

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Henrique Alberton de Oliveira

**FLOTAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS: PROJETO E
CARACTERIZAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS**

Porto Alegre
Dezembro/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Henrique Alberton de Oliveira

**FLOTAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS: PROJETO E
CARACTERIZAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Porto Alegre
Dezembro/2015

AGRADECIMENTOS

Ao professor Jorge Rubio, pela amizade, pelo grande exemplo profissional e pessoal, pela oportunidade concedida e o crescimento técnico obtido sob sua orientação, pela confiança depositada;

Ao professor Ivo André Schneider, que desde o começo do curso de graduação, dedicou de seu tempo e atenção para crescimento pessoal e profissional, meu e de meus colegas, pela amizade;

À Ramiro e André, pela amizade, pelo convívio e aprendizado diário, parceria, paciência e confiança;

À Rafael Zaneti e Marcelo Fermann, pela confiança depositada e importante contribuição ao meu crescimento profissional;

À UFRGS e ao LTM, os quais me fornecem toda infraestrutura e amparo possível;

Aos colegas, amigos e parceiros do LTM, pelo excelente ambiente proporcionado: Beatriz, Cassiano, Cláudio, Fabrício, Gabriele, Jean, Juarez, Jessica, Kely, Luísa, Luciana, Rafaela, Renan, Rodrigo. Tenho orgulho desta equipe;

À barra 10, e aos grandes amigos que fiz ao longo do curso de Engenharia Ambiental;

Aos meus grandes amigos-irmãos de longa data.

Em especial, à minha família – tios e primos. Aos meus avós Glacy (*in memoriam*) e José Carlos (*in memoriam*). À minha mãe Maria Lúcia, que absolutamente dispensa palavras, pelo amor e garra.

RESUMO

A água extraída na indústria petrolífera - o efluente recuperado dos poços de produção juntamente ao petróleo denomina-se água produzida, constituído de diversos compostos químicos nocivos ao meio ambiente. Este é gerado em grandes quantidades em plataformas *offshore*, sendo destinado para reinjeção no poço ou descarte no mar. O presente estudo visa qualificar uma unidade de floculação-flotação (com inovação pela injeção de nanobolhas) para o tratamento de água produzida originada no processo de extração de petróleo em alto mar (*offshore*). O trabalho insere-se no Projeto Tecnova, financiado pela FAPERGS e FINEP, e executado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental LTM/DEMIN/UFRGS. Foram desenvolvidos estudos teóricos e práticos acerca da geração e caracterização de bolhas com bomba centrífuga multifásica (BCM) para o processo de flotação (escala semi-piloto), preparação de emulsões oleosas e qualificação de flotação de óleos em escala de bancada, visando a montagem e operação de planta-piloto de flotação de óleos. Foram avaliados parâmetros de dispersão de ar Diâmetro de Sauter (d_{32}), *holdup*, velocidade superficial de ar (J_g), e fluxo de área superficial de bolhas (S_b) em escala semi-piloto. Foi verificado que fixando tensão superficial em aproximadamente 72 mN/m, temperatura em 22°C, e variando a pressão de saturação (P_{sat}) de 3-6 atm e razão ar/líquido de 5-10%, não foram observadas variações no D_{32} , que ficou entre 60-70 μm . O uso de agente tensoativo propiciou altos valores de *holdup* e S_b , 6,8% e 235 s^{-1} , respectivamente. A condição ótima de operação da BCM foi definida em pressão de operação de 4atm e razão ar/líquido de 7,5%. Foram avaliados os efeitos da pressão da pressão de descarga e ciclos de geração na concentração de nanobolhas produzidas por uma BCM. Uma metodologia para geração de emulsão oleosa em bancada foi desenvolvida, e a avaliação da flotação em bancada concluiu que a dosagem ideal do floculante Dismulgan é de 5 mg.L^{-1} . As pressões de saturação de 3,5, 5 e 6 atm durante a FAD resultaram em efluentes tratados com concentração residual de óleo abaixo da meta técnica, menores que 29 mg.L^{-1} . Foi montada uma planta piloto para estudo de tratamento de água produzida, composta por unidade de geração de emulsão sintética e por sistema de floculação-flotação em coluna. Acredita-se que com este estudo será possível o desenvolvimento de uma unidade de tratamento de água produzida por flotação compacta e de alta taxa de aplicação, para plataformas marítimas de extração de petróleo.

ABSTRACT

The water extracted in the oil industry - effluent recovered from oil wells with petroleum, denominated as produced water, consists of several chemical compounds harmful to the environment. It is generated in large amounts at offshore platforms, being intended for reinjection into the well or disposal at sea after adequate treatment. This study aims to qualify a unit of flocculation-flotation (with innovation by injecting nanobubbles) for the treatment of produced water originated in the oil extraction process at maritime platforms (offshore). This work is part of the Tecnova Project, funded by FAPERGS and FINEP, and run on Mineral Technology Laboratory and Environmental LTM / DEMIN / UFRGS. Theoretical and practical studies on the generation and characterization of bubbles were developed with multiphase centrifugal pump (MCP) for the flotation process (semi-pilot scale), preparing of oil emulsions and qualification of flotation oils in bench scale, aiming assembly and operation of a oil flotation pilot-plant. Were evaluated air dispersion parameters Sauter diameter (d_{32}), holdup, superficial air velocity (J_g), and surface area flow of bubbles (S_b) in a semi-pilot scale. It was found that setting the surface tension of approximately 72 mN / m, water temperature at 22 ° C, and varying P_{sat} from 3-6 atm and air/liquid ratio of 5-10%, no variations were observed in D_{32} , which was 60-70 micrometers. The use of strained active agent led to high holdup and S_b values, 6.8% and 235 s^{-1} , respectively. The optimum condition of the MCP operation is set to 4atm saturation pressure and air/liquid ratio of 7.5%. The effects of the discharge pressure and generation cycles in the nanobubbles concentration produced by a MCP were evaluated. A method for generating bench oil emulsion was developed, and the evaluation of bench flotation concluded that the optimal dosage of Dismulgan flocculant is 5 $mg.L^{-1}$. Saturation pressures of 3.5, 5, and 6 atm during dissolved air flotation (DAF) resulted in treated effluent with residual oil concentration below the technical goal, less than 29 $mg.L^{-1}$. A pilot plant for produced water treatment study, composed of synthetic emulsion unit generation and flocculation-flotation in column system was set up. It is believed that this study will contribute to develop a compact produced water flotation treatment unit with high application rate for offshore oil extraction.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Objetivo geral	2
1.2.	Objetivos específicos.....	2
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1.	Água produzida	3
2.1.1	Definição	3
2.1.2	Características da água de produção	5
2.1.3	Legislação aplicada.....	8
2.2.	Águas Oleosas	9
2.2.2	Emulsão óleo/água.....	10
2.2.3	Estabilidade de emulsões.....	11
2.2.4	Desestabilização de emulsões.....	14
2.3.	Flotação por ar dissolvido (FAD)	17
2.3.1	Conceitos sobre Geração de Bolhas – Flotação por ar dissolvido (FAD).....	18
2.3.2	Geração de bolhas por bomba centrífuga multifásica (BCM) e flotação em coluna	22
2.3.3	Flotação com a formação de flocos aerados.....	22
2.3.4	Influência dos parâmetros de processo na flotação	24
2.3.5	Nanobolhas	24
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1.	Materiais e reagentes.....	26
3.2.	Métodos de geração de bolha	26
3.2.1	FAD em bancada.....	26
3.2.2	Flotação em coluna com bomba centrífuga multifásica (skid de flotação)	27
3.3.	Caracterização de parâmetros de dispersão de gás no skid de flotação	28
3.3.1	Medição de microbolhas.....	28
3.3.2	Medição de holdup, velocidade superficial de ar (Jg), e fluxo de área superficial de bolhas (Sb)	30
3.3.3	Avaliação dos parâmetros de processo.....	31
3.3.4	Estudos de geração e concentração de nanobolhas.....	31
3.4.	Estudos de tratamento de águas oleosas	32
3.4.1	Geração de emulsão oleosa em bancada.....	32
3.4.2	Tratamento de emulsão oleosa por floculação-FAD em bancada.....	33
3.5.	Técnicas analíticas.....	34

3.5.1	Determinação de TOG	34
3.5.2	Tensão Superficial	35
3.5.3	Densidade.....	35
3.5.4	Grau API.....	35
3.5.5	Turbidez.....	35
4.	RESULTADOS	36
4.1	Influências das condições de operação nos parâmetros de dispersão de ar.....	36
4.1.1	Efeito da Pressão de saturação e razão ar-líquido	36
4.1.2	Efeito da Temperatura	37
4.1.3	Efeito da salinidade	38
4.1.4	Efeito da Tensão superficial	39
4.1.5	Caracterização de nanobolhas geradas por BCM	41
4.2.	Estudos de tratamento de água oleosa	44
4.2.1	Otimização de dosagem de reagentes e parâmetros de flotação	45
5.	CONCLUSÕES.....	47
6.	ESTUDOS FUTUROS	48
6.1.	Montagem de planta piloto e estudos futuros	48
6.1.1	Sistema de geração de emulsão simulada	48
6.1.2	Sistema floculador-flotador	49
6.2.	Estudos em escala piloto.....	51
6.	REFERÊNCIAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil de produções em campo de exploração de petróleo no Atlântico Nordeste. Fonte: Nature Technology Solution, Brochure on introduction to produced water treatment 4	
Figura 2. 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. Fonte: Shaw,1975.....	13
Figura 3. Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões. Fonte: Santander, 1998	14
Figura 4. Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes: conformação do polímero em trens, caudas e laços depois da adsorção na interface partícula/solução: (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos. Fonte: Oliveira (2011) ..	16
Figura 5. Esquema de um constritor de fluxo <i>nozzle</i>	19
Figura 6. Representação esquemática dos mecanismos de colisão, adesão, nucleação/captura de partículas e agregados por microbolhas de ar na FAD. Fonte: Oliveira (2010).....	22
Figura 7. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado por um polímero não-iônico. Fonte: Oliveira, 2010	23
Figura 8. Aparato experimental para geração de bolhas em vaso saturador. (1) Filtro de ar comprimido (2) Vaso saturador (3) Coluna de flotação	26
Figura 9. Ilustração esquemática do skid multiuso: 1 – Reservatório, 2 – Válvula gaveta, 3 – Vacuômetro, 4 – Motobomba centrífuga, 5 – Câmara de saída de excesso de ar, 6 – Manômetro, 7 – Rotâmetro de água, 8 – Manômetro, 9 – Válvula agulha, 10 – Coluna de flotação, 11 – Sensor de pressão, 12 – Amostrador, 13 – Sonda de pH, 14 – Sonda de temperatura, 15 – LTM Bsizer, 16 – Tubulação de retorno	27
Figura 10. Bomba centrífuga multifásica marca Nikuni, modelo KTM20ND. Fonte: Autor / website Nikuni	28
Figura 11:. Célula cuvette acoplada à coluna de flotação, para obtenção de imagens por meio da técnica LTM-Bsizer utilizando stereomicroscópio e câmera digital	29
Figura 12. Fluxograma do sistema de preparo de águas oleosas em escala de bancada.....	33
Figura 13. Sistema de bancada para floculação-flotação por ar dissolvido (FAD) de efluente oleoso. 1) Célula em acrílico (2 L) para separação de fases (óleo livre/emulsão oleosa); 2) Célula de vidro (2 L) para floculação-flotação; 3) Vaso saturador (3 L); 4) Agitador mecânico (Fisatom 713D); 5) Medidor de pH (Denver Instruments® UB-10)	34
Figura 14. Distribuição do tamanho de bolhas (DTB) em base numérica, para a condição de $P_{sat} = 4\text{atm}$, vazão de líquido = $1\text{m}^3/\text{hora}$, razão ar/líquido = 7,5%.....	37
Figura 15. Distribuição do tamanho de bolhas (DTB) em base numérica, na concentração de 10gNaCl.L^{-1}	39
Figura 16. Distribuição do tamanho de bolhas (DTB) em base numérica, para tensão superficial de $68,5\text{mN/m}$	40
Figura 17. Concentração de nanobolhas ($\times 10^7\text{NBs/mL}$) por ciclos de geração de nanobolhas, na pressão de descarga de $2,5\text{atm}$	41

Figura 18. Concentração de nanobolhas ($\times 10^7$ NBs/mL) por ciclos de geração de nanobolhas, na pressão de descarga de 3 atm.	42
Figura 19. Concentração de nanobolhas ($\times 10^7$ NBs/mL) por ciclos de geração de nanobolhas, na pressão de descarga de 4 atm.	42
Figura 20. Concentração de nanobolhas ($\times 10^7$ NBs/mL) por ciclos de geração de nanobolhas, na pressão de descarga de 5 atm.	43
Figura 21. Concentração de nanobolhas por pressão de saturação da BCM, após 29 ciclos de geração.	44
Figura 22. Eficiência de remoção de óleo por floculação-flotação por ar dissolvido (FAD) em bancada em função da concentração de floculante (Dismulgan) para cada ensaio isolado. Condições: pH 7; $P_{\text{sat}} = 5$ atm.	45
Figura 23. Unidade de preparo de emulsão oleosa. 1. Tanque pulmão para alimentação de água; 2. Bomba helicoidal; 3. Ponto de injeção de petróleo; 4. Válvula agulha (constritor de fluxo); 5. Medidores de pressão (ΔP); 6. Tanque pulmão de armazenamento de emulsão ...	49
Figura 24. Unidade de floculação-flotação de água produzida simulada. 1. Bomba centrífuga multifásica para geração de bolhas; 2. Fluxômetro de injeção de ar; 3. Tanque alívio de excesso de ar; 4. Medidor de vazão; 5. Válvula agulha; 6. Medidores de pressão; 7. Bombas dosadoras de reagentes de floculação; 8. Ponto de injeção de reagentes de floculação; 9. Floculador hidráulico; 10. Coluna de flotação.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Histórico da produção de petróleo e água produzida nas atividades marítimas.....	9
Tabela 2 - Concentração das diversas formas apresentadas pelo óleo em um típico efluente de refinaria. Fonte: Bennett, 1988	10
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do petróleo utilizado no estudo de bancada	32
Tabela 4 - Parâmetros de flotação em função da pressão de saturação e razão ar-líquido. Condições: 1000 L.h ⁻¹ ; temperatura = 22 ± 1 °C; tensão superficial = 72,4 mN.m ⁻¹ ± 0,5	36
Tabela 5 - Parâmetros de flotação em função da temperatura. Condições: 1000 L.h ⁻¹ ; Pressão de saturação = 4 atm; razão ar/líquido = 7,5 %, tensão superficial = 72,4 mN/m ± 0,5.....	38
Tabela 6. Parâmetros de flotação em função da salinidade. Condições: 1000 L.h ⁻¹ ; Pressão de saturação = 4 atm; razão ar/líquido = 7,5 %; temperatura = 22 ± 1 °C, tensão superficial = 72,4 mN.m ⁻¹ ± 0,5.	38
Tabela 7. Parâmetros de flotação em função da tensão superficial (reduzida via adição de α-Terpineol). Condições: 1000 L.h ⁻¹ ; Pressão de saturação = 4 atm; razão ar/líquido = 7,5 %; temperatura = 22 ± 1 °C.	39
Tabela 8 - Características físico-químicas das emulsões produzidas em nível de bancada.....	44
Tabela 9 - Efeito da pressão de saturação sobre a eficiência nas concentrações de floclulantes estudadas.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BCM – Bomba Centrífuga Multifásica

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno e Xilenos

D32 – Diâmetro médio de Sauter

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DTB – Distribuição de Tamanho de Bolhas

FAD – Flotação por ar dissolvido

HPA – Hidrocarboneto Policíclico Aromático

Jg – Velocidade superficial de ar

LTM – Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental

NB – Nanobolhas

Patm – Pressão Atmosférica

Psat – Pressão de Saturação

Sb – Fluxo de área superficial de bolhas

TOG - Teor de Óleos e Graxa

1. INTRODUÇÃO

Dentre os principais recursos naturais exploráveis, o petróleo é um dos mais importantes na matriz energética mundial, considerando a sua versatilidade de aplicações em diversos setores industriais. A prospecção do petróleo de seus reservatórios geológicos naturais por bombeamento produz um efluente líquido denominado água produzida, composto de uma mistura da água de formação do poço produtor, águas dos processos produtivos, incluindo água de condensação, água de dessalinização e água de injeção (NSC, 2002; Veilet *et al.*, 2004; Gabardo, 2007; Fakhru'l-Razi *et al.*, 2009). Este efluente contém uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos e aditivos químicos utilizados no processo de produção, além de ser gerado em grande quantidade nas plataformas *offshore*, podendo atingir a proporção de 10:1 em relação à produção de óleo com o avanço da idade do poço. Este efluente é tratado nas próprias plataformas marítima sem que é gerado, para despejo em alto mar ou reinjeção nos poços de extração.

O tratamento de efluentes em plataformas marítimas apresenta dificuldades tecnológicas devido às limitações de espaço, peso dos equipamentos e o tempo de residência da água produzida a bordo, que geralmente não ultrapassa 15 minutos (Gabardo, 2007). Neste contexto, existe a necessidade de desenvolver e aprimorar processos de tratamento com alta taxa de aplicação para este efluente, especialmente em unidades compactas que ocupem áreas reduzidas (*low-footprint*) nas plataformas. É importante destacar que por mais avançado que seja o sistema de tratamento e os equipamentos utilizados, a separação água/óleo dificilmente será 100% eficiente (Neff *et al.*, 2011a).

A flotação é um processo de separação sólido-líquido, no qual bolhas de ar são utilizadas para capturar partículas sólidas ou líquidas dispersas em meio aquoso. A FAD é um método consagrado para tratamento de águas oleosas, especificamente para a remoção de óleos emulsificados, nas mais diversas áreas (da Rosa, 2002). Neste sentido, o estudo de parâmetros de dispersão de ar é muito importante a fim de compreender e aperfeiçoar as técnicas de geração de bolhas. O desenvolvimento de sistemas avançados de flotação com a geração de bolhas pequenas e alta taxa de aplicação em processos industriais é um desafio.

Recentemente, estudos reportam a presença de nanobolhas em sistemas de FAD, despertando o interesse científico para compreensão de seu comportamento e aplicabilidade.

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que realiza pesquisa, desenvolvimento e inovação no processo de flotação para beneficiamento de minérios e tratamento de efluentes há mais de 35 anos. Tendo em vista o *know-how* adquirido ao longo destes estudos, o LTM propôs este estudo para o avanço técnico-científico na flotação em tratamentos de águas oleosas originadas em plataformas marítimas de petróleo, cujos objetivos são detalhados a seguir.

1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar e otimizar parâmetros de flotação por ar dissolvido para aplicação no dimensionamento e montagem de um sistema de tratamento de água produzida em escala piloto

1.2. Objetivos específicos

- a) Medir e calcular parâmetros de dispersão de ar consagrados como Diâmetro de Sauter (d_{32}), *holdup* e taxa superficial de ar em escala *semi-piloto*.
- b) Otimizar as condições de processo na geração de microbolhas por bomba centrífuga multifásica (BCM)
- c) Avaliar o efeito da pressão de descarga e ciclos de geração na concentração de nanobolhas produzidas por uma BCM.
- d) Produzir e caracterizar uma emulsão oleosa sintética, simulando efluente real de água produzida gerada em plataforma marítima.
- e) Avaliar o efeito da concentração de flocculante e da pressão de saturação da FAD na eficiência de remoção de óleo em água produzida - escala de bancada;
- f) Estudo de projeto, construção e montagem de um sistema piloto tratamento de água produzida sintética por floculação-flotação em coluna.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Água produzida

2.1.1 Definição

Formações rochosas subsuperficiais configuram reservatórios naturais para diferentes fluidos como água, óleo ou gás, frequentemente ocorrendo simultaneamente a presença destes fluidos. Reservatórios de petróleo (hidrocarbonetos líquidos e gasosos) geralmente contêm água do mar ou doce represada em configurações geológicas constituídas de formações de rochas porosas sedimentares entre camadas de rochas impermeáveis, denominada “água de formação” (Neff *et al.*, 2011a). Segundo Gabardo (2007), esta pode ser caracterizada também como “água conata”, isto é, presente em campos de acumulação fósseis e de sistemas hidráulicos fechados, que desde o soterramento não entrou novamente em contato com a superfície.

A partir da exploração do reservatório, é extraída conjuntamente a mistura da água de formação do poço produtor, água de condensação e de injeção dos processos de recuperação secundária e água utilizada para dessalinização do petróleo produzido (NSC, 2002; Gabardo, 2007; Fakhru'l-Razi *et al.*, 2009), sendo denominada “água produzida” ou “água de produção”.

Água produzida é, portanto, um subproduto da produção de óleo e gás de reservatórios subterrâneos, sendo o resíduo de maior volume gerado. É qualquer água que esteja presente em um reservatório fonte de hidrocarbonetos e seja trazida à superfície juntamente ao óleo cru ou gás natural (Atarah, 2009). Águas de formação e águas produzidas diferem da água do mar e de rios, pois ao longo do período de represamento acumularam sais, íons e outras substâncias em que estiveram em contato (Figueredo *et al.*, 2014).

Nas explorações convencionais de petróleo e gás natural, a geração de água produzida pode atingir um volume superior ao volume de material fóssil produzido (Coday *et al.*, 2014), representando o maior rejeito da indústria petrolífera (Gabardo *et al.*, 2011; Pérez-Casanova *et al.*, 2012) e uma das maiores fontes de contaminantes para o oceano, juntamente com os cascalhos da fase de perfuração (Bakke *et al.*, 2013).

O estudo realizado por Fakhru'l-Razi *et al.*, (2009) comparou as produções diárias em nível global de água produzida e petróleo, inferindo em uma razão água-óleo de 3:1 (cerca de 40

milhões de metros cúbicos de água para 13 milhões de metros cúbicos de óleo). A geração de água produzida vem aumentando gradualmente nas últimas décadas devido ao processo de maturação dos reservatórios e o maior número de campos em produção (Wandera *et al.*, 2011). Nas fases finais das jazidas de petróleo, a geração de água produzida pode alcançar um volume dez vezes maior que o volume de óleo produzido, representando cerca de 80% do total de resíduos e descartes das operações de produção de óleo e gás natural (Neff *et al.*, 2011).

Em plataformas de petróleo *offshore*, a geração de água produzida aumenta à medida que o reservatório atinge a maturidade. No começo da exploração do reservatório, a geração de água produzida ocorre em baixa relação água/óleo, podendo atingir grandes proporções (até 10:1) e alterar sua composição na maturidade do reservatório. A injeção de água no reservatório é realizada para manter a pressão do reservatório, aumentando a eficiência da extração em reservatórios maduros. Quando esta água injetada atinge a linha de produção, ocorre a diluição da água de formação, aproximando a composição da água produzida a da água de injeção (Atarah, 2009). A Figura 1 apresenta a relação dos volumes produzidos de água e óleo com o tempo de operação de um campo de exploração de petróleo no Atlântico Nordeste.

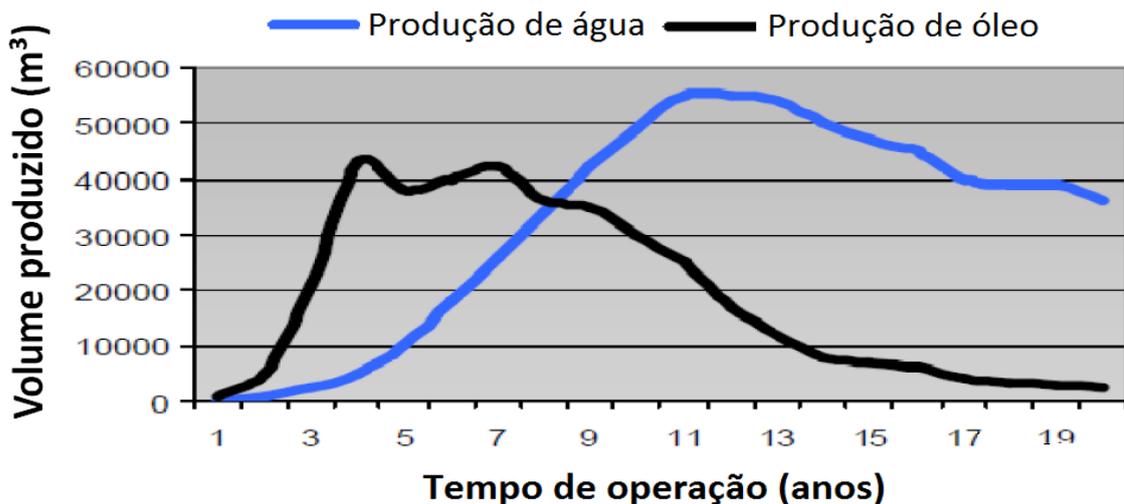


Figura 1. Perfil de produções em campo de exploração de petróleo no Atlântico Nordeste. Fonte: Nature Technology Solution, Brochure on introduction to produced water treatment

2.1.2 Características da água de produção

A água de produção constitui uma mistura complexa de compostos químicos orgânicos e inorgânicos naturalmente ocorrentes, dissolvidos ou dispersos na forma de particulados das formações geológicas e rotas de migração onde esse efluente esteve represado por milhares de anos (Neff *et al.*, 2011a). As propriedades físicas e químicas variam de acordo com a idade geológica, profundidade, características geoquímicas e localização da formação rochosa, assim como da composição química das fases de óleo e gás no reservatório e processos adicionados durante a produção (OGP, 2005; Hosseini *et al.*, 2012).]

Gabardo (2007) apresentou dados da caracterização da água produzida tratada descartada por 23 plataformas brasileiras nos anos 2005 e 2006. Diversos autores reportaram que a composição da água de produção descartada no Brasil é semelhante aos descartes no restante do mundo (Neff, 2002; Elkins *et al.*, 2005; OGP, 2005; Fakhru'l-Razi *et al.*, 2009; Isehunwa & Onovae, 2011; Neff *et al.*, 2011a; Igunnu e Chen, 2012; Gomes, 2014).

De maneira geral, a água produzida apresenta os mesmos sais e metais presentes na água do mar, porém em concentrações e razões superiores (cerca de até 1.000 vezes maior), de acordo com a idade do poço (Figueredo, 2010). Estão presentes sais inorgânicos dissolvidos como sulfetos e sais de amônio, compostos orgânicos dissolvidos e dispersos, dentre eles hidrocarbonetos, ácidos orgânicos e fenóis, e produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção como, coagulantes, floculantes, inibidores de incrustação e corrosão, biocidas (utilizados para reduzir o crescimento microbiano) e quebradores de emulsão e de espuma. Sua composição apresenta ainda grandes concentrações e diversidade de metais pesados, sólidos em suspensão como areia, lodo, argila e outros silicatos, e traços de radionuclídeos (Wang *et al.*, 2012; Figueredo, 2010).

A salinidade da água de produção pode variar de poucas partes por mil para concentrações saturadas de até 300 g/L, muito acima da salinidade normal da água do mar de 30 a 40 g/L (Gomes, 2014). Este fato ocorre devido à dissolução do sal das formações rochosas durante o período de represamento, contribuindo para o alto potencial de toxicidade deste efluente e tornando-o mais denso que a água do ambiente marinho (Frag e Harper, 2014).

Dentre os constituintes inorgânicos mais abundantes na água produzida e que contribuem para a elevada salinidade da mesma, pode-se citar os compostos formados a partir de íons como o cloreto, sódio, cálcio, magnésio, potássio, sulfeto, brometo, bicarbonato, iodeto e amônia. Especificamente com relação a este último, sugere-se que além de estar associado às condições geológicas da formação produtora, assim como os demais, pode ainda ser resultado da ação bacteriana sobre os compostos orgânicos (Gabardo, 2007; Neff *et al.*, 2011a).

Diversos metais estão presentes na composição da água de produção, tanto na forma dissolvida quanto em microparticulados. O tipo, concentração e forma química destas substâncias na água produzida estão relacionados com a idade e formação geológica do reservatório, podendo variar com a composição da água injetada no poço (Elkins *et al.*, 2005). Os metais normalmente presentes na água de produção em concentrações muito superiores à água do mar são bário, boro, ferro, manganês, mercúrio, cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco. Os compostos orgânicos são os mais abundantes na água produzida e os que conferem maior preocupação sobre o ponto de vista ambiental em relação ao seu descarte (Gomes, 2014). Os principais compostos orgânicos presentes na água de produção são hidrocarbonetos de petróleo, ácidos carboxílicos e fenóis (Neff *et al.*, 2011a), representados em maior parcela por ácidos carboxílicos ou ácidos orgânicos, substâncias orgânicas voláteis formadas a partir da hidropirólise ou degradação de moléculas de hidrocarbonetos (Gabardo, 2007). Estes compostos são de baixo peso molecular, isto é, possuem cadeias curtas e poucas moléculas de carbono, sendo os mais abundantes o ácido acético e fórmico (Neff *et al.*, 2011a). Apesar da abundância, quando se trata do ambiente marinho, esse grupo de compostos não representa riscos, uma vez que não persistem no meio, pois são facilmente solubilizados e biosintetizados ou biodegradados por bactérias, fungos e plantas, servindo como nutrientes para organismos planctônicos (OGP, 2005; Gabardo, 2007; Neff *et al.*, 2011a).

Os hidrocarbonetos de petróleo, compostos químicos orgânicos constituídos apenas de hidrogênio e carbono, são os que merecem maior preocupação quando presentes na água produzida (Elkins *et al.*, 2005). Neste efluente, os hidrocarbonetos de petróleo podem aparecer tanto na forma dissolvida, quanto na forma dispersa (gotículas de óleo) e são divididos em dois grupos: hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos saturados. Sua solubilidade na água decresce conforme aumenta seu peso molecular e de maneira geral,

compostos aromáticos são mais solúveis do que compostos saturados de mesmo peso molecular (Neff *et al.*, 2011a).

As tecnologias empregadas em separadores de água e óleo nas unidades de tratamento são eficientes para remoção de gotículas de óleo da água, entretanto não o são para hidrocarbonetos dissolvidos, ácidos orgânicos, fenóis e metais. Desta maneira, a maior parte dos hidrocarbonetos descartados junto à água de produção está dissolvida e é de baixo peso molecular. A parcela de hidrocarbonetos saturados pesados, por ser menos solúvel, mantém-se na forma dispersa e consegue ser separada durante o tratamento (Fakhru'l- Razi *et al.*, 2009).

Os compostos BTEX estão presentes na água de produção não tratada de maneira dissolvida, em concentrações superiores a 600 mg/L. Por serem muito voláteis, esses compostos são perdidos rapidamente na mistura da mesma com a água do mar nos pontos de descarte (OGP, 2005; Neff *et al.*, 2011a). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) apresentam dois ou mais anéis aromáticos fusionados e tratam-se dos compostos que conferem maior toxicidade à água produzida, causando maiores preocupações do ponto de vista ambiental, inclusive devido à sua persistência no ambiente marinho (Gomes, 2014). A concentração média de HPAs na água de produção varia de 0,04 mg/L a 3 mg/L, sendo os compostos mais comuns, aqueles de baixo peso molecular de dois ou três anéis, os NFDs- naftalenos, fenantrenos, dibenzotiofenos e seus homólogos alquilados (Neff *et al.*, 2011a).

Também fazem parte da composição de águas produzidas produtos químicos utilizados para melhorar o desempenho dos processos de recuperação e bombeamento de hidrocarbonetos, facilitar a separação do óleo, proteção à corrosão, gás e água e prevenir a formação de hidrato de metano (gelo) no sistema de produção (Gomes, 2014). Os principais aditivos utilizados são agentes inibidores, desemulsificadores e químicos tratadores de gás (Fakhru'l-Razi *et al.*, 2009; Figueredo, 2010). Aditivos solúveis em óleo são retirados da água de produção no tratamento, enquanto os solúveis em água estão presentes no efluente descartado *offshore*. Em geral, baixas concentrações destes compostos são encontradas na água produzida (Bakke *et al.*, 2013).

2.1.3 Legislação aplicada

As regulamentações federais aplicáveis à indústria petrolífera e seu gerenciamento e descartes de água produzida incluem a Portaria 422/2011 do Ministério do Meio Ambiente e Resoluções CONAMA 357/2005, 430/2011 e 393/2007. A primeira, Portaria 422/2011, dispõe sobre os procedimentos para o licenciamento ambiental federal de atividades e empreendimentos de exploração e produção de petróleo e gás natural no ambiente marinho e zona de transição terra-mar. Entretanto, a Resolução CONAMA 393/2007 é a única voltada especificamente para a regulamentação dos padrões de emissão e práticas relacionadas à água produzida, dispondo exclusivamente sobre o descarte contínuo deste efluente em plataformas marítimas de óleo e gás natural *offshore*, não sendo aplicável a outros empreendimentos da mesma natureza, porém realizados *onshore*.

Segundo a Resolução CONAMA 393/2007, os descartes de água produzida na região oceânica devem obedecer a um limite diário para o teor de óleos e graxas (TOG) de 42 mg/L e uma concentração média mensal de 29 mg/L, calculada através de uma média aritmética simples, com base nos valores diários TOG para os descartes realizados.

A Tabela 1 apresenta os resultados de geração de água de produção e a razão água/óleo para o período de 2007 a 2013, sendo o primeiro ano referente a publicação da resolução CONAMA 393/2007, única regulamentação brasileira para o descarte de água produzida das atividades *offshore*. Através desta é possível notar que a geração total deste efluente vem aumentando progressivamente ao longo dos anos, assim como é reportado para o restante do mundo (Neff *et al.*, 2011). Tal fato está relacionado ao aumento do número de poços produtores (72 em 2007 e 81 em 2013), e ao envelhecimento dos campos de petróleo, fatores diretamente relacionados à geração de água produzida (Wandera *et al.*, 2011).

Tabela 1 - Histórico da produção de petróleo e água produzida nas atividades marítimas do Brasil entre os anos 2007 e 2013

Anos	Nº de campos em produção	Produção de Petróleo (m ³)	Produção de Água (m ³)	Razão água:óleo
2007	72	90.325.811,72	55.616.116,24	0,62
2008	72	94.966.052,11	64.840.609,47	0,68
2009	77	102.772.060,94	72.669.901,67	0,71
2010	84	108.744.098,48	79.797.357,58	0,73
2011	88	111.613.472,60	78.894.063,37	0,71
2012	92	109.440.699,13	85.882.879,79	0,78
2013	81	107.152.244,15	94.924.064,52	0,89
Média	81	103.573.491,30	76.089.285,66	0,73

Fonte: Gomes, 2014

2.2. Águas Oleosas

A energia dissipada pelos processos diversos de geração de efluentes líquidos, a presença de substâncias surfactantes e partículas sólidas faz com que o óleo apresente-se de várias formas em meio aquoso, sendo as mais comuns: livre, disperso, emulsificado ou suspenso, dissolvido e sorvido em partículas sólidas.

Conforme Oliveira (1995), o óleo livre representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 µm, podendo ser facilmente separado da água por processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso apresenta diâmetro de gotas entre 50 e 150 µm e também pode ser removido por processos gravitacionais. Entretanto, a eficiência de separação dependerá fundamentalmente da distribuição de tamanhos de gotas e da presença de agentes estabilizantes. Na forma emulsificado ou suspenso o diâmetro de gotas está, frequentemente, abaixo de 50 µm. Sua separação por processos gravitacionais é difícil devido a estabilidade do sistema, sendo geralmente utilizados os processos de filtração e flotação, auxiliados por agentes desestabilizantes (Da Rosa, 2002)

Os componentes orgânicos naturais do petróleo geralmente apresentam algum grau de solubilidade. Petróleo apresenta uma grande complexidade química, sendo alguns constituídos por mais de 10.000 componentes, variando do simples metano, com peso

molecular 16, até as grandes e complexas moléculas dos asfaltenos (Santander, 1998). Entre os compostos orgânicos mais solúveis destacam-se os aromáticos tais como o benzeno, tolueno e xilenos (compostos BTX), 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. A Tabela 2 apresenta a concentração das diversas formas de óleo em um típico efluente de refinaria.

Tabela 2 - Concentração das diversas formas apresentadas pelo óleo em um típico efluente de refinaria. Fonte: Bennett, 1988

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

Os mecanismos de estabilidade e desestabilização de misturas contendo óleo/água serão abordados a seguir.

2.2.2 Emulsão 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 favorecem 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 surfactantes naturais do petróleo podem aumentar a proporção e a estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas (Oliveira, 1995).

2.2.3 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) considera que os volumes relativos das fases líquidas, o tamanho de gotas da fase dispersa e a viscosidade também afetam a estabilidade das emulsões.

As emulsões estabilizadas fisicamente são aquelas formadas sem adição de substâncias surfactantes, ou seja, a estabilidade é mantida por cargas elétricas inerentes ao sistema ou outras forças diferentes 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 (Da Rosa, 2002).

De acordo com Shaw (1975) e Adamson (1976), 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):

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad \text{Eq. 1}$$

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 surfactante pode afetar a energia livre interfacial, promovendo a estabilidade da emulsão.

Um aspecto importante da estabilidade de emulsões provocadas por substâncias surfactantes refere-se às 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 (da Rosa, 2002).

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., 1998).

No processo de produção do petróleo, emulsões água/óleo (A/O) são formadas naturalmente devido à mistura intensa de óleo, água e finos de minerais (Menon e Wasan, 1988). González

et. al. (1998), 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 surfactantes naturais do petróleo, como os asfaltenos, na superfície das partículas (Menon e Wasan, 1988).

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 floclulação;
- 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 2). Segundo estes pesquisadores, partículas finas de BaSO_4 ($<10 \mu\text{m}$) na presença de surfactante 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° .

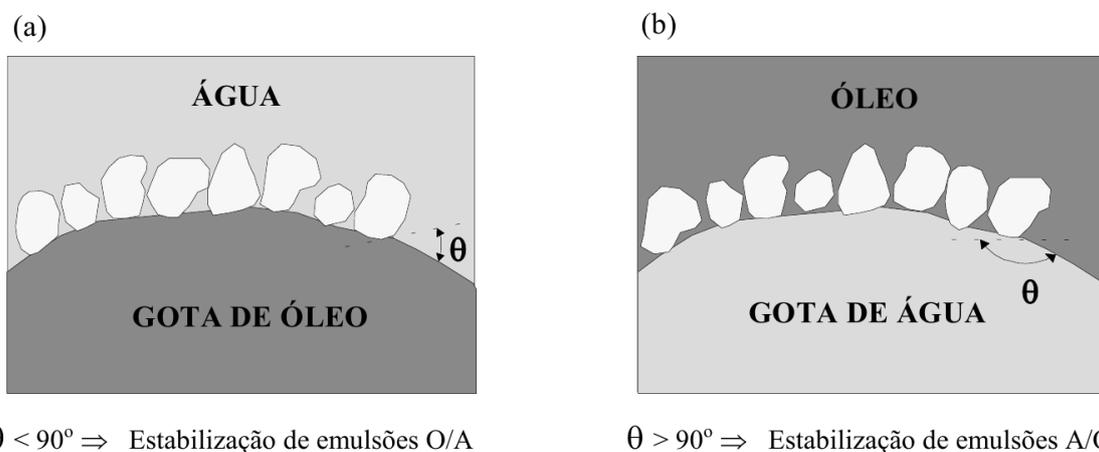


Figura 2. Estabilização de emulsões por partículas sólidas finamente divididas: (a) molhabilidade preferencial pela água e formação de uma emulsão O/A; (b) molhabilidade

preferencial pelo óleo e formação de uma emulsão A/O. Fonte: Shaw,1975.

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.

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 e Wasan, 1988).

2.2.4 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 governado por quatro diferentes fenômenos (Figura 3): coagulação, floculação, sedimentação (creaming) e coalescência (Shaw, 1975).

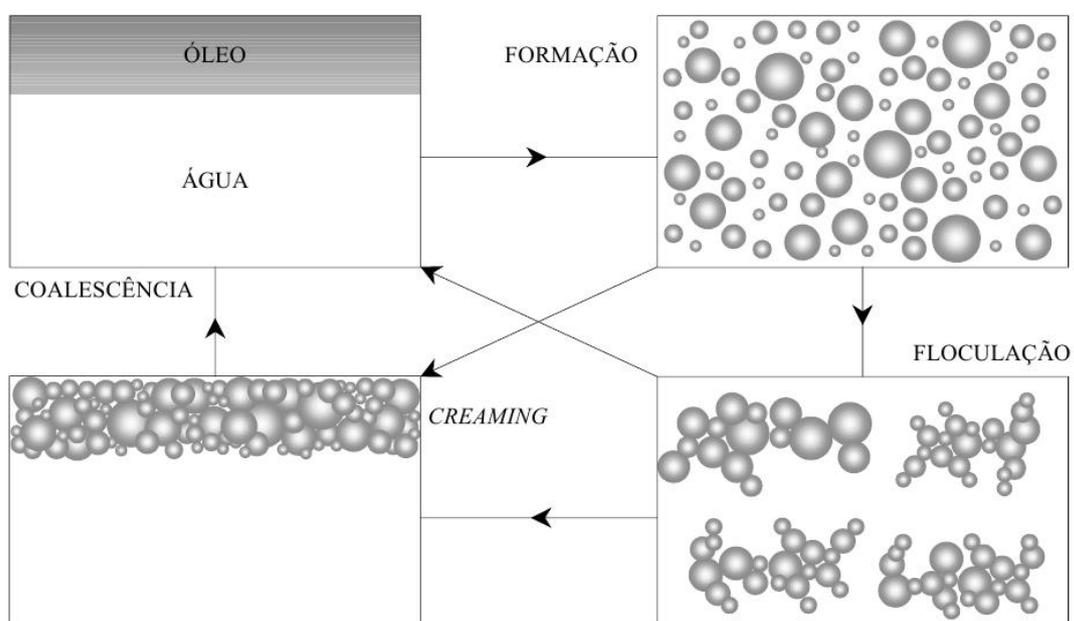


Figura 3. Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões. Fonte: Santander, 1998

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 (exemplo: sal de alumínio) 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 (da Rosa, 2002).

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 utilizados em diversos processos industriais. Nos sistemas óleo/água, os surfactantes podem tanto estabilizar, como desestabilizar as gotas de óleo dependendo do tamanho, forma e polaridade das moléculas do surfactante. No caso de emulsões geradas no processo de extração do petróleo pelas plataformas da Petrobrás, agentes surfactantes industriais são utilizados para desestabilização da emulsão em fase de pré-separação.

O termo floculação é normalmente associado a adição de polímeros hidrossolúveis, também denominados floculantes, que auxiliam no processo de agregação. Dois mecanismos principais são reconhecidos para a desestabilização de sistemas coloidais ou emulsões oleosas pela adição de polímeros: mecanismo de pontes poliméricas e neutralização de cargas.

No 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 floculante. A

floculação ocorre quando há adsorção de uma definida quantidade de íons de carga contrária a da superfície das partículas, independente do comprimento da cadeia (Oliveira, 2011). No mecanismo de pontes poliméricas, que apresenta maiores aplicações na área de saneamento, os polímeros se adsorvem na interface partícula/solução e formam flocos de acordo com a seguinte sequência (Figura 4):

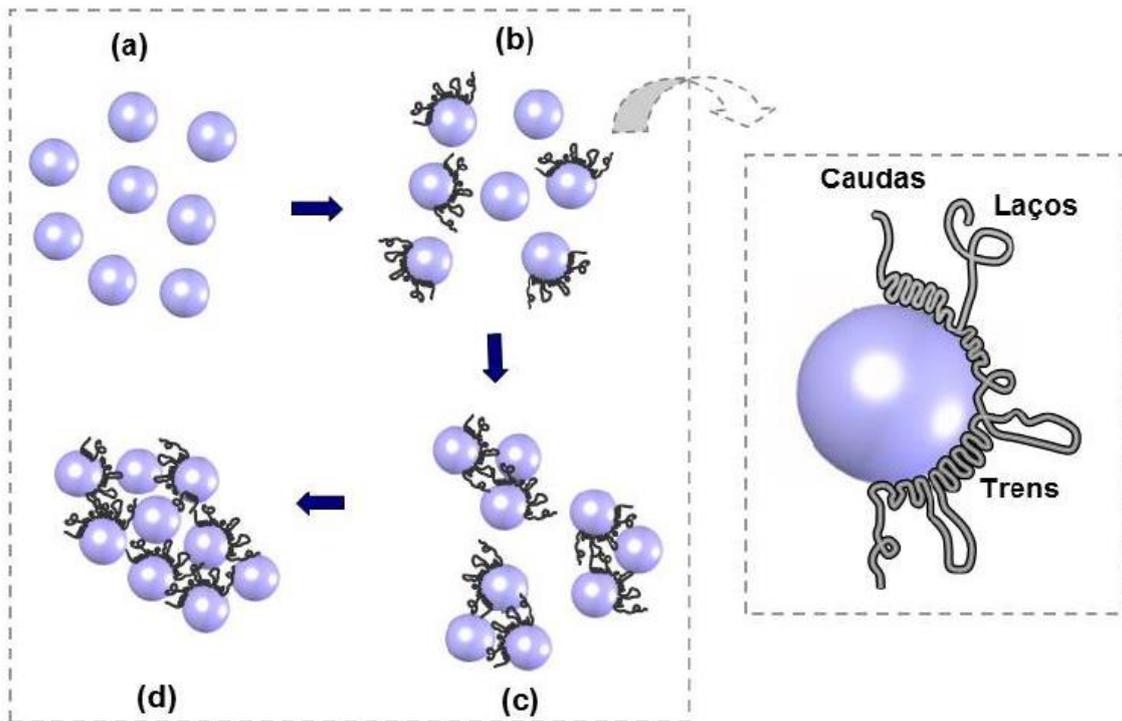


Figura 4. Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes: conformação do polímero em trens, caudas e laços depois da adsorção na interface partícula/solução: (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos. Fonte: Oliveira (2011)

Os polímeros empregados para o tratamento de efluentes incluem produtos naturais e sintéticos. Entre os naturais citam-se os amidos, as proteínas, os taninos, os biopolímeros, as gomas guar e outros derivados de produtos naturais. A maior parte dos polímeros comerciais é sintética, como por exemplo, as poliácridamidas iônicas, poliamidas, polímeros não iônicos como o polióxido de etileno e o álcool polivinílico. Quanto a carga, os polímeros podem ser catiônicos (radical $-NH_3^+$), aniônicos (radical $-COO^-$), não-iônicos (como o polióxido de etileno e as poliácridamidas), ou anfóteros (poliácridamidassemi-hidrolisadas). A maioria dos polímeros são hidrossolúveis, entretanto, pode ocorrer a

presença de polímeros hidrofóbicos, como o polióxido de etileno e álcoolpolivinílico. Ainda, os polímeros podem apresentar baixo ($10.000 - 100.000 \text{ g.mol}^{-1}$) e alto ($>100.000 \text{ g.mol}^{-1}$) peso molecular, alcançando um comprimento da ordem de 1000 \AA (Schoyer, 1981; Metcalf e Eddy, 2003; Bratby, 2006).

2.3. Flotação por ar dissolvido (FAD)

A flotação por ar dissolvido (FAD) é uma tecnologia amplamente empregada no tratamento de efluentes industriais, além de ser muito utilizada em sistemas de tratamento de água de abastecimento público, separação de proteínas, remoção de algas e sistemas de espessamento de lodos industriais (Gregory *et al.*, 1999; Kiuru, 2001; Da Rosa, 2002; Rubio *et al.*, 2002; Carissimi e Rubio, 2005; Rodrigues e Rubio, 2007; Rubio *et al.*, 2007), presentes em:

- dispersões sólido/líquido (dispersões, suspensões livres ou com poluentes ou contaminantes adsorvidos);
- emulsões líquido1 (gotículas óleo)/líquido2 (água);
- misturas sólido/líquido1 (gotículas óleo)/líquido2 (água).

A FAD é um processo de separação no qual bolhas de ar são geradas pela despressurização de uma corrente aquosa pré-saturada com ar em alta pressão, são utilizadas para capturar partículas sólidas (e/ou líquidas) dispersas em um meio aquoso. É um dos mais econômicos e efetivos métodos de recuperação-remoção de sólidos, óleos emulsionados, micro-organismos, redução de DBO insolúvel e de espessamento de lodos. Além disso, é um processo de alta taxa de processamento que necessita de pequenas áreas físicas (*low-footprints*), utilizando menos da metade da área requerida pelos métodos convencionais de precipitação-floculação e sedimentação.

No processo de FAD, a remoção de íons ou de microrganismos (coliformes fecais incluídos) ocorre na forma desestabilizada (agregados coloidais ou flocos, quebra de emulsão, etc.), adsorvidos em precipitados coloidais ou em sólidos adsorventes, todos esses “agregados” associados a bolhas.

Em comparação com processos convencionais de clarificação e tratamento de águas para abastecimento e efluentes líquidos, a FAD apresenta uma série de vantagens relacionadas com a versatilidade operacional, melhor clarificação da água e maior adensamento do lodo.

Além disto, a FAD requer emprego de menores concentrações de coagulantes e/ou floculantes, o que reduz os custos operacionais com produtos químicos e disposição do lodo. Segundo Reali e Campos (2002, apud Etchepare, 2012), as desvantagens da FAD em comparação aos processos convencionais incluem uma maior energia de operação requerida para a saturação de água e formação de bolhas, e problemas de rompimento (ruptura) de coágulos e partículas coloidais na zona de coleção.

As formas de geração, estudos básicos e aplicações de micro e nano bolhas de ar constituem uma área de pesquisa em crescimento acelerado e amplamente discutida nas últimas décadas. Na despressurização de água e, constritores de fluxo (princípio da flotação por ar dissolvido – FAD, processo massivamente utilizado no tratamento de águas e efluentes) formam-se microbolhas (30-100 μm) e nanobolhas (40-900 nm), sendo estas últimas uma descoberta recente no LTM (Calgaroto *et al.*, 2014). Embora a literatura envolvendo micro e nanobolhas tenha se difundido de maneira bastante ampla, ainda são necessárias investigações sobre os procedimentos de uma geração sustentável, especialmente das nanobolhas.

2.3.1 Conceitos sobre Geração de Bolhas – Flotação por ar dissolvido (FAD)

No processo FAD, a saturação ocorre normalmente em vasos saturadores ou tubulações pressurizadas, a pressões entre 2 e 5 atm (Féris e Rubio, 1999; Rodrigues e Rubio, 2003; Da Rosa e Rubio, 2005). Parte do efluente tratado é recirculado no sistema de tratamento e saturado com estas altas pressões. A dissolução de ar em água depende da temperatura e da pressão e é determinada pela Lei de Henry, que enuncia que a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão parcial deste gás sobre o líquido.

A formação de micro e nanobolhas na FAD ocorre na saída do sistema de saturação (vasos saturadores), quando a água supersaturada ($P_1 = 2$ a 6 atm) é forçada através de um constritor de fluxo ou sistema redutor de pressão do tipo *nozzle* para a coluna de flotação ($P_2 = P$ atmosférica). Imediatamente após a saída do *nozzle*, o aumento na velocidade e a brusca queda de pressão hidrostática provocam uma mudança repentina que gera uma perturbação nas condições de equilíbrio, obtendo flutuações de pressão no líquido que em algumas zonas, a pressão local diminua até o valor da pressão de vapor d'água, formando nuvens de

microbolhas imediatamente após as constrições de fluxo (Rubio *et al.*, 2002; Bratby e Marais, 1977). Os principais tipos de constritores de fluxo utilizados em sistema de flotação são válvulas agulhas, tubos venturi e placas porosas. A Figura 5 apresenta um constritor de fluxo do tipo nozzle.

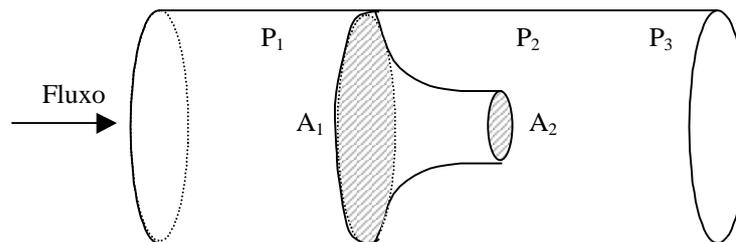


Figura 5. Esquema de um constritor de fluxo *nozzle*

O fenômeno de precipitação do gás dissolvido com formação de bolhas é conhecido por cavitação, no sentido amplo do termo, ou seja, formação de “cavidades gasosas” em uma fase líquida contínua. O primeiro estágio da cavitação, que consiste na formação dos primeiros núcleos de gás é chamado de nucleação de bolhas ou, por analogia com o mecanismo de precipitação de um sólido, emprega-se o termo “precipitação do gás dissolvido”.

O balanço de energia para um fluido incompressível em movimento dentro de um tubo, em estado estacionário, pode ser representado de forma simplificada pela equação de Bernoulli:

$$\frac{V^2}{2g} + Z + \frac{P}{\rho g} = \text{Cons tan te} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

g = constante da aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$)

V = velocidade do fluido (m.s^{-1})

Z = altura com base em uma referência (m)

ρ = massa específica do fluido (kg.m^{-3})

P = pressão do fluido (Pa)

Em função da redução da área no *nozzle* (A1 para A2) a velocidade do fluido aumenta. De acordo com a equação de Bernoulli, para que a energia seja conservada antes e após a constrição de fluxo, deve haver uma redução da pressão P. Em outras palavras, a energia de pressão é convertida em energia cinética. Este aumento da velocidade, acompanhado de redução de pressão, ocasiona uma zona de elevada turbulência e cisalhamento na saída do *nozzle*, condicionando a geração de bolhas.

Considerando o fato de que a concentração de sólidos (óleos, agregados, precipitados, outros a remover na flotação) é uma característica da água ou do efluente a serem tratados, a única forma de aperfeiçoar a flotação é aumentando a relação a/s (ar/sólidos (agregados, gotas de óleos) ou a concentração de bolhas (Sb). A relação a/s é normalmente calculada com base na massa de ar dissolvido por litro saturado e sua capacidade de carga. Este aumento pode ser obtido por três maneiras:

- a) Aumentando a pressão de saturação. Desta forma, a solubilidade do gás aumenta e maior quantidade de bolhas será produzida. De acordo com a Lei de Henry, a massa teórica de ar disponível para a FAD na pressão atmosférica, é proporcional à pressão de saturação sob a qual o ar se dissolve no saturador.
- b) Reduzindo a tensão superficial da água saturada. A energia requerida para gerar microbolhas (ΔF) na flotação por ar dissolvido é dada pela Equação 3:

$$\Delta F = \frac{\frac{16}{3} \pi \gamma^3}{(P_o - P_a)^2} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde

γ = Tensão interfacial ar/água

P_a = Pressão atmosférica

P_o = Pressão de saturação

Esta energia será menor para baixos valores de tensão superficial e para elevada diferença de pressão. A diferença de pressão pode ser vista como uma energia necessária para a formação das bolhas no caso de sistemas de flotação diferentes de FAD. Existem exemplos da geração de microbolhas a baixas pressões de saturação, da ordem de 2 atm.

c) Otimizando a perda de carga no constritor de fluxo. Com maior perda de carga, maior é o cisalhamento obtido na constrição de fluxo, e conseqüentemente são geradas bolhas menores. Além disso, a maior perda de carga favorece a precipitação da parcela do ar que poderia permanecer dissolvido mesmo na pressão atmosférica.

Os mecanismos de interação bolhas-agregados mais aceitos e relatados na literatura (Solari e Gochin, 1992; Rubio *et al.*, 2002; Carissimi e Rubio, 2005 e Rodrigues e Rubio, 2007; Oliveira, 2010) são mostrados de forma esquemática na Figura 6 e descritos resumidamente a seguir.

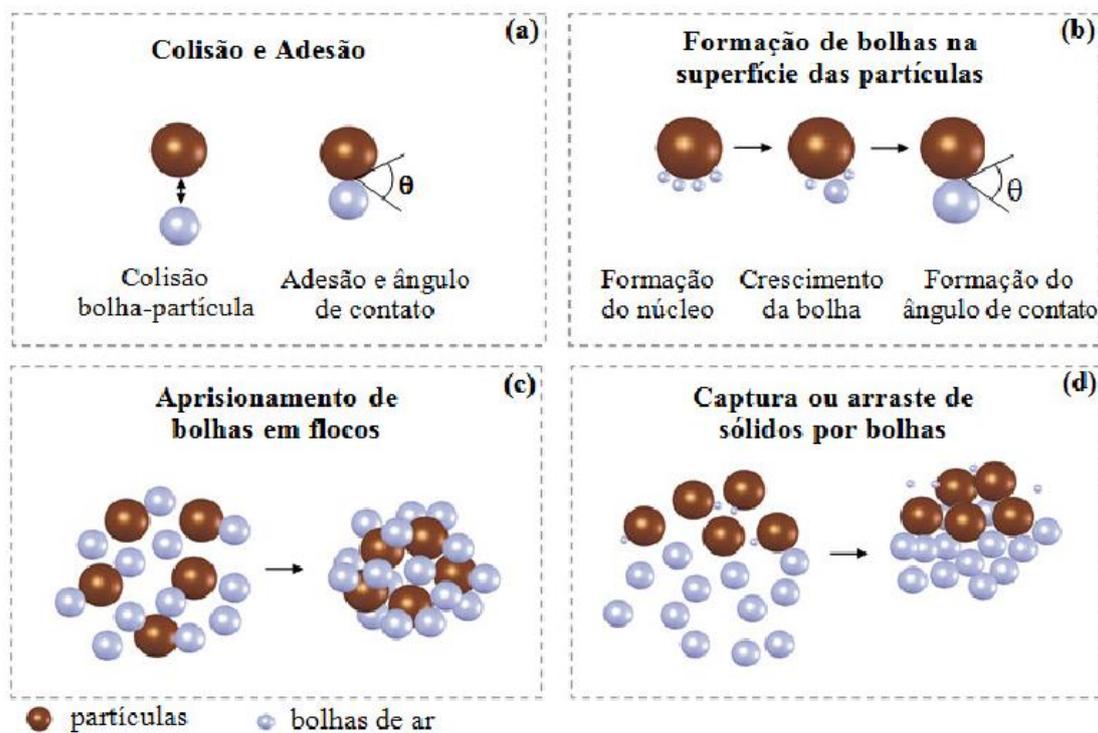


Figura 6. Representação esquemática dos mecanismos de colisão, adesão, nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas de ar na FAD. Fonte: Oliveira (2010).

2.3.2 Geração de bolhas por bomba centrífuga multifásica (BCM) e flotação em coluna

Microbolhas podem ser geradas com a utilização de uma bomba centrífuga multifásica, que possibilita a cavitação da água e a dissolução do ar em água, sob pressão, durante o fluxo na linha (ação cisalhante de um ou mais rotores), sendo as bolhas formadas após a passagem da água saturada por uma válvula agulha. O emprego de bombas multifásicas, em substituição aos sistemas de saturação tradicionais, é um método que vem sendo objeto de pesquisas recentes na FAD, citando-se como exemplo, os estudos desenvolvidos por Han *et al.*, (2007), Lee *et al.* (2007) e Sohn *et al.* (2007). De acordo com estes autores, as bombas multifásicas apresentam diversas vantagens em relação aos sistemas de geração de microbolhas de ar tradicionais. Dentre tais vantagens, destaca-se: (1) alta eficiência volumétrica, fornecendo uma grande massa de ar por unidade de volume de recirculação; (2) eliminação da necessidade do uso de câmaras de saturação; (3) o suprimento de ar pode ser por meio de compressores de baixa pressão ou a partir do próprio ar atmosférico. Neste último caso, não há necessidade do uso de compressores de ar. Ainda, essas bombas parecem possuir maior custo-benefício do que os vasos saturadores, além de serem mais seguras e de operação facilitada.

A coluna de flotação é um dispositivo vertical, com uma maior razão altura/largura em relação as células de flotação do processo FAD, o qual propicia um melhor contato entre bolha-floco e facilita a rápida ascensão dos flocos aerados para o topo (superfície) da coluna (Rubio e Zaneti, 2009). Sua alta carga hidráulica e padrão de fluxo (pistão) são as principais vantagens observadas. A camada flotada na superfície da coluna é constituída por uma mistura de espuma e flocos aerados, sendo evacuada hidráulicamente pelo topo da coluna, e direcionada por gravidade para um leito de secagem de lodo. A água clarificada é removida pela base da coluna.

2.3.3 Flotação com a formação de flocos aerados

Flocos aerados (Figura 7) são estruturas compostas por partículas floculadas por polímeros de alto peso molecular e que possuem elevadas velocidades de ascensão em operações de flotação. O emprego de processos de agregação e separação sólido-líquido assistidos por flocos aerados é uma forma de desenvolver e otimizar os processos via floculação-flotação. As seguintes características principais destes agregados são reportadas: tamanho na ordem de milímetros; velocidade de ascensão significativamente maior do que a velocidade de bolhas de gás (ar) independentes; alta resistência ao cisalhamento em condições turbulentas; conformação alongada (tipo fibrosa), baixo teor de umidade e presença de grandes bolhas na sua estrutura (Owen *et al.*, 1999; Carissimi e Rubio, 2005; Da Rosa e Rubio, 2005; Rodrigues e Rubio, 2007; Rubio *et al.*, 2007).

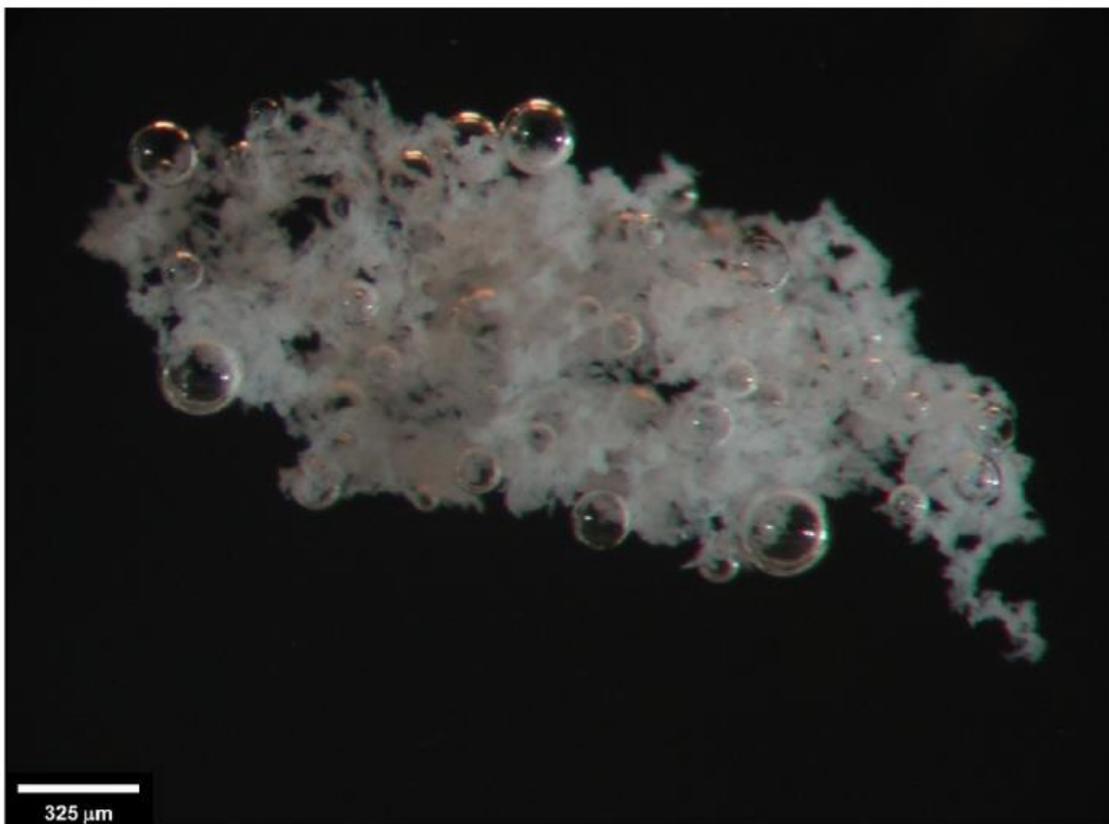


Figura 7. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado por um polímero não-iônico.

Fonte: Oliveira, 2010

Dentro deste contexto, alguns autores sugeriram hipóteses dos fenômenos envolvidos na geração destes flocos, e alguns pesquisadores ainda sugerem que estes agregados são

formados sob condições turbulentas, quando há injeção de ar na etapa de floculação (Rubio *et al.*, 2003; Carissimi e Rubio, 2005; Da Rosa e Rubio, 2005; Oliveira, 2010)

2.3.4 Influência dos parâmetros de processo na flotação

A quantidade de ar injetado é um parâmetro importante no processo de flotação, pois influencia diretamente no *holdup* de ar. O *holdup* é a fração volumétrica de ar na água e favorece a cinética de flotação, pois aumenta o número de bolhas, e, portanto a área superficial disponível para coleção de gotículas de óleo e/ou flocos/agregados previamente formados.

Os íons sódio e cloreto, entre outros sais inorgânicos, aumentam as interações de atração na matriz aquosa e, portanto a tensão superficial local. Isto gera uma estruturação de água que evita ou impede o processo de ruptura e colisão entre bolhas e sua coalescência. Este fato é de grande relevância na flotação, no tratamento de águas produzidas, pois é conhecido que a salinidade diminui o tamanho e a distribuição de tamanho de bolhas, e com isso pode afetar a cinética e a taxa de aplicação do processo.

No processo de flotação, a energia transferida no processo de expansão e geração de bolhas depende da tensão superficial do líquido e da diferença entre a pressão de saturação (P_{sat}) e a pressão atmosférica (P_{atm}). A diminuição da tensão superficial da água via adição de tensoativos (surfactantes), viabiliza a operação da flotação com alta eficiência em pressões de saturação reduzidas, e, portanto, com menores custos energéticos.

2.3.5 Nanobolhas

Nanobolhas são definidas pelo seu diâmetro – menor que um micrômetro e maior que 1 nanômetro (Zimmerman *et al.*, 2011). A formação de nanobolhas durante a despressurização de água pré-saturada com ar (FAD convencional) tem sido negligenciada no âmbito acadêmico e industrial. No entanto, estudos recentes realizados no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS (Calgaroto *et al.*, 2014) reportaram a descoberta das nanobolhas formadas na FAD (40-900 nm, aproximadamente).

Bolhas de ar em soluções aquosas têm sido estudadas por anos, e diversos autores identificaram a importância para o aumento da eficiência de flotação dos parâmetros

químicos, pH, tipo e concentração de surfactante, tamanho de bolha, técnica experimental aplicada e temperatura da água (Yoon, 1991; Takahashi *et al.*, 1979; Takahashi, 2005; Najafi *et al.*, 2007; Fan *et al.*, 2012; Elmahdy *et al.*, 2008 e Weihong *et al.*, 2013). Entretanto, apenas alguns estudos têm sido conduzidos com nanobolhas estáveis em água, puras ou na presença de eletrólitos inertes ou surfactantes. (Takahashi, 2005; Najafi *et al.*, 2007; Weihong *et al.*, 2013).

As nanobolhas parecem possuir um elevado potencial para a separação de sólidos e poluentes aquosos por agregação-flotação; especificamente, partículas minerais finas, compostos orgânicos, corantes solúveis em água e precipitados coloidais (Calgaroto *et al.*, 2014).

Estudos recentes confirmam estas descobertas em aplicações na flotação utilizada em beneficiamento mineral:

- A presença de nanobolhas aumentou os ângulos de contato e conseqüentemente aumenta a probabilidade de flotação (carvão, fosfatos) devido ao aumento da anexação e estabilidade de bolha-partícula (Fan *et al.*, 2012; Sobhy, 2013)
- Nanobolhas aumentam a recuperação na flotação de partículas de carvão em pequenos coletores e baixas dosagens de espumante em alta taxa cinética de flotação (Sobhy, 2013; Sobhy e Tao, 2013).

A partir dos recentes resultados obtidos nestes estudos, considera-se importante o desenvolvimento do conhecimento técnico-científico acerca das capacidades de melhoria de eficiência das nanobolhas em processos de flotação. O presente estudo buscou contribuir para a compreensão da caracterização e geração de nanobolhas por BCM, em escala semi-piloto.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais e reagentes

As amostras de óleo (petróleo cru), disponibilizadas pela Petrobras (Refinaria Alberto Pasqualini-REFAP), e cloreto de sódio (NaCl P.A., Synth[®]) foram utilizados no preparo (emulsificação) de água produzida de plataforma em escala de bancada. Solução de hidróxido de sódio (NaOH 1%, VETEC[®]) foi utilizada para ajustes de pH. O agente floculante Dismulgan foi fornecido pela Clariant[®].

3.2. Métodos de geração de bolha

3.2.1 FAD em bancada

Micro e nanobolhas de ar são geradas por redução de pressão de água DI pré-saturada com ar através de uma válvula agulha (diâmetro interno de 2 mm, Globo 012 - Santi[®]) para uma coluna de flotação de vidro. A saturação de ar na água DI é obtida em um vaso saturador de aço inoxidável, 1 cm de espessura, 15 cm de altura, diâmetro interno de 12 cm. Para o monitoramento e controle da pressão de saturação, uma válvula de alívio e um manômetro são acoplados ao vaso, mantendo a pressão por um período de 30 min. A Figura 8 mostra o aparato experimental utilizado.

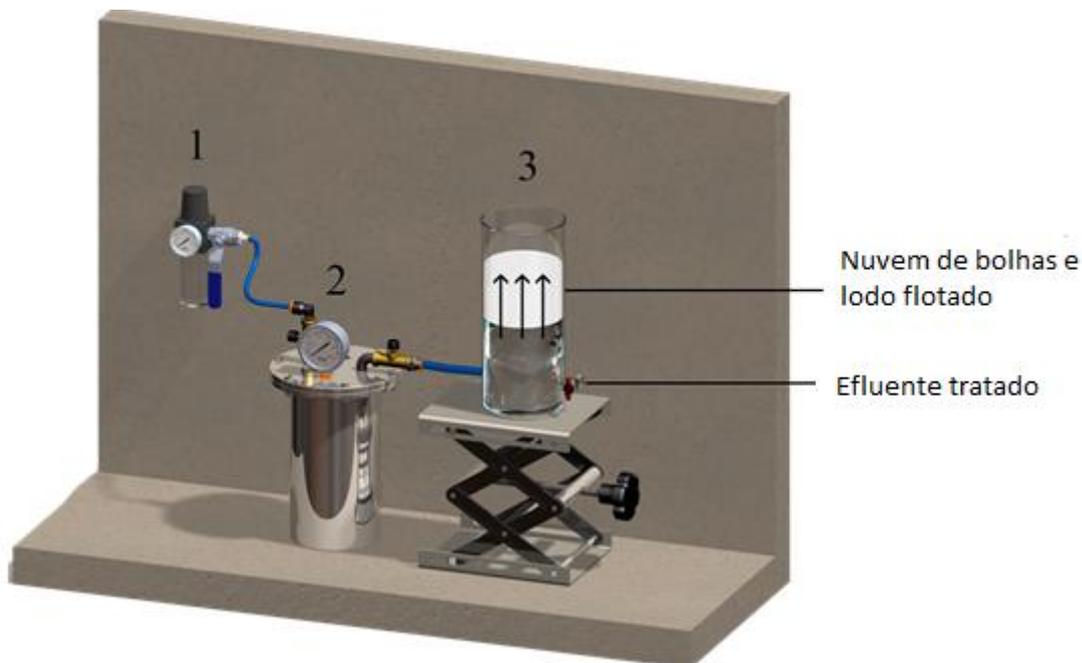


Figura 8. Aparato experimental para geração de bolhas em vaso saturador. (1) Filtro de ar comprimido (2) Vaso saturador (3) Coluna de flotação

3.2.2 Flotação em coluna com bomba centrífuga multifásica (skid de flotação)

O sistema experimental é composto por um *skid* multiuso de geração de bolhas, no qual foi utilizada uma coluna feita em resina de acrílico e possui diâmetro interno de 10 cm e altura de 240 cm (6 módulos), um tanque de alimentação de água com capacidade de 50 litros, equipado com trocador de calor (cooler) com serpentina em aço inox 316. O controle da temperatura ocorre pela recirculação de fluido refrigerado utilizando uma unidade de água gelada industrial, marca Maqtermo®, modelo LS 03 AR CF/220/GE, e sensor de temperatura.

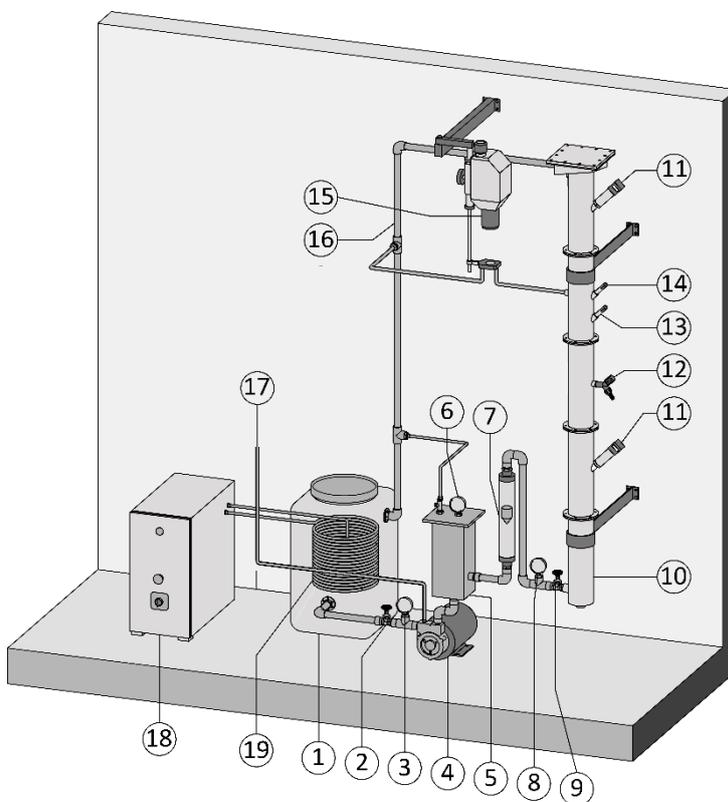


Figura 9. Ilustração esquemática do skid multiuso: 1 – Reservatório, 2 – Válvula gaveta, 3 – Vacuômetro, 4 – Motobomba centrífuga, 5 – Câmara de saída de excesso de ar, 6 – Manômetro, 7 – Rotâmetro de água, 8 – Manômetro, 9 – Válvula agulha, 10 – Coluna de flotação, 11 – Sensor de pressão, 12 – Amostrador, 13 – Sonda de pH, 14 – Sonda de temperatura, 15 – LTM Bsizer, 16 – Tubulação de retorno

Uma bomba centrífuga multifásica (BCM, Nikuni KTM20ND), um tanque de saturação e uma válvula agulha em aço inox 304 (1/2") constituem as principais unidades do sistema de

geração de bolhas. A BCM possui um compartimento especial de sucção de água e injeção de ar diretamente no rotor da bomba, câmara de mistura e saturação ar-líquido (Figura 10)

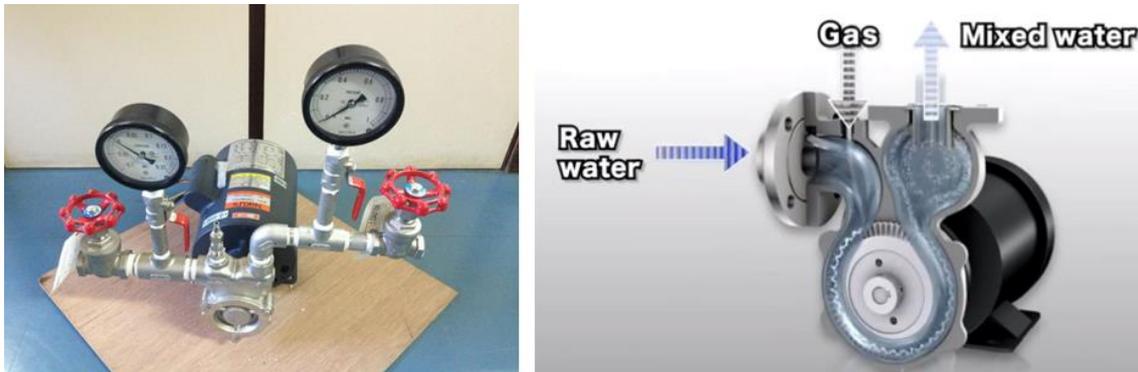


Figura 10. Bomba centrífuga multifásica marca Nikuni, modelo KTM20ND. Fonte: Autor / website Nikuni

3.3. Caracterização de parâmetros de dispersão de gás no skid de flotação

3.3.1 Medição de microbolhas

A determinação dos parâmetros Distribuição do Tamanho de Bolha (DTB) e Diâmetro de Sauter (D_{32}) de microbolhas de ar foi realizada por meio da técnica LTM-BSizer (Rodrigues, 2004). Esta técnica consiste basicamente na amostragem de bolhas junto a coluna de flotação (parte central da coluna) por um amostrador constituído de um tubo de aço. Em seguida, estas amostras são visualizadas em um visor horizontal do tipo “célula cuvete”, equipada com uma fonte de luz. Imagens digitais foram obtidas com o auxílio de uma câmera digital (SONY NEX-3) acoplada a um stereomicroscópio (ZEISS). As imagens capturadas foram processadas em um software de processamento e análise de imagens (Image J[®]) e no MATLAB. Detalhe do LTM-BSizer é mostrado na Figura 11.



Figura 11.: Célula cuvete acoplada à coluna de flotação, para obtenção de imagens por meio da técnica LTM-BSizer utilizando stereomicroscópio e câmera digital

Para a análise das imagens geradas a partir da técnica LTM-BSizer e cálculo de D32 foi utilizado um script MATLAB® versão 5.3.0.10183 (R11), o qual foi elaborado por Englert (2008). O script (programa para computação de um algoritmo sem necessidade de argumentos de entrada ou saída) foi criado para a análise de 10 fotos.

O procedimento de análise de imagens consistiu basicamente das seguintes etapas:

Calibração. A calibração consiste no procedimento para determinar o tamanho real (em micrômetros) de cada pixel da imagem. Uma escala apropriada (1 mm com subdivisões de 10 e 100 μm) foi fixada na mesma posição do plano focal de obtenção das imagens das bolhas.

Carregamento e redimensionamento das imagens. Três grupos de dez imagens digitais de bolhas (arquivos com extensão.jpg) a serem processadas e analisadas foram carregadas no *workspace* do MATLAB®.

Processamento e análise das imagens de bolhas - Uma função (bolha.m) para efetuar o processamento e análise de cada imagem de bolhas foi criada, possuindo as seguintes

subetapas: conversão para tons de cinza, limiarização (thresholding), preenchimento dos “buracos” das bolhas e análise. Estas sub-etapas foram descritas por Englert (2008). As respostas obtidas das análises das imagens pelo script (NP) foram disponibilizadas em planilhas do Microsoft® Excel®. Os resultados foram processados na forma de intervalo de diâmetro das bolhas (d_i), distribuição de tamanho de bolhas (DTB), diâmetro médio (d_m – base numérica) e diâmetro Sauter (D_{32} – base volumétrica).

3.3.2 Medição de holdup, velocidade superficial de ar (J_g), e fluxo de área superficial de bolhas (S_b)

O *holdup* de ar (fração volumétrica de ar) foi calculado pela medição da diferença de pressão (ΔP) entre dois pontos da coluna com utilização de dois sensores de pressão posicionados na coluna de flotação (skid) com distância de 80 cm entre eles. Foi medido primeiramente um valor de ΔP_{br} “branco”, utilizando somente água deionizada sem geração de bolhas, e utilizada a seguinte equação para o cálculo de *holdup*.

$$Holdup = \frac{\Delta P_{br} - \Delta P}{\Delta P_{br}} \quad \text{Eq (4)}$$

onde,

ΔP_{br} = diferença de pressão da amostra - “branco”;

ΔP = diferença de pressão.

O J_g foi calculado pela equação a seguir,

$$J_g = \frac{Q_l \times holdup}{A_t} \times \frac{1000}{360} \quad \text{Eq (5)}$$

onde,

Q_l = vazão de líquido (1000 L.h^{-1});

A_t = área transversal da coluna ($0,00785 \text{ m}^2$)

O S_b foi calculado pela seguinte equação (6):

$$S_b = \frac{6 \times J_g}{D_{32}} \times 1E - 04 \quad \text{Eq (6)}$$

3.3.3 Avaliação dos parâmetros de processo

Em função da importância dos parâmetros no processo de flotação e em virtude das águas produzidas apresentarem diferentes salinidades e valores de tensão superficial, as influências destas condições nos parâmetros de processo foram avaliadas nos ensaios descritos a seguir. O aparato experimental foi operado em uma condição semi-batelada, com recirculação de um volume fixo de 40 L de água deionizada.

- 1) Diferentes vazões de ar (utilizando rotâmetro de ar para controle) e pressão de saturação na bomba centrífuga multifásica: a vazão de líquido foi mantida constante em 1000 L.h^{-1} e a vazão de ar variada a fim de obter as seguintes razões ar/líquido: 5; 7,5 e 10%. Foram aplicadas diferentes pressões com a bomba Nikuni (3; 4; 5; e 6 atm) mediante abertura e fechamento de válvula agulha.
- 2) Influência da temperatura: a temperatura foi controlada mediante uso do trocador de calor. Foram avaliadas as temperaturas de 20°, 25°, 30° e 35° Celsius.
- 3) Salinidade: a salinidade da água foi modificada mediante a adição de diferentes concentrações de NaCl PA (0; 10; 20; 30 g NaCl.L⁻¹), ajustadas através de uma curva de calibração (obtida com condutivímetro Orion Star A212) da concentração de NaCl vs. Condutividade.
- 4) Tensão superficial: Diferentes valores de tensão superficial (72,4; 68,5; 62 mN.m⁻¹) foram obtidos pela adição do tensoativo α -terpineol, conhecido comercialmente como óleo de pinho. A tensão superficial foi medida no Tensiômetro Krüss, modelo 8451, que utiliza o método do anel de duNoüy.

3.3.4 Estudos de geração e concentração de nanobolhas

Nanobolhas geradas pela bomba centrífuga multifásica Nikuni em operação no *skid* foram caracterizadas utilizando a técnica NTA – Nanoparticles Tracking Analyses com o equipamento ParticleMetrix (PMX), da ZetaView®.

Foram feitos ensaios recirculando água no skid por até 3 h para avaliar o efeito dos ciclos de geração de NBs na concentração de NBs. Um ciclo de geração era contabilizado quando o volume total de água utilizado na geração de bolhas ultrapassava a capacidade de armazenagem total do sistema (40 L). Desta forma, amostras eram coletadas em diferentes intervalos de tempo para a determinação da concentração de NBs utilizando a técnica NTA. Foram feitos 2 ensaios para cada valor de pressão (2,5, 3, 4 e 5 atm) na BCM.

3.4. Estudos de tratamento de águas oleosas

3.4.1 Geração de emulsão oleosa em bancada

A emulsão oleosa foi preparada utilizando-se amostra de petróleo médio, fornecida pela REFAP, NaCl PA e um emulsificador de alta rotação Ultra-Turrax MA-102.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do petróleo utilizado no estudo de bancada

Propriedades	Tipo de Óleo
	Médio
Grau API	23
Densidade	0,92

O preparo de emulsão oleosa é feito utilizando 1,5 L uma solução salina com concentração de NaCl PA equivalente a salinidade média da água do mar (30 g.L^{-1}). Na solução salina é feito o gotejamento de 1,6 g de petróleo sendo adicionado lentamente durante 5 minutos. Após a adição do óleo, é feita a agitação com o emulsificador Ultra-Turrax com rotação de 24.000 rpm durante 10 minutos. A emulsão resultante foi colocada em uma célula de separação de óleo livre/emulsão oleosa, com capacidade de 2L, feita de acrílico, com uma saída na parte inferior, e foi deixada em repouso por 1 hora para a separação de fases. Após o repouso, foram retirados pela saída desta célula, 800 mL da emulsão e mantidos sob agitação durante 1 min utilizando um agitador mecânico (Fisatom713D). Após a agitação, foram coletadas amostras para determinação de teor de óleo e turbidez.

A Figura 12 apresenta o fluxograma geral do sistema de preparo de águas oleosas em escala de bancada.

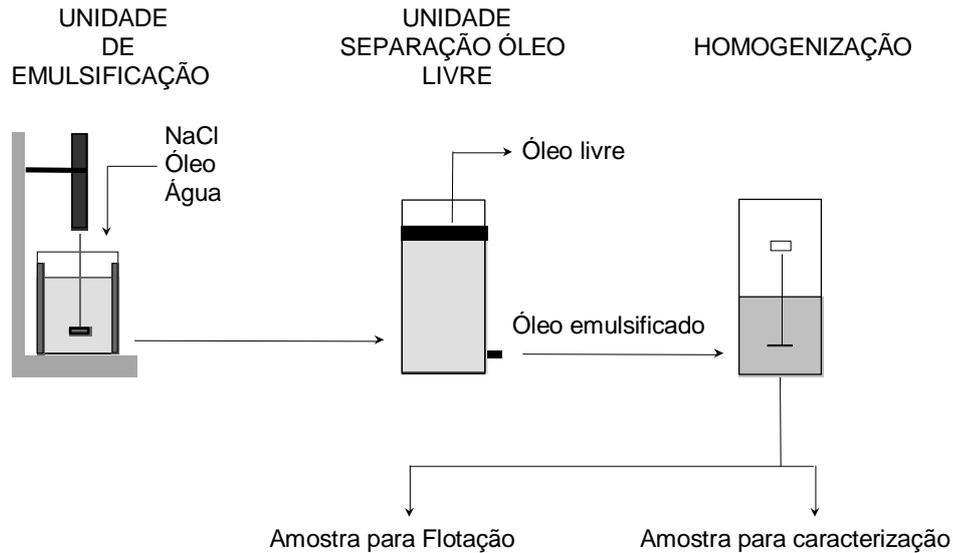


Figura 12. Fluxograma do sistema de preparo de águas oleosas em escala de bancada.

3.4.2 Tratamento de emulsão oleosa por floculação-FAD em bancada

O aparato de floculação-flotação por ar dissolvido (FAD) em bancada é mostrado na Figura 13. Após separação de fases, 800 mL de emulsão oleosa foram transferidos para a célula de floculação-flotação. O floculante foi adicionado na concentração desejada, seguido de ajuste de pH com NaOH 1% (pH 7). Após, foi realizado 1 min de agitação rápida (1450 rpm) e 4 min de agitação lenta (40 rpm) para a quebra de emulsão e formação de flocos, e por fim a FAD foi realizada pela injeção de água saturada com ar em uma taxa de reciclo de 25% (200 mL). Para a saturação do ar em água, uma solução salina ($\text{NaCl } 30 \text{ g.L}^{-1}$) a pH 7 foi utilizada no procedimento descrito na Figura 13. Após 5 min de flotação, alíquotas do tratado foram recolhidas na base da célula para medidas de TOG e turbidez.

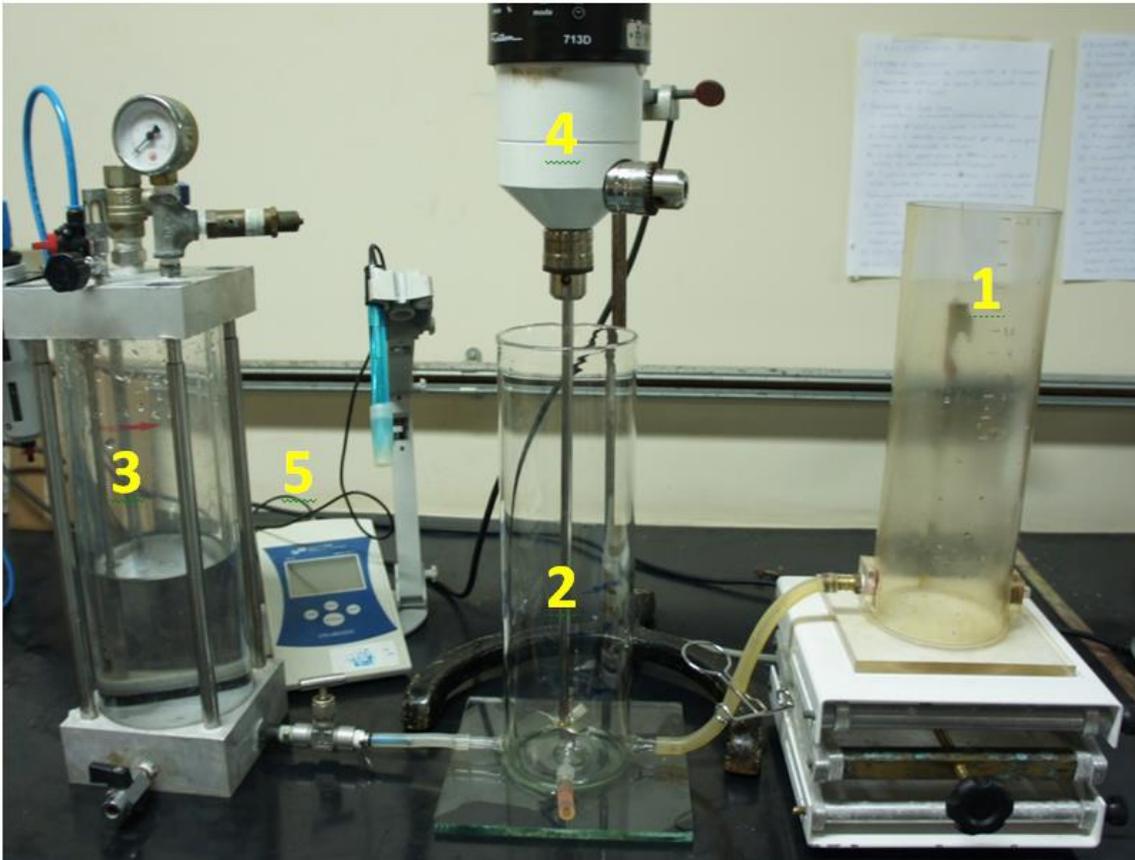


Figura 13. Sistema de bancada para floculação-flotação por ar dissolvido (FAD) de efluente oleoso. 1) Célula em acrílico (2 L) para separação de fases (óleo livre/emulsão oleosa); 2) Célula de vidro (2 L) para floculação-flotação; 3) Vaso saturador (3 L); 4) Agitador mecânico (Fisatom 713D); 5) Medidor de pH (Denver Instruments® UB-10)

Os estudos de floculação-flotação por ar dissolvido-FAD de águas oleosas foram realizados para avaliação dos seguintes efeitos na concentração residual de TOG e turbidez:

- 1) concentração de reagente floculante (Dismulgan, 1; 3; 5; 7; 10 e 15 mg.L⁻¹),
- 2) pressão de saturação (2,5; 3,5 e 5 e 6 atm)

3.5. Técnicas analíticas

3.5.1 Determinação de TOG

A concentração de óleo, nos estudos de bancada, foi determinada com um analisador de teor de óleo marca Horiba OCMA – 350.

A determinação da concentração de óleo no Horiba é baseada na medição da absorção de energia no espectro do infravermelho, na faixa de comprimento de 3,5-3,6 μm . Segundo o

princípio deste equipamento a quantidade de energia absorvida é diretamente proporcional à concentração de óleo contida na amostra. Para a extração do óleo contido na amostra, foi necessário utilizar o solvente poli-(triclorofluoretileno) S-316.

3.5.2 Tensão Superficial

As medidas de tensão superficial foram realizadas com um Tensiômetro Krüss, modelo 8451, que utiliza o método do anel de duNoüy. O procedimento foi verificado pela medida da tensão superficial da água deionizada.

3.5.3 Densidade

A densidade do óleo foi determinada por picnometria.

3.5.4 Grau API

O grau API foi determinado conforme a equação:

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

Eq. (7)

Onde ρ – densidade do óleo em g.cm^{-3}

3.5.5 Turbidez

A turbidez da emulsão oleosa e do efluente tratado foi medida com um turbidímetro, marca Hach modelo 2100N.

4. RESULTADOS

4.1 Influências das condições de operação nos parâmetros de dispersão de ar

4.1.1 Efeito da Pressão de saturação e razão ar-líquido

A Tabela 4 apresenta os resultados da influência da pressão de saturação da bomba e a razão ar-líquido.

Tabela 4 - Parâmetros de flotação em função da pressão de saturação e razão ar-líquido. Condições: 1000 L.h⁻¹; temperatura = 22 ± 1 °C; tensão superficial = 72,4 mN.m⁻¹ ± 0,5

Pressão de saturação (atm)	Razão ar/líquido (%)	D32 (µm)	Holdup (%)	Jg (cm.s ⁻¹)	Sb (s ⁻¹)
3	5	60	0,12	0,0043	4,3
	7,5	69	0,48	0,0171	14,8
	10	66	0,6	0,0213	19,4
4	5	64	0,96	0,034	31,9
	7,5	70	1,2	0,0425	36,5
	10	70	1,2	0,0425	36,5
5	5	62	0,96	0,034	32,9
	7,5	73	0,96	0,034	28
	10	67	1,08	0,0383	34,3
6	5	67	0,96	0,034	30,5
	7,5	68	1,08	0,0383	33,8
	10	68	1,08	0,0383	33,8

Com a tensão superficial da água DI controlada e fixa em aproximadamente 72 mN.m⁻¹ para todos os ensaios, a temperatura em 22°C, não foram observadas variações no D32, que ficou entre 60 e 70 µm. Houve uma elevação dos valores de *holdup* e Sb para valores de pressão acima de 3atm (*holdup* de 0,12 a 0,6% e Sb de 4,1 a 19 s⁻¹), entre 4-6 atm o *holdup* ficou entre 0,9 e 1,2% e o Sb entre 28 e 36 s⁻¹

Para a sequência dos ensaios, foi determinada a utilização da condição ótima de operação da bomba na geração de bolhas. A condição selecionada foi a de pressão de saturação de 4atm e razão de 7,5% de ar, pois apresenta as condições ótimas de tamanho de bolhas e dispersão de ar. Em relação a pressões de saturação maiores, utilizar 4 atm representa um gasto energético menor, fator de extrema importância no projeto de um sistema de efluentes que corrobora com a seleção desta condição (Takahashi, 1979).

A distribuição do tamanho de bolhas na condição de pressão de operação de 4atm e razão ar/líquido de 7,5% na BCM Nikuni, indica que 84% das bolhas geradas apresentam diâmetro inferior a 60 μm . O maior número de bolhas (30%) está na faixa de diâmetros entre 30 e 40 μm . Um exemplo da distribuição do tamanho de bolhas nesta condição é apresentado na Figura 14.

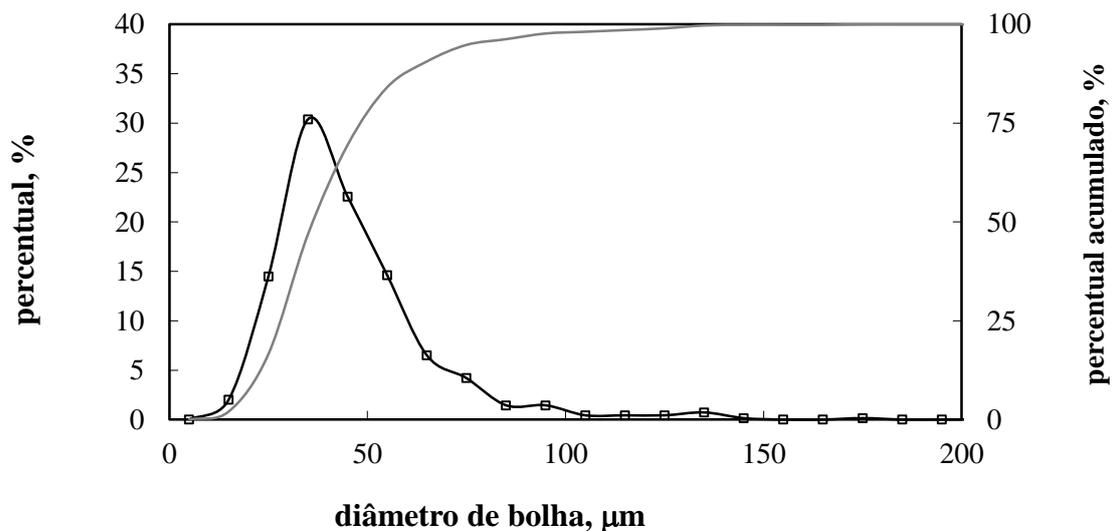


Figura 14. Distribuição do tamanho de bolhas (DTB) em base numérica, para a condição de $P_{\text{sat}} = 4\text{atm}$, vazão de líquido = $1\text{m}^3/\text{hora}$, razão ar/líquido = 7,5%

4.1.2 Efeito da Temperatura

A tabela 5 apresenta os resultados obtidos com a variação da temperatura da água tratada.

Tabela 5 - Parâmetros de flotação em função da temperatura. Condições: 1000 L.h⁻¹; Pressão de saturação = 4 atm; razão ar/líquido = 7,5 %, tensão superficial = 72,4 mN/m ± 0,5.

Temperatura (°C)	D32 (µm)	Holdup (%)	Jg (cm.s ⁻¹)	Sb (s ⁻¹)
20	74	0,84	0,0298	24
25	74	0,84	0,0298	24,2
30	87	0,85	0,0299	20,7
35	74	0,72	0,0296	20,8

Foram obtidos D32 entre 74 e 87 µm. Foi verificada uma diminuição do Sb com o aumento da temperatura. O efeito da temperatura no diâmetro de bolhas é conhecido devido ao incremento no volume de gás com a temperatura, favorecendo a nucleação de bolhas e condições turbulentas que facilitem a coalescência e o aumento do diâmetro de Sauter (Pérez-Garibay *et al*, 2012)

4.1.3 Efeito da salinidade

Os diâmetros de Sauter obtidos ficaram em uma faixa entre 68-105 µm. Para uma baixa salinidade (10 g.L⁻¹), o D32 foi próximo ao da água pura (DI). Para concentrações de sal de 20 e 30 g.L⁻¹, foram obtidos valores de D32 superiores a 87 µm. A distribuição do tamanho de bolhas na concentração de 10 gNaCl/L mostra que 82% das bolhas geradas apresentam diâmetro menor que 60 µm. O maior número de bolhas está na faixa de diâmetros entre 30 e 40 µm (27,5%). Foi reportada a redução do Jg e do Sb com o aumento da salinidade. Os resultados estão apresentados na Tabela 6:

Tabela 6. Parâmetros de flotação em função da salinidade. Condições: 1000 L.h⁻¹; Pressão de saturação = 4 atm; razão ar/líquido = 7,5 %; temperatura = 22 ± 1 °C, tensão superficial = 72,4 mN.m⁻¹ ± 0,5.

Salinidade (g.L ⁻¹)	D32 (µm)	Holdup (%)	Jg (cm.s ⁻¹)	Sb (s ⁻¹)
0	72	0,84	0,0296	29,6
10	68	0,95	0,0338	29,7
20	106	0,6	0,0211	12
30	88	0,24	0,0084	5,8

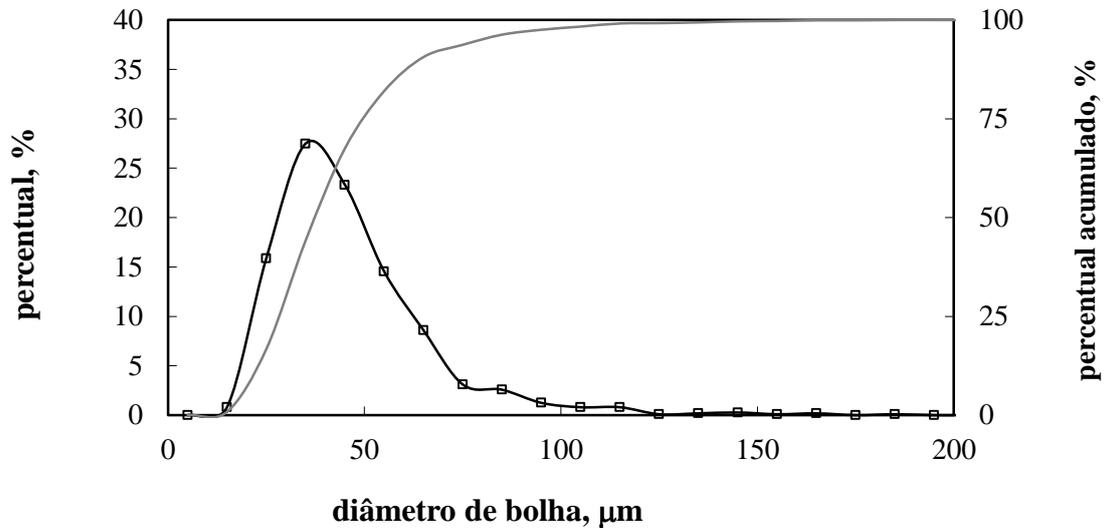


Figura 15. Distribuição do tamanho de bolhas (DTB) em base numérica, na concentração de 10 gNaCl.L^{-1}

Neste estudo, foi verificada uma tendência oposta à reportada em literatura - aumento do tamanho de bolha com o aumento da salinidade. Este fato pode ter ocorrido devido a uma limitação do sistema LTM-Bsizer quando operando com altas concentrações de sal, próximas a salinidade do mar. Foi percebido um comportamento atípico das bolhas referente ao seu posicionamento na imagem, além de pontos de incrustação salina na célula cuvete. Neste ensaio, foi verificado que o aumento da salinidade propiciou que as bolhas visualizadas na célula cuvete permanecessem com alta mobilidade, dificultando a operação do experimento.

4.1.4 Efeito da Tensão superficial

A tabela 7 apresenta os resultados obtidos para os estudos dos efeitos da tensão superficial nos parâmetros de flotação.

Tabela 7. Parâmetros de flotação em função da tensão superficial (reduzida via adição de α -Terpineol). Condições: 1000 L.h^{-1} ; Pressão de saturação = 4 atm; razão ar/líquido = 7,5 %; temperatura = $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tensão Superficial (mN.m ⁻¹)	D32 (μm)	Holdup (%)	Jg (cm.s ⁻¹)	Sb (s ⁻¹)
72,5	67	1,2	0,0425	38,3
68,5	57	5,5	0,194	205,4
62	62	6,8	0,2416	235

Foi verificado que a diminuição da tensão superficial causa a diminuição do D32, sendo que o menor valor observado foi de 57 μm, com uma tensão superficial de 68,5 mN.m⁻¹. As imagens geradas na concentração micelar crítica (CMC) não puderam ser analisadas devido ao grande volume de bolhas amostradas na célula. Estas bolhas ficavam sobrepostas, impedindo o procedimento de análise das imagens pelo software computacional. Portanto, estes resultados não foram computados.

A distribuição do tamanho de bolhas (DTB) com a tensão superficial de 68,5 mN.m⁻¹ indica que 87,8% das bolhas geradas apresentam diâmetro menor que 60 μm. O maior número de bolhas está nas faixas de diâmetros entre 20 e 30 μm (30%), e 30 e 40 μm (30,4%). Não foram geradas bolhas maiores que 110 μm nesta condição.

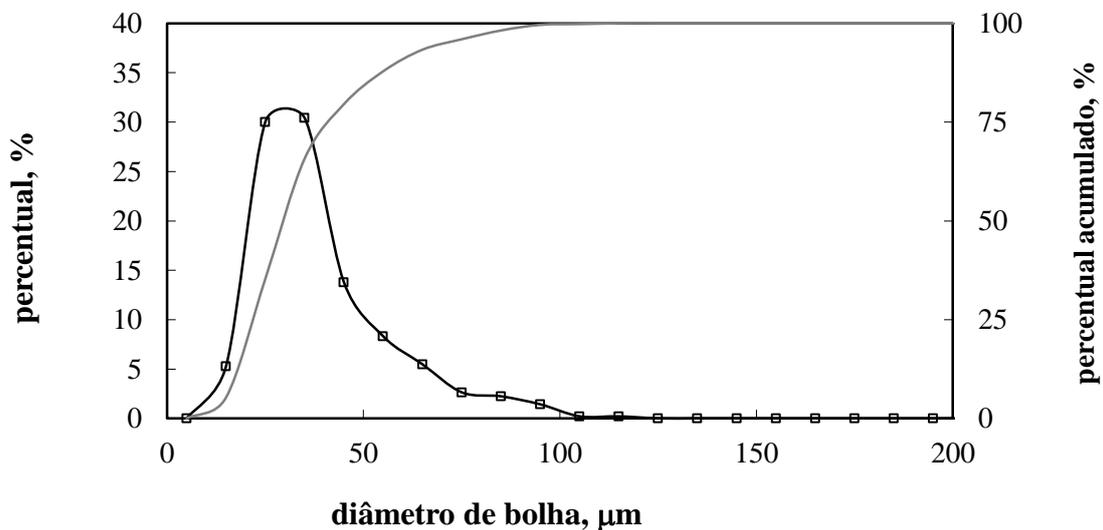


Figura 16. Distribuição do tamanho de bolhas (DTB) em base numérica, para tensão superficial de 68,5 mN/m.

Os resultados obtidos nos estudos com tensoativo apresentam bolhas com D32 similares aos reportados em ensaios com tensão superficial da água DI. Ocorreu uma importante elevação nos valores de *holdup* e *Sb*, que atingira valores, respectivamente, de 6,8% e 235 s^{-1} , com uma tensão superficial de 62 mN/m. Este resultado é considerado como bastante significativo em termos de aplicações industriais de flotação em tratamento de efluentes, pois é acreditado que o incremento do *Sb* aumenta a chance de captura de partículas finas por bolhas pequenas, devido à maior taxa de contato entre as microbolhas de ar e os flocos, e ao maior tempo de residência no processo (Pérez-Garibay *et al*, 2012). Finch *et al.* (2000) sugere também que a adição de agente surfactante retarde o processo de coalescência de bolhas.

4.1.5 Caracterização de nanobolhas geradas por BCM

A concentração de nanobolhas geradas pela BCM foi avaliada em razão dos ciclos de recirculação de 40 litros de água DI pelo sistema. Os resultados estão expressos em NBs/mL, apresentados nas figuras a seguir.

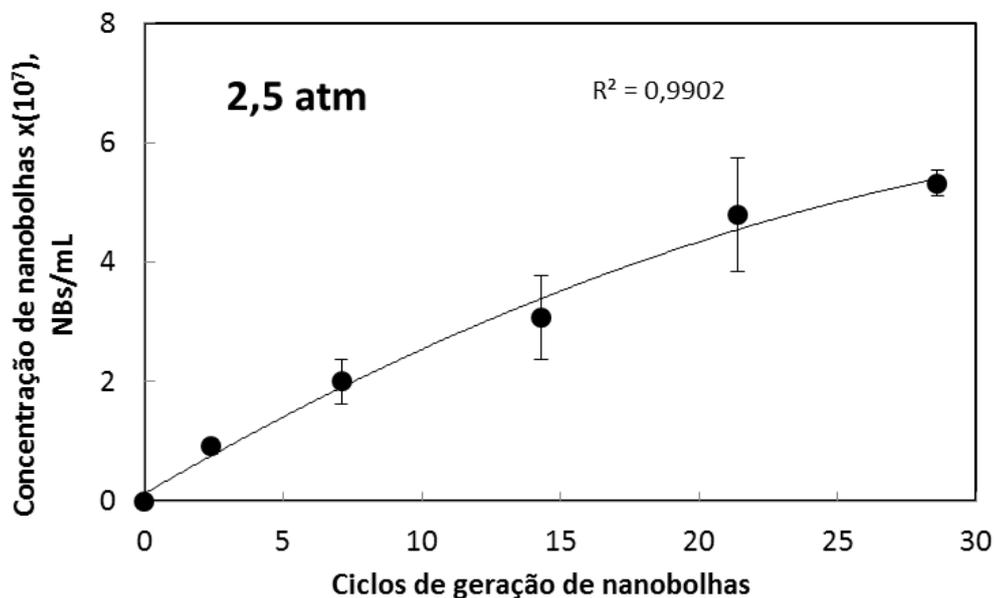


Figura 17. Concentração de nanobolhas ($\times 10^7$ NBs/mL) por ciclos de geração de nanobolhas, na pressão de descarga de 2,5 atm.

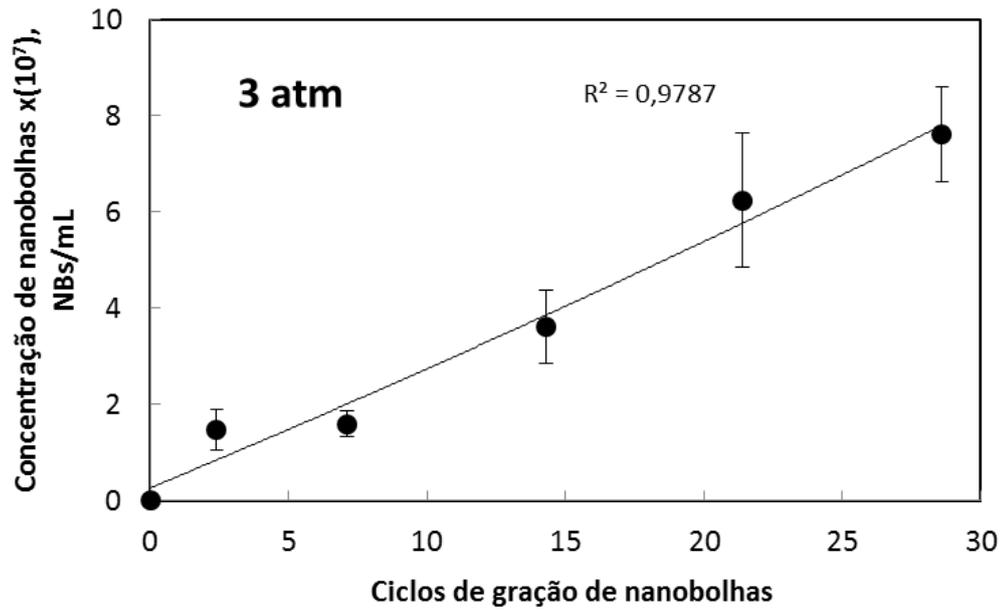


Figura 18. Concentração de nanobolhas ($\times 10^7$ NBs/mL) por ciclos de geração de nanobolhas, na pressão de descarga de 3 atm.

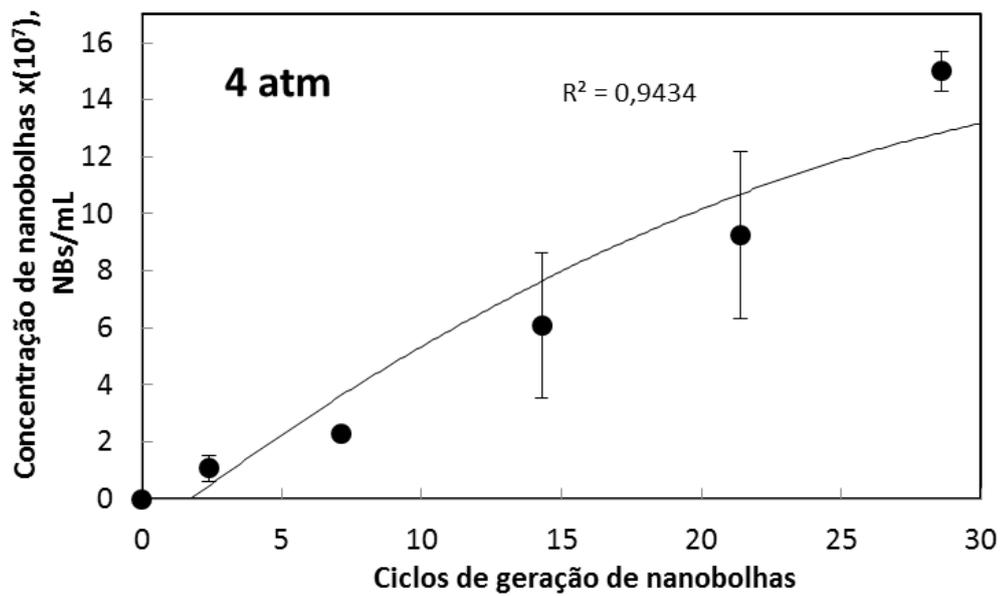


Figura 19. Concentração de nanobolhas ($\times 10^7$ NBs/mL) por ciclos de geração de nanobolhas, na pressão de descarga de 4 atm.

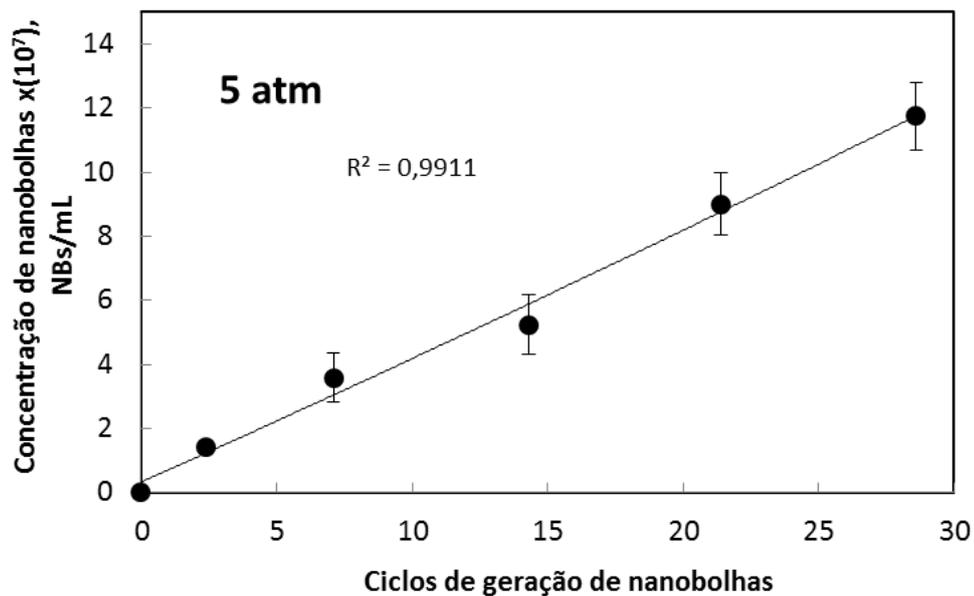


Figura 20. Concentração de nanobolhas ($\times 10^7$ NBs/mL) por ciclos de geração de nanobolhas, na pressão de descarga de 5 atm.

Experimentos foram realizados em duplicada para cada condição, sendo reportados os valores médios. Foi observada uma tendência de aumento da concentração das nanobolhas com o número de ciclos de geração. Na geração de bolhas por uma BCM, além do mecanismo de cavitação hidrodinâmica, que ocorre no processo FAD (Rubio et al., 2002), também é atuante o cisalhamento do ar pelos rotores da bomba. Desta forma, este aumento de concentração em função dos ciclos de geração de nanobolhas, valida a alta estabilidade e resistência destas bolhas.

Para a avaliação do efeito da pressão de descarga da BCM na concentração de nanobolhas, foi fixado o tempo de 60 min (29 ciclos de geração), pelo fato desta condição ter apresentado os maiores valores obtidos. A Figura 21 mostra as concentrações de nanobolhas medidas para diferentes pressões de saturação. Foram obtidos valores de concentração de nanobolhas maiores para pressões de saturação mais elevadas, ou seja, quando a quantidade de ar dissolvido em água é maior, existe uma geração espontânea de nanobolhas mais elevada. Este mecanismo é semelhante ao que ocorre na geração de microbolhas (item 4.1.1).

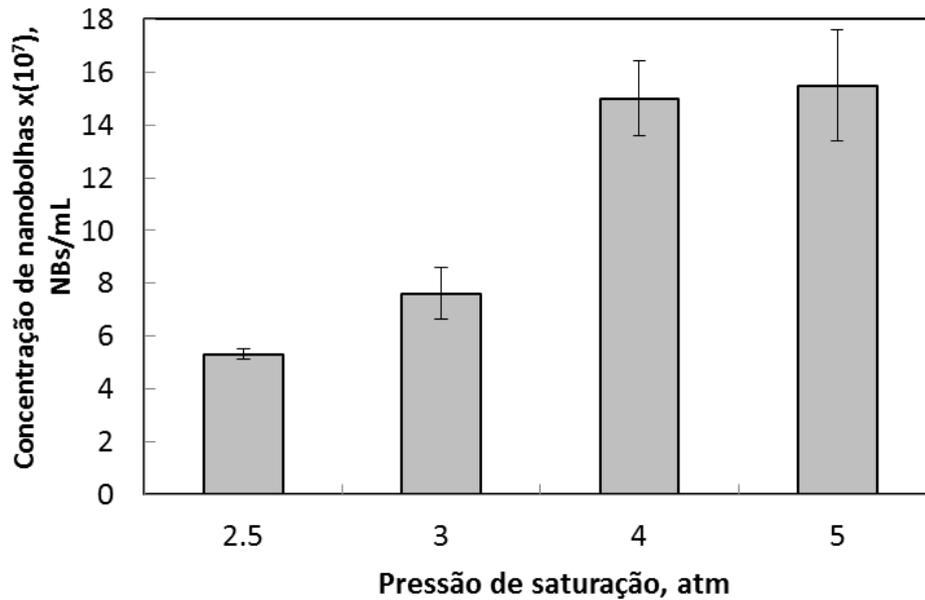


Figura 21. Concentração de nanobolhas por pressão de saturação da BCM, após 29 ciclos de geração.

4.2. Estudos de tratamento de água oleosa

A metodologia de geração de emulsão (água produzida) em escala de bancada permitiu produzir águas oleosas com as características físico-químicas apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Características físico-químicas das emulsões produzidas em nível de bancada

Propriedade	Emulsão
Concentração de óleo, mg.L ⁻¹	200 - 700
Turbidez, NTU	150 – 200
pH	5,5 - 6,3
Concentração de NaCl, g/L	30
Temperatura, °C	22
Tensão Superficial, mN/m	54,48
Grau API	23

4.2.1 Otimização de dosagem de reagentes e parâmetros de flotação

A Figura 22 mostra a variação da concentração de óleo na alimentação e a variação de concentração de óleo residual após a FAD, com a pressão de saturação da FAD em 5 atm, em diferentes concentrações de floculante.

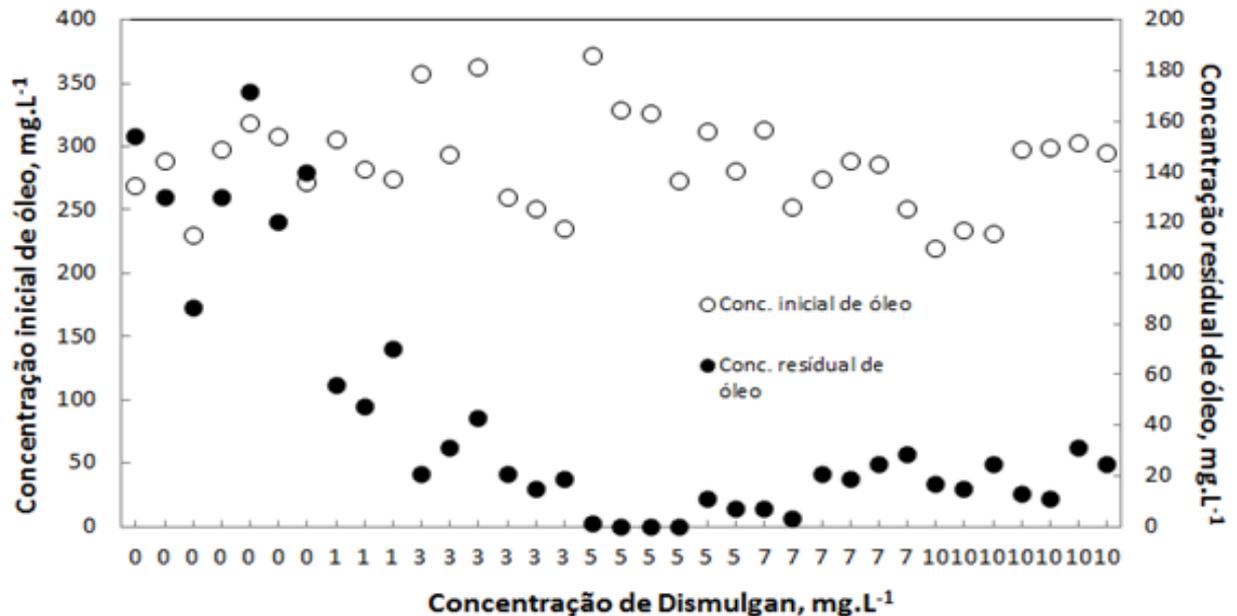


Figura 22. Eficiência de remoção de óleo por flocação-flotação por ar dissolvido (FAD) em bancada em função da concentração de floculante (Dismulgan) para cada ensaio isolado. Condições: pH 7; $P_{\text{sat}} = 5$ atm.

A meta técnica de tratamento (valor de óleo residual menor que 29 mg.L^{-1}) foi atingida quando utilizadas concentrações de $5 - 7 \text{ mg.L}^{-1}$ de Dismulgan. Esta poliacrilamida catiônica, de composição química confidencial, é o agente atualmente empregado em processos de tratamento nas plataformas marítimas da Petrobrás. Pode-se inferir que a concentração de 5 mg.L^{-1} apresenta a melhor relação custo-benefício no emprego deste reagente, uma vez que é a menor concentração de reagente na qual são obtidas taxas de eficiência adequadas ao processo, com teores de óleo residual dentro dos padrões de emissão para águas produzidas.

Os efluentes com maior concentração inicial de óleo apresentam maior facilidade para o tratamento devido à maior probabilidade de colisão entre flocos e bolhas de ar. É importante relatar que com a dosagem de 5 mg.L^{-1} foram obtidas amostras com TOG residual reduzido a

zero, corroborando com a escolha dessa dosagem como ótima para o tratamento de águas oleosas.

A Tabela 9 apresenta um resumo dos resultados obtidos nos ensaios realizados nas pressões 2,5; 3,5; 5 e 6 atm, utilizando-se o branco (0 mg.L⁻¹ de dismulgan) e 5 mg.L⁻¹ de dismulgan.

Tabela 9 - Efeito da pressão de saturação sobre a eficiência nas concentrações de flocculantes estudadas.

Pressão (bar)	Conc flocculante (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)	Conc inicial de óleo (mg.L ⁻¹)	Conc residual de óleo (mg.L ⁻¹)	Turbidez Final (NTU)
2,5	0	32	354	241	83
	5	81	377	71	23
3,5	0	38	434	269	77
	5	93	378	28	13
5	0	66	373	127	60
	5	100	428	0	9
6	0	64	407	146	63
	5	97	423	13	11

Foi observado que na pressão de 2,5 atm a eficiência de remoção de óleo no efluente no ensaio com 5 mg.L⁻¹ de Dismulgan fica acima da meta técnica de tratamento (29 mg.L⁻¹). Isto se deve provavelmente a menor quantidade de microbolhas geradas nesta pressão de saturação. Nas pressões de 3,5 , 5 e 6 atm, os resultados de eficiência atingem a meta técnica de tratamento, conforme CONAMA nº393. Este resultado obtido em baixa pressão (3,5 atm) é importante devido a menor demanda energética requerida nestas condições. Este fato pode ser atribuído a baixa tensão superficial da emulsão oleosa, 54,58 mN/m, na emulsão sintética feita em bancada, e portanto a uma menor energia requerida para formação de bolhas (Takahashi *et al*, 1979).

5. CONCLUSÕES

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

- Nos ensaios realizados no *skid*, foram medidos e calculados parâmetros de dispersão de ar importantes na flotação. Verificou-se que fixando tensão superficial em aproximadamente 72 mN/m, temperatura em 22°C; e variando a P_{sat} de 3-6 atm e razão ar/líquido de 5-10%; o D_{32} ficou entre 60-70 μm , valores bastante próximos daqueles reportados em literatura para sistema de geração de bolhas semelhante (Rodrigues, 2004). Com a adição de tensoativo e obtenção de um valor de tensão superficial de 62 mN/m, o *holdup* e S_b , respectivamente, atingiram valores de 6,8% e 235 s^{-1} . Estes altos valores são importantes para o aumento da probabilidade captura de partículas e/ou gotículas de óleo pequenas por bolhas de tamanho reduzido.
- Foi determinada uma condição ótima de operação da BCM para geração de bolhas, na pressão de saturação de 4atm, razão ar/líquido de 7,5% e taxa de aplicação de 1000 litros.hora⁻¹. Esta condição será aplicada em estudos na escala piloto para a flotação de óleos.
- Foram avaliados os efeitos da pressão de descarga e ciclos de geração na concentração de nanobolhas produzidas por uma BCM. Ficou caracterizada a tendência de aumento da concentração de nanobolhas com os ciclos de geração. Foram geradas altas concentrações de nanobolhas (15×10^7 nanobolhas/mL), e estes valores foram maiores em pressões de saturação da BCM mais elevadas.
- Foi desenvolvida uma metodologia em escala de bancada que permitiu o preparo com boa reprodutibilidade de emulsões óleo/água, entre 408 a 465 mg.L^{-1} , contendo 30 g.L^{-1} de NaCl. Utilizando a concentração de 5 mg.L^{-1} do floculante Dimulgan, foi possível remover 100% do óleo contido em águas oleosas.
- O estudo do emprego de diferentes pressões de saturação na FAD de bancada para remoção de óleo, mostrou que aplicando uma baixa pressão (3,5 atm), foi possível obter um efluente tratado com concentração residual de óleo abaixo da meta técnica e padrão de emissão (menor que 29 mg.L^{-1}).

6. ESTUDOS FUTUROS

6.1. Montagem de planta piloto e estudos futuros

6.1.1 Sistema de geração de emulsão simulada

No preparo de emulsão oleosa água é bombeada por uma bomba helicoidal a uma pressão de 12 atm. No ramal de descarga da bomba é realizada a injeção de petróleo, à montante de um constritor de fluxo (válvula agulha), utilizando bomba dosadora de pistão (OMEL DMP-02). A queda de pressão na válvula agulha é medida com dois manômetros posicionados à montante e à jusante. Dois tanques de 1 m³ cada são utilizados para armazenamento da emulsão. A adição de sal é feita diretamente no tanque de armazenamento de emulsão e uma bomba centrífuga (Schneider BCR 2000, ¾ cv) é utilizada para circular a emulsão entre os dois tanques e promover a dissolução completa do sal (30 kg/m³). Ao fim deste procedimento é obtida uma emulsão oleosa com concentração salina similar à água do mar.

A unidade de preparo de emulsão oleosa é mostrada em detalhe na Figura 23.



Figura 23. Unidade de preparo de emulsão oleosa. 1. Tanque pulmão para alimentação de água; 2. Bomba helicoidal; 3. Ponto de injeção de petróleo; 4. Válvula agulha (constritor de fluxo); 5. Medidores de pressão (ΔP); 6. Tanque pulmão de armazenamento de emulsão

6.1.2 Sistema floculador-flotador

Após preparo da água produzida simulada, uma bomba centrífuga multifásica bombeia a emulsão e a injeção de ar atmosférico é realizada na câmara de sucção da bomba, onde ocorre uma zona de pressão negativa. O excesso de ar é aliviado em um vaso de pressão (2 L) para evitar a formação de bolsões de ar indesejados na coluna de flotação. Na entrada de um floculador hidráulico um constritor de fluxo (válvula agulha) promove a cavitação e formação de micro e nanobolhas. Também na entrada do floculador hidráulico é realizada a injeção dos reagentes floculantes e o ajuste de pH via adição de NaOH. No floculador hidráulico, ocorre a formação de flocos aerados, que são alimentados na coluna de flotação por uma entrada

lateral. Uma corrente de topo recolhe o lodo para um tanque de secagem. Na base da coluna ocorre a saída do líquido clarificado (tratado).

A unidade de floculação-flotação de água produzida simulada é mostrada na Figura 24.



Figura 24. Unidade de floculação-flotação de água produzida simulada. 1. Bomba centrífuga multifásica para geração de bolhas; 2. Fluxômetro de injeção de ar; 3. Tanque alívio de excesso de ar; 4. Medidor de vazão; 5. Válvula agulha; 6. Medidores de pressão; 7. Bombas dosadoras de reagentes de floculação; 8. Ponto de injeção de reagentes de floculação; 9. Floculador hidráulico; 10. Coluna de flotação.

6.2. Estudos em escala piloto

Serão validadas as condições de operação da BCM estudadas em escala de bancada e semi-piloto. A principal meta específica dessa fase dos estudos será avaliar o efeito da taxa de aplicação na eficiência de flotação (remoção de óleo, cor e turbidez), variando a vazão de alimentação do sistema. A taxa de aplicação será estudada nos valores de 10; 12,5; 15 e 17,5 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Será estudada a possibilidade de utilização de sistema de injeção de nanobolhas para auxiliar na agregação de óleo. Estes estudos tem previsão de término para o segundo semestre de 2016, dentro do cronograma do projeto Tecnova.

A partir dos resultados gerados nesta etapa, será proposta a patente de uma unidade compacta de floculação-flotação para tratamento de água produzida em plataformas marítimas de extração de petróleo. Espera-se que os conhecimentos desenvolvidos no presente estudo sirvam de base científica para permitir ao sistema um elevado nível de eficiência em altas taxas de aplicação.

6. REFERÊNCIAS

- Adamson, A.W., 1976. Physical chemistry of surfaces, 3a edição, John Wiley & Sons, New York.
- Atarah, J. 2009. The use of Flotation Technology in Produced Water Treatment in the Oil & Gas Industry. Dissertação de Mestrado. Universidade de Stavanger.
- Bakke, T.; Klungsøyr, J.; Sanni, S. 2013. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. *Marine Environmental Research*, 92: pp. 154-169.
- Bennet, G. F., The removal of oil from wastewater flotation: A review, Vol. 18, pp. 189-253, 1988.
- Bratby, J., Marais, G.V.R. Flotation. 1977. In: Purchas, D.B. (Ed.), *Solid/Liquid Separation Equipment Scale-Up*. Upland Press, pp. 155–168.
- Bratby, J., 2006. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. *International Water Association* 450pp.
- Calgaroto, S. Wilberg, K., Rubio, J., 2014. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation. *Minerals Engineering*, 60, pp 33-40
- Carissimi, E., Rubio, J, 2005. The flocs generator reactor—FGR: a new basis for flocculation and solid–liquid separation. *International Journal Mineral Processing*, 75(3–4):237–47.
- Coday, B.D.; Xu, P.; Beaudry, E.G.; Herron, J.; Lampi, K.; Hancock, N.T.; Cath, T.Y. 2014. The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater and other complex and difficult liquid streams. *Desalination*, 333: pp. 23-35.
- Craig, V.S.J. 2004. Bubble coalescence and specific-ion effects. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 9 pp. 178–184.
- Craig, V.S.J.; Ninham, B.W.; Pashley, R.M. 1993. Effect of electrolytes on bubble coalescence *Nature*, 364, pp. 317–319.
- Da Rosa, J.J., Rubio, J., 2005. The FF (flocculation–flotation) process. *Minerals Engineering*, 18:701-707.
- Da Rosa, J.J., 2002. Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação: Processo FF. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre.
- Elkins, P.; Vanner, R.; Firebrace, J. 2005. Management of produced water on offshore oil installations: A comparative assessment using flow analysis. Policy Studies Institute (PSI) Working Paper, London, 89p.
- Elmahdy, A.M., Mirnezami, M., Finch, J.A., 2008. Zeta potential of air bubbles in presence of frothers. *Int. J. Mineral Process.* 89 (1–4), 40–43.
- Englert, A. H., 2008. Flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de força de interação bolha-partícula. Tese de doutorado, 161p., PPGEM-UFRGS, Porto Alegre.

Etchepare, R., 2012. Integração de processos no tratamento de efluentes de lavagem de veículos para reciclagem de água, Dissertação de Mestrado, 152p., PPGEM-UFRGS, Porto Alegre.

Fakhru'l-razi, A.; Alireza, P.; Luqman, C.A.; Dayang, R.A.B; Sayed, S.M.; Zurina, Z.A. 2009. Review of Technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170: pp. 530-551.

Fan, M. Tao, D., Honaker, R., Luo, Z. Nanobubble generation and its application in froth flotation (part I): nanobubble generation and its effects on the properties of microbubble and millimeter scale bubble solutions. *Mining Science and Technology*, 20 (1), 1-19. 2010.

Fan, M., Chao, Y., Tao, D., 2012. Fundamental studies in nanobubble generation and applications in flotation. *SME-Meeting*, pp. 457-469

Farag, A.M. & Harper, D.D. 2014. A review of environmental impacts of salts from produced water on aquatic resources. *International Journal of Coal Geology*, 126: pp. 157-161.

Féris, L.A.; Rubio, J., 1999. Dissolved air flotation (FAD) performance at low saturation pressures. *Filtration Separation*, 36(9)61-65.

Figueredo, K.S.L. 2010. Estudo da água produzida em diferentes zonas de produção de petróleo, utilizando a hidroquímica e a análise estatística de parâmetros químicos. Dissertação de Mestrado em Química. Natal: Programa de Pós-Graduação em Química – UFRN, 123p.

Figueredo, K.S.L.; martínez-huitle, C.A.; Teixeira, A.B.R.; Pinho, AL.S.; Vivacqua, C.A.; Silva, D.R. 2014. Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different productions zones of mature fields in the Potiguar Basin – Brazil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 116: pp. 109-114.

Finch, J.A., Xiao, J., Hardie, C., Gomez, C.O., 2000. Gas dispersion properties: bubble surface area flux and gas holdup. *Minerals Engineering* 13, 365-372

Fordedal, H., Nodland, E., Sjöblom, J., Kvalheim, O.M., 1995. 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.

Gabardo, I.T. 2007. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. Tese de Doutorado em Química. Natal: Programa de Pós- Graduação em Química – CCET/UFRN, 250p.

Gabardo, I.T.; Platte, E.B.; Araujo, A.S.; Pulgatti, F.H. 2011. Evaluation of produced water from Brazilian offshore platforms. Cap. 3 In: *Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies*. Lee, K. & Neff, J. (eds.). Springer Science, 608p.

Gomes, A., 2014. Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

González, G., Franco, Z. A., Tavares, A. F. C., Dibai, A. J. V., Porto, J. H. S., 1998. Emulsões e borras (parte1): teoria da formação e quebra das emulsões, *Boletim Técnico PETROBRÁS*, Rio de Janeiro, Vol. 31, pp. 95-103.

- Green, J., Trett, M.W., 1989. The fate and effects of oil in freshwater, Elsevier Science Publishers LTD, "Published in association with the British Petroleum Company, England, 338p.
- Gregory, R., Zabel, T.F, Edzwald, J.K., 1999. Sedimentation and Flotation. Em: Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, 5^a ed., Letterman, R.D. (Ed.), McGraw-Hill, pp.1248 p.
- Han, M., Kim, T., Kim, H., Park, S., 2007. Flocculation options in DAF. Em: 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems, Seoul (Coréia do Sul).
- Igunnu, E.T. & Chen, G.Z. 2012. Produced water treatment technologies. International Journal of Low-Carbon Technologies, 0: pp. 1-21
- Isehunwa, S.O. & Onovae, S. 2011. Evaluation of produced water discharge in the Niger-Delta. ARPN Journal of Engineering and Applied Science, 6: (8) pp. 66-72.
Journal of Membrane Science, 373: pp. 178-188.
- Kiuru, H. J., 2001. Development of dissolved air flotation technology from the first generation to the newest (third) one (DAF in turbulent flow conditions). Water Science and Technology, 43(8):107-15.
- Lee, C.H., An, D.M., Kim, S.S., Ahn, K. H., Cho ,S.H., 2007. Full scale operation of dissolved air flotation process using microbubble generating pump. Em: The 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems, Seoul (Coréia do Sul).
- Leech, C.A., 1987. Oil flotation processes for cleaning oil field produced water. AIChE Annual Meeting, Houston.
- Levine, S., Sanford, E., 1985. Stabilisation of emulsions droplets by fine powders, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 63, No. 2, April.
- Menon, V.B., Wasan, D.T., 1998. 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.
- Metcalf, Eddy, 2003. Em: Tchobanoglous, George., Burton, Franklin L., Stensel, H. David (Eds.), Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th edition. McGraw-Hill. pp. 1819.
- Najafi, A.S., Drelich, J., Yeung, A., Xu, Z., Masliyah, J., 2007. A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles. J. Colloid Interface Sci. 308 (2), 344–350
- Neff, J.; Lee, K.; DeBlois, E.M. 2011-a. Produced water: Overview of composition, fates and effects. Cap. 1 In: Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies. Lee, K. & Neff, J. (eds.). Springer Science, 608p.
- Neff, J.M. 2002. Effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier, 1a Ed. London, 452p.
NSC, 2002. The prevention of pollution from offshore installations. Capítulo 8: Progress report to the 5th North Sea Conference, Bergen. pp: 160-171.
- OGP, 2005. Fates and effects of naturally occurring substances in produced water on the marine environment. International Association of Oil and Gas Producers, Report n. 364, 42p.

- Oliveira, R. C. G., 1995. Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido, Dissertação (Mestrado em Engenharia), COPPE/UFRJ, 120p., Rio de Janeiro.
- Oliveira, C., 2010. Mecanismos de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas flocculantes e aplicações na separação de partículas modelos por flotação. Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre.
- Owen, J.J., Morse, D.E., Morse, W.O., Jovine, R., 1999. New developments in flotation equipment for water treatment systems. Em: Parekh, B.K., Miller, J.D. (Eds.), *Advances in Flotation Technology*.: Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Littleton.
- Pérez-Casanova, J.C.; Hamoutene, D.; Hobbs, K.; Lee, K. 2012. Effects of chronic exposure to the aqueous fraction of produced water on growth, detoxification and immune factors of Atlantic Cod. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 86: pp. 239-249.
- Pérez-Garibay, A., Martínez-Ramos E., Rubio, J., 2011. Gas dispersion measurements in microbubble flotation systems. *Minerals Engineering*, 26, 34-40.
- Ramalho, J.B.V.S., 1992. Curso básico de processamento de petróleo: Tratamento de água oleosa. RPSE/DIROL/SEPET, Rio de Janeiro.
- Realí, M.A.P., Campos, J.R., 2002. Researches on flotation and development of new high performance DAF units for water treatments in Brazil. In: R. M. Mohan. (Org.). *Research Advances In Water Research*. 1 ed. Kerala - India: Global Research Network, 3: 23-40.
- Realí, M.A .P.; Marchetto, M. 2001. High-rate dissolved air flotation for water treatment. *Water Science and Technology*, n. 43, v. 8, p. 43–49. 2001.
- Rodrigues, R.T. 2004. Desenvolvimento da técnica LTM-BSizer para caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação. Tese de Doutorado, UFRGS. Porto Alegre.
- Rodrigues, R. T., Rubio, J., 2003. New basis for measuring bubbles size distribution. *Minerals Engineering*, 16(8):757–65.
- Rodrigues, R.T., Rubio, J., 2007. DAF – Dissolved Air Flotation: Pontential Applications in the mining and mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, 82:1-13.
- Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R., 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15(3):139-55
- Rubio J, Zaneti R.N., 2009. Treatment of washrack wastewater with water recycling by advanced flocculation–column flotation. *Desalination*,8:146–53.
- Rubio, J., Carissimi, E., Rosa, J..J., 2007. Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil. *International Journal of Environment and Pollution*, 30(2):193–207.
- Santander, M. 1998. Separação de óleos emulsificados por flotação não convencional, Tese de Doutorado, 123p., PPGEM-UFRGS, Porto Alegre.
- Santander, M.; Rodrigues, R.T.; Rubio, J. 2011. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 375, p. 237-244.
- Schwoyer, W. L. K., 1981. *Polyeletrolytes for water and wastewater treatment*. Crc Press Inc., Boca Raton, Florida, pp.275.

- Shaw, D.J., 1975 Introduction to colloid and surface chemistry, Butterworths, London,.
- Solari, J.A., Gochin, R.J., 1992. Fundamental aspects of microbubbles flotation. Em: Ralston, J., Laskowski, J.S. (Eds.), Colloid Chemistry in Mineral Processing. Development in Mineral Processing, 12:395-418.
- Sobhy, A. 2013. Cavitation nanobubble enhanced flotation process for more efficient coal recovery. Tese de Ph.D Thesis, College of Engineering-University of Kentucky, 145p.
- Sobhy, A., Tao, D., 2013. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals. Int. J. Mineral Process. 124, 109–116.
- Sohn, B., Park, T., Kwon, S., Oh, B., Kang, J., 2007. A case study for process optimization of a DAF plant in Korea. Em: The 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems, Seoul (Coréia do Sul).
- Takahashi, T., Miyahara, T. and Mochizuki, H. 1979. Fundamental study of bubble formation in dissolved air pressure flotation. J. Chem. Eng. Japan 4, 275-280.
- Wang, L.; Qu, X. 2012. Impact of interface approach velocity on bubble coalescence. Miner. Eng., 26, pp. 50–56.
- Weihong, J., Ren, S., Hu, B., 2013. Effect of Water Chemistry on Zeta Potential of Air Bubbles. Int. J. Electrochem. Sci. 8, 5828–5837.
- Weissenborn, P.K.; Pugh, R.J. 1996. Surface tension of aqueous solutions of electrolytes: relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence. J. Colloid Interface Sci., 184, pp. 550–563. .
- Wu, X.G., Joyce, E.M., Mason, T.J. 2011. The effects of ultrasound on cyanobacteria. Harmful Algae 10 (6), 738e743. .
- Wu, Z. Shen, H., Franke, M., Ondruschk, B., Zhang, Y., Rena, Y., Braeutigama, P., Wang, W., 2011. Enhanced effect of suction-cavitation on the ozonation of phenol. Journal of Hazardous Materials, 190, 375–380. .
- Wu, Z. Shen, H., Ondruschk, B., Zhanga, Y., Wang, W., Bremner, D.H. 2012. Removal of blue-green algae using the hybrid method of hydrodynamic cavitation and ozonation. Journal of Hazardous Materials, 235– 236, 152– 158.
- Yoon, R.H., 1991. Hydrodynamic and surface forces in bubble particle interactions. Em: International Mineral Processing Congress, 17. Dresden, Proceedings. v. II, p. 17-31.
- Wandera, D.; Wickramasinghe, S.R.; Husson, S.M. 2011. Modification and characterization of ultrafiltration membranes for treatment of produced water. Journal of Membrane Science, 373: pp. 178-188.
- Zaneti, R.; Etchepare, R.; Rubio, J. 2013. Car wash wastewater treatment and water reuse – a case study. Water Science and Technology, v.67 (1), 82-8.
- Zaneti, R.; Etchepare, R.; Rubio, J. 2012. More environmentally friendly car washes: water reclamation. Journal of Cleaner Production, v.37, p. 115-124.
- Zhou, Z.A, Xu, Z., Finch, J.A., Hu, H., and Rao, S.R. 1997. Role of hydrodynamic cavitation in fine particle flotation. International Journal of Mineral Processing, 51, 139-149.

Zimmerman, W.B.; Tesar, V.; Bandulasena, H.C.H. 2011. Towards energy efficient nanobubble generation with fluidic oscillation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16, 350–356.