



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**REMOÇÃO DE ÓLEO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO POR
FLOTAÇÃO EM COLUNA UTILIZANDO TENSOATIVOS DE
ORIGEM VEGETAL.**

Paula Katherine Leonez da Silva

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Josette Lourdes de Sousa Melo

Natal/RN,
Fevereiro/2008

Paula Katherine Leonez da Silva

**REMOÇÃO DE ÓLEO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO POR
FLOTAÇÃO EM COLUNA UTILIZANDO TENSOATIVOS DE
ORIGEM VEGETAL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Professor Afonso Avelino Dantas Neto e da Professora Josette Lourdes de Sousa Melo.

Natal/RN
Fevereiro/2008

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte.
UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Paula Katherine Leonez da.

Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal / Paula Katherine Leonez da Silva. – Natal, RN, 2008.

104 f.

Orientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

Co-orientadora: Josette Lourdes Sousa de Melo.

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

1. Efluentes oleosos – Dissertação. 2. Flotação – Dissertação. 3. Tensoativos – Dissertação. 4. Tensão interfacial – Dissertação. 5. Coeficiente de espalhamento – Dissertação. I. Dantas Neto, Afonso Avelino. II. Melo, Josette Lourdes Sousa de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 661.185.8(043.3)

SILVA, Paula Katherine Leonez da – Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Co-orientadora: Prof. Dra. Josette Lourdes de Sousa Melo

RESUMO: Na indústria petrolífera, a água está associada ao petróleo e ao gás natural, formando a água de produção e gerando um grande impacto ambiental. Existem diversos métodos de tratamento para as águas oleosas, tais como: vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, flotação, centrifugação e utilização de hidrociclones, podendo ser utilizados de forma combinada. Entretanto, a flotação tem mostrado maior eficiência com relação aos outros métodos, pois eles não conseguem remover grande parte do óleo emulsionado. O presente trabalho estuda a utilização de tensoativos de origem vegetal, OSS (Óleo de Soja Saponificado) e OGS (Óleo de Girassol Saponificado), como coletores, através da flotação em uma coluna com aeração da suspensão através de uma placa porosa. Para este fim, foram preparadas emulsões óleo/água por agitação mecânica, com concentrações médias de 300 ppm. A vazão de ar utilizada foi de 700 cm³/min e o filtro de placa porosa utilizado para a geração das bolhas de ar foi de porosidade de (16-40) µm. A coluna trabalhou a um volume constante de 1500mL. Desenvolveu-se uma nova metodologia para coletar as amostras, onde, ao invés de coletar a água, coletou-se o óleo removido na parte superior da célula de flotação. Observou-se que é necessário encontrar uma concentração ótima de tensoativo para que haja uma maior eficiência de remoção. São elas 1,275 mmol/L para o OSS e 0,840 mmol/L para o OGS, com eficiências de remoção de 93 % e 99 %, respectivamente, em águas sintéticas. Para a água de produção, a remoção nestas concentrações foi de 75% para o OSS e 65% para o OGS. É possível remover óleo de água em um processo de flotação utilizando tensoativos de BHL alto, fato que contraria a própria definição de BHL (Balanço Hidrofílico-Lipofílico). A tensão interfacial é um fator importante no processo de remoção do óleo na flotação, pois interfere diretamente na coalescência das gotas de óleo. O espalhamento do óleo da bolha de ar deve ser considerado no processo, e para as concentrações ótimas de tensoativo atingiu um valor máximo. A cinética da remoção se ajustou para o modelo de primeira ordem na flotação utilizando tensoativos na concentração ótima, tanto para água sintética como para a água de produção.

Palavras-chave: efluentes oleosos, flotação, tensoativo, tensão interfacial, coeficiente de espalhamento.

BANCA EXAMINADORA:

Presidente: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (DEQ-UFRN)

Membros: Prof. Dra. Josette Lourdes Sousa de Melo (DEQ-UFRN)

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (DEQ-UFRN)

Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas (DQ-UFRN)

Prof. PhD. Antônio Eduardo Clark Peres (DEMAT-UFMG)

Data: 29/02/2008

Hora: 14:30

ABSTRACT

In the petroleum industry, water is always present in the reservoir formation together with petroleum and natural gas and this fact provokes the production of water with petroleum, resulting in a great environmental impact. Several methods can be applied for treatment of oily waters, such as: gravitational vases, granulated media filtration systems, flotation process, centrifugation process and the use of hydrocyclones, which can also be used in a combined way. However, the flotation process has showed a great efficiency as compared with other methods, because these methods do not remove great part of the emulsified oil. In this work was investigated the use of surfactants derived from vegetable oils, OSS and OGS, as collectors, using the flotation process in a glass column with a porous plate filter in its base for the input of the gaseous steam. For this purpose, oil/water emulsions were prepared using mechanical stirring, with concentrations around 300 ppm. The air flow rate was set at 700 cm³/min and the porous plate filter used for the generation of the air bubbles has pore size varying from 16 to 40 μm. The column operated at constant volume (1500mL). A new methodology has been developed to collect the samples, where, instead of collecting the water phase, it was collected the oil phase removed by the process in the top of the flotation column. It has been observed that it is necessary to find an optimum surfactant concentration to achieve enhanced removal efficiency. Being for OSS 1.275 mmol/L and for OGS 0.840 mmol/L, with removal efficiencies of 93% and 99%, respectively, using synthetic solutions. For the produced water, the removal in these concentrations was 75% for OSS and 65% for OGS. It is possible to remove oil from water in a flotation process using surfactants of high HLB, fact that is against the own definition of HLB (Hydrophile-Lipophile Balance). The interfacial tension is an important factor in the oil removal process using a flotation process, because it has direct interference in the coalescence of the oil drops. The spreading of the oil of the air bubble should be considered in the process, and for the optimum surfactant concentrations it reached a maximum value. The removal kinetics for the flotation process using surfactants in the optimum concentration has been adjusted according to a first order model, for synthetic water as for the produced water.

Keywords: oily effluents, flotation, surfactant, interfacial tension, spreading coefficients.

*“Eu te louvarei Senhor, de todo o meu coração;
contarei tuas maravilhas.
Em ti me alegrarei e exultarei;
cantarei louvores ao teu nome, ó Altíssimo.”*

Salmos 9: 1-2.

Dedicatória

*Dedico não só este trabalho, mas toda a minha vida,
ao meu Senhor e Salvador Jesus Cristo.*

*Aos meus pais Luiz e Iraci,
e ao meu querido esposo Raniere,
que sempre acreditaram em mim.*

Agradecimentos

Ao meu Deus, motivo da minha existência, autor e consumidor da minha fé, meu porto seguro nos momentos difíceis. Obrigado por ter me concedido esta benção! Toda glória seja Tua!

À Raniere, meu esposo e companheiro, pelo amor, cuidado, força, por estar ao meu lado em todos os momentos e por ter agüentado os meus diferentes humores ao longo desta trajetória. Te amo muito!

Aos meus pais, Luiz e Iraci, pela educação, amor e por acreditarem em mim, me apoiando nas decisões. Vocês são muito especiais!

Ao meu irmão Patrick e demais familiares pelo apoio e pelas orações para que pudesse concluir este trabalho.

Aos meus irmãos em Cristo, Marcelo, Marta, Telma, Francisco, Débora, Germman, Laísa, André, Adrielly, Leanderson, Michele, Davi, Jurema e tantos outros, pelas palavras de ânimo, me lembrando sempre das promessas de Deus e pelas orações.

Ao professor Eduardo Lins de Barros Neto, pela amizade, força e por todo esforço para que o trabalho se realizasse.

Aos meus orientadores: professores Afonso Avelino Dantas Neto e Josette Lourdes Sousa de Melo, pelos conhecimentos transmitidos, confiança e paciência.

Ao professor Antônio Eduardo Clark Peres, por aceitar fazer parte da banca.

À professora Tereza Neuma de Castro Dantas, pelos conselhos dados ao longo do trabalho.

Às minhas queridas bolsistas **Mayara**, **Nathally** e **Herculana**, por todo empenho e disposição para realização dos experimentos. Valeu meninas!

Aos meus colegas da Engenharia Química: Shirlle, Klismeryane, Kelly, Érika, Andrielly, Rose, Alessandro, Rodrigo, Anita, Magna e demais, por todo apoio, companherismo e momentos de alegria. Vocês são parte desta história!

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de pesquisa e ao NUPEG e PRH-14, pelo apoio e estrutura física para realização deste trabalho.

Ao PPGEQ, por ter me aceitado no programa, especialmente a Mazinha e Medeiros.

Sumário

1. Introdução Geral	17
2. Aspectos Teóricos	22
2.1. Petróleo	22
2.1.2. Exploração do petróleo	22
2.1.3. O transporte do petróleo	23
2.1.4. Separação dos fluidos e refino do petróleo	23
2.1.5. A distribuição do petróleo	24
2.2. Água de produção	24
2.2.1. Impacto e legislação ambiental	26
2.3. Flotação	28
2.3.1. Aeração do processo	29
2.3.2. Tempo	33
2.3.3. Diâmetro das bolhas	33
2.3.3.1. Contato bolha-gota	34
2.4. Tensoativos	36
2.4.1. Definição	36
2.4.2. Classificação dos tensoativos	37
2.4.2.1. Tensoativos catiônicos	37
2.4.2.2. Tensoativos aniônicos	38
2.4.2.3. Tensoativos não-iônicos	39
2.4.2.4. Tensoativos anfóteros	39
2.4.3. Propriedades dos tensoativos	40
2.4.3.1. Micelização	40
2.4.3.2. Ponto de Krafft	43
2.4.3.3. Ponto de turbidez	44
2.4.3.4. Adsorção	44
2.4.4. Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)	45
3. Estado da arte	48
4. Metodologia experimental	54
4.1. Reagentes	54
4.2. Equipamentos	54
4.3. Obtenção da emulsão sintética	55

4.4. Sistema de flotação	56
4.5. Coleta e análise das amostras	57
4.6. Tensão interfacial solução tensoativo/óleo	61
4.7. Tensões superficiais do óleo e das soluções de tensoativo	61
5. Resultados e discussões	64
5.1. Tensoativos utilizados	64
5.2. Remoção do óleo	64
5.3. Tensão interfacial tensoativo/óleo	69
5.4. Coeficiente de espalhamento do óleo sobre a bolha de ar	70
5.4. Cinética da remoção do óleo	72
5.5. Flotação com a água de produção	74
5.5.1. Remoção do óleo	74
5.5.2. Cinética de remoção	77
6. Conclusão	81
7. Referências bibliográficas	84

Lista de Figuras

Capítulo 2

Figura 2. 1. Fenômeno da flotação.	28
Figura 2. 2. Sistema de eletro-coagulação associada a eletro-flotação.	30
Figura 2. 3. Flotador horizontal a ar induzido.	31
Figura 2. 4. Modelo de um flotador vertical a ar induzido com recheio de polieletrólito (Santos, 2004).	31
Figura 2. 5. Unidade convencional do flotador a ar dissolvido horizontal (Féris, 1998).	32
Figura 2. 6. Flotador a ar dissolvido vertical, com um recheio de polieletrólito (Santos, 2004).	32
Figura 2. 7. Modelo de coluna de flotação.	33
Figura 2.8. Etapas do processo de flotação de água oleosa.	34
Figura 2. 9. Espalhamento do óleo sobre a bolha de gás.	35
Figura 2. 10. Molécula tensoativa.	37
Figura 2. 11. Representação esquemática dos tensoativos.	37
Figura 2. 12. Molécula de tensoativo catiônico: cloreto de distearildimônio.	38
Figura 2. 13. Molécula de tensoativo aniônico: lauril sulfato de sódio.	38
Figura 2. 14. Estrutura da molécula do cocoamidopropil betaína.	39
Figura 2. 15. Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluida e superficial, em função da tensão (Santos <i>et al.</i> , 2007).	41
Figura 2. 16. Determinação da cmc do dodecil sulfato de sódio.	42
Figura 2. 17. Representação das micelas diretas e inversas.	43
Figura 2. 18. Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo.	43
Figura 2. 19. Diagrama de fases de um tensoativo não-iônico em água.	44
Figura 2.20. Representação das atividades de moléculas anfifílicas.	45
Figura 2.21. Representação dos tensoativos de baixo e alto BHL.	46

Capítulo 4

Figura 4. 1. Preparação da emulsão.	56
Figura 4. 2. Sistema de flotação.	56
Figura 4.3. Bolhas geradas na com vazão de 700 cm ³ /min e filtro de 16 – 40 µm.	57

Figura 4. 4. Óleo flotado.....	58
Figura 4. 5. Coleta da amostra.....	58
Figura 4.6. Extração do óleo do algodão por meio do clorofórmio.	59
Figura 4.7. Tensiômetro DAS 100.	61
Figura 4. 8. Esquema do tensiômetro (Santos, 2007).....	62

Capítulo 5

Figura 5.1. Relação da concentração do óleo (C_{oa}/C_{oai}) em função do tempo (OSS).	65
Figura 5.2. Eficiência de remoção do óleo no tempo (OSS).	65
Figura 5.3. Relação da concentração do óleo (C_{oa}/C_{oai}) em função do tempo (OGS).....	66
Figura 5.4. Eficiência de remoção do óleo no tempo (OGS).	66
Figura 5.5. Amostras de óleo, antes e depois da flotação a uma concentração de 0,840mmol/L de OGS (Eficiência de 99,65%).	67
Figura 5.6. Eficiência de remoção <i>versus</i> concentração do tensoativo (OSS).	68
Figura 5.7. Eficiência de remoção <i>versus</i> concentração do tensoativo (OGS).....	68
Figura 5. 8. Coeficiente de espalhamento do óleo na bolha (OSS).	71
Figura 5. 9. Coeficiente de espalhamento do óleo na bolha (OGS).	71
Figura 5. 10. Curva de cinética para 1,275 mmol/L de OSS.	73
Figura 5. 11. Curva cinética para 0,840 mmol/L de OGS.	73
Figura 5. 12. Relação da concentração do óleo (C_{oa}/C_{oai}) em função do tempo (OSS).	75
Figura 5. 13. Eficiência de remoção do óleo no tempo (OSS).	75
Figura 5. 14. Relação da concentração do óleo (C_{oa}/C_{oai}) em função do tempo (OGS).....	76
Figura 5. 15. Eficiência de remoção do óleo no tempo (OGS).	77
Figura 5. 16. Curva de cinética para 1,275 mmol/L de OSS na água de produção.	78
Figura 5. 17. Curva de cinética para 0,840 mmol/L de OGS na água de produção.	78

Lista de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1. Resumo dos usos e objetivos da flotação em distintas áreas da Engenharia	18
--	----

Capítulo 4

Tabela 4. 1. Características do óleo.....	54
Tabela 4. 2. Composição percentual média em ácidos graxos de óleos vegetais OSS e OGS.	54
Tabela 4. 3. Equipamentos utilizados na pesquisa.	55
Tabela 4. 4. Tempos de coleta.	60

Capítulo 5

Tabela 5. 1. Concentrações de OSS e OGS utilizadas na flotação.....	64
Tabela 5. 2. Tensão interfacial tensoativo/óleo (OSS).	69
Tabela 5. 3. Tensão interfacial tensoativo/óleo (OGS).	70
Tabela 5. 4. Constantes cinéticas e valores de R^2 para o OSS e OGS nas concentrações ótimas da flotação.	73
Tabela 5. 5. Constantes cinéticas e valores de R^2 para o OSS e OGS nas concentrações ótimas da flotação com água de produção.	78

NOMENCLATURA

A/O – água/óleo

APV – álcool polivinílico

BHL – balanço hidrofílico-lipofílico

CMC – concentração micelar crítica

C_{oi} – concentração inicial do óleo na água

C_{oa} – concentração do óleo na água

$C_{o,cl}$ – concentração do óleo no clorofórmio

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

d_{cl} – densidade do clorofórmio

EPA – Environment Protection Agency

FAD – flutador a ar dissolvido

FAI – flutador a ar induzido

FJC – flotação a jato convencional

FJM – flotação a jato modificada

GLP – gás liquefeito de petróleo

Hi – contribuição dos grupos hidrofílicos

Li – contribuição dos grupos lipofílicos

LTT – Laboratório de Tecnologia em Tensoativos

m_{ac} – massa de óleo na coluna

$m_{cl,al}$ – massa do clorofórmio residual no algodão

O/A – óleo/água

OGS – óleo de girassol saponificado

OSS - óleo de soja saponificado

PAHs – polycyclic aromatic hydrocarbons

PARCOM – Convenção para Prevenção da Poluição Marinha de Origem Telúrica

pH – potencial hidrogeniônico

So – coeficiente de espalhamento

TOG – teor de óleos e graxas

V_{ac} – volume de água na coluna

V_{cl} – volume do clorofórmio obtido

LETRAS GREGAS

γ_{ag} – tensão superficial água/gás

γ_{ao} – tensão interfacial óleo/água

γ_{og} – tensão superficial óleo/gás

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução Geral

Uma grande ênfase tem sido dada à preservação do meio ambiente, tratando-se principalmente de recursos naturais não-renováveis. A fiscalização, por parte dos órgãos públicos, com relação aos impactos ambientais tem sido bastante intensa e as indústrias têm se preocupado com o tratamento dos seus efluentes e, principalmente, com a sua imagem perante a sociedade.

Na indústria petrolífera, a água se faz presente junto ao petróleo e ao gás natural e este fato provoca a produção da água com o petróleo, o que gera um grande impacto ambiental. À medida que os poços envelhecem a produção de água aumenta, podendo chegar até 100% em volume. Essa água é tratada com a finalidade de recuperar parte do óleo presente nela, em emulsão, e é reinjetada no processo ou descartada.

Existem diversos métodos de tratamento para as águas oleosas, tais como: vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, flotação, centrifugação e utilização de hidrociclones, podendo ser utilizados de forma combinada. Entretanto, a flotação tem mostrado bastante eficiência, pois os outros métodos não conseguem remover grande parte do óleo emulsionado devido ao diâmetro crítico das gotas de óleo, enquanto que ela separa as partículas baseada no contato entre as bolhas de gás e as gotas do óleo. Como as fases de gás e óleo são menos densas do que a água, ambas tenderão a ascender naturalmente.

De acordo com Rubio *et al.* (2002) os tipos de flotação mais indicados para o tratamento de águas oleosas, são: eletro-flotação, flotação por gás dissolvido ou induzido e flotação em coluna. A Tabela 1.1 apresenta um resumo dos usos e objetivos da flotação em distintas áreas da Engenharia.

Tabela 1.1. Resumo dos usos e objetivos da flotação em distintas áreas da Engenharia

<i>Usos da flotação</i>	<i>Objetivos</i>
<p>Águas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - abastecimento - lazer (lagos, rios e barragens) 	<ul style="list-style-type: none"> - remoção de Fe, Mn, cor, SST (sólidos suspensos totais) e turbidez - remoção de SST, algas, turbidez, cor, óleos, etc.
<p>Esgotos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - pré-tratamento - pós-tratamento 	<ul style="list-style-type: none"> - remoção de gorduras, SST, particulados grosseiros, (DBO insolúvel) - remoção de nutrientes (NH₃ e P), algas, cor, SST e turbidez
<p>Efluentes industriais</p>	<ul style="list-style-type: none"> - remoção de gorduras, SST, particulados grosseiros, (DBO insolúvel), fibras - remoção de nutrientes (NH₃ e P), algas, cor, SST e turbidez, metais precipitados, óleos (emulsificado ou não), microorganismos, pigmentos, compostos orgânicos e macromoléculas - reúso ou reaproveitamento de águas de processo
<p>Outros</p>	<ul style="list-style-type: none"> - tratamento de minérios, celulose e papel, reutilização de tintas, plásticos, química analítica, etc.

Fonte: Rubio *et al.*, 2002.

A indústria petrolífera utiliza polieletrólitos para melhorar a eficiência da flotação. Eles favorecem a coalescência das gotas de óleo presentes na emulsão, funcionando como coagulantes.

Tensoativos são moléculas cuja estrutura química possui grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja, uma cauda hidrofóbica ou apolar, geralmente com doze ou mais átomos de carbono, ligada a uma cabeça formada por grupos funcionais hidrofílicos ou polares. Possuem propriedades, tais como: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e redução da tensão superficial ou interfacial ao se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido.

Este estudo utiliza os tensoativos de origem vegetal, óleo de soja saponificado (OSS) e óleo de girassol saponificado (OGS), na flotação em uma coluna com aeração da suspensão através de uma placa porosa. O tensoativo reduz a tensão interfacial no filme posicionado entre as gotículas de óleo, favorecendo sua coalescência. Além disso, os agentes químicos utilizados no trabalho são biodegradáveis, encontrados em grande quantidade na região nordeste do Brasil e possuem um baixo custo de produção.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Estudar a influência de tensoativos derivados de óleos vegetais (OSS e OGS) na captura do óleo, utilizando flotação em coluna com águas sintéticas;
- Encontrar a concentração ótima de tensoativo para que se tenha uma eficiência máxima de remoção de óleo;
- Estudo da tensão interfacial entre o tensoativo e o óleo nas concentrações de tensoativos estudadas;
- Obtenção do coeficiente de espalhamento do óleo na bolha de ar nas concentrações de tensoativos utilizadas;
- Obtenção de dados cinéticos de remoção do óleo por flotação em coluna, na concentração ótima de tensoativo;
- Avaliar a flotação nas concentrações ótimas dos tensoativos, utilizando água de produção.

Para uma melhor compreensão, este trabalho está dividido em seis capítulos. Esta introdução corresponde ao capítulo 1.

No capítulo 2 são apresentados os aspectos teóricos referentes ao petróleo, o efluente da indústria de petróleo, conhecido como água de produção, a legislação que contém os limites máximos permitidos de óleo presente para descarte desta água, a flotação que é o tratamento sugerido e por fim os tensoativos, respectivamente.

O capítulo 3 lista alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados aos sistemas contendo moléculas tensoativas, métodos de tratamento de água de produção e flotadores.

O capítulo 4 apresenta a metodologia experimental utilizada para realização do trabalho e o capítulo 5 mostra os resultados obtidos nos experimentos bem como a discussão sobre os mesmos. As conclusões a respeito do trabalho correspondem ao capítulo 6.

CAPÍTULO 2
ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos Teóricos

2.1. Petróleo

Petróleo (do latim = pedra e oleum = óleo) é o nome dado às misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontradas nos estado sólido, líquido ou gasoso, a depender das condições de temperatura e pressão a que estejam submetidas. O petróleo tanto pode aparecer em uma única fase como pode se apresentar em mais de uma fase em equilíbrio (Rosa *et al.*, 2006).

É encontrado em rochas sedimentares, origina-se da decomposição da matéria orgânica e é basicamente constituído por uma mistura de compostos químicos orgânicos, principalmente os hidrocarbonetos saturados, os aromáticos, as resinas e os asfaltenos (Thomas, 2001).

Para se ter uma acumulação de petróleo é necessário que, após o processo de geração, ocorra a migração e que esta tenha seu caminho interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica (Thomas, 2001). Dalemont (1961) apud Lima (2004) diz que ele é gerado em uma rocha conhecida como geradora e se desloca para outra, onde se acumula, chamada rocha reservatório, composta por espaços vazios, chamados poros, capazes de armazenar o petróleo, na parte mais alta se encontra o gás natural e na baixa o petróleo e a água.

2.1.2. Exploração do petróleo

Com o estudo da história geológica de uma área, observando as rochas e as formações rochosas, é possível prever a probabilidade de rochas reservatório.

A utilização de medições gravimétricas, magnéticas e sísmicas, permite o mapeamento das estruturas rochosas e composições do subsolo. A definição do local com maior probabilidade de um acúmulo de óleo e gás é baseada na sinergia entre a Geologia, a Geofísica e a Geoquímica, destacando-se a área de Geo-Engenharia de Reservatórios (Cepetro, 2007).

Escolhido o ponto adequado para testar determinadas situações no subsolo, é feito um poço para verificar se realmente existe acumulação de petróleo. Este primeiro poço é chamado de pioneiro.

No caso de se realizar descoberta com o pioneiro, são perfurados outros poços para estabelecer os limites do campo. São os chamados poços de delimitação ou extensão. Todos esses poços são, conjuntamente, classificados como exploratórios. Caso seja confirmada a existência de área com volume comercialmente aproveitável de óleo, são perfurados os poços de desenvolvimento, através dos quais o campo é posto em produção. São, em geral, perfurados, com espaçamento regular e a distância entre cada poço é, em média, de 400 metros. Em muitos casos os poços pioneiros e os de delimitação também são aproveitados para produzir. (CEPA, 1999)

2.1.3. O transporte do petróleo

Como os campos petrolíferos não estão localizados, necessariamente, próximos dos terminais e refinarias de óleo e gás, se faz necessário o transporte da produção através de embarcações, caminhões, vagões, ou tubulações (oleodutos e gasodutos).

2.1.4. Separação dos fluidos e refino do petróleo

Após deixarem a cabeça de poço, os fluidos produzidos são transferidos para algum sistema de separação. Para separar o gás natural dos líquidos são utilizados os separadores bifásicos, ao passo que os trifásicos separam o gás natural dos hidrocarbonetos líquidos e a água produzida.

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

2.1.5. A distribuição do petróleo

As distribuidoras são responsáveis por comercializar os produtos finais das estações e refinarias, tais como: gás natural, gás residual, GLP, gasolina, nafta, querosene, lubrificantes, resíduos pesados e outros destilados. Essas empresas estão incumbidas de oferecer os produtos na sua forma original ou aditivada, ao consumidor final.

2.2. Água de produção

O principal resíduo ligado à atividade de Extração do Petróleo é a água que, quase sempre, está associada ao óleo produzido. A água produzida pode estar presente no reservatório de óleo desde a sua formação, conhecida como água conata, ou a sua mistura com a água subterrânea que pode estar sendo utilizada em processos de recuperação secundária denominada de água de injeção (Silva, 2000).

Segundo Oliveira (1995) apud Rosa (2002), pode-se classificar a presença de óleo em solução aquosa sob quatro formas distintas: livre, disperso, emulsificado e dissolvido. O óleo livre representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior à 150 μm . Este tipo de dispersão é facilmente removida por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 μm , também pode ser removido por processos gravitacionais. Contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais. Geralmente, o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de processos mais sofisticados tais como, a centrifugação ou a flotação, associados ao emprego de produtos químicos. Finalmente, o óleo pode também estar dissolvido na água sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o uso de processos químicos especiais tais como, precipitação, troca iônica, tratamento biológico, filtração por membrana, adsorção em zeólitos sintéticos, adsorção em carvão ativado e stripping, que é borbulhamento com gás.

De acordo com Kokal (2005), a formação destas emulsões está provavelmente relacionada à turbulência do escoamento até a superfície, e é um problema que onera a

produção e o meio ambiente, tanto em termos de produtos químicos utilizados como nas perdas de produção.

Segundo Thomas (2001), as águas oriundas das formações produtoras de hidrocarbonetos apresentam sais, microorganismos e gases dissolvidos, além de material em suspensão. Os teores de sais dissolvidos encontrados nessas águas são extremamente variáveis, sendo, em média, três a quatro vezes superiores aos normalmente existentes na água do mar (35 g/L). Suas concentrações aumentam com a profundidade e guardam afinidades com as formações de onde provêm. Essas águas são, também, mais ricas em cálcio do que em magnésio, apresentam ínfimas quantidades de sulfeto e teores, um pouco mais elevados, de bário e estrôncio. Têm, geralmente, pH menor que 7 e um teor de bicarbonato superior a 150 mg/L.

Uma grande variedade de microorganismos, entre eles: bactérias, algas, fungos e outros, estão frequentemente presentes nas águas produzidas, gerando em seus metabolismos substâncias de caráter corrosivo, como ácidos sulfúrico, sulfídrico, etc. Essas águas podem conter, além desses constituintes, sólidos provenientes das rochas (siltes, argilas, etc.), de processos corrosivos (óxidos, hidróxidos e sulfetos de ferro, etc.) e de incrustações (carbonato de cálcio e sulfatos de bário, cálcio e estrôncio).

Thomas (2001) também comenta que a presença de água associada ao petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte os maiores inconvenientes estão ligados a:

- Necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas, tanques, etc.;

- Maior consumo de energia;

- Segurança operacional. Em virtude de sua composição, a água pode, ao sofrer variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e/ou incrustações, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios, que podem redundar em acidentes humanos e/ou ambientais.

No refino, cloretos de cálcio e magnésio podem estar dissolvidos na água e gerar, sob a ação do calor, ácido clorídrico, que por sua vez migra para o topo das colunas de destilação provocando corrosão e assim causando redução de espessuras e/ou furos de linhas, paredes de vasos e tubos trocadores de calor. Isso pode trazer graves conseqüências, tais como, poluição, explosão, perdas de produtos, lucros cessantes, etc. Os sais de sódio diminuem a vida útil e o rendimento dos catalisadores conduzindo a produtos finais de qualidade inferior.

Ao se eliminar essa água do processo, muitos benefícios serão proporcionados, como:

- Um tempo de operação mais longo das diversas unidades e equipamentos;
- Redução do tempo/custo de manutenção e consumo de produtos químicos (amônia, para neutralizar o ácido clorídrico gerado nas torres, inibidores de corrosão e incrustação);
- Operações de produção, transporte e refino dentro dos padrões de segurança e qualidade, com menores custos (Thomas, 2001).

Além dos compostos naturais presentes nas águas produzidas, vários produtos químicos são adicionados ao longo do processo de produção. Esses produtos conhecidos como aditivos e são utilizados visando resolver ou prevenir problemas operacionais. Para cada sistema de produção estes aditivos são empregados de acordo com as necessidades, gerando efluentes com diferentes características físico-químicas. Dentre eles estão os inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, biocidas, desemulsificantes, aditivos para o tratamento de água (coagulantes e floculantes), inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e antiespumantes (Lima, 2004).

2.2.1. Impacto e legislação ambiental

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é geralmente avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos. Os contaminantes presentes nas águas produzidas podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente. Após o descarte, alguns destes contaminantes tenderão a sair enquanto que outros permanecerão dissolvidos. Os estudiosos acreditam que os compostos solúveis, após o descarte, são os mais nocivos ao meio ambiente.

Quanto menor a solubilidade em água, mais os hidrocarbonetos podem adsorver as partículas que estão suspensas na água e que se sedimentam. Os policíclicos aromáticos (PAHs) são os que mais se enquadram nestas características. Podem acumular-se no fundo por longos períodos em regiões próximas a descargas de petróleo. Pouco biodegradáveis, são praticamente inatacáveis biológica ou quimicamente na camada anaeróbica do sedimento. Estes hidrocarbonetos, aderidos a sedimentos, têm importante papel na intoxicação crônica, produzindo efeitos irreversíveis, como mutagênese e/ou carcinogênese nos seres que mantêm contato com eles.

Na indústria de petróleo, o termo óleo é normalmente empregado para descrever o material orgânico que pode incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos. O material orgânico está presente nas águas produzidas tanto na forma dispersa como na forma dissolvida.

Com relação às concentrações de óleos e graxas livres, o EPA (Environment Protection Agency) dos EUA estabelece como limite a média de 29 mg/L e o máximo diário de 42 mg/L.

Em uma recente revisão, a convenção de Paris para a prevenção da poluição marinha por fontes baseadas em terra, nos oceanos Árticos e Atlântico Nordeste (PARCOM), reduziu o limite de teor de óleo e graxas (TOG) livre médio mensal de 40 para 30 mg/L. Entretanto, no Mar do Norte o limite desse teor continua sendo de 40 mg/L como média mensal.

A PARCOM classifica os metais pesados dividindo-os em duas listas. Uma é a chamada “lista negra”, que engloba substâncias de alta toxicidade, como o mercúrio, o cádmio e seus compostos. A outra é a “lista verde”, onde estão compostos que necessitam de estrito enquadramento dentro dos limites estabelecidos para descarte, e inclui outros metais pesados, alguns radionuclídeos e os hidrocarbonetos presentes em níveis de mg/L.

A legislação brasileira (Resolução CONAMA nº 357 – Art. 21 e 34 de 17/03/2005) determina que o TOG máximo para o descarte de água produzida no mar seja de 20 mg/L, ou seja ela é mais restritiva que a dos outros países. Entretanto é importante que também sejam analisados, além do TOG, outros contaminantes como fenóis, amônia e sulfetos, entre outros presentes na legislação para o enquadramento das águas.

2.3. Flotação

Flotação é um processo de separação de sólidos distintos, em meio aquoso, baseado na aderência preferencial de um deles sobre a superfície de bolhas de um gás que permeia a suspensão, sendo transportada até a superfície, conforme Figura 2.1.



Figura 2. 1. Fenômeno da flotação.

A aderência seletiva dos sólidos sobre as bolhas é determinada pelo comportamento dos sólidos frente à água, ou seja, sólidos pouco molháveis pela água, tais como metais em estado inativo, sulfeto de metais, ou espécies como grafita, carvão, talco, entre outros, são corpos naturalmente hidrofóbicos, Os que têm comportamento inverso e que se deixam molhar pela água, são chamados hidrofílicos. Incluem-se nesta classe todos os minerais na forma de óxidos, sulfetos, silicatos, carbonatos e a maioria dos minerais estéreis (Sutulov, 1963 apud Lima, 2004).

A maioria das espécies minerais imersas em água são hidrofílicas, mas este comportamento pode ser alterado pela introdução de substâncias ativadoras da superfície, são os coletores. Eles migram do seio da solução para a superfície da partícula e ficam nela depositada, fenômeno conhecido como adsorção. Quando surgem as bolhas de ar, a superfície que a partícula mineral apresenta a elas não é mais a sua superfície própria, mas àquela revestida dessa substância hidrofóbica (Luz; Sampaio; Almeida, 2004).

O processo de flotação vem sendo utilizado desde o início do século para a separação seletiva de minerais. Alguns óleos chegaram a ser utilizados como coadjuvantes no processo,

auxiliando no contato entre partículas do mineral e as bolhas de gás geradas na flotação. Nas últimas décadas, a indústria de petróleo tem também utilizado este processo.

A principal vantagem deste processo é ser bastante eficiente e com um baixo custo em relação aos outros métodos de separação, tanto que teve um campo de aplicação ampliado para os mais diversos tipos de separação, como a separação da tinta do papel reciclado, separação de ervilhas de suas vagens, de óleo dos resíduos industriais e de íons metálicos, bactérias, proteínas e partículas coloidais da água, drenagem de ácida de minas, efluentes de indústrias têxteis, de couro, gráfica e carnes, entre outros. (Vidal e Munhoz, 1982).

Segundo Santos (2004), o processo de flotação de emulsões está baseado na ocorrência de contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo. Como as fases gás e óleo são menos densas do que a água, ambas tenderão a ascender naturalmente. Contudo, como a densidade do gás é muito menor do que a densidade do óleo, espera-se que as bolhas ascendam com uma velocidade maior do que as gotas de óleo. Esta diferença possibilita a ocorrência do contato (choque) bolha-gota. Em muitos casos, o movimento da água ao redor das bolhas pode afastar as gotas, reduzindo assim a possibilidade de contato bolha-gota.

2.3.1. Aeração do processo

De acordo com Luz; Sampaio; Almeida (2004), a vazão de ar é uma das variáveis mais importantes no controle do processo de flotação e tem um efeito significativo sobre a recuperação do material flotado. Dentro dos limites da estabilidade da coluna, a recuperação do material flotado é naturalmente crescente com o aumento da vazão de ar até atingir o seu valor máximo. Esse aumento da recuperação deve-se ao aumento do número e da área superficial total de bolhas introduzidas na coluna. Entretanto, um acréscimo significativo da vazão de ar pode prejudicar o processo de flotação devido à turbulência ou formação de espuma na zona de recuperação da coluna.

Existem diversos tipos de flotadores para tratar águas oleosas que se diferem pela forma com que o ar é injetado do processo, são eles:

- Eletroflotador: onde as bolhas são geradas por reações de eletrólise da água em eletrodos instalados no tanque de processo, através de placas perfuradas. Apesar do diâmetro

das bolhas geradas ser, sensivelmente, menor a hidrodinâmica deste processo é semelhante à do processo de flotação a gás dissolvido. A Figura 2.2 mostra exemplos de sistemas de eletroflotação. Neste caso o eletroflotador é associado a um eletrocoagulador, onde adiciona-se polieletrólito, formando coágulos que posteriormente são flotados no eletroflotador (Casqueira *et al*, 2006).

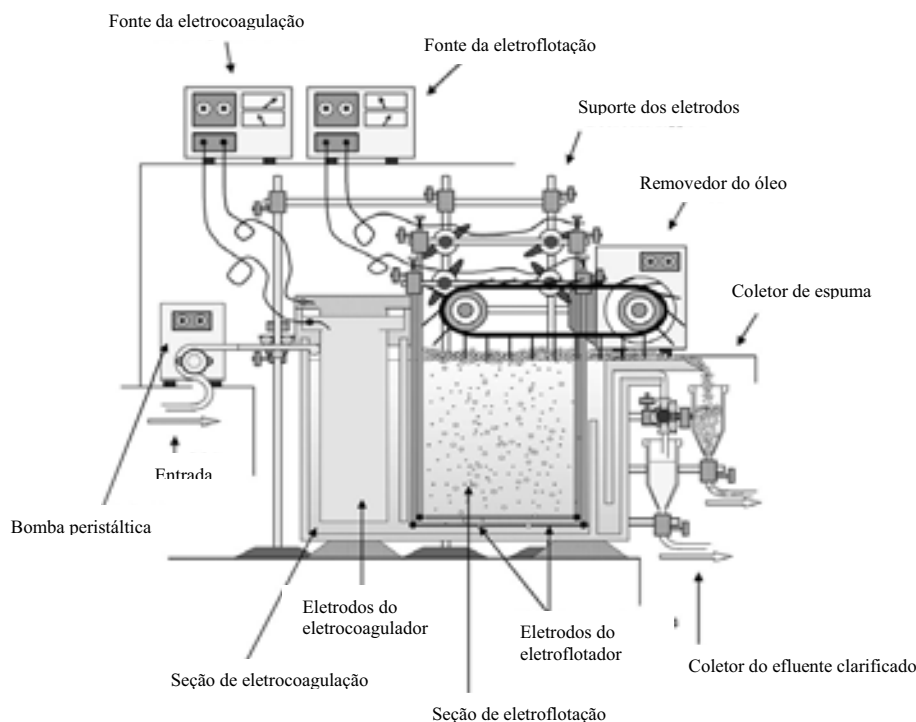


Figura 2. 2. Sistema de eletro-coagulação associada a eletro-flotação.

- Flotação a ar induzido: é caracterizada pela indução do gás no efluente através de tubos contendo nas suas extremidades um acessório para a dispersão do gás em bolhas pequenas, normalmente inferiores a $10^4 \mu\text{m}$. Eles podem ser horizontais ou verticais (coluna). Os horizontais são utilizados para remoções de óleo a baixas concentrações, seu princípio de funcionamento está baseado na indução hidráulica do gás, pode ser utilizado em série de dois ou mais flotadores.

A Figura 2.3 refere-se a um flotador horizontal a ar induzido, onde a alimentação é feita na parte superior tanto do efluente como do coletor e também a indução do ar por meio de um tubo central conectado a um motor. Nesta região é coletado o material flotado. Em baixo o efluente tratado é coletado, podendo ser recirculado (Lin *et al.*, 2007).

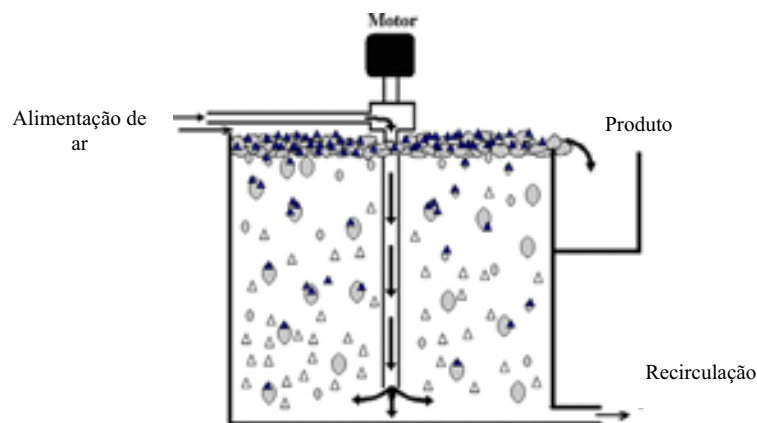


Figura 2. 3. Flotador horizontal a ar induzido.

Segundo Santos (2004) os flutuadores verticais a ar induzido surgiram como uma evolução dos flutuadores horizontais, e cada vez mais as indústrias de petróleo tem utilizado-os, principalmente em sistemas de produção off-shore, como plataformas semi-submersíveis e FPSOs (navios com capacidade para processar e armazenar o petróleo, e prover a transferência do petróleo e/ou gás natural), devido ao problema de balanço causado por estes tipos de sistemas, o que leva a uma maior dificuldade do controle de nível de vasos horizontais, além de necessitarem de um menor tempo de residência para a separação óleo-água. A Figura 2.4 mostra o modelo de um flutuador vertical, onde o ar é induzido na parte inferior por um tubo distribuidor, em contracorrente com a água oleosa. Para auxiliar na remoção do óleo é adicionado polieletrólito recheando a coluna.

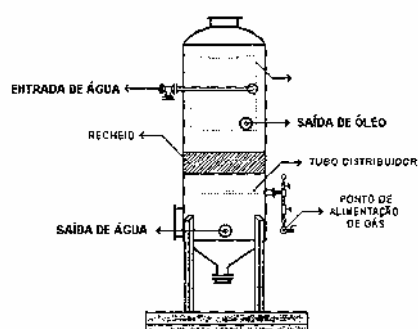


Figura 2. 4. Modelo de um flutuador vertical a ar induzido com recheio de polieletrólito (Santos, 2004).

- Flotação a ar dissolvido: todo ou pelo menos uma parte do efluente a ser tratado é previamente saturado com gás sob pressão, gerando bolhas com diâmetros menores que 10^2 μm na despressurização deste efluente na câmara de flotação. Como as bolhas de ar presentes

são menores e em grande número, há uma maior probabilidade da colisão bolha-gota. No seu dimensionamento, o principal parâmetro de projeto é a razão entre as concentrações de ar e óleo. O processo de geração de bolhas efetuado por queda brusca de pressão submete o efluente a ser tratado a altas taxas de cisalhamento, podendo partir a gota de óleo em diâmetros menores, reduzindo a eficiência do processo de flotação. A magnitude deste efeito dependerá, principalmente, das características interfaciais da emulsão em questão (Santos, 2004). As Figuras 2.5 e 2.6 mostram flotadores a ar dissolvido horizontal e vertical, respectivamente.

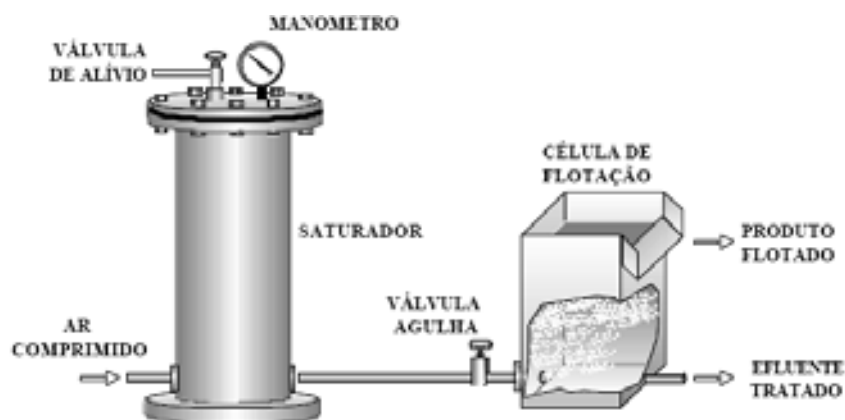


Figura 2. 5. Unidade convencional do flotação a ar dissolvido horizontal (Féris,1998).

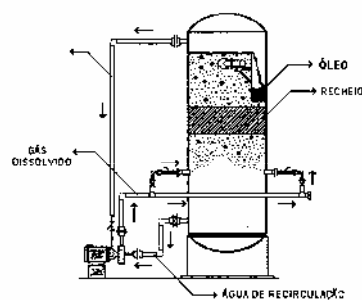


Figura 2. 6. Flotação a ar dissolvido vertical, com um recheio de polieletrólito (Santos, 2004).

- Coluna de flotação: o método da coluna de flotação tem sido bastante utilizado nos processos minerais, assemelha-se aos flotadores verticais, diferindo no sistema de aeração. Neste método as bolhas possuem diâmetros de 0,5 a 2,0 mm. Os tipos de aeradores podem ser classificados em internos e externos. Os aeradores internos são constituídos de materiais porosos, tais como, cerâmica, aço sinterizado e polipropileno microporoso. Os aeradores externos consistem de lanças com um único orifício na sua extremidade para a saída de ar a

uma velocidade próxima à do som. A Figura 2.7 é um exemplo de coluna de flotação, onde na parte superior é feita a alimentação e é coletado o produto flotado e na parte inferior é injetado o ar e é coletado o efluente tratado (Luz, 2004).

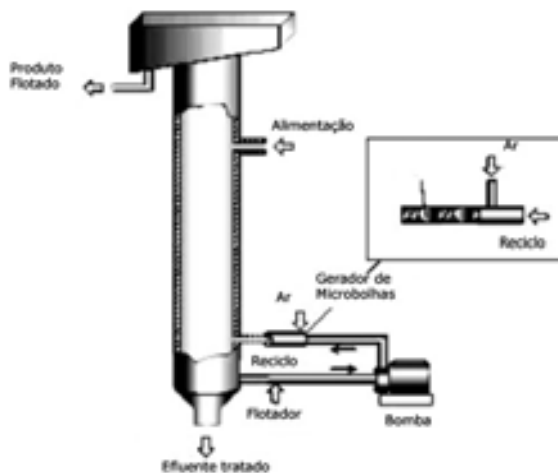


Figura 2. 7. Modelo de coluna de flotação.

2.3.2. Tempo

A flotação é dividida em duas etapas: a primeira é o condicionamento, onde os reagentes se adsorvem sobre as superfícies da gota de óleo, somente sob agitação; a segunda etapa é a flotação propriamente dita iniciada com a aeração da emulsão, ocorrendo então interações das gotas com as bolhas de ar, transportando-as para a superfície de célula de flotação. Essas etapas ocorrem em tempos distintos entre si, diferindo para cada sistema.

2.3.3. Diâmetro das bolhas

O tamanho médio das bolhas e sua distribuição são importantes na flotação devido ao seu efeito na eficiência de coleta e de transporte das partículas. A utilização de bolhas pequenas, com elevada área superficial, permite a obtenção de índices mais elevados da cinética de coleta e transporte dos sólidos por volume de ar. Entretanto, as bolhas de tamanho reduzido apresentam uma velocidade de ascensão baixa podendo ser inferior à velocidade descendente da polpa, acarretando perdas de partículas hidrofóbicas coletadas no fluxo de

material não flotado. Logo, existe um tamanho médio ideal de bolhas em função do tamanho médio das partículas.

2.3.3.1. Contato bolha-gota

Pode-se ainda dizer que a eficiência do processo de flotação também é influenciada pelo contato entre a bolha e a gota, ou seja, ele tem que ser efetivo, elas devem permanecer acopladas até que atinjam o topo da célula de flotação. O processo de contato é essencialmente controlado por interações hidrodinâmicas entre as bolhas e as gotas.

A Figura 2.8 mostra as etapas essenciais do processo de flotação da água oleosa, desde a aproximação da bolha com a gota até o momento que ela fica acoplada.

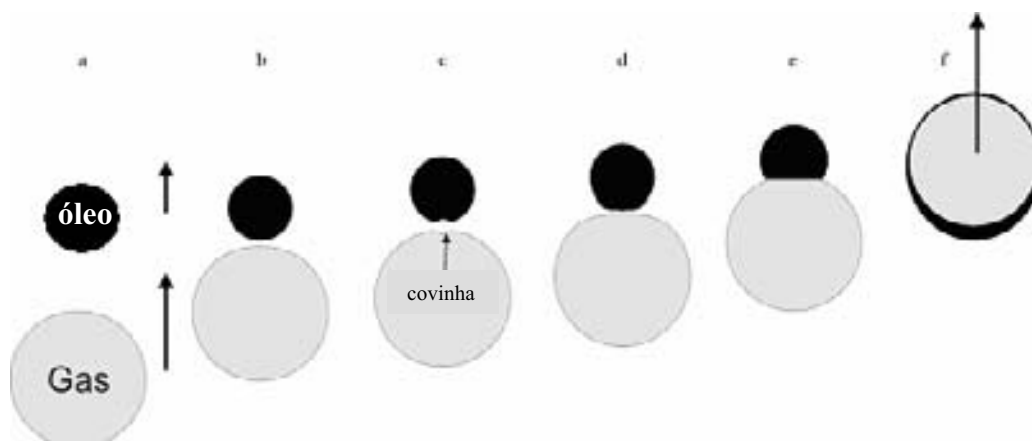


Figura 2.8. Etapas do processo de flotação de água oleosa

As etapas do processo são:

- a) Aproximação da gota de óleo e a bolha de gás;
- b) Estreitamento do filme de água entre as gotas;
- c) Formação da covinha, causada pela diminuição da tensão interfacial;
- d) Estreitamento da covinha como se fosse drenada;
- e) O filme de espessura crítica se rompe e se as condições de espalhamento estão presentes, o óleo se espalhará ao redor da gota (Figura 2.9);

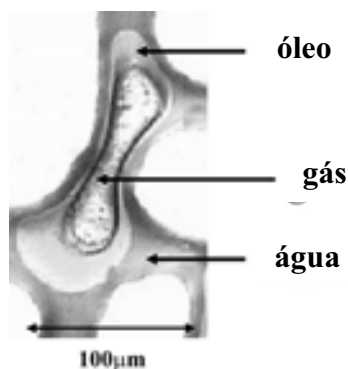


Figura 2. 9. Espalhamento do óleo sobre a bolha de gás.

- f) O aglomerado continuará subindo. Se as etapas anteriores não ocorrerem dentro de um tempo de aproximação correto, a bolha e a gota não se acoplarão e se afastarão uma da outra (Moosai e Drow, 2003).

O movimento principal do filme fluido acontece na direção radial. Forças intermoleculares passam a atuar cada vez mais fortemente, tornando o filme laminar instável até o rompimento. O tempo de vida desse filme vai depender da taxa na qual a drenagem acontece. Após a ruptura ocorre a coalescência da gota de óleo/bolha de gás ou gota de óleo/gota de óleo (Lima, 2004).

O espalhamento do óleo sobre a bolha tem que ocorrer, caso contrário, a gota de óleo e a bolha de gás não vão ser suficientemente fortes para suportar a subida até a superfície da coluna, pois forma-se um aglomerado conectado somente em alguns pontos.

De acordo com Adamson (1976) apud Moosai e Drow (2003), as interações fluido/fluido são descritas pelo coeficiente de espalhamento (S_o), para sistemas gás/óleo/água. O coeficiente de espalhamento na interface água/gás pode ser definido como:

$$S_o = \gamma_{ag} - \gamma_{oa} - \gamma_{og} \quad (1)$$

Onde:

S_o : coeficiente de espalhamento do óleo sobre a bolha de ar;

γ_{ag} : tensão superficial água/gás;

γ_{oa} : tensão interfacial óleo/água;

γ_{og} : tensão superficial óleo/gás.

Valores positivos do coeficiente de espalhamento indicam que a tensão superficial água/gás é maior que as outras duas tensões, assim a fase óleo forma um filme contínuo entre o gás e a água, garantindo o espalhamento completo sobre a bolha de gás, e essa adesão é mantida enquanto sobe até superfície da célula de flotação. Se for negativo, o óleo não se acopla sobre a bolha de gás. Para uma flotação eficiente o coeficiente de espalhamento deve ser positivo.

Para a remoção de óleos emulsionados, introduzindo-se as bolhas de gás de tamanho pequeno, os poluentes que se encontram na forma de gotas finamente dispersas, formam aglomerados de tamanhos maiores através da ação dos tensoativos que podem ser removidos pelo arraste das bolhas de ar até a parte superior da célula de flotação, ficando o efluente clarificado na parte inferior.

Os óleos vegetais são constituídos de triésteres de glicerina e ácidos graxos livres e estão tendo bons rendimentos como matéria-prima para coletores nos processos de flotação. Neste estudo, o OSS e o OGS serão utilizados e avaliados com relação às implicações como coletores no processo de flotação em coluna.

2.4. Tensoativos

2.4.1. Definição

São moléculas cuja estrutura química possui grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja, uma cauda hidrofóbica ou apolar, geralmente com doze ou mais átomos de carbono, ligada a uma cabeça formada por grupos funcionais hidrofílicos ou polares. É considerada anfifílica por apresentar na sua molécula duas regiões com afinidades diferentes.

Os tensoativos possuem propriedades, tais como: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e redução da tensão superficial ou interfacial ao se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido. A estrutura da molécula do tensoativo pode ser representada pela Figura 2.10.:

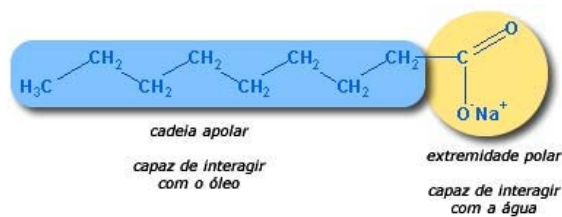


Figura 2. 10. Molécula tensoativa.

2.4.2. Classificação dos tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados da seguinte maneira, em função da carga apresentada por sua cabeça após disposição da molécula neutra em solução aquosa: iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não iônicos. Na Figura 2.11 tem-se a representação esquemática do tipo de tensoativo citado anteriormente.

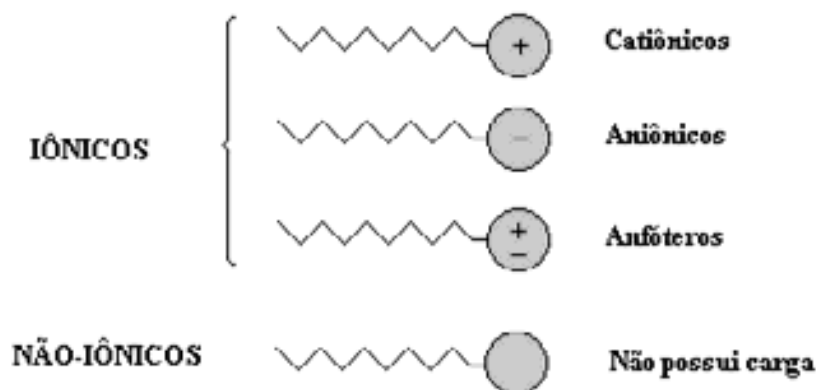


Figura 2. 11. Representação esquemática dos tensoativos.

2.4.2.1. Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos são aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, em solução aquosa, dissociam-se em íons carregados positivamente na superfície ativa. Os tensoativos catiônicos mais importantes são formados por nitrogênio quaternário.

Em geral, sua fórmula é $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em sua cadeia polar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, linear ou ramificada. Em princípio, X pode ser N, P, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (Attwood; Elworthy; Kayne, 1971).

Por apresentarem ação microbiológica, estes tensoativos são usados em tratamentos de água, na formulação de desinfetantes, cosméticos, amaciantes, dentre outras aplicações. Um exemplo de tensoativo catiônico é o cloreto de distearildimônio, conforme Figura 2.12.

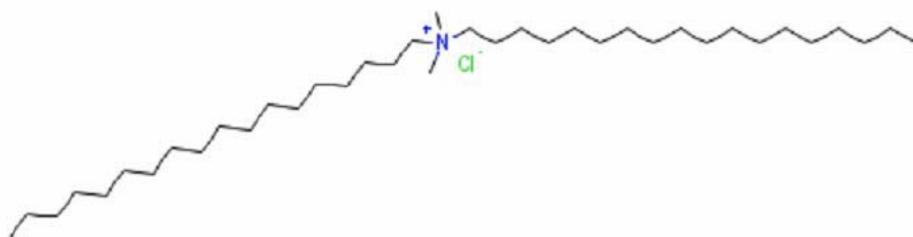


Figura 2. 12. Molécula de tensoativo catiônico: cloreto de distearildimônio.

2.4.2.2. Tensoativos aniônicos

São aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que em solução aquosa dissociam-se em íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfonatados (Dantas, 2001). Um exemplo de tensoativo aniônico é o lauril sulfato de sódio, mostrado abaixo na Figura 2.13.

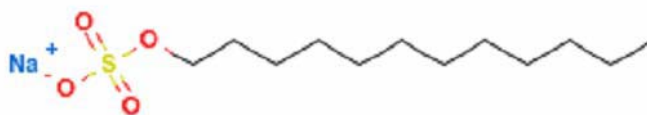


Figura 2. 13. Molécula de tensoativo aniônico: lauril sulfato de sódio.

2.4.2.3. Tensoativos não-iônicos

São aqueles que não formam íons em solução aquosa, já que o seu grupo hidrofílico é formado por grupos polares não ionizáveis, como o álcool, glicol, mercaptans, éter e ester. (Viana, 1992).

Segundo Fendler; Day; Fendler (1972), os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno ou poliálcoois, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas. Um exemplo de tensoativo não-iônico é o polioxietileno(23)dodecanol(brij35), cuja fórmula é: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$.

2.4.2.4. Tensoativos anfóteros

São as moléculas orgânicas cujo grupo hidrofílico pode carregar-se positiva ou negativamente, ou não estar carregado, dependendo do pH do meio em que se encontram. Abaixo podem ser observadas as especificações:

- Para $\text{pH} < 4$, atuam como tensoativos catiônicos;
- Para $4 < \text{pH} < 9$, atuam como tensoativos não-iônicos;
- Para $9 < \text{pH} < 10$, atuam como tensoativos aniônicos.

Segundo Kurz (1962), os tensoativos anfóteros mais comuns são N-alquil e C-alquil betaína e sultaína, como também álcool amino fosfatidil e ácidos. Um exemplo é o do cocoamidopropil betaína, cuja a estrutura molecular é mostrada na Figura 2.14.

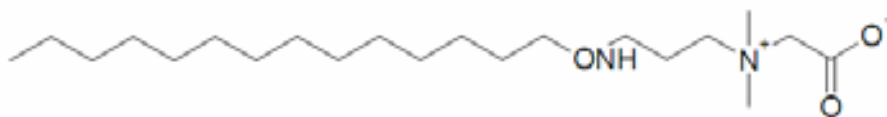


Figura 2. 14. Estrutura da molécula do cocoamidopropil betaína.

2.4.3. Propriedades dos tensoativos

2.4.3.1. Micelização

Em soluções aquosas, as moléculas dos tensoativos atuam na forma de monômeros, orientando-se preferencialmente nas interfaces, reduzindo a tensão interfacial. A parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa, enquanto os grupos polares são atraídos por forças eletrostáticas. (Toral, 1973).

O aumento da concentração do tensoativo reduz a tensão interfacial até um valor determinado, a partir do qual por mais que se acrescente mais tensoativo, não ocorrerá mais alteração desta propriedade do líquido. Isto ocorre porque a interface está saturada. A partir desta concentração em tensoativo, as moléculas em excesso formarão agregados moleculares na fase aquosa ou na fase oleosa, dependendo do tipo de tensoativo, denominados micelas e o seu aparecimento se dará numa concentração conhecida como concentração micelar crítica (CMC).

A concentração em que ocorre a CMC, numa dada temperatura, é uma característica de cada tensoativo. A Figura 2.15 apresenta a formação das micelas no gráfico de tensão superficial versus concentração do tensoativo, onde se encontra cada região.

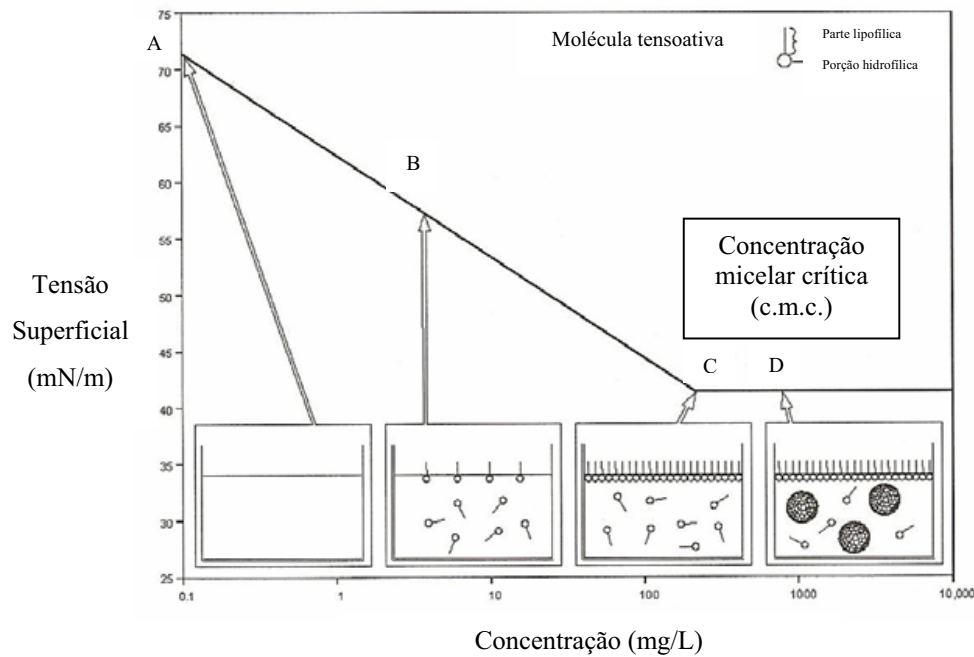


Figura 2. 15. Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluida e superficial, em função da tensão (Santos *et al.*, 2007).

No ponto A, não existe tensoativo no meio aquoso, à medida que é adicionado formam-se monômeros na interface (ponto B), a partir do ponto C a interface é saturada, formando um filme, e em D as micelas começam a surgir ao atingir a concentração micelar crítica (CMC), a partir da qual não ocorre mais mudança na tensão interfacial.

A CMC é influenciada basicamente por três fatores: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica. Ela é determinada, geralmente, através de gráficos que se baseiam na mudança brusca de propriedades físico-químicas, como: condutividade, tensão interfacial, tensão superficial, pressão osmótica e etc, conforme a Figura 2.16.

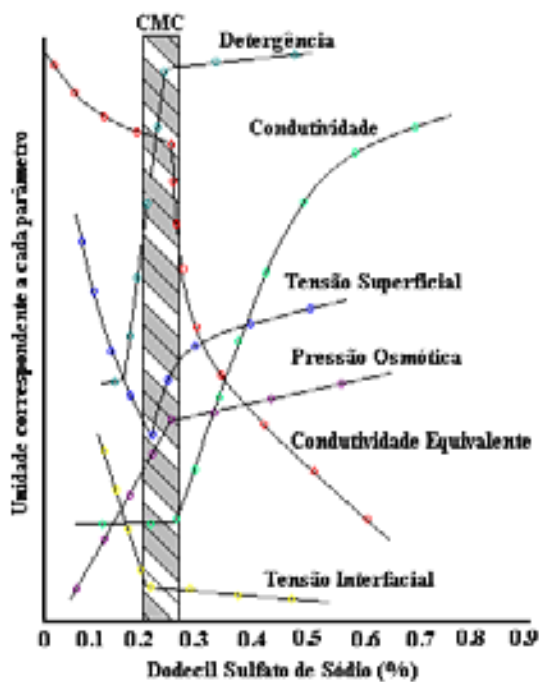


Figura 2. 16. Determinação da cmc do dodecil sulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas.

Caso se formem micelas na fase oleosa, as moléculas de tensoativo se agruparão de forma a manter, no seu interior, a parte polar da molécula, ficando a parte apolar voltada para o meio oleoso. A presença de micelas na fase oleosa cria, na realidade, locais onde poderão se alojar substâncias polares, como por exemplo, a água, que refugiando-se no interior da micela, comporta-se como se fosse solúvel em óleo, esta é a chamada micela inversa.

Da mesma maneira, se as micelas forem formadas na fase aquosa, as moléculas de tensoativos se agruparão de forma inversa, mantendo a parte apolar no interior da micela e a parte polar em contato com a água, conhecida como micela direta. A Figura 2.17 ilustra estas micelas:

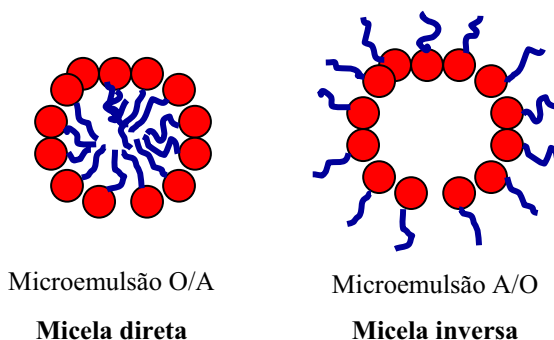


Figura 2. 17. Representação das micelas diretas e inversas.

2.4.3.2. Ponto de Krafft

O ponto de Krafft é observado somente nos tensoativos iônicos, de modo que, a partir de uma dada temperatura, sua solubilidade cresce exponencialmente. Somente acima deste valor, temperatura de Krafft, é que se inicia o processo de micelização.

De acordo com a Figura 2.18, verifica-se que, em baixas concentrações e acima da temperatura de Krafft, tem-se uma solução de monômeros (Zona II). A baixas concentrações, entretanto, abaixo da temperatura de Krafft, tem-se o tensoativo hidratado sob a forma de precipitado (Zona I) e para concentrações mais elevadas e acima da temperatura de Krafft verifica-se a formação de soluções micelares (Zona III).

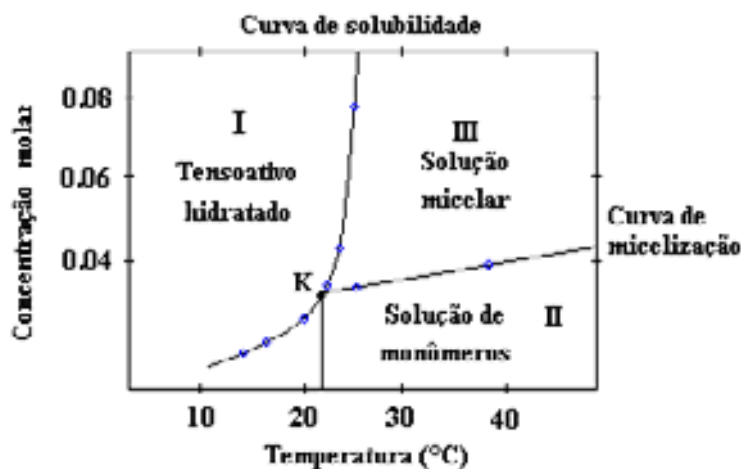


Figura 2. 18. Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Krafft.

A temperatura de Krafft pode ser medida através de métodos altamente eficazes, sendo eles: método espectrofotométrico ou turbidimétrico. Entretanto, devido à praticidade e a rapidez de determinação, o método visual vem sendo muito difundido.

2.4.3.3. Ponto de turbidez

É uma característica particular dos tensoativos não iônicos, os quais, pela sua própria constituição, a parte hidrofílica (óxido de eteno) diminui sua afinidade por água com o aumento da temperatura. Este fato faz com que o tensoativo, ao atingir a temperatura de turbidez em solução, promova uma separação de fases, sendo uma rica em tensoativo (coacervato) e outra apresentando baixa concentração no mesmo (fase diluída), o mínimo da curva $T = f(C)$ é chamado ponto de turbidez ou ponto crítico de separação de fases (Figura 2.19). Nesta última, a concentração do tensoativo na fase é próxima à da CMC do mesmo.

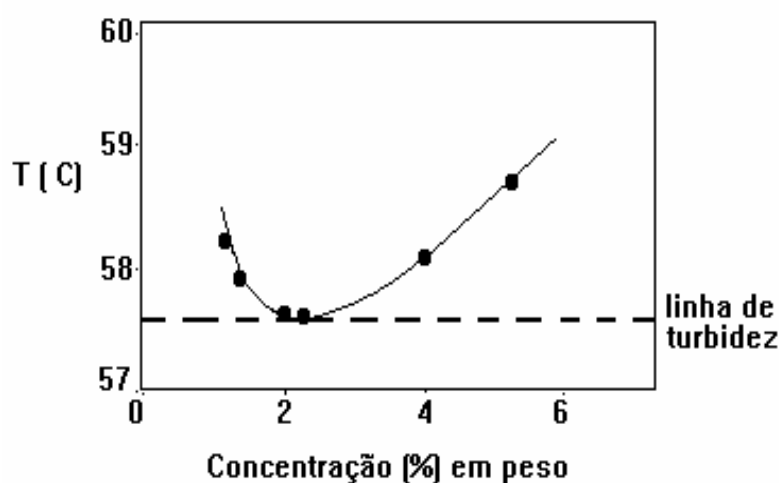


Figura 2. 19. Diagrama de fases de um tensoativo não-iônico em água.

2.4.3.4. Adsorção

Os tensoativos têm a propriedade de adsorção, reduzindo significativamente a tensão interfacial. Isto é explicado pela existência de duas regiões com afinidades diferentes, as quais se direcionam de acordo com a suas características. Na Figura 2.20 é mostrada a adsorção em diferentes situações, tais como: a) interface ar/água, b) interface água/óleo, c) formação de

estrutura organizada, d) adsorção sobre sólidos não apolares, e) formação de bicamadas e f) micelas.

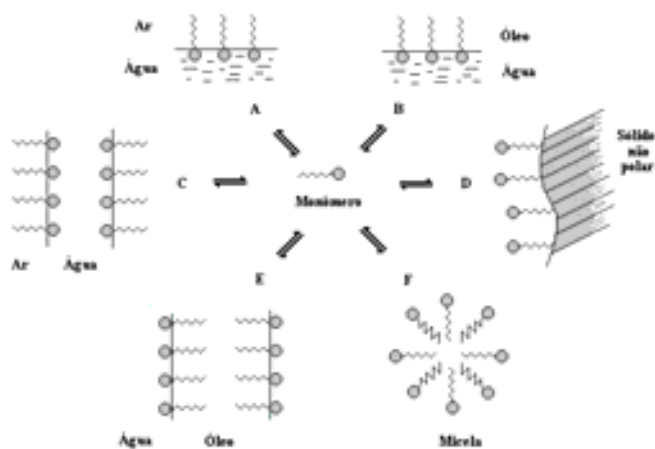


Figura 2.20. Representação das atividades de moléculas anfifílicas.

A quantidade mínima de trabalho para criar a interface é chamada de energia interfacial livre, medida por unidade de área, quando a tensão superficial entre as duas fases é determinada (Santos, 2007).

2.4.4. Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)

Como os tensoativos podem ser adsorvidos às superfícies de duas fases, a hidrofília e a lipofília dos mesmos deverão estar equilibradas ou eles serão totalmente adsorvidos no interior de uma das fases. Na realidade, esse equilíbrio não acontece perfeitamente, pois uma substância sempre será mais solúvel ou na fase aquosa ou na fase oleosa.

Para isso, o cientista Griffin em 1949 desenvolveu um método para o balanço hidrofílico-lipofílico, com a finalidade de ajudar na escolha do tensoativo a ser utilizado para preparar emulsões dos tipos água/óleo ou óleo/água (Griffin, 1949 apud Souza Filho, 2004).

Griffin escolheu dois tensoativos de referência, o ácido oléico e o oleato de sódio, e fixou arbitrariamente de 1 e 20 os números BHL, respectivamente. Todos os outros números decorreram desses dois padrões primários. Desta maneira, os tensoativos mais hidrofílicos

possuem valores de BHL mais altos e atuarão principalmente em emulsões óleo/água. Analogamente, os que possuem menores valores de BHL, são mais lipofílicos e sua ação dar-se-á nas emulsões água/óleo. O balanço se dá através da seguinte fórmula:

$$BHL = \sum_{i=1}^n Hi - \sum_{i=1}^n Li + 7 \quad (2)$$

Onde:

BHL: balanço hidrofílico-lipofílico;

Hi: contribuição dos grupos hidrofílicos;

Li: contribuição dos grupos lipofílicos.

A Figura 2.21 mostra proporcionalmente os tamanhos das cadeias hidrofílicas e lipofílicas (hidrófobas). Num tensoativo de alto BHL há uma molécula por exemplo mais etoxilada (maior cadeia hidrofílica) do que num tensoativo de baixo BHL.

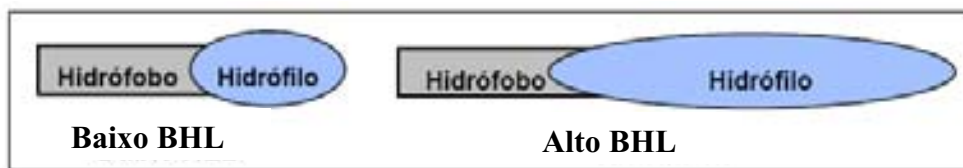


Figura 2.21. Representação dos tensoativos de baixo e alto BHL.

Apesar de ajudar na escolha do tensoativo, o BHL é um sistema empírico e não é o único fator de influência. Existem outros, como a estrutura do substrato, as condições do meio, a temperatura, etc. que, na escolha do tensoativo mais apropriado, podem ser decisivos também.

CAPÍTULO 3

ESTADO DA ARTE

3. Estado da arte

Abaixo serão discutidos trabalhos relacionados aos sistemas contendo moléculas tensoativas, métodos de tratamento de água de produção e flotadores.

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

Leite (1992) avaliou o desempenho do óleo de mamona saponificado (OMS) como coletor na flotação de barita e comparou seu desempenho com outros coletores encontrados comercialmente. Avaliou parâmetros que influenciam na flotação e após a otimização desses parâmetros testou um modelo matemático que correlacionou algumas variáveis do processo de flotação. Os resultados obtidos a partir do modelo foram comparados com os obtidos experimentalmente. A correlação aplicada através do modelo matemático apresentou resultados satisfatórios para o sistema estudado, com respostas próximas aos resultados observados em laboratório. Fazendo-se a comparação entre coletores estudados, ficou evidentes que o OMS trabalhando nas mesmas condições de flotação mostrou-se mais seletivo e, portanto, atingindo valores maiores de recuperação de barita.

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

Muñoz (1998) apresentou estudos de separação-remoção (óleos minerais) emulsificados em água por técnicas não convencionais de flotação. Ele desenvolveu e otimizou um equipamento de flotação de alta capacidade (flotação a jato) e um novo processo baseado no conceito de flotação transportadora, onde óleo é removido após a sorção em materiais sorventes. Os estudos comparativos em escala de bancada mostraram que o sistema FAI foi muito mais eficiente que a FAD. As melhores condições da FAI foram o condicionamento prévio da água oleosa sob condições hidrodinâmicas de alta turbulência e elevadas vazões de ar, utilização do floculante não iônico, álcool polivinílico (APV), uso dos sorventes carvão mineral ou rejeito de carvão. Os melhores resultados permitiram remover 96% do óleo contido em águas oleosas com concentrações iniciais da ordem de 600 mg/L de óleo emulsificado em gotas de diâmetro volumétrico da ordem de 15 µm. Os estudos em escala piloto no sistema FJC na presença de PVA, adicionado em um misturador estático "on-line", apresentaram uma eficiência de remoção da ordem de 80%. Entretanto, a versão FJM permitiu aumentar a eficiência da remoção de óleo para 85%, quando se trataram águas oleosas a temperatura ambiente e para 97%, quando se trataram águas oleosas a 52° C e com 65.000 mg/L de NaCl. O sistema de flotação a jato apresenta um grande potencial na área de tratamento de efluentes oleosos devido à simplicidade do seu "design", elevada capacidade de tratamento, e baixo custo de operação.

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

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

Gu e Chiang (1999) desenvolveram uma coluna de flotação para estudar seu desempenho na recuperação de águas oleosas. A característica principal do equipamento consistia no uso de tubos internos, que proporcionavam uma maior hidrodinâmica e uma maior eficiência de separação. As constantes cinéticas foram correlacionadas aos parâmetros hidrodinâmicos, diâmetro de bolhas e a taxa de circulação de líquidos. Foi concluído que com o aumento da circulação de líquido houve um contato maior entre as partículas, resultando em uma melhoria na eficiência de remoção. O percentual de remoção maior foi alcançado para desenho de tubos menores.

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

Fernandes Jr. (2002) realizou um planejamento experimental aplicado ao MDIF. Este planejamento tinha como objetivo localizar uma região ótima de operação do aparelho, a partir de um número otimizado de experimentos, tomando como base cinco variáveis operacionais pré-determinadas, e desta forma, verificando a influência de cada uma delas na eficiência de separação do equipamento. Os resultados obtidos pelo autor, além de comprovar os trabalhos anteriores, estabeleceu um modelo probabilístico extremamente útil para predição da eficiência de separação numa ampla faixa de operação do equipamento. Além disso, pôde comprovar a importância individual de cada variável estudada, destacando a importância do teor de óleo na alimentação e a altura do leito orgânico.

Rosa (2002) desenvolveu um processo de tratamento de águas oleosas, baseado nas técnicas de floculação pneumática em linha, seguida de separação por flotação (processo FF ou de Floculação- Flotação). Foram realizados estudos piloto com água oleosa da refinaria de

petróleo e de plataformas marítimas (PNA-1, Bacia de Campos-RJ). Nas melhores condições operacionais, o processo FF apresentou remoções de óleo superiores a 90 %, diminuições substanciais da turbidez, sólidos suspensos e DQO, proporcionando um efluente com níveis de poluentes abaixo do exigido pela CONAMA 357/2005. As principais vantagens do processo FF são os baixos custos de investimento e operacional, a simplicidade dos equipamentos (compactos) e sua elevada capacidade de tratamento ($> 60 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$). Ele concluiu que o sistema desenvolvido em parceria com a PETROBRAS possui um grande potencial de depuração de águas poluídas com óleos.

Garnica (2003) apresenta um estudo completo em um extrator de pratos perfurados, onde realiza estudos sobre dispersão axial, fração de retenção da fase dispersa e unidade de transferência, bem como o efeito produzido pelas principais variáveis de operação, gerando assim novas correlações empíricas para cada um deles. O equipamento destaca-se como uma nova alternativa frente aos extratores convencionais, mostrando-se perfeitamente viável em processos industriais de extração.

Santos *et al* (2005) estudaram a viabilidade de aplicação de tecnologia eletroquímica no tratamento da água produzida de petróleo. Para este estudo utilizou-se DSA® como material eletrodico e testou-se a metodologia no tratamento de amostras de água produzida coletada na área industrial do Ativo de Produção de Alagoas (Estação Coletora de Pilar). Foi avaliada a influência da densidade de corrente e da concentração da água produzida. No estudo da densidade de corrente obteve-se a relação de consumo de 4,8 C de energia para a degradação de 1 ppm de carbono a carga excedente é utilizada em reações paralelas. A metodologia se mostrou bastante eficiente para o tratamento da solução diluída, tendo sido observada a redução de 100% de carbono após 8 horas de eletrólise. No entanto, em função de exigências legais os estudos com soluções concentradas deverão ser otimizados. Os estudos confirmaram a aplicabilidade da tecnologia eletroquímica no tratamento de efluentes da extração do petróleo tanto através da oxidação direta, flotação ou eletrodeposição dos metais.

Patrício (2006) estudou a influência do diâmetro das bolhas de ar e vazão de borbulhamento na remoção de óleo no processo de flotação em uma coluna em escala piloto utilizando o tensoativo OCS (óleo de coco saponificado). A vazão de ar com maior eficiência foi $700 \text{ cm}^3/\text{min}$, tendo uma melhor quantidade de bolhas dentro do sistema. Com relação ao filtro de ar utilizado para gerar estas bolhas o que teve uma maior eficiência foi o de menor

porosidade (16-40 μm), oferecendo uma maior área superficial de contato entre as bolhas de ar e a fase aquosa. Ele utilizou a distribuição gaussiana da ocorrência de diferentes diâmetros dentro da coluna, com destaque para o de maior frequência relativa (1mm). Sobre a coalescência das bolhas de ar dentro da coluna, verificou que os diâmetros das bolhas aumentam ao longo do tempo, devido ao fato das concentrações de óleo e de tensoativo diminuírem no decorrer do processo, aumentando a tensão superficial de contato.

Silva (2007) estudou a influência do tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) em um processo de flotação utilizado para tratamento de efluentes oleosos oriundos da indústria de petróleo. Para isso preparou emulsões óleo/água por agitação mecânica com concentrações de 50, 100, 200 e 400 ppm, e determinou a concentração ótima de tensoativo para cada uma das emulsões. Estas emulsões são estáveis num período de 8 horas. A vazão de borbulhamento foi fixada em $700 \text{ cm}^3/\text{min}$, de acordo com o estudo realizado por Patrício (2006). A coluna operou em batelada com um volume de 1500 mL. Ele utilizou concentrações de tensoativo abaixo da CMC e verificou que o aumento da concentração do tensoativo no processo, para uma emulsão com uma determinada concentração inicial de óleo, não acarreta maior eficiência na remoção de óleo. Constatou, ainda, que a cinética da remoção do óleo, para este sistema, segue um modelo de 1ª ordem.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4. Metodologia experimental

O presente capítulo descreve os reagentes e equipamentos, bem como os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

4.1. Reagentes

O óleo utilizado para a preparação das emulsões sintéticas foi cedido pela PETROBRÁS, e possui as características apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Características do óleo.

Densidade (g/cm ³)	°API
0,856	35

Para a remoção do óleo na água de produção, foram utilizados os tensoativos derivados de óleo vegetal, óleo de soja saponificado (OSS) e óleo de girassol saponificado (OGS), ambos sintetizados LTT (Laboratório de Tecnologia em Tensoativos), cujas composições estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2. Composição percentual média em ácidos graxos de óleos vegetais OSS e OGS.

Ácidos	Óleo de soja	Óleo de girassol
Palmítico	6,8 %	3,7 %
Estearico	4,4 %	1,6 %
Oléico	34 %	42 %
Linoléico	51 %	52 %

Fonte: Santos, 2007.

Para se analisar a concentração do óleo, utilizou-se o clorofórmio como solvente.

4.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão relacionados na Tabela 4.3.

Tabela 4. 3. Equipamentos utilizados na pesquisa.

Equipamento	Marca	Modelo
Agitador de tubos	Phoenix	AP 56
Agitador homogeneizador	Tecnal	Turratec TE – 102
Balança analítica	Gehaka	AG – 200
Centrífuga	Quimis	Q222T28
Compressor	Schuz	CL 200BR
Espectrofotômetro	Biochrom	Libra S12
Estufa	Tecnal	TE – 394/1
Fluxímetro	Varian	-
Manta aquecedora	Fisaton	52
Placa aquecedora	Tecnal	TE-0181
Tensiômetro	Kruss	DAS 100
Tensiômetro	SensaDyner	-

4.3. Obtenção da emulsão sintética

Patrício (2006) e Silva (2007) estudaram a remoção de óleo da água de produção e perceberam que preparar uma emulsão óleo/água sintética, em laboratório diminui bastante a interferência de parâmetros como concentração de óleo e aditivos do processo. Isto porque, a água de produção coletada num campo tem concentrações que variam desde 20 ppm a 250 ppm, além de possuir uma baixa estabilidade, o que afeta as suas características iniciais. Diante disso, desenvolveram um procedimento para a obtenção da emulsão sintética, que foi adotado neste trabalho.

O procedimento consiste em adicionar 2 mL de óleo a um volume de água de 2 litros e submetê-los a agitação mecânica no Turratec, com rotação de 20.500 rpm, durante 10 minutos (Figura 4.1). Retira-se o óleo sobrenadante e coleta-se 50 mL da emulsão, acrescenta-se 10 mL de clorofórmio para extrair o óleo, e leva-se a mistura para o agitador de tubos. Retira-se a fase do clorofórmio, centrifuga-se para garantir a separação das fases e lê-se a concentração do óleo no clorofórmio no espectrofotômetro de absorção molecular, num comprimento de onda de 600 nm. Em seguida, adiciona-se o tensoativo, agitando-se novamente no Turratec por 2 min a uma rotação de 4.000 rpm.

As emulsões tipo O/A (óleo em água) preparadas possuem concentração média de 300 ppm, sendo valores bem representativos, podendo-se avaliar melhor a remoção do óleo por meio do tensoativo.



Figura 4. 1. Preparação da emulsão.

4.4. Sistema de flotação

O sistema de flotação utilizado neste trabalho é composto por uma coluna de flotação, um compressor de ar e um filtro de placa porosa (Figura 4.2).

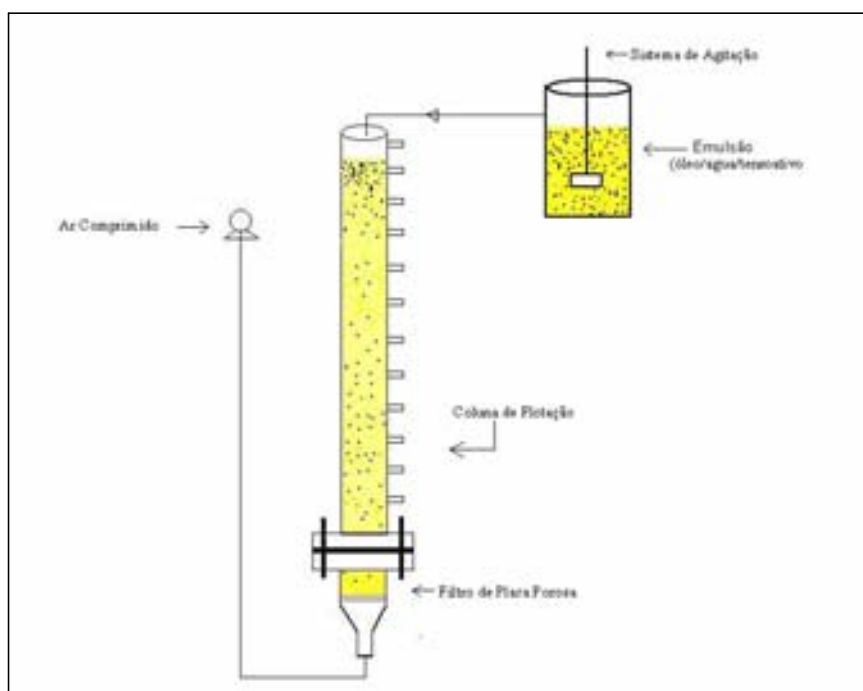


Figura 4. 2. Sistema de flotação.

A coluna possui uma altura de 0,93 m, um diâmetro interno de 0,048 m, um diâmetro externo de 0,050 m e um volume de 1,5 litros de amostra. A mesma foi construída em vidro borossilicato, para permitir a visualização das bolhas de ar e possibilitar o acompanhamento da extração do óleo no decorrer do experimento.

A vazão de injeção de ar foi regulada em $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ e o filtro de placa porosa, utilizado como distribuidor das bolhas, foi o de porosidade de $(16 - 40) \mu\text{m}$, pois, de acordo com Patrício (2006), estas condições são as que apresentam maior eficiência (Figura 4.3).



Figura 4.3. Bolhas geradas na com vazão de $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ e filtro de $16 - 40 \mu\text{m}$.

4.5. Coleta e análise das amostras

O acompanhamento da concentração de óleo na água em função do tempo de flotação foi realizado através da coleta do óleo flotado na parte superior e cálculo através do balanço de massa.

Esta metodologia foi utilizada neste trabalho com o objetivo de evitar problema de contaminação de amostras de água durante a coleta e conseqüente redução do volume de líquido na coluna. Este problema foi constatado nos testes iniciais, onde eram amostrados 5 mL de água por meio de uma agulha localizada na parte superior da coluna e os resultados encontrados apresentavam erros experimentais bastante expressivos.

A coleta do óleo flotado é descrita segundo metodologia abaixo:

1- Com um bastão de vidro e algodão, coleta-se o óleo flotado na parte superior da coluna, conforme Figuras 4.4 e 4.5.

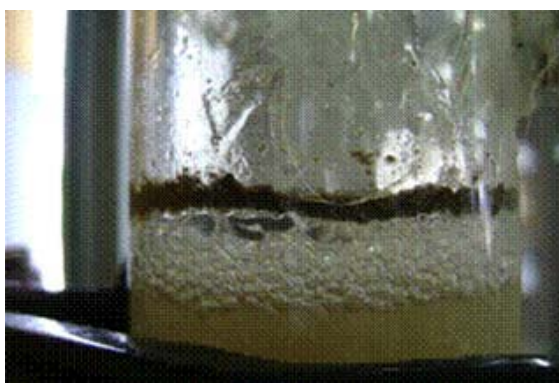


Figura 4. 4. Óleo flotado.



Figura 4. 5. Coleta da amostra.

2- O tempo de cada coleta de amostras está relacionado na Tabela 4.4, coletando as amostras até o momento em que não haja mais remoção.

3- O algodão contendo o óleo é imerso em clorofórmio por 30 minutos, sob refrigeração, para extrair o óleo (Figura 4.6).

4- Remove-se o clorofórmio do algodão, com o auxílio do bastão de vidro, e mede-se o volume de clorofórmio obtido, (V_{cl}).

5- Lê-se a absorvância no espectrofotômetro de absorção molecular em comprimento de onda de 600 nm.

6- Verifica-se a concentração do óleo no clorofórmio com o auxílio de uma curva de calibração, ($C_{o,cl}$).

7- Pesa-se o algodão contendo clorofórmio e depois seco, para obter a massa do resíduo de clorofórmio no algodão ($m_{cl,al}$).

8- Pelo balanço de massa determina-se a massa de óleo extraído, isto segundo equação (3).

$$m_{oext} = (V_{cl} * d_{cl} + m_{cl,al}) * C_{o,cl} \quad (3)$$

Onde:

m_{oext} : massa de óleo extraído;

V_{cl} : volume de clorofórmio obtido;

d_{cl} : densidade do clorofórmio;

$m_{cl,al}$: massa do resíduo do clorofórmio no algodão;

$C_{o,cl}$: concentração do óleo no clorofórmio.



Figura 4.6. Extração do óleo do algodão por meio do clorofórmio.

9 - Para se calcular a concentração do óleo na água em cada ponto, utiliza-se a equação (4).

$$C_{oa} = \frac{m_{oc}}{V_{ac}} \quad (4)$$

Onde:

C_{oa} : concentração de óleo na água;

m_{oc} : massa de óleo na coluna;

V_{ac} : volume de água na coluna (1,5 L).

Tabela 4. 4.Tempos de coleta.

Amostra	Tempo (hh:mm:ss)
1	00:01:00
2	00:02:00
3	00:05:00
4	00:08:00
5	00:11:00
6	00:16:00
7	00:21:00
8	00:26:00
9	00:36:00
10	00:46:00
11	00:56:00
12	01:06:00
13	01:16:00
14	01:36:00
15	01:56:00
16	02:16:00
17	02:50:00
18	03:40:00

4.6. Tensão interfacial solução tensoativo/óleo

A medida da tensão superficial foi realizada utilizando o método da gota ascendente com um tensiômetro *DAS 100* (Figura 4.7). O método parte do princípio de que se uma gota de líquido é pendurada em uma agulha de seringa, ela assumirá um tamanho e uma forma característica podendo, então, ser medida a tensão interfacial. Para isso, ela precisa estar em equilíbrio hidromecânico, que é o equilíbrio entre o empuxo e a tensão interfacial do líquido.

As medidas foram realizadas entre a solução de tensoativo e óleo, onde se colocou a solução de tensoativo na cubeta e o óleo na seringa em forma de anzol (ambas pertencentes ao equipamento). Injetou-se o volume de 4 μ l de óleo para a formação da gota nas condições ideais do equilíbrio hidrodinâmico, com a seringa imersa na solução. O tensiômetro calcula a tensão interfacial quando a gota está na sua forma máxima, antes se desprender da seringa.



Figura 4.7. Tensiômetro DAS 100.

4.7. Tensões superficiais do óleo e das soluções de tensoativo

A tensão superficial foi determinada utilizando o equipamento *SensaDyne Tensiometer* (Figura 4.8). O método utilizado pelo aparelho é o da máxima pressão da bolha, o qual trabalha com dois capilares de diâmetros diferentes, por onde é bombeado um gás inerte (nitrogênio). Os capilares são imersos no fluido e a frequência de borbulhamento do gás é determinada. O bombeamento do nitrogênio através desses dois capilares produz um diferencial de pressão (ΔP) que é diretamente relacionado com a tensão superficial do fluido, e ocorre somente no instante em que o raio da bolha é igual ao raio dos capilares.

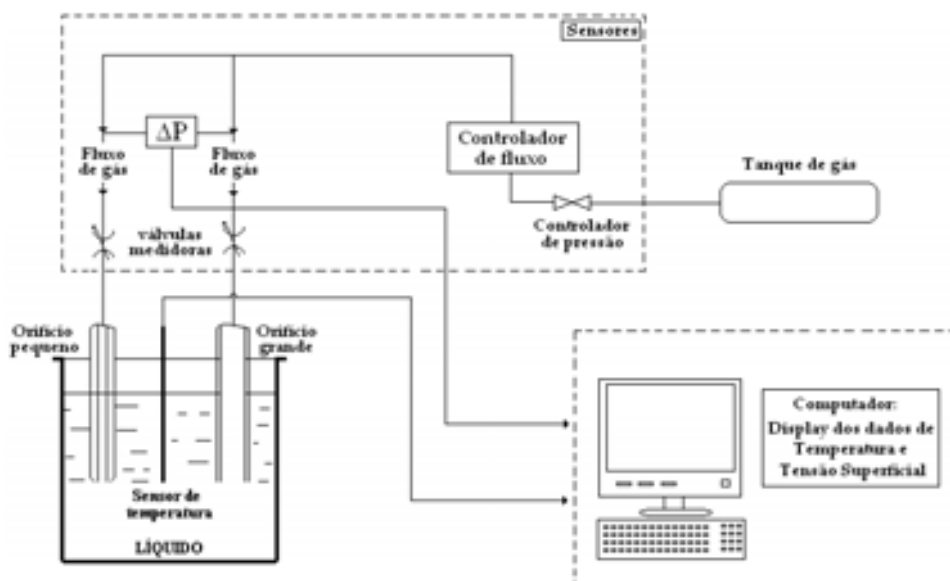


Figura 4. 8. Esquema do tensiômetro (Santos, 2007).

A utilização de dois capilares de diâmetros diferentes elimina a interferência de componentes hidrostáticos, que o tensiômetro de um capilar não consegue eliminar. O capilar de maior diâmetro mede o efeito da profundidade de imersão (elimina componentes hidrostáticos) e o valor da pressão máxima da bolha do capilar menor é a tensão superficial. Uma precisão maior é obtida quando a profundidade de imersão do capilar é $2/3$ do raio do orifício.

Para o ensaio foram utilizados 20 mL da amostra. Também foi realizada a medida da tensão superficial da água, comparando em seguida com o valor encontrado na literatura, para que houvesse uma certificação de que as medidas do equipamento estariam corretas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados juntamente com as discussões a respeito dos experimentos realizados.

5.1. Tensoativos utilizados

Os tensoativos escolhidos para a execução deste trabalho foram o óleo de soja saponificado (OSS) e o óleo de girassol saponificado. De acordo com Santos (2007), os tensoativos utilizados possuem CMC de $6,46 \times 10^{-3}$ mol/L para o OSS e $3,81 \times 10^{-3}$ mol/L para o OGS. Eles são iônicos e com BHL alto, por isso foram escolhidas concentrações abaixo da CMC para se trabalhar, partindo-se de aproximadamente 30% da CMC até 6,5 % da CMC. Esses valores estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1. Concentrações de OSS e OGS utilizadas na flotação.

Concentração de OSS (mmol/L)	Concentração de OGS (mmol/L)
2,125	1,121
1,700	0,979
1,275	0,840
0,850	0,560
0,425	0,280

5.2. Remoção do óleo

A eficiência de remoção (%E) foi calculada através da equação (5):

$$\%E = \left(\frac{C_{oai} - C_{oa}}{C_{oai}} \right) \quad (5)$$

Onde:

C_{oai} : concentração inicial do óleo na água;

C_{oa} : concentração final do óleo na água.

Pode-se verificar pelas Figuras 5.1 a 5.4 que grande parte da remoção do óleo se dá até 1 hora e que somente após 2 horas e 50 minutos de flotação não há mais diminuição da concentração do óleo, provavelmente devido ao fato de que, ao se preparar a emulsão no Turratec, ocorre a formação de gotículas muito pequenas que apresentam dificuldades de remoção devido à hidrodinâmica no meio. Por possuírem diâmetros muito pequenos seu contato com as bolhas de ar é dificultado.

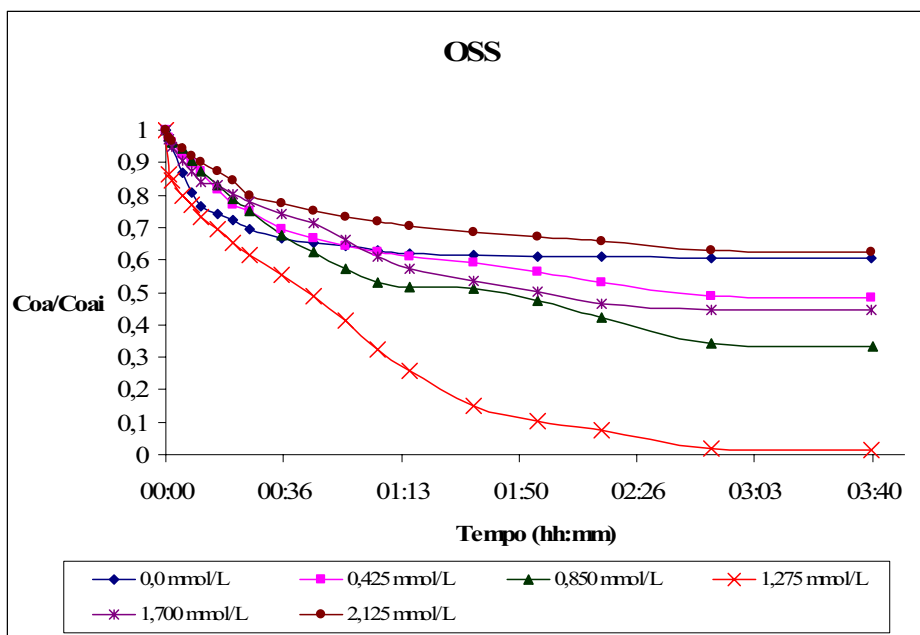


Figura 5.1. Relação da concentração do óleo (C_{oi}/C_{oai}) em função do tempo (OSS).

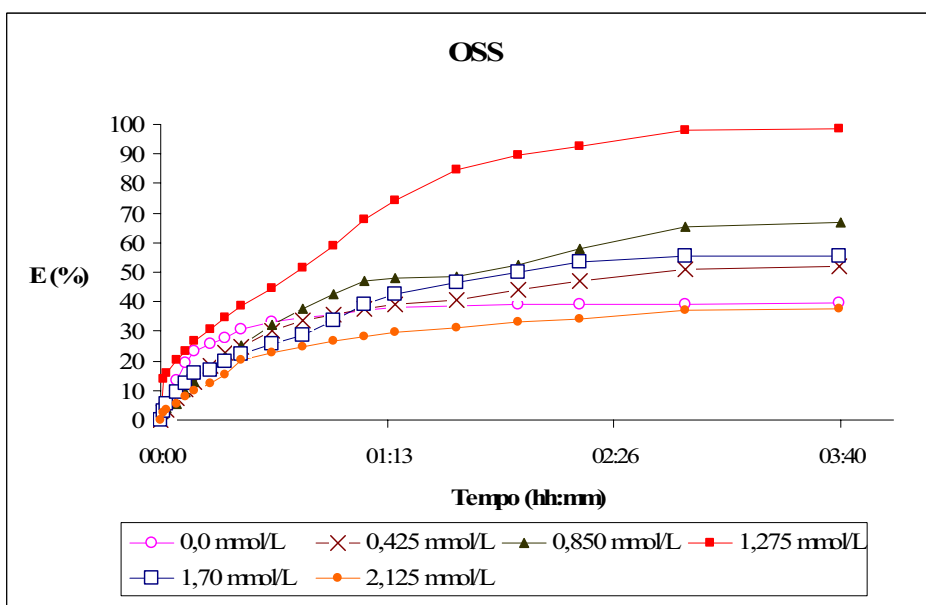


Figura 5.2. Eficiência de remoção do óleo (E %) no tempo (OSS).

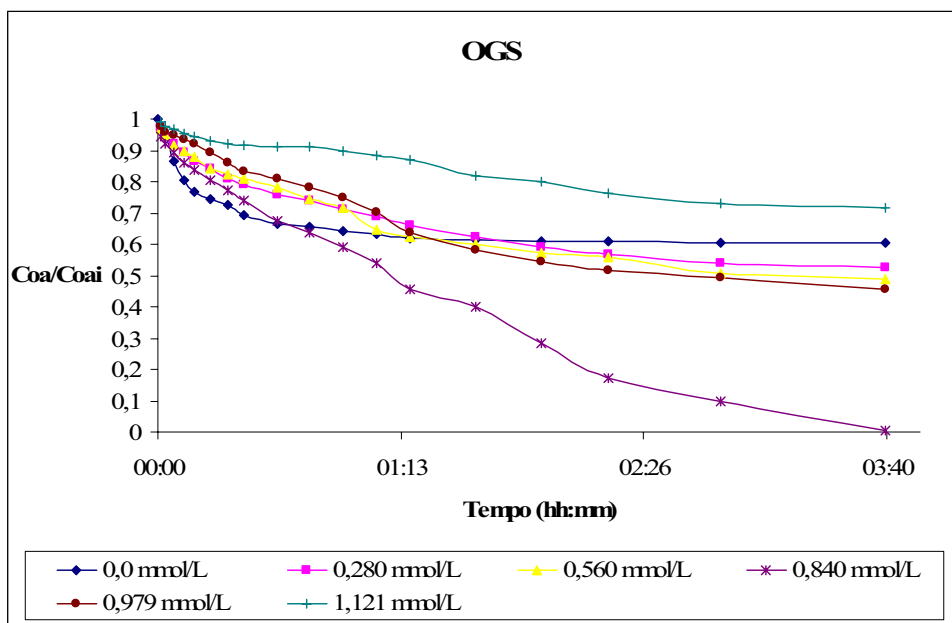


Figura 5.3. Relação da concentração do óleo (C_{oi}/C_{oai}) em função do tempo (OGS).

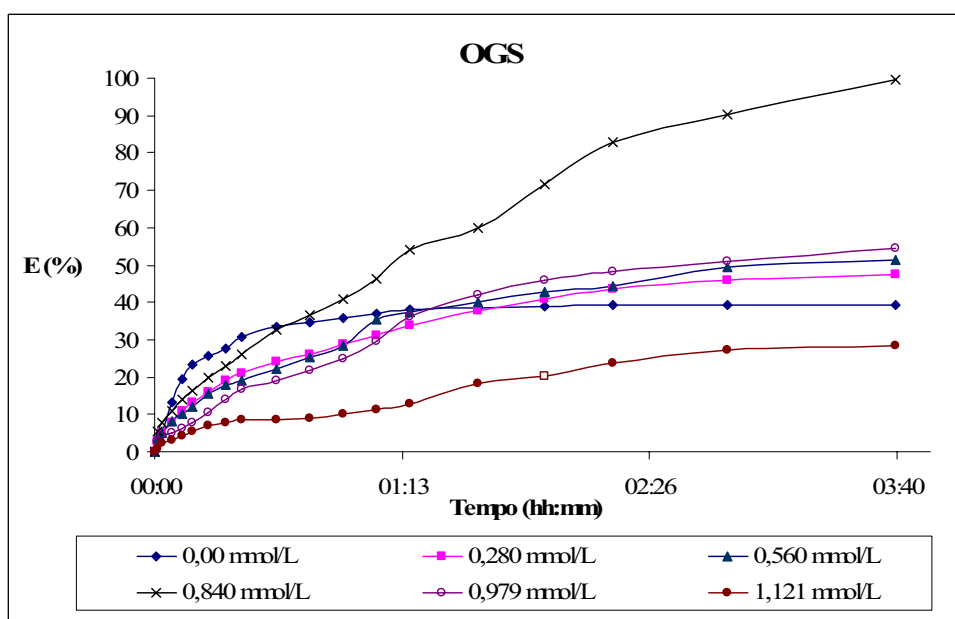


Figura 5.4. Eficiência de remoção do óleo (E%) no tempo (OGS).

Observa-se também nas Figuras 5.1 a 5.4 que concentrações altas do tensoativo para ambos os casos não implicam em maiores eficiências de remoção do óleo. Por exemplo, na Figura 5.3 com a concentração de OSS de 2,125 mmol/L e na Figura 5.4 com uma concentração de OGS de 1,121 mmol/L, as eficiências de remoção foram respectivamente 37,56 e 28,28%, no segundo caso sendo até menor que sem o tensoativo. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de que estes tensoativos sendo iônicos e ainda possuindo um BHL

alto, apresentam uma tendência a estabilizar emulsões do tipo óleo em água O/A, devido à formação de uma camada de tensoativos na superfície das gotículas de óleo provocando uma estabilização eletrostática o que diminui a coalescência das gotas e conseqüentemente a eficiência do processo.

Pode-se observar ainda que para a concentração de 1,275 mmol/L de OSS e 0,840 mmol/L de OGS houve uma remoção de 98,55 % para OSS e de 99,65 % para OGS. Isto pode ser explicado em função de na região de baixas concentrações dos tensoativos estudados, o agente químico agir na superfície das gotículas sem saturá-la, somente viabilizando a coalescência das gotículas de óleo e, conseqüentemente, aumentando o arraste da fase orgânica pelas bolhas para a superfície da célula de flotação. A figura 5.5 mostra a diferença entre a água tratada com o OGS e antes da flotação.

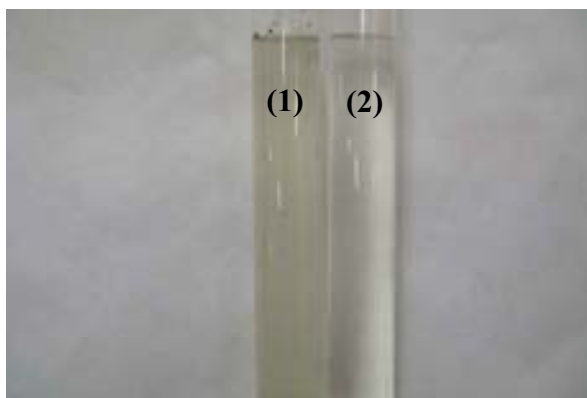


Figura 5.5. Amostras de óleo, antes (1) e depois (2) da flotação a uma concentração de 0,840 mmol/L de OGS (Eficiência de 99,65%).

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram a eficiência máxima de cada tensoativo na remoção do óleo com função da concentração do tensoativo.

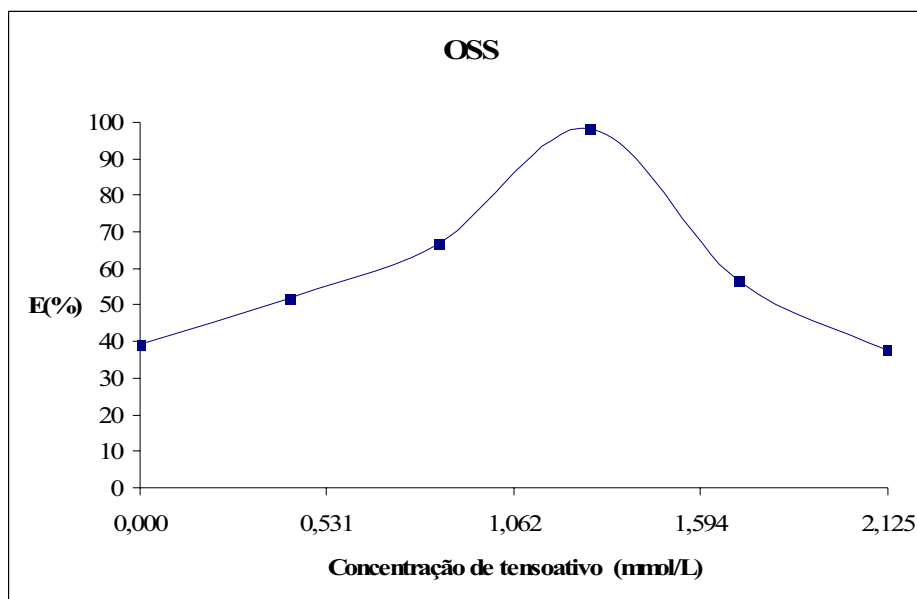


Figura 5.6. Eficiência de remoção (E%) versus concentração do tensoativo (OSS).

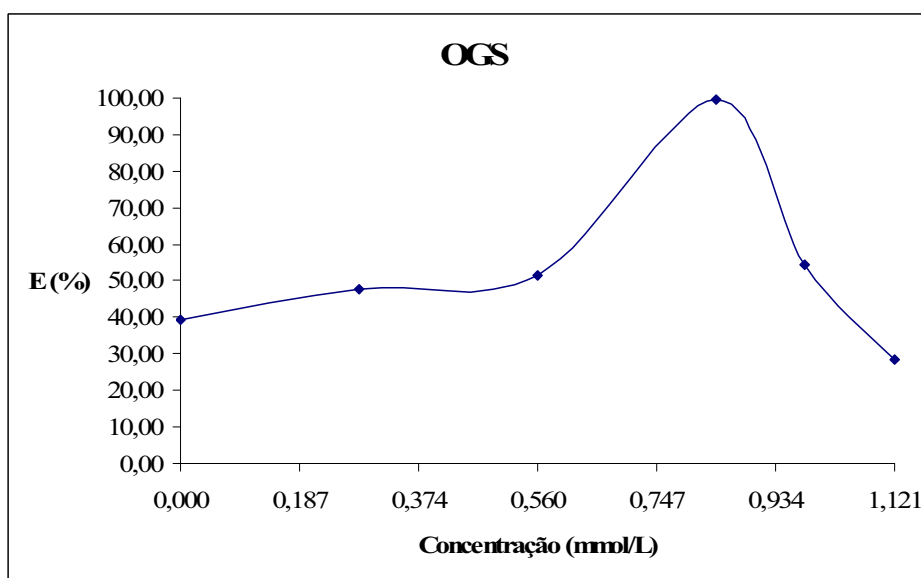


Figura 5.7. Eficiência de remoção (E%) versus concentração do tensoativo (OGS).

Observa-se nas Figuras 5.6 e 5.7 que existe uma concentração ideal de tensoativo que permite uma eficiência de remoção máxima. Neste caso percebe-se que a uma concentração muito baixa de tensoativo não ocorre uma interação do tensoativo com o meio logo as gotículas de óleo não coalescem. Por exemplo, as concentrações de 0,425 mmol/L de OSS e 0,280 mmol/L não tiveram uma boa eficiência, 51,8 % para OSS e 47,6 % para OGS, valores muito próximos dos ensaios sem tensoativo.

A Figura 2.8 do capítulo 2, localizada na página 35, que trata dos aspectos teóricos, mostra que para que haja uma boa flotação do óleo emulsionado no meio aquoso deve ocorrer um contato entre a gota de óleo e a bolha do gás, e isto somente deve ocorrer quando for rompido o filme aquoso interfacial, logo se temos uma tensão interfacial alta entre as fases envolvidas dificilmente este filme é rompido.

A fim de avaliar este parâmetro nos resultados foram realizadas medidas de tensões superficiais do óleo e da água além de medidas de tensões interfaciais água/óleo.

5.3. Tensão interfacial tensoativo/óleo

Um bom rendimento na flotação é obtido quando as gotículas de óleo coalescem tornando-se maiores. Desta maneira, há uma maior probabilidade do contato bolha-gota e por conseqüência o acoplamento do óleo na bolha, arrastando-o até a superfície. Para se obter condições favoráveis na flotação, adiciona-se o tensoativo iônico na emulsão, em concentrações abaixo da CMC, pois eles têm um BHL alto e sendo utilizados a concentrações próximas ou maiores que a CMC vão saturar a superfície das gotas de óleo e estabilizar emulsões O/A, causando uma repulsão eletrostática entre elas. Abaixo da CMC eles reduzem a tensão interfacial e o filme posicionado entre as gotículas é rompido, promovendo a coalescência das gotas.

As Tabelas 5.2 e 5.3 mostram os valores de tensão interfacial óleo/solução de tensoativo utilizadas na flotação.

Tabela 5. 2. Tensão interfacial tensoativo/óleo (OSS).

Concentração de tensoativo (mmol/L)	Tensão interfacial (mN/m)
0,00	19,94
0,425	18,01
0,850	17,41
1,275	14,10
1,700	13,60
2,125	13,45

Tabela 5. 3. Tensão interfacial tensoativo/óleo (OGS).

Concentração de tensoativo (mmol/L)	Tensão interfacial (mN/m)
0,000	19,94
0,280	17,94
0,560	16,49
0,840	13,33
0,979	13,12
1,121	12,98

Analisando as Tabelas 5.2 e 5.3 observa-se que a tensão interfacial água/óleo é 19,94 mN/m, estando de acordo com os dados obtidos por USASK (2008). Com a adição do tensoativo, para ambos os casos, essa tensão interfacial diminui até atingir valores estáveis, em torno de 13,5 mN/m. Essa estabilidade coincide com o ponto onde a concentração em tensoativo produz a eficiência máxima do processo de flotação. Este fato mostra que a eficiência da remoção está relacionada com a tensão interfacial, mesmo para tensoativos que apresentam BHL alto, que em concentrações acima da CMC estabilizam emulsões óleo em água, que é o caso do OSS e OGS.

Diante deste contexto, sabendo que tensoativos de BHL baixo promovem boa eficiência de quebra de emulsões O/A, pode-se concluir que se o tensoativo promove a redução da tensão interfacial de forma expressiva em relação à sua concentração no meio, o mesmo pode ser utilizado na flotação desconsiderando suas características de estabilizantes de óleo em água ou água em óleo, fato que é contraditório, pois segundo a própria definição do BHL, tensoativos de BHL baixo estabilizam emulsões água em óleo e tensoativos com BHL alto estabilizam emulsões óleo em água, caso particular deste trabalho.

5.4. Coeficiente de espalhamento do óleo sobre a bolha de ar

A fim de elucidar a interpretação do fenômeno observado neste trabalho foi realizado o estudo do coeficiente de espalhamento, representado na equação (1) que está citada na página 37. Este coeficiente relaciona as tensões interfacial e superficial dos líquidos e gás envolvidos na flotação. As Figuras 5.8 e 5.9 mostram esses valores. A tensão superficial do

óleo encontrada no tensiômetro *Sensadyner* foi de 32,5 mN/m. Os dados das outras tensões envolvidas estão apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3 e nos Anexos 14 e 15.

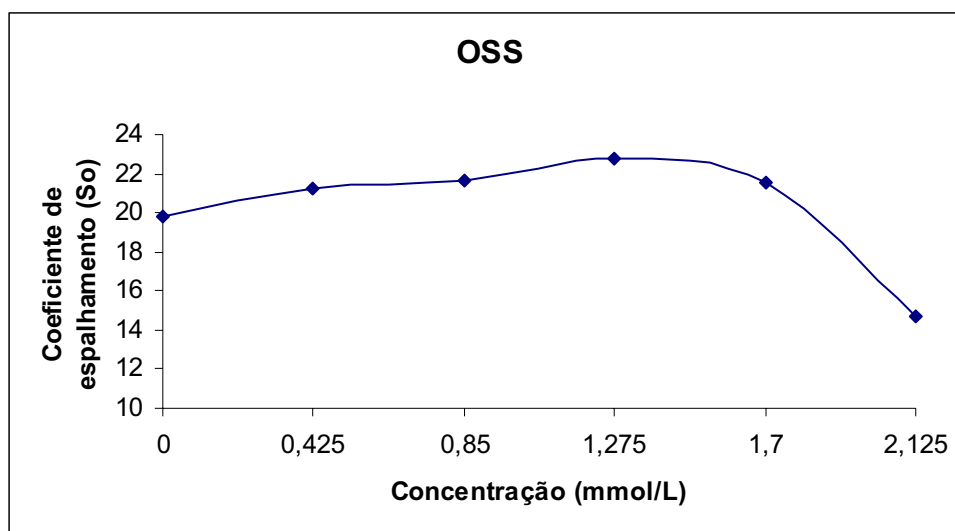


Figura 5. 8. Coeficiente de espalhamento do óleo na bolha (OSS).

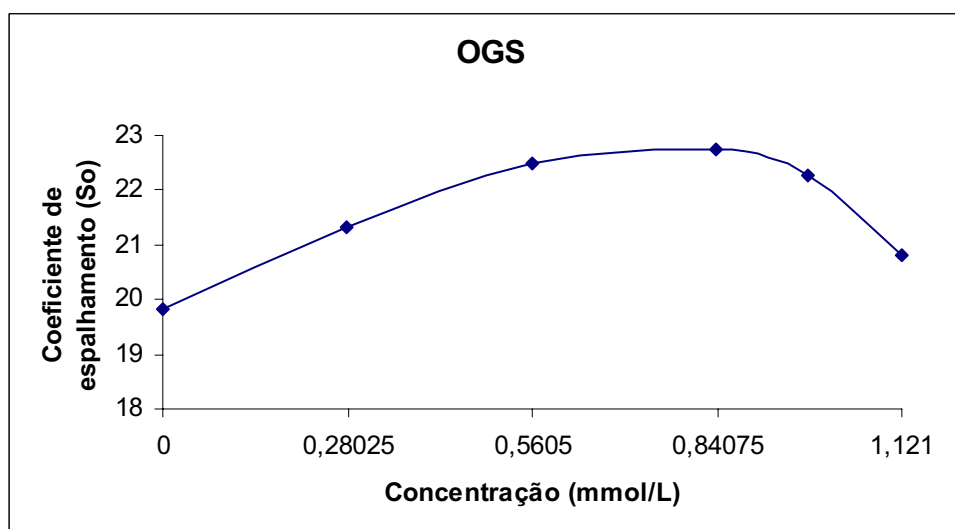


Figura 5. 9. Coeficiente de espalhamento do óleo na bolha (OGS).

Analisando as Figuras 5.8 e 5.9 podemos observar que o coeficiente de espalhamento foi positivo para todas as concentrações de tensoativo utilizadas, inclusive para a flotação sem tensoativo, confirmando o que diz Strickland (1980) apud Rosa (2002), que esse coeficiente é positivo para a maioria das águas produzidas, pois a formação do filme é um processo espontâneo resultado da diminuição da energia livre do sistema. Ele atinge um valor máximo nas concentrações de tensoativo onde a eficiência de remoção é máxima. Isto significa que,

nestas concentrações, existem condições mais favoráveis para o espalhamento do óleo nas bolhas de ar, explicando desta maneira, o motivo pelo qual se tem maior eficiência de remoção nestas concentrações.

5.4. Cinética da remoção do óleo

É fundamental estimar a variação da concentração de óleo em função do tempo para entender o mecanismo de remoção do óleo pelas bolhas de ar. Levando em consideração que a coluna opera a temperatura e volumes constantes, foi proposto um modelo diferencial de 1ª ordem para descrever a cinética de remoção de óleo, que é dado pela equação (6):

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad (6)$$

Integrando-se a equação (6), obtém-se a equação linear (7), cujo coeficiente angular é a constante cinética de 1ª ordem, dada em min^{-1} .

$$\frac{\ln C_{oi}}{C_{oi}} = k \cdot t \quad (7)$$

Desta maneira, plotando-se o $\ln C_{oi}/C_{oi}$ versus tempo, pode-se obter os valores de K, pela inclinação das retas. As Figuras 5.10 e 5.11 mostram essas retas e observa-se que para a concentração ótima dos tensoativos OSS e OGS, os dados se ajustaram para uma cinética de 1ª ordem, obtendo valores de correlações próximos de 1.

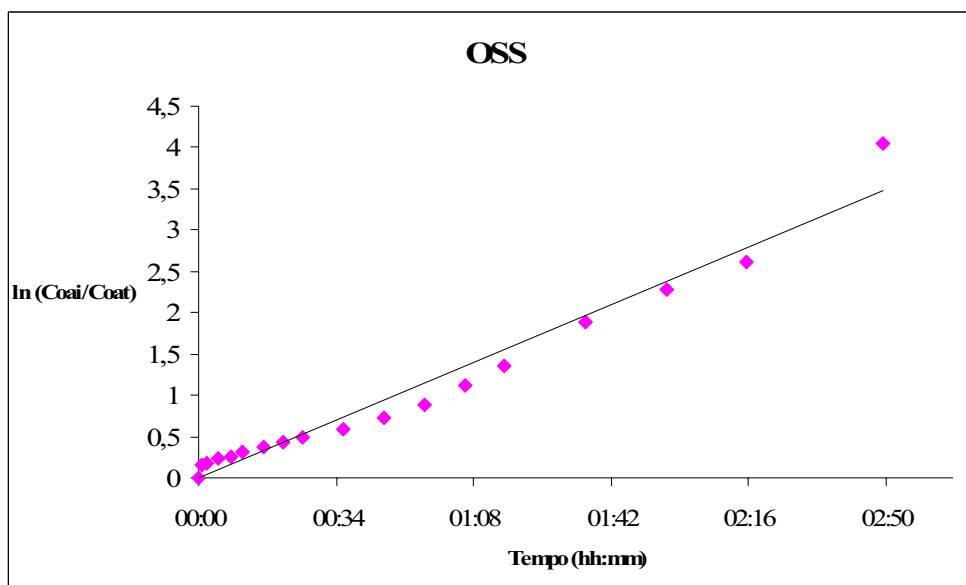


Figura 5. 10. Curva cinética para 1,275 mmol/L de OSS.

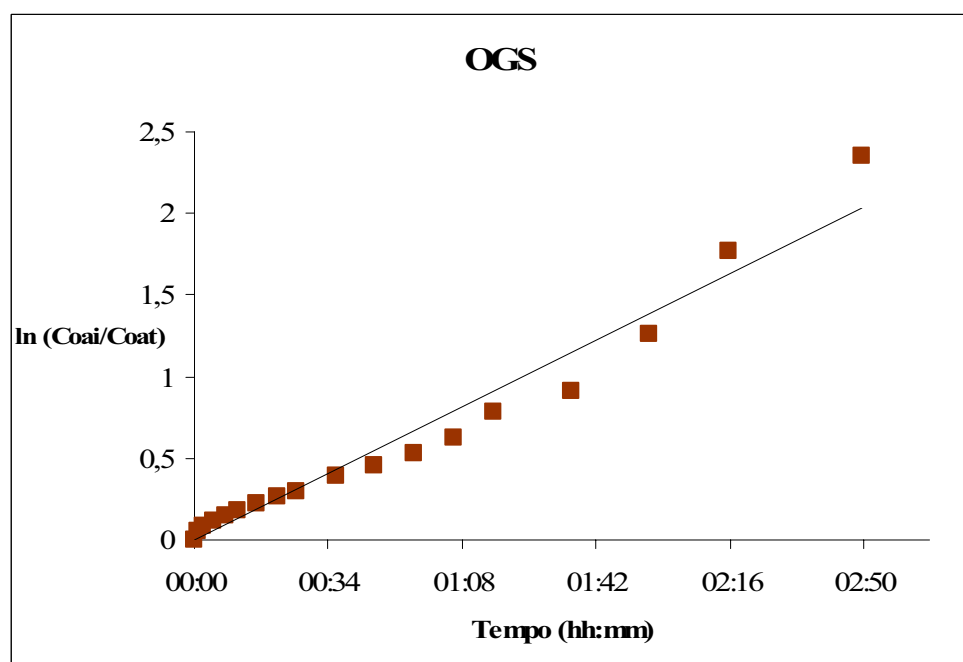


Figura 5. 11. Curva cinética para 0,840 mmol/L de OGS.

Tabela 5. 4. Constantes cinéticas e valores de R^2 para o OSS e OGS nas concentrações ótimas da flotação.

Tensoativo	Concentração (mmol/L)	Constante cinética k	R^2
OSS	1,275	29,427	0,9669
OGS	0,840	17,269	0,9592

Analisando as Figuras 5.10 e 5.11 e a Tabela 5.4 observa-se que os resultados mostram que o processo de remoção do óleo por tensoativo obedece a cinética de primeira ordem, o que comprova os resultados de Silva (2007).

Observa-se ainda que o OSS apresenta uma constante cinética maior que o OGS, o que indica uma possibilidade de aplicação em uma escala industrial mais favorável para o OSS, pois o tempo necessário para se atingir concentrações finais de processo deve ser menor, para que se tenham custos de equipamentos e operação mais favoráveis. Vale ainda salientar que a cinética se ajusta à primeira ordem para tempos de operação não muito grandes, pois nestas condições, como se está próximo da eficiência máxima do processo, se tem uma tendência à diminuição da velocidade de remoção, principalmente da eficiência diminuir pela dificuldade de remoção das gotículas de óleo menores.

5.5. Flotação com a água de produção

5.5.1. Remoção do óleo

O objetivo principal deste trabalho é aplicar os resultados encontrados na flotação da água de produção. Neste caso, foram aplicados os dois tensoativos, nas suas concentrações de maior eficiência, na flotação de uma amostra de água de produção. Como esta água apresenta uma concentração bastante variável, as flotações foram realizadas com efluentes de concentrações diferentes.

Para a flotação com óleo de soja saponificado a água de produção utilizada apresentou uma concentração de 98 ppm de óleo. As Figuras 5.12 e 5.13 mostram como ocorre a remoção do óleo com este tensoativo.

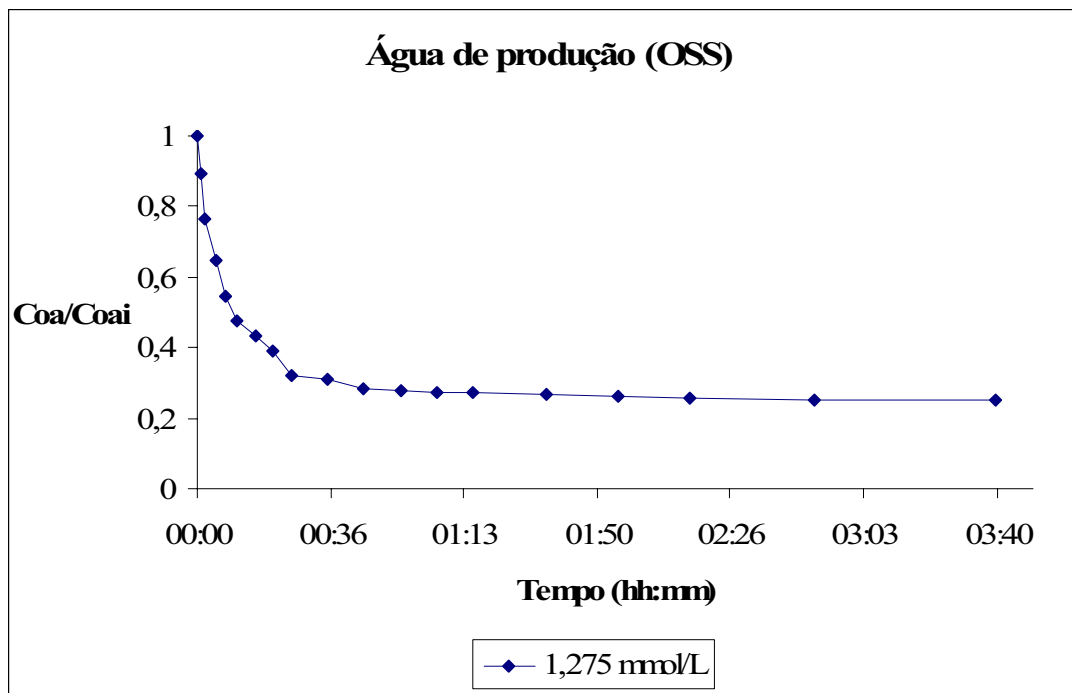


Figura 5. 12. Relação da concentração do óleo (C_{oi}/C_{oai}) em função do tempo (OSS).

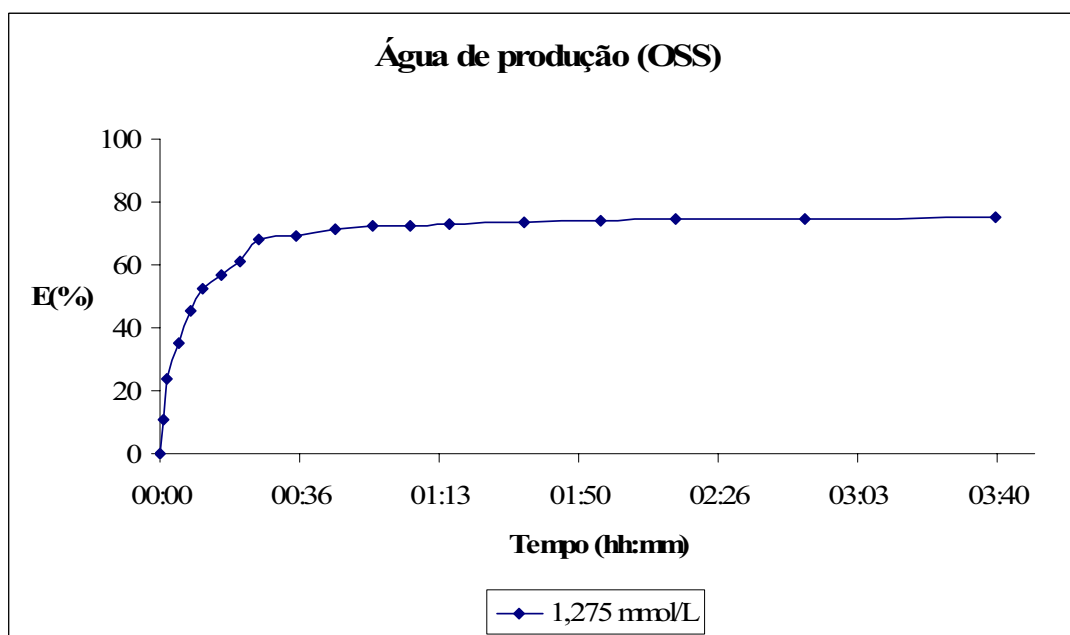


Figura 5. 13. Eficiência de remoção do óleo no tempo (OSS).

Analisando as Figuras 5.12 a 5.13, observa-se que a maior remoção ocorre em menos de vinte minutos, que é um tempo bem menor que o valor de 1 hora obtido na água de produção sintética. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato da água de produção de

petróleo possuir vários aditivos químicos inseridos ao logo do processo, o que pode facilitar a remoção do óleo em um tempo menor.

A eficiência de remoção do óleo utilizando o OSS foi de 75 %, obtendo-se um efluente final com concentração de 24 ppm.

A flotação com o óleo de girassol saponificado foi realizada com uma água de produção com concentração de 64 ppm de óleo. As Figuras 5.14 e 5.15 mostram como ocorre a remoção do óleo ao longo do tempo utilizando este tensoativo.

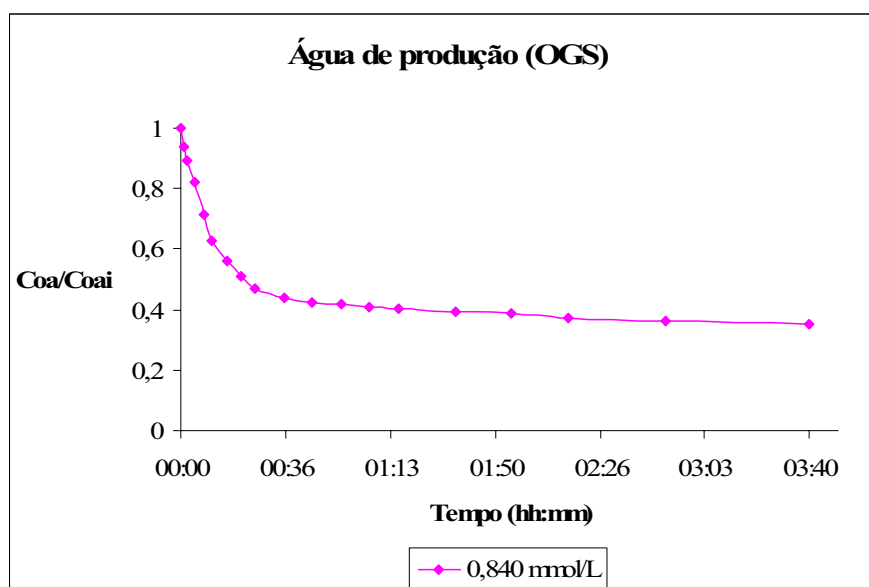


Figura 5. 14. Relação da concentração do óleo (C_{oi}/C_{oai}) em função do tempo (OGS).

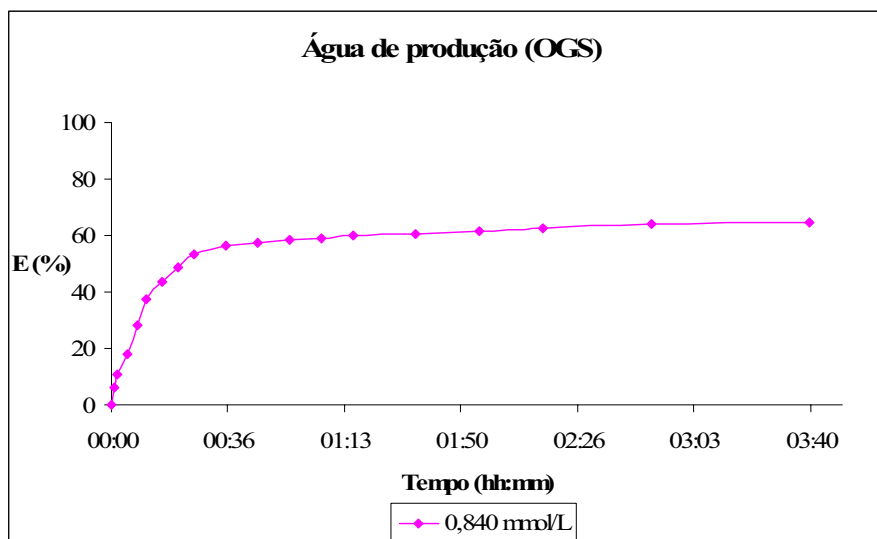


Figura 5. 15. Eficiência de remoção do óleo no tempo (OGS).

Observa-se nas Figuras 5.14 a 5.15 que conforme ocorreu na flotação com o tensoativo OSS, há uma maior remoção do óleo num tempo inferior a vinte minutos também para o OGS, provavelmente devido à presença dos aditivos químicos na água de produção de petróleo, facilitando a remoção do óleo em um tempo menor.

Com este tensoativo a eficiência de remoção foi de 65%, obtendo uma concentração final de 22 ppm de óleo.

Os valores de remoção obtidos mostram que o sistema proposto tem grande possibilidade de aplicação na indústria.

5.5.2. Cinética de remoção

As Figuras 5.16 e 5.17 são as curvas da cinética da flotação com água de produção. Estes resultados foram obtidos no intervalo de tempo de zero até vinte e um minutos, isto por não ocorrer variação significativa da concentração de óleo após este período de tempo.

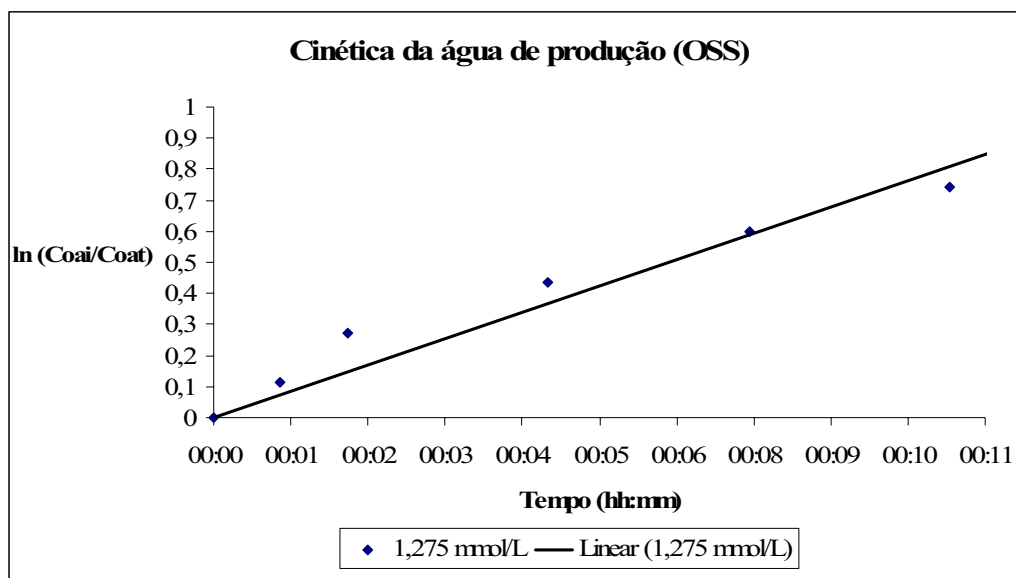


Figura 5. 16. Curva de cinética para 1,275 mmol/L de OSS na água de produção.

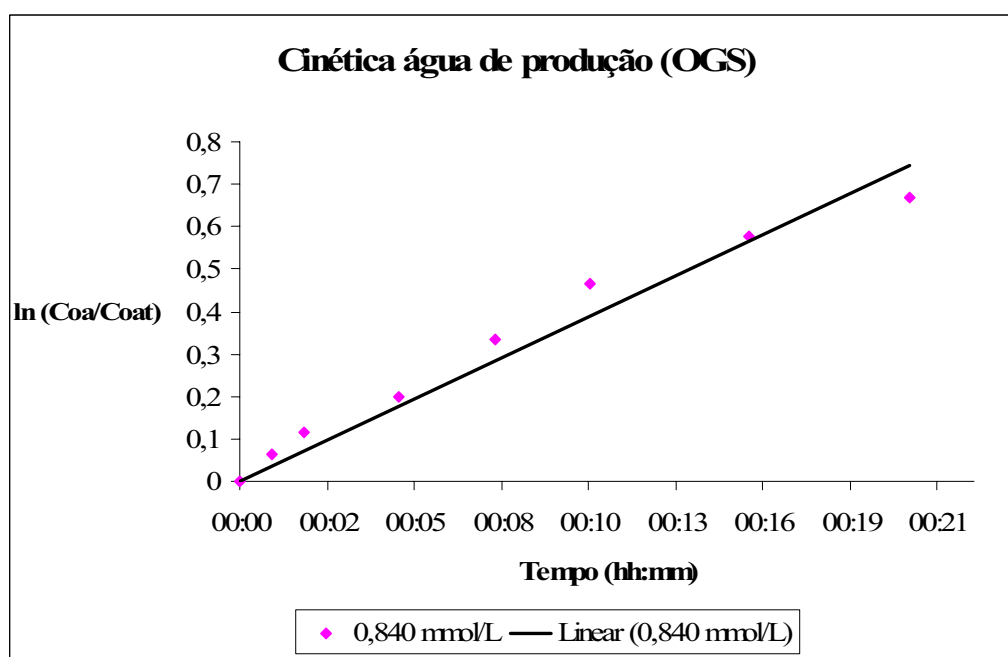


Figura 5. 17. Curva de cinética para 0,840 mmol/L de OGS na água de produção.

Tabela 5. 5. Constantes cinéticas e valores de R^2 para o OSS e OGS nas concentrações ótimas da flotação com água de produção.

Tensoativo	Concentração (mmol/L)	Constante cinética k	R^2
OSS	1,275	105,57	0,9351
OGS	0,840	51,12	0,9592

As Figuras 5.16 e 5.17 e a Tabela 5.5 mostram que o processo de remoção do óleo da água de produção por tensoativo também obedece à cinética de primeira ordem, conforme ocorreu com a água sintética.

Pode-se ainda observar que o OSS, também, apresenta uma constante cinética maior que o OGS, de acordo com os dados obtidos para a água sintética, o que reforça a possibilidade de aplicação em uma escala industrial mais favorável para o OSS, devido ao menor tempo necessário para se atingir concentrações finais de processo, diminuindo os custos dos equipamentos e tendo uma operação mais favorável.

CAPÍTULO 6
CONCLUSÃO

6. Conclusão

O trabalho propôs a avaliação da remoção do óleo da água de produção na flotação em coluna utilizando como coletores os tensoativos derivados de óleos vegetais, óleo de soja saponificado e óleo de girassol saponificado. Eles possuem um baixo custo e são biodegradáveis, não agredindo o meio ambiente. Diante dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- É possível remover óleo de água em um processo de flotação utilizando tensoativos de BHL alto, fato que contraria a própria definição de BHL;

- A tensão interfacial é um fator importante no processo de remoção do óleo na flotação, pois interfere diretamente na coalescência das gotas de óleo e pode ser um parâmetro de projeto do processo principalmente quando utilizar tensoativos de BHL alto.

- O espalhamento do óleo na bolha de ar deve ser considerado no processo, e para as concentrações ótimas de tensoativo o mesmo apresenta um valor máximo, o que para estudos pré-eliminatórios de projeto promovem uma redução de ensaios;

- Valores altos de concentração de tensoativos não implicam em melhor remoção do óleo, à medida que aumenta a concentração aproxima-se da saturação da interface óleo/água e conseqüentemente ocorre a estabilização da emulsão óleo em água;

- A aplicação de tensoativos de BHL alto na flotação deve ser realizada a uma concentração ótima, menor que a CMC, que é relacionada com a tensão interfacial óleo/água e o coeficiente de espalhamento;

- A cinética da remoção se ajustou para o modelo de primeira ordem na flotação utilizando tensoativos na concentração ótima, tanto para água de produção sintética como para a água de produção. As constantes cinéticas apresentaram maiores valores para o óleo de soja saponificado, o que indica uma possibilidade de aplicação em uma escala industrial mais favorável, pois o tempo necessário para se atingir concentrações finais de processo deve ser menor, para que se tenham custos de equipamentos e operação mais favoráveis;

O uso dos tensoativos derivados de óleos vegetais, como coletores na flotação da água de produção é viável devido ao seu grande poder de remoção do óleo a baixas concentrações, além da sua biocompatibilidade, minimizando os impactos ambientais.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências bibliográficas

ADAMSON; A. W. *Physical chemistry of surfaces*. 3 ed. New York: Jonh Wiley & Sons. 1976.

ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S.B. Memnbrane osmometry of solubilized systems. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*. V. 24, p. 77-84, 1971.

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

CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L.; KOHLER, H. M. The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. *Minerals Engineering*. V. 19, p. 1388 – 1392, 2006.

CEPA: Centro de Ensino em Pesquisa Aplicada. São Paulo: USP, 1999. Disponível em: <<http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/exploracao.html>>. Acesso em 08 de outubro de 2007.

CEPETRO: Centro de Estudos do Petróleo. São Paulo: UNICAMP, 2007. Disponível em: <http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index_petroleo.html>. Acesso em 08 de outubro de 2007.

CHIANEVATO, M. C. *Construção de um novo extrator para tratamento de águas residuais contaminadas com óleo*. 174 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1999.

DALEMONT, E. *O petróleo*. 2 ed. São Paulo: DIFEL, 1961.

DANTAS, T. N. C. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Research*, v. 35, p. 2219-2224, 2001.

FENDLER, E. J.; DAY, C. L.; FENDLER, J. H. Proton magnetic resonance investigation of the environment of aromatic compounds in aqueous zwitterionic micellar solutions. *Journal Physical Chemistry*. V 76, p. 1460-1466, 1972.

FÉRIS, L. A. *Remoção de íons Cu, Zn e Ni por sorção-flotação de um rejeito do beneficiamento do carvão – processo FPS*. 123 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: DEMIN/PPGEMM, 1998.

FERNANDES JR, W. E. *Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo*. 125p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 2002.

FINBORUD, A.; FAUCHER, M.; SELLMAN, E. New method for improving oil droplet growth for separation enhancement. *SPE 56643*, 1999.

GARNICA, A. I. C. *Extrator de pratos perfurados recíprocos: construção, montagem e estudos da hidrodinâmica e da transferência de massa*. 202 p., Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 2003.

GRIFFIN, W.C. *Classification of surface active agents by HLB*. *Journal Society Cosmetic Chemistry*. v. 1, pp. 311–326, 1949.

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

LEITE, J. Y. P. *Estudo e modelagem da flotação de barita utilizando como coletor óleo de mamona saponificado*. 87 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1992.

LIMA, L. M. O. *Tratamento de efluentes oleosos através de um processo de separação em bolhas sem espuma*. 60 p., Qualificação e Projeto (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2004.

LIN, B.; RECKE, B.; KNUDSEN, J. K. H.; JORGENSEN, J. B. Bubble size estimation for flotation processes. *Minerals Engineering*. v. 20, p. 1261-1330, 2007.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. *Tratamento de minérios*. 4ª edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 454-494, 2004.

KOKAL, S. Crude-oil emulsions: a state-of-the-art review. *SPE Productions and Facilities*, p. 5-13, Feb. 2005.

KURZ, J. L. Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates. *Journal Physical Chemistry*. v. 66, p. 2239-2246, 1962.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

MOOSAI, R.; DROW, R. A. Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup. *Separation and Purification Technology*. V. 33, p. 303-314, 2003.

MUÑOZ, M. E. S. *Separação de óleos emulsificados por flotação não convencional*. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: DEMIN/PPGEMM, 1998.

OLIVEIRA, G. R. C. *Estudo de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido*. 120 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: COPPE, 1995.

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

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

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatórios de petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2006.

ROSA, J. J. *Separação otimizada de compostos orgânicos por floculação-flotação*. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: DEMIN/PPGEMM, 2002.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 139-155, 2002.

SANTOS, A. C.; SILVA, S. R.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Tratamento da água produzida de petróleo utilizando a tecnologia eletroquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 3 , 2005, Salvador. *Trabalho Técnico*. Salvador: 2005. v. 3, 5 p.

SANTOS, A. J. *Tratamento de água produzida*. 67 p. Curso de preparação para químico de petróleo – Petrobrás. Bahia: Salvador, 2004.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; DUTRA JÚNIOR, T. V.; BARROS NETO, E. L. Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 4, 2007, Campinas. *Artigo Técnico*. Campinas: 2007. v.4, 9 p.

SILVA, C. R. R. *Água produzida na extração de petróleo*. 27 p., Monografia (Especialização), Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia. Salvador: DHS, 2000.

SILVA, J. H. *Estudo da captura de óleo em uma coluna de flotação utilizada para o tratamento de água produzida*. 63 p. Monografia (Graduação), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PRH 14-ANP, 2007.

SOUZA FILHO, J. E. *Processamento primário de fluidos: separação e tratamento*. 55 p. Curso de preparação para químico de petróleo – Petrobrás. Bahia: Salvador, 2004.

STRICKLAND, W. T. Laboratory results of cleaning produced water by gas flotation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, p. 175-190, 1980.

SUTULOV, A. *Flotacion de minerales*. Universidade de Concepcion. Instituto de investigaciones tecnologicas. Concepcion, Chile, 1963.

THOMAS, J. E., organizador. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, PETROBRAS, 2001, p.1-14.

TORAL, M. T. *Fisico-Quimica de superficies y syatemas dispersos*. Bilbao, Urmo Esparteo, 1973.

USASK: University of Saskatchewan, Canadá: 2008. Disponível em: <<http://www.usask.ca/geology/classes/geol463/46307.pdf>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2008.

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

Anexos

Anexo 1. Dados da Flotação sem tensoativo.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai
00:00:00	0	1
00:01:00	3,18696	0,9681304
00:02:00	4,70822	0,9529178
00:05:00	13,3695	0,8663046
00:08:00	19,326	0,8067397
00:11:00	23,3201	0,7667985
00:16:00	25,7018	0,742982
00:21:00	27,6024	0,7239763
00:26:00	30,5901	0,6940994
00:36:00	33,3411	0,6665894
00:46:00	34,5638	0,6543619
00:56:00	35,7384	0,6426162
01:06:00	36,9292	0,6307076
01:16:00	38,0648	0,6193524
01:36:00	38,5883	0,6141169
01:56:00	38,8952	0,6110485
02:16:00	39,1241	0,6087595
02:50:00	39,3465	0,6065347
03:40:00	39,3842	0,606158

Anexo 2. Dados da flotação com 2,125 mmol/L de OSS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai
00:00:00	0	1
00:01:00	2,260309	0,9773969
00:02:00	3,339734	0,9666027
00:05:00	5,642665	0,9435733
00:08:00	7,867698	0,921323
00:11:00	9,944205	0,900558
00:16:00	12,60825	0,8739175
00:21:00	15,37861	0,8462139
00:26:00	20,2045	0,797955
00:36:00	22,74973	0,7725027
00:46:00	24,85574	0,7514426
00:56:00	26,54611	0,7345389
01:06:00	28,14001	0,7185999
01:16:00	29,80633	0,7019367
01:36:00	31,27801	0,6872199
01:56:00	32,9676	0,670324
02:16:00	34,05836	0,6594164
02:50:00	37,21697	0,6278303
03:40:00	37,56768	0,6243232

Anexo 3. Dados da flotação com 1,7 mmol/L de OSS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai
00:00:00	0	1
00:01:00	2,912781	0,9708722
00:02:00	5,296651	0,9470335
00:05:00	9,526997	0,90473
00:08:00	12,47898	0,8752102
00:11:00	15,77257	0,8422743
00:16:00	16,85606	0,8314394
00:21:00	19,7555	0,802445
00:26:00	22,10021	0,7789979
00:36:00	25,84517	0,7415483
00:46:00	28,70208	0,7129792
00:56:00	33,64192	0,6635808
01:06:00	39,11085	0,6088915
01:16:00	42,73225	0,5726775
01:36:00	46,36186	0,5363814
01:56:00	49,8363	0,501637
02:16:00	53,34645	0,4665355
02:50:00	55,19806	0,4480194
03:40:00	55,50746	0,4449254

Anexo 4. Dados da flotação com 1,275 mmol/L de OSS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai	ln (Coai/Coat)
00:00:00	0	1	0
00:01:00	13,848276	0,8615172	0,149060209
00:02:00	15,682411	0,8431759	0,170579689
00:05:00	20,307541	0,7969246	0,226995226
00:08:00	23,086063	0,7691394	0,262483096
00:11:00	26,9218	0,730782	0,313640089
00:16:00	30,675255	0,6932474	0,366368275
00:21:00	34,567182	0,6543282	0,42414625
00:26:00	38,408711	0,6159129	0,484649733
00:36:00	44,792815	0,5520719	0,594077071
00:46:00	51,26794	0,4873206	0,718833046
00:56:00	58,761877	0,4123812	0,885807032
01:06:00	67,668477	0,3233152	1,129127493
01:16:00	74,35592	0,2564408	1,360857424
01:36:00	84,792556	0,1520744	1,88338517
01:56:00	89,833862	0,1016614	2,286107771
02:16:00	92,682895	0,0731711	2,614955364
02:50:00	98,242356	0,0175764	4,041195652
03:40:00	98,553575	0,0144643	4,236074868

Anexo 5. Dados da flotação com 0,850 mmol/L de OSS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai
00:00:00	0	1
00:01:00	1,82476	0,9817524
00:02:00	3,72341	0,9627659
00:05:00	5,45757	0,9454243
00:08:00	9,26564	0,9073436
00:11:00	12,7424	0,8725757
00:16:00	16,7255	0,8327454
00:21:00	21,135	0,7886497
00:26:00	25,0434	0,7495655
00:36:00	32,1674	0,6783264
00:46:00	37,6468	0,6235324
00:56:00	42,6844	0,573156
01:06:00	46,97	0,5302999
01:16:00	48,2405	0,517595
01:36:00	48,6669	0,5133308
01:56:00	52,5229	0,4747714
02:16:00	57,6788	0,4232123
02:50:00	65,545	0,3445498
03:40:30	66,7015	0,3329847

Anexo 6. Dados da flotação com 0,0,425 mmol/L de OSS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai
00:00:00	0	1
00:01:00	2,345951	0,9765405
00:02:00	3,7106353	0,9628936
00:05:00	7,4349514	0,9256505
00:08:00	10,216429	0,8978357
00:11:00	12,782214	0,8721779
00:16:00	18,334728	0,8166527
00:21:00	22,990279	0,7700972
00:26:00	24,689143	0,7531086
00:36:00	30,374461	0,6962554
00:46:00	33,418903	0,665811
00:56:00	35,715732	0,6428427
01:06:00	37,71495	0,6228505
01:16:00	39,020303	0,609797
01:36:00	40,616009	0,5938399
01:56:00	43,833927	0,5616607
02:16:00	46,950211	0,5304979
02:50:00	50,956641	0,4904336
03:40:00	51,802572	0,4819743

Anexo 7. Dados da flotação com 1,121 mmol/L de OGS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai
00:00:00	0	1
00:01:00	0,8709243	0,9912908
00:02:00	2,2394368	0,9776056
00:05:00	3,1736477	0,9682635
00:08:00	4,4290965	0,955709
00:11:00	5,4798147	0,9452019
00:16:00	6,8174197	0,9318258
00:21:00	7,9702736	0,9202973
00:26:00	8,4155481	0,9158445
00:36:00	8,657701	0,913423
00:46:00	8,9631798	0,9103682
00:56:00	10,147266	0,8985273
01:06:00	11,448727	0,8855127
01:16:00	12,923772	0,8707623
01:36:00	18,259211	0,8174079
01:56:00	20,153823	0,7984618
02:16:00	23,637983	0,7636202
02:50:00	27,052197	0,729478
03:40:00	28,281164	0,7171884

Anexo 8. Dados da flotação com 0,979 mmol/L de OGS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coaf/Coai
00:00	0	1
00:01:00	2,55188427	0,9744812
00:02:00	4,22918873	0,9577081
00:05:00	5,20374577	0,9479625
00:08:00	6,3379277	0,9366207
00:11:00	7,80266369	0,9219734
00:16:00	10,4754212	0,8952458
00:21:00	13,8180707	0,8618193
00:26:00	16,8790836	0,8312092
00:36:00	19,0001182	0,8099988
00:46:00	21,628808	0,7837119
00:56:00	25,0458015	0,749542
01:06:00	29,562916	0,7043708
01:16:00	36,1887174	0,6381128
01:36:00	41,9842392	0,5801576
01:56:00	45,7364232	0,5426358
02:16:00	48,2692696	0,5173073
02:50:00	50,8155151	0,4918448
03:40:00	54,4182559	0,4558174

Anexo 9. Dados da flotação com 0,840 mmol/L de OGS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coaf/Coai	ln (Coai/Coaf)
00:00:00	0	1	0
00:01:00	5,5436794	0,9445632	0,057032675
00:02:00	7,916269	0,9208373	0,082471904
00:05:00	10,810716	0,8918928	0,11440929
00:08:00	14,043955	0,8595605	0,151334125
00:11:00	16,387337	0,8361266	0,178975207
00:16:00	19,72955	0,8027045	0,219768624
00:21:00	22,868465	0,7713154	0,259657974
00:26:00	26,030872	0,7396913	0,301522367
00:36:00	32,559075	0,6744093	0,393918151
00:46:00	36,487607	0,6351239	0,453935138
00:56:00	40,938833	0,5906117	0,526596542
01:06:00	46,271515	0,5372849	0,62122687
01:16:00	54,265701	0,457343	0,782321648
01:36:00	59,821898	0,401781	0,91184807
01:56:00	71,595419	0,2840458	1,258619756
02:16:00	82,946949	0,1705305	1,768841081
02:50:00	90,46074	0,0953926	2,34975425
03:40:00	99,647107	0,0035289	5,646759638

Anexo 10. Dados da flotação com 0,560 mmol/L de OGS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai
00:00:00	0	1
00:01:00	3,3699661	0,9663003
00:02:00	4,971363	0,9502864
00:05:00	8,3354299	0,9166457
00:08:00	10,2329	0,897671
00:11:00	12,231759	0,8776824
00:16:00	15,656569	0,8434343
00:21:00	17,81562	0,8218438
00:26:00	18,920906	0,8107909
00:36:00	22,069855	0,7793015
00:46:00	25,400716	0,7459928
00:56:00	28,555327	0,7144467
01:06:00	35,358295	0,646417
01:16:00	37,487065	0,6251293
01:36:00	40,117442	0,5988256
01:56:00	42,903892	0,5709611
02:16:00	44,394884	0,5560512
02:50:00	49,308675	0,5069132
03:40:00	51,331689	0,4866831

Anexo 11. Dados da flotação com 0,280 mmol/L de OGS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai
00:00:00	0	1
00:01:00	2,8342421	0,9716576
00:02:00	4,9765201	0,9502348
00:05:00	7,892657	0,9210734
00:08:00	10,792891	0,8920711
00:11:00	13,305545	0,8669445
00:16:00	15,925629	0,8407437
00:21:00	18,877523	0,8112248
00:26:00	21,126051	0,7887395
00:36:00	24,11194	0,7588806
00:46:00	26,261367	0,7373863
00:56:00	28,735559	0,7126444
01:06:00	31,059713	0,6894029
01:16:00	33,965606	0,6603439
01:36:00	37,758433	0,6224157
01:56:00	41,004059	0,5899594
02:16:00	43,444308	0,5655569
02:50:00	45,85485	0,5414515
03:40:00	47,595459	0,5240454

Anexo 12. Dados da flotação da água de produção com 1,275 mmol/L de OSS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai
00:00:00	0	1
00:01:00	10,950995	0,8904901
00:02:00	23,75669	0,7624331
00:05:00	35,191235	0,6480877
00:08:00	45,196462	0,5480354
00:11:00	52,343053	0,4765695
00:16:00	56,939074	0,4306093
00:21:00	60,96057	0,3903943
00:26:00	68,10716	0,3189284
00:36:00	69,192557	0,3080744
00:46:00	71,52365	0,2847635
00:56:00	72,199519	0,2780048
01:06:00	72,589426	0,2741057
01:16:00	72,958206	0,2704179
01:36:00	73,312519	0,2668748
01:56:00	73,877964	0,2612204
02:16:00	74,459421	0,2554058
02:50:00	74,781132	0,2521887
03:40:00	75,03843	0,2496157

Anexo 13. Dados da flotação da água de produção com 0,840 mmol/L de OGS.

Tempo (hh:mm)	%Ext óleo	Coa/Coai
00:00:00	0	1
00:01:00	6,3340932	0,9366591
00:02:00	10,858446	0,8914155
00:05:00	18,097409	0,8190259
00:08:00	28,365677	0,7163432
00:11:00	37,350411	0,6264959
00:16:00	43,768079	0,5623192
00:21:00	48,799035	0,5120097
00:26:00	53,201121	0,4679888
00:36:00	56,345469	0,4365453
00:46:00	57,406138	0,4259386
00:56:00	58,334223	0,4166578
01:06:00	58,997141	0,4100286
01:16:00	59,917489	0,4008251
01:36:00	60,724237	0,3927576
01:56:00	61,299454	0,3870055
02:16:00	62,710928	0,3728907
02:50:00	63,945968	0,3605403
03:40:00	64,828139	0,3517186

Anexo 14. Tensão superficial da solução de tensoativo (OSS).

Concentração de tensoativo	Tensão Superficial
(mmol/L)	(mN/m)
0	72,3
0,425	71,73
0,850	71,52
1,275	69,35
1,700	67,68
2,125	61,12

Anexo 15. Tensão superficial da solução de tensoativo (OGS).

Concentração de tensoativo	Tensão Superficial
(mmol/L)	(mN/m)
0	72,3
0,280	71,76
0,560	71,47
0,840	68,58
0,979	67,88
1,121	66,29

Anexo 16. Coeficiente de espalhamento do óleo na bolha de ar (OSS).

Concentração (mmol/L)	So(mN/m)
0	19,86
0,425	21,22
0,850	21,61
1,275	22,75
1,700	21,58
2,125	14,73

Anexo 17. Coeficiente de espalhamento do óleo na bolha de ar (OGS).

Concentração (mmol/L)	So (mN/m)
0	19,83
0,280	21,32
0,560	22,48
0,840	22,75
0,979	22,26
1,121	20,81