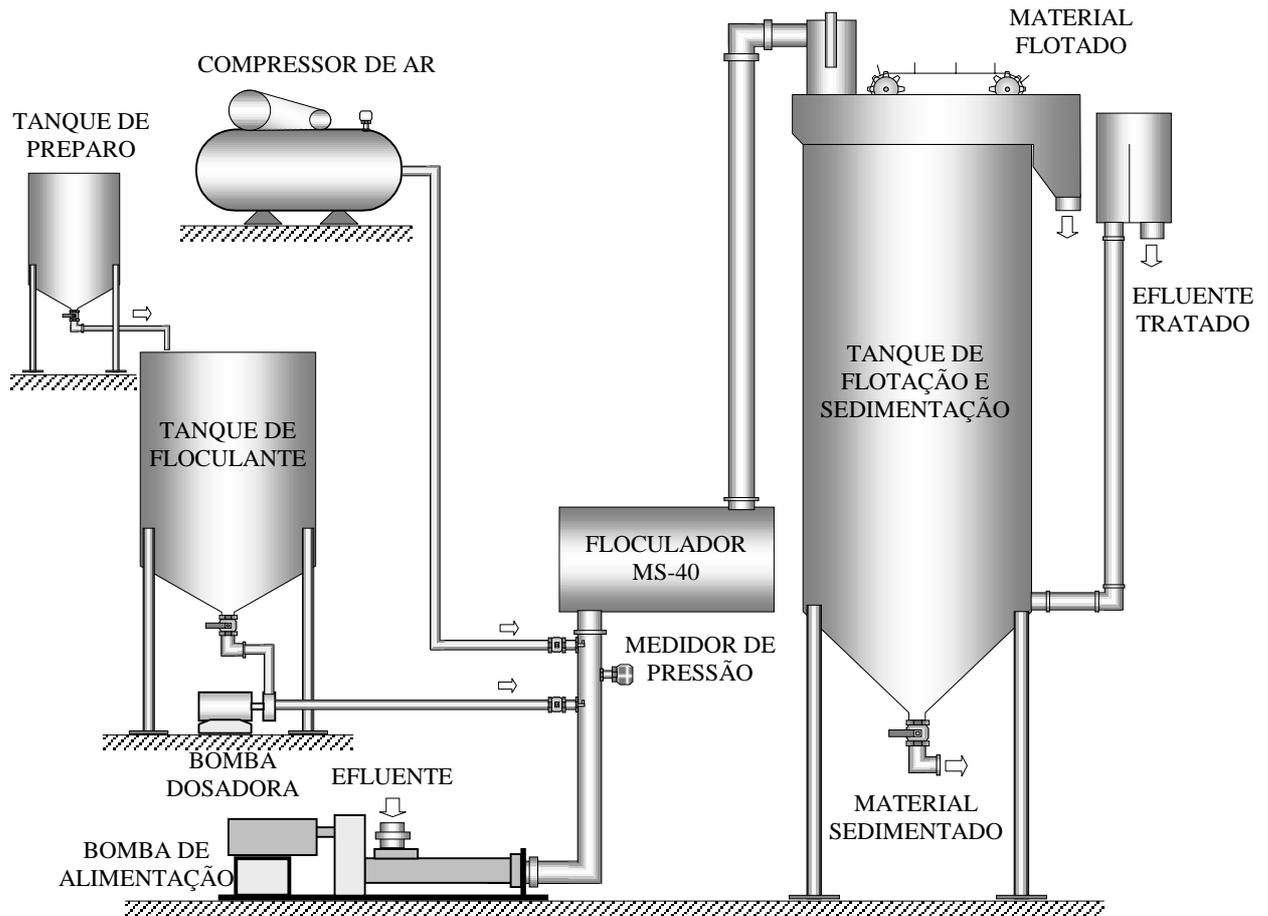


Figura 52. Fluxograma geral do sistema de Floculação-Flotação de 45 m³/h.

5.1.2. UNIDADE DE AR COMPRIMIDO

Esta unidade é composta por:

- 01 compressor industrial, com capacidade de 40 m³/h de deslocamento, potência do motor 5,0 CV;
- 01 sistema de filtro de ar e regulador de pressão;

5.1.3. UNIDADE DE FLOCULAÇÃO PNEUMÁTICA EM LINHA

Esta unidade é composta por:

- 01 Floculador Serpentina MS-40, em aço inoxidável AISI 304; com 40 elementos de 63,5 mm de diâmetro e 600 mm de comprimento;
- 01 injetor de floculante, com válvula de retenção, em aço inoxidável AISI 304, com 25,4 mm de diâmetro;

- 01 injetor de ar comprimido, com válvula de retenção, em aço inoxidável AISI 304, com 38,1 mm de diâmetro;

5.1.4. UNIDADE DE FLOTAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO

Esta unidade é composta por:

- 01 tanque de flotação/sedimentação com fundo cônico, em PRFV, com 4,0 m³ de capacidade, com diâmetro interno 1200 mm e altura total de 4500 mm, inclinação do fundo no vértice de 60°, altura da seção cilíndrica de 3200 mm, altura da seção cônica de 800 mm e altura da base ao fundo de 500 mm;
- Estrutura do tanque em tubo Schedule galvanizado a fogo. Escada e passarela com piso em chapa expandida galvanizada a fogo, corrimãos e guarda-corpos em aço carbono SAE 1020 galvanizado a fogo;
- 01 célula centrífuga, em PRFV, com 250 mm de diâmetro e 1200 mm de altura;
- 01 sistema de controle de nível, em PRFV, com tubulação de 6,5" e tanque cilíndrico com 400 mm de diâmetro e 500 mm de altura;
- 01 sistema de raspagem e coleta do material flotado, com raspadores, engrenagens e correias, em aço carbono SAE 1020 galvanizado a fogo, e calha coletora, em PRFV;
- Diâmetros das tubulações: alimentação 5"; água tratada 6,5"; e material flotado 8".

5.1.5. BOMBA DE ALIMENTAÇÃO

- 01 bomba helicoidal de cavidades progressivas, com vazão de operação de 45 m³/h, pressão de operação de 4,5 kgf/cm², potência do motor de 15,0 CV;

5.1.6. INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE

A instrumentação e controle é composta por:

- 01 medidor de vazão para o floculante, tipo eletromagnético, com saídas 4-20 mA;
- 01 medidor de pressão, tipo eletromagnético, com saídas 4-20 mA;

- 01 eletroválvula para o floculante, com acionamento elétrico ou pneumático, com saídas 4-20 mA;
- 01 eletroválvula para o ar comprimido, com acionamento elétrico ou pneumático, com saídas 4-20 mA;
- 01 Controlador Lógico Programável (CLP).

5.2. AVALIAÇÃO DE CUSTOS DO SISTEMA DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO DE 45 m³/h

Com base em pesquisa realizada junto a empresas de engenharia, venda de equipamentos, reagentes e prestadores de serviços, foi possível definir os parâmetros fundamentais do orçamento para implantação do sistema de Floculação-Flotação de 45 m³/h para o tratamento de um efluente industrial contendo óleo e sólidos em suspensão.

5.2.1. CUSTOS DE INVESTIMENTOS

Os custos de investimentos foram determinados levando em consideração os custos com equipamentos, segundo o método apresentado por Peters e Timmerhaus (1991) e com dados equivalentes ao mês de Dezembro de 2001 (1,0 US\$ \cong 2,5 R\$).

A Tabela X apresenta os custos dos principais itens que compõe o sistema de Floculação-Flotação dimensionado.

Tabela X. Discriminação dos custos do sistema de Floculação-Flotação de 45 m³/h

ITEM	CUSTO (US\$)
Unidade de preparo e dosagem de floculante	2.350,0
Unidade de ar comprimido	3.080,0
Unidade de floculação	1.390,0
Unidade de flotação/sedimentação	8.930,0
Bomba de alimentação	4.870,0
Instrumentação e controle	5.080,0
CUSTO TOTAL DOS EQUIPAMENTOS	25.700,0

O custo total de investimento é apresentado na Tabela XI.

Tabela XI. Determinação do custo total de investimento.

ITEM	PORCENTAGENS	CUSTO (US\$)
1. Custos com equipamentos		25.700,0
2. Instalação do sistema	20 % do Item 1	5.140,0
3. Tubulações	10 % do Item 1	2.570,0
4. Preparo do local	5 % do Item 1	1.285,0
5. Auxiliares	5 % do Item 1	1.285,0
6. Linhas externas	5 % do Item 1	1.285,0
7. CUSTO DE INVESTIMENTO FÍSICO	Somatório dos Itens 1 a 6	37.265,0
8. Engenharia e construção	10 % do Item 7	3.726,5
9. Contingências	15 % do Item 7	5.589,8
10. Fator de escalonamento	10 % do Item 7	3.726,5
11. CUSTO TOTAL DE INVESTIMENTO	Somatório dos Itens 7 a 10	50.307,8

5.2.2. DETALHAMENTO DE CUSTOS DE OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO

O custo de operação e manutenção (Tabela XII) foi determinado pelo somatório dos custos de energia, água, floculante, mão-de-obra e manutenção.

O consumo de energia foi estimado em termos de bomba de alimentação, bomba dosadora, preparo do floculante e do compressor de ar comprimido.

O custo de floculante foi estimado considerando a adição de 6 g/m³ de Mafloc-489 (ou similar), com um consumo de água para o preparo de 0,5 L/g de floculante.

No custo de mão de obra consideram-se 01 operador por turno de 08 horas cada (24 H-H/dia), para preparo do floculante, coleta de amostras e controle do funcionamento geral do sistema.

O custo de manutenção anual foi estimado como 4 % sobre o investimento total (Bennett, 1988).

Em função dos cálculos, o custo de operação e manutenção por metro cúbico de efluente oleoso tratado resultou em 0,20 US\$/m³.

Tabela XII. Custos de operação e manutenção para o tratamento de 45 m³/h de efluente, 24 horas por dia e 365 dias por ano.

ITEM	UNIDADES	QUANTIDADES		CUSTOS		
		UNIDADES/ m ³	UNIDADES/ ANO	US\$/ UNIDADE	US\$/ m ³	US\$/ ANO
Energia elétrica	KWh	0,326	128.388,8	0,106	0,035	13.609,2
Água	m ³	0,003	1.182,6	2,5	0,008	2.956,5
Floculante	Kg	0,006	2.365,2	7,0	0,042	16.556,4
Mão-de-obra	H-H	0,022	8.760,0	5,0	0,110	43.800,0
Manutenção					0,005	2.012,3
TOTAL					0,200	78.934,4

6. CONCLUSÕES

Os diversos resultados obtidos nas condições experimentais utilizadas neste estudo, permitem estabelecer as seguintes conclusões:

- Foi desenvolvida uma técnica de tratamento de águas oleosas (remoção de óleos) baseada na floculação pneumática em linha, seguida de flotação. Este método, denominado de processo FF, depende da interação entre os seguintes parâmetros (principais): perda de carga produzida pela vazão de ar; geração de bolhas em restrições de fluxo; tipo e concentração de floculante polimérico; tipo de floculador (turbulento); e tanque de separação por flotação;
- A etapa de floculação (coalescência) das gotas, emulsificadas ou dispersas de óleo em água, é a que controla a eficiência do processo de tratamento de águas oleosas estudado neste projeto. O tipo e concentração do floculante é função das características químicas e interfaciais de cada sistema. Portanto, a eficiência do processo FF, no tratamento de efluentes oleosos, depende da adsorção do floculante e sua reversibilidade, em meio turbulento e na presença de bolhas;
- A seleção do tipo de floculador é determinada pela perda de carga mínima causada pela injeção de ar em fluxos turbulentos. Na maioria dos estudos realizados a perda de carga, necessária para a obtenção de uma boa remoção, variou entre 0,5 e 1,0 kgf/cm². O Floculador MS-20 (um misturador serpentina de 20 elementos de mistura), com uma concentração de floculante (PVA) de 2 mg/L e uma vazão de ar de 40 L/min, proporcionou, para o efluente sintético, a melhor eficiência de remoção de óleo, 93 %, ou 10 mg/L de óleo na água tratada;
- No tratamento de um efluente oleoso da REFAP, proveniente da saída do PPI, o melhor floculante foi o Mafloc-489, uma poliacrilamida catiônica de alto peso molecular. Com o Floculador MS-20, uma concentração de Mafloc-489 de 10 mg/L e uma vazão de ar de 80 L/min, foram obtidas remoções de 87, 91, 90 e 56 % para a turbidez, óleo, SS, e DQO, respectivamente. O efluente tratado apresentou níveis dos poluentes analisados, abaixo do padrão exigido pelo órgão ambiental Estadual

(FEPAM). Esses resultados foram obtidos apenas com uma etapa de tratamento, evidenciando a alta capacidade e eficiência do processo Floculação-Flotação estudado;

- Os principais mecanismos envolvidos no processo FF estão relacionados com a irreversibilidade na adsorção do polímero sob turbulência e a conformação deste na interface óleo/água/ar. O alto grau de cisalhamento, resultado dos fluxos volumétricos de ar e água, e a maior “insolubilidade” (precipitação) do polímero na interface ar/água, facilitam a geração de flocos aerados com estruturas fibrosas;
- Os resultados obtidos mostraram que o processo FF possui um elevado potencial como nova operação unitária de separação líquido¹/líquido², sólido/líquido ou sólido/líquido¹/líquido². As principais vantagens do FF são os baixos custos envolvidos (investimento e operacional), a simplicidade dos elementos construtivos (compactos), a confiabilidade nos resultados e sua elevada capacidade de tratamento (> 60 m³/m²/h).

7. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados e conclusões deste estudo, permitem listar os seguintes trabalhos futuros e em função do potencial do processo FF, também são possíveis visualizar linhas de pesquisa e desenvolvimento.

Trabalhos/Estudos Futuros

- Estudo teórico-experimental dos mecanismos envolvidos no processo FF;
- Avaliação do processo FF no tratamento de efluentes líquidos inorgânicos contendo precipitados coloidais, suspensões, espumantes.

Linhas de Pesquisa e Desenvolvimento

- Estudo do processo FF no tratamento de efluentes líquidos orgânicos da indústria química e petroquímica, contendo óleos, colóides, suspensões, espumantes;
- Estudo do processo FF no tratamento de águas e esgotos;
- Associação do processo FF com células de colunas, centrífuga e flotadores a jato.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adamson, A.W., **Physical chemistry of surfaces**, 3^a edição, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- Alkhatib, E.A., Thiem, L.T., Wastewater oil removal evaluated, **Hydrocarbon Processing**, pp. 77-80, August 1991.
- Angelidou, C., Keshavarz, E., Richardson, M.J.; Jameson, G.J.. The removal of emulsified oil particles from water by flotation, **Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.**, Vol. 16(4), pp 436-441, 1977.
- Beeby, J.P., Nicol, S.K., Concentration of oil-in-water emulsion using the air-sparged hydrocyclone, **Filtration & Separation**, pp. 141-146, March/April 1993.
- Bennett, G.F., **The removal of oil from wastewater by flotation: A review**, Vol. 18, Issue3, pp. 189-253, 1988.
- Braile, P.M., **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**, CETESB, cap. 17, pp 443-474, 1979.
- Bratby, J., **Coagulation and flocculation: with an emphasis on water and wastewater treatment**, Croydon: Upland press, 354p., 1980.
- Burkhardt, C.W., Control pollution by air flotation, **Hydrocarbon Processing**, pp. 59-61, May 1983.
- 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.
- Colic, M., Morse, D.E., Morse, W.O., Matherly, T.G., Carty, S. e Miller, J.D. From Air Sparged Hydrocyclone To Bubble Accelerated Flotation: Mineral Industry Technology Sets Stage for Development of New Wastewater Treatment Flotation.

Engineering Foundation Conference: Froth Flotation/Dissolved Air Flotation: Bridging the Gap. Tahoe City, California, Maio 20-25, 2001.

CONAMA. **Resolução Nº 20/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente**, 1986.

Crane CO. **Flow of Fluids Through Valves, Fittings and Pipe**. 1982.

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.

Féris, L.A., Gallina, S.C., Rodrigues, R.T. e Rubio, J. Optimizing Dissolved Air Flotation. **Water Science and Technology**, 43 (08), pp.145-157, 2001.

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.

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.

- Gopalratnam, V.C., Bennett, G.F., Peters, R., The simultaneous removal of oil and heavy metals from industrial wastewater by joint precipitation and air flotation. **Environmental Progress**, Vol 7, N^o 2, pp 84-92, 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.
- 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.
- Ityokumbul, M.T., Ramani, D.V., Kissel, M.M., Preliminary evaluation of bubble column flocculation, **Minerals and Metallurgical Processing**, Vol. 16, No. 2, pp. 16-19, 1999.
- Kuajara, O.D.P. **Remoção de óleos emulsificados por flotação por ar dissolvido**, Dissertação (Mestrado em Engenharia), 118 p., PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, 1983.
- 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.
- McConnachie, G.L., Flocculation and turbulence from bubble-induced mixing, **Journal of Institute of Water Engineering Scientists**, Vol. 38, pp. 337-347, 1984.
- 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.

- 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.
- Miller, J. **Surface Chemistry of Oil/Soil/Water Systems for Improved Oil Removal from Contaminated Soil by Air-Sparged Hydrocyclone Flotation**. EPA Grant Number: R825396, 2001.
- 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.
- 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.
- Peters, M.S., Timmerhasus, K.D.. **Plant design and economics for chemicals engineers**. 4 ed., 910p., New York: McGraw-Hill, 1991.
- 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.
- Quigley, R.E.; Hoffman, E.L.. Flotation of oily waste, **Proceedings: 21st Purdue Industry Waste Conference**, pp 527-533, 1996.
- Ramalho, J.B.V.S., **Curso básico de processamento de petróleo: Tratamento de água oleosa**. RPSE/DIROL/SEPET, Rio de Janeiro, 1992.
- Readett, D., Clayton, B., **Cleaning hydrometallurgical liquor using Jameson Cells, In Flotation Plants: Are they optimized ?**, Editor D. Malhotra, Published by Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, Cap. 23, pp 165-170, 1993.
- Rodrigues, R.T., **Tratamento de águas oleosas de plataformas marítimas por flotação por ar dissolvido**, Dissertação de Mestrado, 100p., PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, 1999.

- Rosa, J.J., Souza, M.L.D., Rodrigues, R.T., Rubio, J.. 1999. Waste Waters Treatment by Non-conventional Flotation. **Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology-REWAS'99**, TMS-Inasmet. (L.Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, Eds.), San Sebastian, Espanha. Proceedings, p.2123-2132, September, 1999.
- Rubio, J. (1998). Environmental applications of the flotation process. Em: Castro, S.H., Vergara, F. e Sánchez, M. (Editores.).**Effluent Treatment in the Mining Industry**. Universidad de Concepción, Chile, pp. 335-363.
- Russo, C., Silveira, C.C., Tratamento físico-químico de despejos de refinarias, **BIO**, pp 38-44, 1995.
- Santander, M, Rosa, J.J., Rodrigues, R.T., Rubio, J.. Advances in Flotation in Waste Streams Treatment. **International Mining and Environment Congress: Clean Technology: Third Millenium Challenge**, Lima, Peru. Proceedings, p. 591-602, 12-16 July, 1999.
- 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 micro emulsion formation, **Separation Science and Technology**, Vol. 33, No. 4, pp. 591-609, 1998.
- Shaw, D.J., **Introduction to colloid and surface chemistry**, Butterworths, London, 1975.
- Shioya, N.H., **Relatório Técnico: Tratamento de água oleosa na Bacia de Campos**. RPSE/DIROL/SEPET, Rio de Janeiro, 1993.
- Sholji, I., Kazi, N.M., Kinetics of pneumatic flocculation, **Water Research**, Vol. 31, No. 12, pp. 2979-2988, 1997.
- Sholji, I., Pneumatic flocculation, **Water Research**, Vol. 32, No. 9, pp. 2870-2876, 1998.
- 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.

- Somasundaran, P.; Lou, A.. Oxide mineral flotation fundamentals. Em Parekh, B.K. and Miller, J.D. (Editors). **Advanced in Flotation Technology. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.**, 1999.
- 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.
- 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 eletrolyte 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.
- Yan, Y., e Jameson, G.J. Application of the Jameson Cell Technology for algae and phosphorous removal from maturation ponds. . **Engineering Foundation Conference: Froth Flotation/Dissolved Air Flotation: Bridging the Gap**. Tahoe City, California, Maio 20-25, 2001.

ANEXOS

**DETALHAMENTO DOS ENSAIOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM ÁGUA
OLEOSA SINTÉTICA**

Floculador MS-10: Efeito da concentração de floculante (PVA) e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Modelo do Floculador	MS-10									
Vazão de Água Oleosa, L/min	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	1,8	2,1	2,45	2,95	3,5	1,8	2,1	2,5	3	3,5
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,3	0,65	1,15	1,7	0	0,3	0,7	1,2	1,7
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	157	157	157	157	157	149	149	149	149	149
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	117,8	124,3	132,5	143,6	145,0	92,5	35,3	30,2	28,0	27,4
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	5,7	3,2	2,2	4,9	4,3	6,8	1,1	1,0	1,7	3,0
Remoção de Óleo (%)	25,0	20,8	15,6	8,5	7,6	37,9	76,3	79,7	81,2	81,6

Nº ENSAIO	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Modelo do Floculador	MS-10									
Vazão de Água Oleosa, L/min	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	1,8	2,1	2,5	3	3,5	1,8	2,1	2,5	3	3,5
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,3	0,7	1,2	1,7	0	0,3	0,7	1,2	1,7
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	154	154	154	154	154	151	151	151	151	151
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	83,3	21,9	13,2	11,0	10,1	80,4	18,8	10,2	11,1	15,3
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	3,2	2,5	2,1	1,4	1,2	2,2	0,9	0,4	1,0	1,5
Remoção de Óleo (%)	45,9	85,8	91,4	92,9	93,4	46,8	87,5	93,2	92,6	89,9

Nº ENSAIO	21	22	23	24	25
Modelo do Floculador	MS-10	MS-10	MS-10	MS-10	MS-10
Vazão de Água Oleosa, L/min	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	1,8	2,1	2,5	3	3,5
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,3	0,7	1,2	1,7
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
Concentração de Floculante, mg/L	8	8	8	8	8
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	147	147	147	147	147
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	78,6	15,2	12,1	13,3	25,0
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	5,0	1,3	1,9	0,3	3,0
Remoção de Óleo (%)	46,5	89,7	91,8	91,0	83,0

Floculador MS-10: Efeito da vazão de alimentação e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	146	147	148	149	150	26	27	28	29	30
Modelo do Floculador	MS-10	MS-10	MS-10	MS-10	MS-10	MS-10	MS-10	MS-10	MS-10	MS-10
Vazão de Água Oleosa, L/min	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	25	25	25	25	25
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,35	0,5	0,65	0,95	1,25	0,8	1	1,2	1,6	2
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,15	0,3	0,6	0,9	0	0,2	0,4	0,8	1,2
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	153	153	153	153	153	149	149	149	149	149
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	72,4	23,3	14,9	10,1	9,0	76,5	22,4	14,8	10,9	10,1
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	3,5	1,2	2,9	1,6	0,3	4,7	1,2	3,5	2,0	1,7
Remoção de Óleo (%)	52,7	84,8	90,3	93,4	94,1	48,7	85,0	90,1	92,7	93,2

Nº ENSAIO	31	32	33	34	35	11	12	13	14	15
Modelo do Floculador	MS-10									
Vazão de Água Oleosa, L/min	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	1,42	1,67	1,92	2,42	2,92	1,8	2,1	2,5	3	3,5
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,25	0,5	1	1,5	0	0,3	0,7	1,2	1,7
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	147	147	147	147	147	152	152	152	152	152
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	80,3	20,9	14,1	12,0	11,2	82,5	21,1	13,2	11,0	9,9
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	4,1	2,8	3,2	2,2	1,8	3,2	2,5	2,1	1,4	1,2
Remoção de Óleo (%)	45,4	85,8	90,4	91,8	92,4	45,7	86,1	91,3	92,8	93,5

Nº ENSAIO	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Modelo do Floculador	MS-10									
Vazão de Água Oleosa, L/min	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7	50	50	50	50	50
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	2,2	2,55	2,9	3,55	4,2	3,2	3,6	4	4,75	5,5
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,35	0,7	1,35	2	0	0,4	0,8	1,55	2,3
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	154	154	154	154	154	151	151	151	151	151
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	85,6	19,3	12,1	10,9	10,0	86,4	18,2	13,2	12,0	11,1
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	4,2	1,5	1,0	0,8	1,5	4,2	2,1	3,6	3,6	1,3
Remoção de Óleo (%)	44,4	87,5	92,1	92,9	93,5	42,8	87,9	91,3	92,1	92,6

Floculador MS-20: Efeito da vazão de alimentação e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	151	152	153	154	155	46	47	48	49	50
Modelo do Floculador	MS-20	MS-20	MS-20	MS-20	MS-20	MS-20	MS-20	MS-20	MS-20	MS-20
Vazão de Água Oleosa, L/min	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	25	25	25	25	25
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,6	0,85	1,15	1,7	2,25	1,3	1,7	2,1	2,9	3,7
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,25	0,55	1,1	1,65	0	0,4	0,8	1,6	2,4
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	159	159	159	159	159	150	150	150	150	150
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	68,8	16,3	11,5	9,6	8,0	70,5	14,3	11,2	9,0	8,4
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	2,2	1,6	2,5	0,5	0,4	2,0	1,5	1,9	1,0	0,6
Remoção de Óleo (%)	56,7	89,7	92,8	94,0	95,0	53,0	90,5	92,5	94,0	94,4

Nº ENSAIO	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Modelo do Floculador	MS-20									
Vazão de Água Oleosa, L/min	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	2,4	2,95	3,5	4,6	5,6	2,9	3,5	4,1	5,3	6,5
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,55	1,1	2,2	3,2	0	0,6	1,2	2,4	3,6
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	147	147	147	147	147	139	139	139	139	139
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	80,4	12,3	8,9	8,1	9,0	82,5	12,4	7,8	7,9	9,1
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	5,4	1,4	1,3	1,1	1,7	4,6	1,6	0,3	1,7	1,2
Remoção de Óleo (%)	45,3	91,6	93,9	94,5	93,9	40,6	91,1	94,4	94,3	93,5

Nº ENSAIO	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Modelo do Floculador	MS-20									
Vazão de Água Oleosa, L/min	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7	50	50	50	50	50
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	3,8	4,5	5,2	6,5	7,7	5,5	6,35	7,2	8,8	10
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,7	1,4	2,7	3,9	0	0,85	1,7	3,3	4,5
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	150	150	150	150	150	165	165	165	165	165
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	85,3	10,9	9,1	8,0	9,2	86,5	11,1	9,2	8,0	7,9
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	5,5	1,2	0,5	0,4	1,1	4,2	1,3	0,7	0,5	0,5
Remoção de Óleo (%)	43,1	92,7	93,9	94,7	93,9	47,6	93,3	94,4	95,2	95,2

Floculador ME-1/2": Efeito da vazão de alimentação e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	156	157	158	159	160	71	72	73	74	75
Modelo do Floculador	ME-1/2"									
Vazão de Água Oleosa, L/min	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	25	25	25	25	25
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,8	1,1	1,4	1,9	2,4	1,65	2,1	2,55	3,45	4,3
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,3	0,6	1,1	1,6	0	0,45	0,9	1,8	2,65
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	153	153	153	153	153	145	145	145	145	145
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	80,5	14,3	11,2	10,2	9,1	70,4	13,3	11,2	9,0	10,1
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	4,2	1,2	0,9	1,4	0,7	3,2	2,6	1,8	0,5	1,1
Remoção de Óleo (%)	47,4	90,7	92,7	93,3	94,1	51,4	90,8	92,3	93,8	93,0

Nº ENSAIO	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85
Modelo do Floculador	ME-1/2"									
Vazão de Água Oleosa, L/min	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	2,6	3,2	3,8	5	6,1	3,23	3,9	4,55	5,8	7,2
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,6	1,2	2,4	3,5	0	0,67	1,32	2,57	3,97
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	143	143	143	143	143	154	154	154	154	154
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	68,3	12,9	11,1	11,0	10,2	78,5	14,1	12,2	11,0	9,9
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	4,4	1,0	0,6	0,8	1,1	4,2	2,6	2,6	1,1	0,5
Remoção de Óleo (%)	52,2	91,0	92,2	92,3	92,9	49,0	90,8	92,1	92,9	93,6

Nº ENSAIO	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95
Modelo do Floculador	ME-1/2"									
Vazão de Água Oleosa, L/min	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7	50	50	50	50	50
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	3,95	4,7	5,45	6,9	8,3	5,8	6,7	7,6	9,3	10,8
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,75	1,5	2,95	4,35	0	0,9	1,8	3,5	5
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	153	153	153	153	153	152	152	152	152	152
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	72,3	14,9	12,1	12,0	11,2	70,5	16,1	13,2	12,0	10,9
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	4,0	1,2	1,6	1,6	1,2	2,1	1,9	0,8	1,0	1,5
Remoção de Óleo (%)	52,7	90,3	92,1	92,2	92,7	53,6	89,4	91,3	92,1	92,8

Floculador ME-3/4'': Efeito da vazão de alimentação e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	161	162	163	164	165	96	97	98	99	100
Modelo do Floculador	ME-3/4''	ME-3/4''	ME-3/4''	ME-3/4''	ME-3/4''	ME-3/4''	ME-3/4''	ME-3/4''	ME-3/4''	ME-3/4''
Vazão de Água Oleosa, L/min	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	25	25	25	25	25
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,35	0,41	0,47	0,59	0,71	0,45	0,53	0,61	0,77	0,93
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,06	0,12	0,24	0,36	0	0,08	0,16	0,32	0,48
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	169	169	169	169	169	158	158	158	158	158
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	84,8	48,3	26,5	16,6	13,0	80,5	37,3	22,2	15,0	12,4
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	3,5	2,3	1,3	0,9	0,4	4,2	3,1	2,2	1,1	1,4
Remoção de Óleo (%)	49,8	71,4	84,3	90,2	92,3	49,1	76,4	85,9	90,5	92,2

Nº ENSAIO	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
Modelo do Floculador	ME-3/4"									
Vazão de Água Oleosa, L/min	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,55	0,65	0,75	0,95	1,15	0,6	0,71	0,82	1,04	1,26
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0	0,11	0,22	0,44	0,66
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	140	140	140	140	140	155	155	155	155	155
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	70,6	30,3	19,1	12,9	11,0	73,4	30,2	21,2	15,0	13,1
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	2,6	0,9	0,7	1,4	1,6	3,2	2,9	2,4	0,6	1,1
Remoção de Óleo (%)	49,6	78,4	86,4	90,8	92,1	52,6	80,5	86,3	90,3	91,5

Nº ENSAIO	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
Modelo do Floculador	ME-3/4"									
Vazão de Água Oleosa, L/min	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7	50	50	50	50	50
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,7	0,82	0,94	1,18	1,42	1	1,14	1,28	1,56	1,84
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,12	0,24	0,48	0,72	0	0,14	0,28	0,56	0,84
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	156	156	156	156	156	159	159	159	159	159
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	78,4	32,3	20,9	16,1	14,0	84,5	34,4	20,8	15,9	15,1
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	3,2	2,8	0,8	1,8	1,5	2,6	2,7	1,4	1,5	1,0
Remoção de Óleo (%)	49,7	79,3	86,6	89,7	91,0	46,9	78,4	86,9	90,0	90,5

Floculador ME-1": Efeito da vazão de alimentação e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	166	167	168	169	170	121	122	123	124	125
Modelo do Floculador	ME-1"									
Vazão de Água Oleosa, L/min	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	25	25	25	25	25
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,07	0,09	0,11	0,15	0,19	0,15	0,19	0,23	0,31	0,39
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,02	0,04	0,08	0,12	0	0,04	0,08	0,16	0,24
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	155	155	155	155	155	147	147	147	147	147
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	73,0	51,3	39,5	28,6	22,0	71,5	47,3	33,2	22,0	17,4
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	2,7	2,5	1,7	0,8	0,7	4,6	1,6	1,9	2,8	2,0
Remoção de Óleo (%)	52,9	66,9	74,5	81,5	85,8	51,4	67,8	77,4	85,0	88,2

Nº ENSAIO	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135
Modelo do Floculador	ME-1"									
Vazão de Água Oleosa, L/min	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,3	0,36	0,42	0,54	0,66	0,4	0,47	0,54	0,68	0,82
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,06	0,12	0,24	0,36	0	0,07	0,14	0,28	0,42
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	153	153	153	153	153	146	146	146	146	146
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	70,0	43,3	31,5	21,6	16,0	73,5	45,3	31,2	21,0	18,4
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	3,7	3,4	4,2	1,9	0,6	3,1	0,8	3,0	0,6	2,0
Remoção de Óleo (%)	54,1	71,7	79,4	85,9	89,5	49,7	69,0	78,6	85,6	87,4

Nº ENSAIO	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145
Modelo do Floculador	ME-1"									
Vazão de Água Oleosa, L/min	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7	50	50	50	50	50
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,5	0,58	0,66	0,82	0,98	0,65	0,75	0,85	1,05	1,25
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0	0,08	0,16	0,32	0,48	0	0,1	0,2	0,4	0,6
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	20	40	80	120	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentração de Óleo no Água Oleosa, mg/L	144	144	144	144	144	148	148	148	148	148
Concentração de Óleo no Água Tratada, mg/L	77,0	42,3	29,9	22,1	18,0	80,5	43,4	28,8	20,9	19,1
Desvio Padrão da [Óleo] na Água Tratada, mg/L	3,9	2,3	3,4	1,3	1,3	6,4	5,7	8,4	2,6	0,8
Remoção de Óleo (%)	46,7	70,6	79,2	84,7	87,5	45,6	70,7	80,5	85,9	87,1

**DETALHAMENTO DOS ENSAIOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM
EFLUENTE OLEOSO PROVENIENTE DA SAÍDA DO PPI DA REFAP SA.**

Floculador MS-20: Efeito da concentração de PVA e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Modelo do Floculador	MS-20									
Vazão de Efluente, L/min	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	1,3	1,7	2,1	2,9	3,7
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,0	0,4	0,8	1,6	2,4
Vazão de Ar na Linha, L/min	40	40	40	40	40	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	PVA									
Concentração de Floculante, mg/L	0,0	1,0	2,0	4,0	8,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Concentração de Óleo no Efluente, mg/L	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	79,1	79,1	79,1	79,1	79,0
Concentração de Óleo no Efluente Tratado, mg/L	68,3	31,2	30,0	39,2	45,4	52,0	40,1	30,9	34,2	33,5
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente Tratado, mg/L	3,2	1,6	1,7	2,0	2,2	2,4	2,0	1,5	1,7	1,9
Remoção de Óleo (%)	19,6	63,3	64,7	53,9	46,6	34,3	49,3	60,9	56,8	57,6

Floculador MS-20: Efeito da concentração de Tan-SG e Tan-SS sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Modelo do Floculador	MS-20									
Vazão de Efluente, L/min	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Vazão de Ar na Linha, L/min	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Tipo de Floculante	Tan-SG	Tan-SG	Tan-SG	Tan-SG	Tan-SG	Tan-SS	Tan-SS	Tan-SS	Tan-SS	Tan-SS
Concentração de Floculante, mg/L	0,0	25,0	50,0	100,0	150,0	0,0	25,0	50,0	75,0	100,0
Concentração de Óleo no Efluente, mg/L	83,2	83,2	83,2	83,2	83,2	83,0	83,0	83,0	83,0	83,0
Concentração de Óleo no Efluente Tratado, mg/L	70,1	69,1	67,8	59,0	61,3	70,1	44,9	30,1	27,2	28,0
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente Tratado, mg/L	3,0	3,1	2,9	3,3	3,1	3,5	2,2	1,5	1,4	1,6
Remoção de Óleo (%)	15,7	16,9	18,5	29,1	26,3	15,5	45,9	63,7	67,2	66,3

Floculador MS-20: Efeito da concentração de N-8589 e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Modelo do Floculador	MS-20										
Vazão de Efluente, L/min	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	1,3	1,7	2,1	2,9	3,7
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800	0,8	0,000	0,400	0,800	1,600	2,4
Vazão de Ar na Linha, L/min	40	40	40	40	40	40	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	N-8589	N=8589	N-8589	N=8589	N-8589						
Concentração de Floculante, mg/L	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Concentração de Óleo no Efluente, mg/L	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	82,9	82,9	82,9	82,9	82,9
Concentração de Óleo no Efluente Tratado, mg/L	59,2	23,1	20,2	21,0	19,1	21,1	44,0	21,9	17,1	17,9	17,0
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente Tratado, mg/L	2,9	1,2	1,1	1,4	1,2	1,1	3,0	2,0	0,9	1,3	1,0
Remoção de Óleo (%)	23,5	70,2	73,9	72,9	75,3	72,7	46,9	73,6	79,4	78,4	79,5

Floculador MS-20: Efeito da concentração de M-489 e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Modelo do Floculador	MS-20									
Vazão de Efluente, L/min	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	1,3	1,7	2,1	2,9	3,7
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,0	0,4	0,8	1,6	2,4
Vazão de Ar na Linha, L/min	40	40	40	40	40	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	M-489									
Concentração de Floculante, mg/L	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Concentração de Óleo no Efluente, mg/L	87,1	87,1	87,1	87,1	87,1	82,2	82,2	82,2	82,2	82,2
Concentração de Óleo no Efluente Tratado, mg/L	59,6	18,2	11,2	9,8	9,5	40,3	16,1	10,4	7,9	7,5
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente Tratado, mg/L	3,4	1,5	0,6	0,4	0,7	2,0	1,0	1,1	0,4	0,7
Remoção de Óleo (%)	31,6	79,1	87,1	88,7	89,1	51,0	80,4	87,3	90,4	90,9

Floculador MS-0: Efeito da concentração de M-489 e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
Modelo do Floculador	MS-0									
Vazão de Efluente, L/min	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,0	0,004	0,008	0,016	0,024
Vazão de Ar na Linha, L/min	40	40	40	40	40	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	M-489	M-489	M-489	M-488	M-489	M-489	M-489	M-489	M-489	M-489
Concentração de Floculante, mg/L	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Concentração de Óleo no Efluente, mg/L	88,9	88,9	88,9	88,9	88,9	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3
Concentração de Óleo no Efluente Tratado, mg/L	81,0	76,4	70,5	66,1	63,8	79,8	73,7	71,1	67,5	66,8
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente Tratado, mg/L	4,3	3,1	2,9	3,0	2,7	3,9	2,7	3,2	1,9	3,1
Remoção de Óleo (%)	8,9	14,1	20,7	25,6	28,2	11,6	18,4	21,3	25,2	26,0

Floculador MS-40: Efeito da concentração de M-489 e da vazão de ar sobre a remoção de óleo.

Nº ENSAIO	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Modelo do Floculador	MS-40									
Vazão de Efluente, L/min	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	2,5	3,2	3,8	5,1	6,3
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,0	0,7	1,3	2,6	3,8
Vazão de Ar na Linha, L/min	40	40	40	40	40	0	20	40	80	120
Tipo de Floculante	M-489									
Concentração de Floculante, mg/L	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Concentração de Óleo no Efluente, mg/L	98,2	98,2	98,2	98,2	98,2	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3
Concentração de Óleo no Efluente Tratado, mg/L	60,6	20,1	11,7	10,4	8,7	35,2	15,0	10,3	7,2	6,7
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente Tratado, mg/L	3,1	1,0	0,6	0,5	0,6	1,9	1,2	1,1	0,6	0,5
Remoção de Óleo (%)	38,3	79,5	88,1	89,4	91,1	61,0	83,4	88,6	92,0	92,6

Floculador MS-20: Efeito da concentração de M-489 e da vazão de ar sobre a remoção dos diferentes poluentes.

Nº ENSAIO	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Modelo do Floculador	MS-20								
Vazão de Efluente, L/min	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	1,3	1,3	1,3	2,1	2,1	2,1	2,9	2,9	2,9
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0,0	0,0	0,0	0,8	0,8	0,8	1,6	1,6	1,6
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	0	0	40	40	40	80	80	80
Tipo de Floculante	M-489								
Concentração de Floculante, mg/L	0,0	5,0	10,0	0,0	5,0	10,0	0,0	5,0	10,0
Turbidez no Efluente, NTU	63,3	63,3	63,3	62,5	62,5	62,5	61,0	61,0	61,0
Desvio Padrão da Turbidez no Efluente, NTU	2,8	2,8	2,8	3,1	3,1	3,1	3,2	3,2	3,2
Turbidez no Efluente Tratado, NTU	50,1	30,6	21,4	53,2	15,2	10,9	55,1	10,1	8,2
Desvio Padrão da Turbidez no Efluente Tratado, NTU	2,3	1,5	1,0	2,6	1,1	0,5	2,5	0,7	0,4
DQO no Efluente, mgO ² /L	480,5	480,5	480,5	486,1	486,1	486,1	501,0	501,0	501,0
Desvio Padrão da DQO no Efluente, mgO ² /L	16,9	16,9	16,9	24,3	24,3	24,3	19,1	19,1	19,1
DQO no Efluente Tratado, mgO ² /L	469,8	402,3	389,9	414,2	284,8	265,3	379,8	244,9	220,2
Desvio Padrão da DQO no Efluente Tratado, mgO ² /L	23,5	20,0	15,5	19,7	11,2	12,8	21,0	13,0	10,0
Sólidos Suspensos no Efluente, mg/L	49,9	49,9	49,9	50,3	50,3	50,3	50,7	50,7	50,7
Desvio Padrão dos SS no Efluente, mg/L	1,7	1,7	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,4	2,4
Sólidos Suspensos no Efluente Tratado, mg/L	44,0	25,9	19,1	36,2	10,1	7,1	33,2	7,1	5,1
Desvio Padrão dos SS no Efluente Tratado, mg/L	2,2	1,3	1,0	1,8	0,5	0,4	1,7	0,4	0,3
Concentração de Óleo no Efluente, mg/L	113,7	113,7	113,7	103,5	103,5	103,5	112,0	112,0	112,0
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente, mg/L	5,7	5,7	5,7	3,9	3,9	3,9	4,9	4,9	4,9
Concentração de Óleo no Efluente Tratado, mg/L	95,0	59,4	46,9	76,4	18,2	14,5	70,3	11,3	10,1
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente Tratado, mg/L	4,8	3,0	2,3	3,8	1,1	0,5	3,5	0,6	0,7
Remoção de Turbidez, %	20,9	51,7	66,2	14,9	75,7	82,6	9,7	83,4	86,6
Remoção de DQO, %	2,2	16,3	18,9	14,8	41,4	45,4	24,2	51,1	56,0
Remoção de SS, %	11,8	48,1	61,7	28,0	79,9	85,9	34,5	86,0	89,9
Remoção de Óleo (%)	16,4	47,8	58,8	26,2	82,4	86,0	37,3	90,0	91,0

Floculador MS-0: Efeito da concentração de M-489 e da vazão de ar sobre a remoção dos diferentes poluentes.

Nº ENSAIO	71	72	73	74	75	76	77	78	79
Modelo do Floculador	MS-0	MS-0	MS0	MS-0	MS-0	MS0	MS-0	MS-0	MS0
Vazão de Efluente, L/min	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0,000	0,000	0,000	0,008	0,008	0,008	0,016	0,016	0,016
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	0	0	40	40	40	80	80	80
Tipo de Floculante	M-489								
Concentração de Floculante, mg/L	0,0	5,0	10,0	0,0	5,0	10,0	0,0	5,0	10,0
Turbidez no Efluente, NTU	56,4	56,4	56,4	57,1	57,1	57,1	55,8	55,8	55,8
Desvio Padrão da Turbidez no Efluente, NTU	3,4	3,4	3,4	2,8	2,8	2,8	1,9	1,9	1,9
Turbidez no Efluente Tratado, NTU	48,0	41,0	38,0	51,0	37,0	30,0	53,0	35,0	28,0
Desvio Padrão da Turbidez no Efluente Tratado, NTU	3,2	2,5	2,3	4,1	2,4	1,7	2,9	2,3	1,5
DQO no Efluente, mgO ² /L	515,3	515,3	515,3	509,8	509,8	509,8	505,3	505,3	505,3
Desvio Padrão da DQO no Efluente, mgO ² /L	23,9	23,9	23,9	26,6	26,6	26,6	27,3	27,3	27,3
DQO no Efluente Tratado, mgO ² /L	509,7	480,5	465,3	504,4	456,1	440,2	498,0	437,2	421,1
Desvio Padrão da DQO no Efluente Tratado, mgO ² /L	21,1	23,5	17,9	20,3	18,4	19,8	16,2	23,6	17,4
Sólidos Suspensos no Efluente, mg/L	43,2	43,2	43,2	43,5	43,5	43,5	44,1	44,1	44,1
Desvio Padrão dos SS no Efluente, mg/L	2,6	2,6	2,6	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8
Sólidos Suspensos no Efluente Tratado, mg/L	40,1	36,9	34,0	38,9	35,0	30,8	37,9	33,8	29,2
Desvio Padrão dos SS no Efluente Tratado, mg/L	2,4	2,2	2,0	2,3	2,4	1,8	2,3	2,0	1,8
Concentração de Óleo no Efluente, mg/L	98,3	98,3	98,3	97,9	97,9	97,9	98,2	98,2	98,2
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente, mg/L	4,8	4,8	4,8	5,6	5,6	5,6	3,9	3,9	3,9
Concentração de Óleo no Efluente Tratado, mg/L	95,1	87,9	83,3	91,1	81,7	74,5	90,3	79,9	69,9
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente Tratado, mg/L	2,9	3,3	4,0	5,1	4,6	3,5	5,4	4,1	2,2
Remoção de Turbidez, %	14,9	27,3	32,6	10,7	35,2	47,5	5,0	37,3	49,8
Remoção de DQO, %	1,1	6,8	9,7	1,1	10,5	13,7	1,4	13,5	16,7
Remoção de SS, %	7,2	14,6	21,3	10,6	19,5	29,2	14,1	23,4	33,8
Remoção de Óleo (%)	3,3	10,6	15,3	6,9	16,6	23,9	8,0	18,6	28,8

Floculador MS-40: Efeito da concentração de M-489 e da vazão de ar sobre a remoção dos diferentes poluentes.

Nº ENSAIO	80	81	82	83	84	85	86	87	88
Modelo do Floculador	MS-40								
Vazão de Efluente, L/min	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Perda de Carga Total no Floculador, kgf/cm ²	2,5	2,5	2,5	3,8	3,8	3,8	5,1	5,1	5,1
Perda de Carga no Floculador Devido ao Ar, kgf/cm ²	0,0	0,0	0,0	1,3	1,3	1,3	2,6	2,6	2,6
Vazão de Ar na Linha, L/min	0	0	0	40	40	40	80	80	80
Tipo de Floculante	M-489								
Concentração de Floculante, mg/L	0,0	5,0	10,0	0,0	5,0	10,0	0,0	5,0	10,0
Turbidez no Efluente, NTU	65,2	65,2	65,2	64,7	64,7	64,7	66,0	66,0	66,0
Desvio Padrão da Turbidez no Efluente, NTU	3,3	3,3	3,3	3,0	3,0	3,0	3,3	3,3	3,3
Turbidez no Efluente Tratado, NTU	50,8	28,8	21,2	56,4	11,1	8,3	60,3	8,2	7,2
Desvio Padrão da Turbidez no Efluente Tratado, NTU	2,8	1,6	2,1	2,6	0,9	0,6	3,0	0,2	0,5
DQO no Efluente, mgO ² /L	506,1	506,1	506,1	502,5	502,5	502,5	510,3	510,3	510,3
Desvio Padrão da DQO no Efluente, mgO ² /L	22,3	22,3	22,3	24,1	24,1	24,1	17,5	17,5	17,5
DQO no Efluente Tratado, mgO ² /L	490,2	400,5	382,6	404,7	256,1	233,8	350,3	214,9	192,1
Desvio Padrão da DQO no Efluente Tratado, mgO ² /L	24,5	17,0	15,1	20,2	13,1	10,2	17,5	10,7	9,7
Sólidos Suspensos no Efluente, mg/L	46,4	46,4	46,4	46,0	46,0	46,0	45,8	45,8	45,8
Desvio Padrão dos SS no Efluente, mg/L	1,9	1,9	1,9	2,3	2,3	2,3	2,1	2,1	1,7
Sólidos Suspensos no Efluente Tratado, mg/L	39,8	22,2	16,0	30,1	7,0	4,5	29,1	5,1	4,0
Desvio Padrão dos SS no Efluente Tratado, mg/L	2,0	1,1	1,0	2,3	0,4	0,5	1,7	0,3	0,3
Concentração de Óleo no Efluente, mg/L	100,6	100,6	100,6	99,8	99,8	99,8	100,2	100,2	100,2
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente, mg/L	5,0	5,0	5,0	4,1	4,1	4,1	4,1	5,1	5,1
Concentração de Óleo no Efluente Tratado, mg/L	78,0	49,2	36,4	64,0	12,5	10,1	60,5	8,9	7,8
Desvio Padrão da [Óleo] no Efluente Tratado, mg/L	3,9	2,5	1,8	3,2	0,6	0,5	3,0	0,6	0,8
Remoção de Turbidez, %	22,1	55,8	67,5	12,8	82,8	87,2	8,6	87,6	89,1
Remoção de DQO, %	3,1	20,9	24,4	19,5	49,0	53,5	31,4	57,9	62,4
Remoção de SS, %	14,2	52,2	65,5	34,6	84,8	90,2	36,5	88,9	91,3
Remoção de Óleo (%)	22,5	51,1	63,8	35,9	87,5	89,9	39,6	91,1	92,2