



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FLOTAÇÃO DE EMULSÃO
ÓLEO/ÁGUA ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO FATORIAL
COMPLETO

ALINE VIVIANE MAIA DE SANTANA

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

NATAL/RN
DEZEMBRO/2012

ALINE VIVIANE MAIA DE SANTANA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FLOTAÇÃO DE EMULSÃO
ÓLEO/ÁGUA ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo.

NATAL/RN
DEZEMBRO/2012

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolas Solimo".

Santana, Aline Viviane Maia de.

Otimização do processo de flotação de emulsão óleo/água através do planejamento fatorial completo / Aline Viviane Maia de Santana. - Natal, 2012.
97 f.: il.

Orientador: Marcus Antônio de Freitas 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. Flotação - Planejamento experimental - Dissertação. 2. Águas residuais – Tratamento - Dissertação. I. Melo, Marcus Antônio de Freitas. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 622.765(043.3)

SANTANA, Aline Viviane Maia de – Otimização do processo de flotação de emulsão óleo/água através do planejamento fatorial completo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química. Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo


RESUMO: Nas últimas décadas, a geração de resíduos sólidos e líquidos tem aumentado substancialmente devido ao aumento da atividade industrial que está diretamente ligada ao crescimento econômico. Por mais eficiente que seja o processo, é inevitável a geração desses resíduos. Na indústria petrolífera, um dos principais resíduos gerado na exploração do petróleo é a água produzida, que devido à sua composição complexa e à grande quantidade gerada, tem se tornado um desafio, diante das restrições impostas pela legislação ambiental quanto ao seu descarte, fazendo-se necessário criar alternativas de reuso ou tratamento com a finalidade de reduzir o teor de contaminantes e diminuir os efeitos nocivos ao meio ambiente. Essa água pode estar presente sob a forma livre ou emulsionada com o óleo, quando na forma de emulsão do tipo óleo/água, faz-se necessário à utilização de substâncias químicas para promover a separação, sendo a flotação o método de tratamento que vem se mostrando mais eficiente, pois consegue remover grande parte do óleo emulsionado quando comparada a outros métodos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos individuais e de interações de alguns parâmetros físico-químicos operacionais, baseado em trabalhos anteriores, para uma célula de flotação utilizada na separação de emulsão sintética óleo/água, visando otimizar a eficiência do processo de separação através um planejamento experimental do tipo fatorial completo 2^4 com ponto central. As variáveis de resposta para avaliar a eficiência da separação foram percentagem de remoção de cor e turbidez. As variáveis independentes estudadas foram: concentração do desmulsificante, teor de óleo em água, salinidade e pH, sendo fixadas a estas, limites mínimos e máximos. A análise da variância para a equação do modelo empírico mostrou-se estatisticamente significativa e útil para fins preditivos da eficiência de separação do flotor com $R^2 > 90\%$. Os resultados mostraram que o teor de óleo em água e a interação entre o teor de óleo em água e a salinidade, apresentaram os maiores valores dos efeitos estimados dentre o conjunto dos fatores investigados, tendo grande e positiva influência na eficiência de separação. Através da análise da superfície de resposta, foi determinada uma eficiência máxima de remoção acima de 90% tanto para medida de turbidez quanto para medida de cor quando em meio salino (30 g/L), a altas concentrações de óleo (306 ppm), utilizando concentrações baixas do desmulsificante (1,1 ppm) e com pH próximo do neutro.

Palavras-chave: Água produzida; flotação; emulsão óleo/água; planejamento experimental.


**Otimização do processo de flotação de emulsão óleo/água através
do planejamento fatorial completo**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado (a) em 27/12/2012.



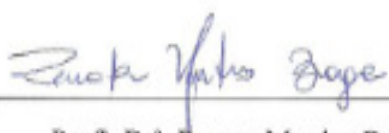
Prof. Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo
Orientador - UFRN



Prof. Dr. João Marconi de Andrade
Membro Externo - UFRN



Prof. Dr. Julio Cezar de Oliveira Freitas
Membro Interno - UFRN



Prof. Dr. Renata Martins Braga
Membro Externo - UFRN

ABSTRACT

In recent decades, the generation of solid and liquid waste has increased substantially due to increased industrial activity that is directly linked to economic growth. For that is the most efficient process, it is inevitable generation of such wastes. In the oil industry, a major waste generated in oil exploration is produced water, which due to its complex composition and the large amount generated, has become a challenge, given the restrictions imposed by environmental laws regarding their disposal, making if necessary create alternatives for reuse or treatment in order to reduce the content of contaminants and reduce the harmful effects to the environment. This water can be present in free form or emulsified with the oil, when in the form of an emulsion of oil-water type, it is necessary to use chemicals to promote the separation and flotation is the treatment method which has proved to be more efficient, for it can remove much of the emulsified oil when compared to other methods. In this context, the object of this work was to study the individual effects and interactions of some physico-chemical parameters of operations, based on previous work to a flotation cell used in the separation of synthetic emulsion oil / water in order to optimize the efficiency of the separation process through of the 2^4 full factorial design with center point. The response variables to evaluate the separation efficiency was the percentage of color and turbidity removal. The independent variables were: concentration of de-emulsifying, oil content in water, salinity and pH, these being fixed, minimum and maximum limits. The analysis of variance for the equation of the empirical model, was statistically significant and useful for predictive purposes the separation efficiency of the floater with $R^2 > 90\%$. The results showed that the oil content in water and the interaction between the oil content in water and salinity, showed the highest values of the estimated effects among all the factors investigated, having great and positive influence on the separation efficiency. By analyzing the response surface was determined maximum removal efficiency above 90% for both measured for turbidity as a measure of color when in a saline medium (30 g/L), the high oil concentrations (306 ppm) using low concentrations of de-emulsifying (1,1 ppm) and at pH close to neutral.

Keywords: Produced water, flotation, emulsion oil-water, experimental design.

DEDICATÓRIA

*Dedico não só este trabalho, mas toda a
minha vida a Deus, por sempre me amparar
nos momentos difíceis, me dando força
interior para superar as dificuldades,
mostrando o caminho nas horas incertas e
suprindo todas minhas necessidades. Aos
meus pais, Antônio e Rosanita, por todo
amor, incentivo e constante apoio para seguir
em busca de meus objetivos.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, pelo seu amor imensurável e pelo seu cuidado todo especial, em todas as etapas da minha vida.

Aos meus pais, Antônio e Rosanita, pela educação, amor, e por acreditarem em mim, me apoiando nas decisões e pelas orações para que eu pudesse concluir este trabalho.

Ao meu orientador professor Marcus Antônio de Freitas Melo, pela compreensão, orientação, e, principalmente, pela amizade. Agradeço também por acreditar na conclusão deste trabalho, mesmo com tantas interrupções que ocorreram durante o período.

Ao professor João Marconi de Andrade, pela atenção, conhecimentos transmitidos, inúmeros conselhos e ajuda em toda a parte experimental.

Aos professores: Julio Cezar de Oliveira Freitas e Renata Martins Braga, por terem aceitado tão gentilmente o convite para participarem da minha banca de defesa.

A professora Dr^a. Dulce Maria de Araújo Melo, pela atenção e apoio para realização dos experimentos.

As amigas, Fátima, Lívia, Josi, Mayara, Flávia Melo, Yara, Evellin, Luziany, Erly, Karen, por todo apoio, companheirismo e também pelos momentos de descontração.

A secretária do PPGEQ, Eusamar Coelho de Lima (Mazinha), pelo apoio acadêmico desde a inscrição para a seleção do mestrado até a finalização deste trabalho.

A Companhia de Águas e Esgotos do RN (CAERN), pela grande contribuição para a realização dos experimentos, em especial a Técnica de Laboratório, Francisca (Quinha).

Ao programa de pós-graduação em engenharia química (PPGEQ) da UFRN, pela disponibilidade da vaga de mestrado e pelas disciplinas oferecidas, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1	Introdução	19
2	Revisão Bibliográfica	22
2.1	Água Produzida.....	22
2.1.1	Características físico-químicas da água produzida	24
2.1.2	Impacto e legislação ambiental	25
2.1.3	Tratamento e gerenciamento da água produzida.....	25
2.2	Emulsão óleo/água.....	26
2.2.1	Estabilidade das emulsões.....	27
2.2.2	Desestabilização das emulsões.....	29
2.3	Tensoativos	30
2.3.1	Classificação dos Tensoativos.....	32
2.3.1.1	Tensoativos aniônicos.....	32
2.3.1.2	Tensoativos catiônicos.....	32
2.3.1.3	Tensoativos não-iônicos	32
2.3.1.4	Tensoativos anfóteros	33
2.3.2	Concentração Micelar Crítica (CMC).....	33
2.3.3	Balanco hidrofílico-lipofílico (BHL)	35
2.3.4	Agentes desemulsificantes	35
2.4	Tratamento de Efluentes	36
2.4.1	Métodos de separação óleo-água utilizados na indústria do petróleo	36
2.5	Flotação.....	37
2.5.1	Reagentes de Flotação.....	42
2.6	Planejamento Experimental	43
2.6.1	Técnicas de planejamento e análises de experimentos.....	44
2.6.2	Conceitos gerais de experimentação	44

2.6.3	Planejamento Fatorial.....	46
2.6.4	Teste de significância de ajuste (ANOVA).....	47
2.6.4.1	Distribuição F	49
2.6.4.2	Método do valor P	50
2.6.5	A metodologia da superfície de resposta (RSM)	51
3	Materiais e Métodos	54
3.1	Equipamentos e Materiais.....	54
3.1.1	Equipamentos	54
3.1.2	Reagentes	55
3.1.3	Softwares.....	55
3.2	Métodos	55
3.2.1	Obtenção da emulsão óleo/água.....	55
3.2.2	Determinações Analíticas.....	56
3.2.2.1	Cor	56
3.2.2.2	Turbidez.....	57
3.2.2.3	pH	57
3.2.3	Obtenção do agente de flotação	58
3.3	Planejamento Experimental	59
3.3.1	Cálculo da Porção Fatorial do Planejamento (n_F)	60
3.3.2	Cálculo da porção central do planejamento (n_C).....	61
3.3.3	Cálculo no número total de ensaios do planejamento fatorial completo (N).....	62
3.3.4	Aleatoriedade dos ensaios	63
3.4	Procedimento Experimental de Flotação	64
4	Resultados e Discussões	67
4.1	Resultados dos Testes de Flotação realizados com Planejamento Fatorial Completo....	67
4.2	Análise de significância estatística para as variáveis independentes.....	69
4.3	Equação do Modelo para a Região de Maior Eficiência de Flotação	74

4.4	Análise da Variância (ANOVA) do modelo estatístico.....	75
4.5	Análise da Superfície de Resposta.....	79
5	Conclusões.....	87
6	Referências Bibliográficas.....	89
	Anexo 1: Curva Gaussiana para a variação de óleo removido em função da concentração do agente de flotação.	96
	Anexo 2: Tabela de percentagem de distribuição F.	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Reservatório esquemático de óleo.....	22
Figura 2.2 Tipos de emulsão: Água em óleo (A/O) e Óleo em água (O/A).....	27
Figura 2.3 Mecanismo de estabilização da emulsão por agregados de asfalteno.....	28
Figura 2.4 Mecanismos envolvidos no processo de desestabilização das emulsões.....	30
Figura 2.5 Representação esquemática de uma molécula anfifílica.....	31
Figura 2.6 Representação esquemática da classificação dos tensoativos.....	32
Figura 2.7 Orientação dos tensoativos na interface de um sistema.....	33
Figura 2.8 Formação do agregado micelar.....	34
Figura 2.9 Tipos de agregados micelares.....	34
Figura 2.10 Processo de flotação convencional.....	39
Figura 2.11 Flotador em operação no tempo de 2 minutos.....	39
Figura 2.12 Sistema representando uma função ligando os fatores às respostas.....	44
Figura 3.1 Procedimento para obtenção da emulsão óleo/água.....	56
Figura 3.2 Procedimento para obtenção do desemulsificante (Agflot), a partir do ácido ricinoleico.....	59
Figura 3.3 Aparato utilizado no laboratório para o desenvolvimento dos testes de flotação.....	65
Figura 4.1 Diagrama de Pareto para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Turbidez para o processo de Flotação, com Erro Puro de 3,41133, para o planejamento fatorial completo 24.....	73
Figura 4.2 Diagrama de Pareto para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Cor para o processo de Flotação, com Erro Puro de 2,5763, para o planejamento fatorial completo 24.....	74
Figura 4.3 Valores observados versus valores preditos observados para variável resposta Turbidez.....	78
Figura 4.4 Valores observados versus valores preditos observados para variável resposta Cor.....	78
Figura 4.5 Superfície de resposta para o percentual de remoção de Turbidez em função do teor de óleo em água e salinidade. (Concentração do desemulsificante = 1,1 ppm e pH = 7,0).	80

Figura 4.6 Superfície de resposta para o percentual de remoção de Turbidez em função do teor de óleo em água e da concentração do desemulsificante. (Salinidade = 30 g/L e pH = 7).	81
Figura 4.7 Superfície de resposta para o percentual de remoção de Turbidez em função do teor de óleo em água e pH. (Concentração do desemulsificante = 1,1 ppm e Salinidade = 30 g/L).	82
Figura 4.8 Superfície de resposta para o percentual de remoção de Cor em função do teor de óleo em água e Salinidade. (Concentração do desemulsificante = 1,1 ppm e pH = 7).	83
Figura 4.9 Superfície de resposta para o percentual de remoção de Cor em função do teor de óleo em água e concentração do desemulsificante. (Salinidade = 30 g/L e pH = 7).	83
Figura 4.10 Superfície de resposta para o percentual de remoção de Cor em função do teor de óleo em água e pH. (Concentração do desemulsificante = 1,1 ppm e Salinidade = 30 g/L).	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Principais métodos de separação para remoção do óleo de águas produzidas.	37
Tabela 2.2 Análise de variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo linear.	48
Tabela 3.1 Agente de flotação – Agflot.....	58
Tabela 3.2 Níveis reais das variáveis independentes para planejamento fatorial completo 2 ⁴	60
Tabela 3.3 Matriz da porção fatorial do planejamento fatorial completo 2 ⁴ com variáveis codificadas.....	61
Tabela 3.4 Matriz da porção central do planejamento fatorial completo 2 ⁴ com variáveis codificadas.....	61
Tabela 3.5 Matriz do número total de ensaios do planejamento fatorial completo 2 ⁴ com variáveis codificadas.....	62
Tabela 3.6 Matriz do planejamento fatorial completo 2 ⁴ aleatório com variáveis codificadas.	63
Tabela 4.1 Matriz do planejamento fatorial completo 2 ⁴ com variáveis reais, tendo como resposta a Turbidez.....	68
Tabela 4.2 Matriz do planejamento fatorial completo 2 ⁴ com variáveis reais, tendo como variável resposta a Cor.	69
Tabela 4.3 Fatores de elevada significância estatística e estatisticamente significantes resultantes dos testes de flotação na região de maior eficiência do processo em função da variável resposta Turbidez.....	70
Tabela 4.4 Fatores de elevada significância estatística e estatisticamente significantes resultantes dos testes de flotação na região de maior eficiência do processo em função da variável resposta Cor.	71
Tabela 4.5 Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Turbidez.	72
Tabela 4.6 Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Cor.....	72
Tabela 4.7 Análise da Variância (ANOVA) para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Turbidez.....	76

Tabela 4.8 Análise da Variância (ANOVA) para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Cor.	77
--	----

NOMENCLATURA

Letras Latinas

b: Número de níveis escolhidos;

b_0, b_1, b_n : Coeficientes da equação de regressão;

C: Concentração do desemulsificante (ppm);

E_p : Efeito principal;

i e j: Níveis de experimentação;

k: Número de fatores experimentais no planejamento fatorial;

m: Número de níveis distintos da variável independente;

MQ_{ep} : Média Quadrática do puro erro;

MQ_{faj} : Média Quadrática da falta de ajuste;

MQ_R : Média Quadrática da regressão;

MQ_r : Média Quadrática residual;

n: $\sum n_i$: Número total de observações;

N: Número total de experimentos planejados;

n_C : Porção central do planejamento;

n_F : Porção fatorial do planejamento;

n_i : Número de repetições no nível i;

O: Teor de óleo em água (ppm);

P: Número de parâmetros do modelo;

R^2 : Coeficiente de determinação do modelo;

\bar{R}_+ : Média dos valores de resposta obtidas com valores altos (+) do fator;

\bar{R}_- : Média dos valores de resposta obtidas com valores baixos (-) do fator;

s: Erro na medida (desvio padrão);

S: Salinidade (g/L);

SQ_{ep} : Soma Quadrática do puro erro;

SQ_{faj} : Soma Quadrática da falta de ajuste;

SQ_R : Soma Quadrática da regressão;

SQ_r : Soma Quadrática residual;

SQ_T : Soma Quadrática Total;

$T\Delta S$: Entropia resultante do aumento do número de gotas;

$\bar{y}^{(+)}$: Média das respostas individuais de um fator no nível superior;

$\bar{y}^{(-)}$: Média das respostas individuais de um fator no nível inferior;

\hat{y}_i : Valor estimado ou previsto pelo modelo ajustado, para a variável resposta em função do nível do fator;

y_i : Valor experimental observado na variável resposta ou variável dependente, em função do nível da variável dependente;

\bar{y}_i : Valor médio de y_i ;

ΔG : Energia livre de Gibbs;

ΔA : Aumento da área interfacial;

Letras Gregas

γ : Tensão interfacial (N/m);

ε : Erro aleatório;

ϕ_1 e ϕ_2 : Números de graus de liberdade;

Siglas

ANOVA: Análise da Variância;

A/O: Relação Água/Óleo;

AP: Água Produzida;

BHL: Balanço Hidrofílico-Lipofílico;

CMC: Concentração Micelar Crítica;

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente;

DCE: Dupla Camada Elétrica;

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio;

DQO: Demanda Química de Oxigênio;

FF: Sistema integrado de Foculação/Flotação;

LABTAM: Laboratório de Tecnologia Ambiental;

NUPPRAR: Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Águas Produzidas e Resíduos;

O/A: Relação Óleo/Água;

PETROBRAS: Petróleo Brasileiro S/A;

RSM: Metodologia da Superfície de Resposta;

TOG: Teor de Óleos e Graxas;

UFRN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte;

UNT: Unidade Nefelométrica de Turbidez;

UTPF: Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1 Introdução

O atual contexto mundial prima pela preservação ambiental, portanto é de suma importância reduzir a quantidade e/ou melhorar a qualidade dos efluentes descartados nos corpos aquáticos. Esse é o desafio que diversos setores industriais enfrentam para atingir um adequado desenvolvimento, livre de agressões ao meio ambiente.

Entre os principais poluentes que podem causar degradação ao meio ambiente estão o petróleo e seus derivados que, quando em contato com a água, geram as emulsões. Esses contaminantes, quando presentes na água, são de difícil remoção, mesmo em pequenas quantidades.

Durante a produção e exploração do petróleo é inevitável a produção de água, geralmente originária do próprio reservatório ou de volumes empregados na recuperação secundária do petróleo. Como consequência desse fato ocorre uma grande produção do que é chamada água produzida. Este efluente que geralmente é descartado no mar apresenta uma composição química vasta e complexa, contendo alta salinidade, sólidos suspensos, presença de metais pesados, presença de orgânicos insolúveis e solúveis, presença de produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção e por vezes alguns elementos radioativos. Tal composição varia durante a vida do campo petrolífero e seu volume tende a crescer à medida que o campo amadurece e que novos poços são perfurados.

Normalmente, essa água corresponde a mais de 90% de todos os efluentes gerados na indústria do petróleo: em média, para cada m³/dia de petróleo produzido são gerados de 3 a 4 m³/dia de água (Thomas *et al.*, 2001).

O volume atual de água produzida na Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos (UTPF) em Guamaré/RN é de 128.000 m³/d dos quais 85.000 são descartados via emissário submarino, 41.000 m³/d são reinjetados na formação para recuperação de petróleo e 2.000 m³/d são usados na geração de vapor (Sousa, 2010).

O descarte inadequado desse efluente implica em efeitos nocivos ao meio ambiente, na repercussão negativa indesejada, penalidades diversas e um custo elevado com ações corretivas e mitigadoras. A água produzida pode ser além de descartada adequadamente em corpos receptores, reinjetadas em poços para fins de recuperação secundária.

Os métodos de tratamento das águas produzidas dependem de muitos fatores, incluindo os volumes envolvidos, a constituição da água, a localização do campo e os limites da legislação ambiental vigente (Andrade, 2005). O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento da água produzida, ou ainda, o aperfeiçoamento das existentes é de extrema importância para a indústria de petróleo, minimizando os impactos ao meio ambiente.

Constam na literatura algumas tecnologias para o tratamento de água produzida originada em reservatórios de óleo e gás: troca iônica – para a remoção de metais pesados; adsorção em zeólitas sintéticas; filtração em membrana; adsorção com carvão ativado (com posterior regeneração do carvão por oxidação com ar úmido); flotação e, tratamento biológico – para remoção da matéria orgânica dissolvida. No entanto, a maioria dos tratamentos estudados não remove todos os grupos de componentes indesejáveis presentes na água produzida.

Logo, a flotação vem sendo um dos métodos mais empregados para remoção do óleo em água e tem se mostrado bastante eficiente, 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 de óleo (Silva, 2008). Para que ocorra a remoção do óleo emulsionado é necessária a quebra da emulsão, adicionando substâncias químicas (desemulsificantes), que atuando nas interações interfaciais, aceleram a desestabilização do sistema e separação das fases.

Este trabalho está centrado na aplicação de um planejamento experimental visando otimizar algumas variáveis físico-químicas do processo de “flotação convencional” anteriormente estudadas por Andrade (2005) e Andrade (2009), para remoção de emulsão óleo/água presente na água produzida, com o auxílio de um desemulsificante à base do óleo de mamona, desenvolvido no Laboratório de Tecnologia Ambiental da UFRN (LABTAM). Este tipo de flotação consiste na produção de bolhas de ar, geralmente por meios mecânicos como compressores, que são inseridas na base de uma coluna de separação, em que as bolhas de ar entram em contato com as partículas de óleo, são adsorvidas e transportadas para a superfície da coluna, onde ocorre a remoção do óleo.

O planejamento experimental, objeto deste trabalho, visa otimizar o processo de flotação, para que seja obtida ou apresentada uma região ou faixa de condições ótimas de operação das variáveis estudadas em que uma alta performance será alcançada com menor custo de energia, tempo, materiais e equipamentos.

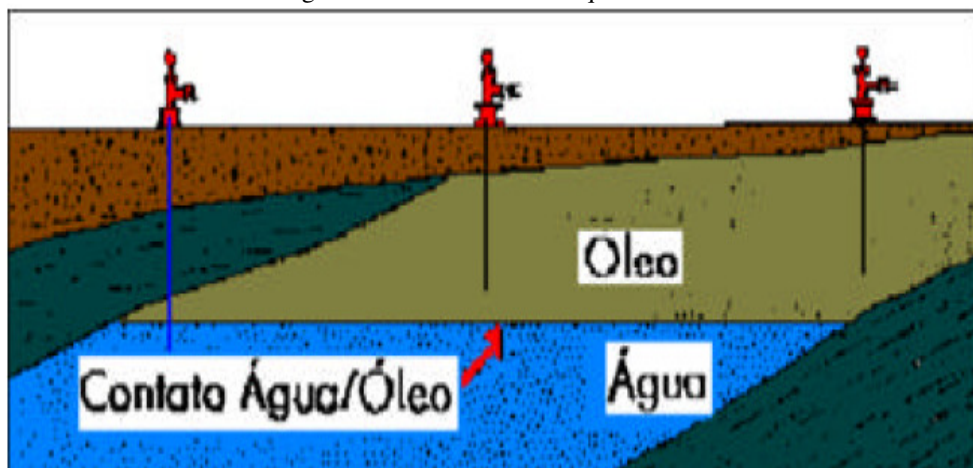
CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Água Produzida

Água produzida é a água presa em formações subterrâneas que é trazido para a superfície juntamente com o petróleo ou gás, e está relacionada às condições ambientais existentes durante a gênese deste óleo. Um ambiente geológico marinho ou lacustre, em que tenha havido intensa deposição de matéria orgânica, associada com posterior soterramento, e condições físico-químicas apropriadas tende a reunir os condicionamentos necessários para o aparecimento do petróleo nas rochas matrizes. O petróleo gerado migra então para rochas permeáveis, resultam em acumulações nas rochas reservatório. Durante milhares de anos o petróleo se concentra, segregando-se da água, mas mantendo muitas vezes contato com os aquíferos. A Figura 2.1 mostra esquematicamente a produção de óleo num campo terrestre a partir da rocha reservatório.

Figura 2.1 – Reservatório esquemático de óleo.



(Fonte: Santos, 2006)

A água produzida (AP) é produzida tanto em operações *onshore* quanto nas *offshore*, sendo considerada o rejeito de maior volume em todo processo de exploração e produção de petróleo e que causa uma série de problemas e inconvenientes nas etapas de produção, transporte e refino.

Segundo Lima (1996), indica as prováveis origens da água de produção, como sendo:

- Poços de óleo perfurados próximos à interface óleo/água;
- Poços produtores de óleo em etapa posterior de produção, em que houve avanço da frente de água até a coluna produtora;
- Falha no revestimento do poço devido a uma cimentação mal feita em ponto acima da zona produtora de óleo, permitindo contato entre zonas;
- Recuperação secundária, onde a água na forma líquida ou de vapor é injetada no reservatório visando aumentar ou manter a produção de óleo.

A quantidade da AP em conjunto com o óleo varia em função de uma série de fatores, tais como:

- Características dos reservatórios de onde os fluidos são produzidos;
- Idade dos poços produtores;
- Métodos de Recuperação utilizados para recuperação do óleo.

Os principais problemas e inconvenientes que a água produzida associada ao petróleo pode provocar na etapa de produção e transporte são as seguintes:

- Superdimensionamento de dutos, equipamentos e tubulações;
- Corrosão das instalações;
- Incrustação das instalações;
- Maior consumo de produtos químicos;
- Maior consumo de energia;
- Diminuição do tempo de campanha dos equipamentos.

A água produzida pode ser a existente no reservatório de óleo desde a sua formação, a que chamamos 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. A Água Conata pode conter alta salinidade e presença de metais pesados em percentuais variados.

Essa água produzida da rocha reservatório é identificada pela sua salinidade. Para impedir a precipitação de sais nos poros das rochas no subsolo, muitas vezes são utilizados produtos químicos que são injetados no subsolo, o que implica na existência destes produtos

nas localidades de produção, e seus cuidados relativos à sua presença no meio ambiente. Cuidados especiais devem ser tomados com o descarte destas águas produzidas (Gersival,2009 *apud* Almeida,2010).

A água destinada à injeção pode ter variada composição. Pode-se utilizar a água doce captada em poços executados para este fim, a água do mar ou a própria Água Produzida. Esta última contém sal, óleo emulsionado e durante o processo de separação do petróleo pode receber produtos químicos como desemulsificantes e anti-espumantes. Pode ainda receber fluidos descartados de outros processos.

Examinando-se as especificações da Água Produzida, encontraremos um limite de até 95000mg/l de sólidos totais dissolvidos, ou seja, componentes inorgânicos. A água produzida pode também conter uma grande variedade de componentes orgânicos dissolvidos. Na formação do reservatório, água e óleo permaneceram em contato por longos períodos geológicos, propiciando a solubilidade de orgânicos. A composição da AP é então variável assim como a sua toxicidade. Isso precisa ser considerado ao ser-lhe dado um destino, assim como ao avaliar possíveis impactos ao meio ambiente.

2.1.1 Características físico-químicas da água produzida

Os componentes da água produzida, geralmente, incluem minerais dissolvidos oriundos da formação produtora, constituintes oleosos dissolvidos e dispersos, produtos químicos empregados durante o processo de produção, sólidos e gases dissolvidos. Alguns destes compostos dissolvidos são bastante refratários aos processos de tratamento convencionais (Segui, 2010).

Diferentes fatores podem influenciar na quantidade de óleo presente nas águas de produção. Dentre esses fatores destacam-se a composição do óleo, o pH, a salinidade, a temperatura, a razão óleo/água e o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção (Oliveira & Oliveira, 2000).

Alguns parâmetros são mais relevantes, e por isso, utilizados por vários autores para a caracterização da água produzida, como é o caso da salinidade, dureza e principalmente, teor de óleos e graxas, sendo este o principal parâmetro no que tange o descarte da água produzida (Segui, 2010).

2.1.2 Impacto e legislação ambiental

Devido ao crescente aumento da poluição ambiental, fruto da atividade industrial, os órgãos de controle ambiental têm revisado as leis vigentes e cobrado limites mais rigorosos para o descarte de efluentes. A poluição por óleos representa um percentual elevado nos problemas gerados por contaminantes orgânicos, uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo e seus subprodutos, são fontes de matéria prima e geração de energia da maioria dos processos industriais da atualidade.

Os riscos ambientais associados à água produzida podem variar em função da composição da água, das características do local em que ela ocorre e da sua disposição final. Os contaminantes presentes podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente, devido à permanência, a depender da concentração e da toxicidade. Acredita-se que os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida (Oliveira & Oliveira, 2000).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, estabelece na Resolução CONAMA 357/2005, que o teor de óleos e graxas (TOG) máximo na água de produção para descarte em corpos receptores, deve ser de 20 mg/L. Especificamente, para descartes em plataformas *off-shore*, aplica-se a Resolução CONAMA 393/2007, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Para reinjeção em poços de petróleo, a água deverá ter no máximo 5 mg/L de óleos e graxas (Petrobrás, 2009).

2.1.3 Tratamento e gerenciamento da água produzida

O volume de água produzida é crescente durante a exploração de petróleo. Isto porque, conforme o óleo é exaurido, ou seja, à medida que o campo de produção envelhece o volume de água necessário a recuperação de óleo aumenta. Estima-se que durante a vida econômica de um poço de petróleo, o volume desta água pode chegar a exceder dez vezes o volume de produção de óleo (em campos novos: 5 a 15% do fluido trazido à superfície é água produzida, enquanto que, em campos maduros, esse percentual sobe para 90%) (Ekins, *et al.*, 2007).

A água produzida é tratada de forma convencional através de processos físicos, químicos e biológicos. Segundo Thomas *et al.* (2004) o tratamento da água tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente em emulsão e condicioná-la para reinjeção ou descarte.

Segundo Fonseca (1999) *apud* Almeida (2010), se for tratada adequadamente, a água produzida é de grande valia para a irrigação, porém essa prática é aconselhada apenas para países áridos devido a sua salinidade. No que se refere a fins potáveis, não é usada devido ao alto custo de tratamento. A injeção em superfície objetiva a recuperação secundária de petróleo, através da manutenção da pressão.

A indisponibilidade de métodos adequados e economicamente viáveis para a remoção de compostos solúveis e recalcitrantes consiste no entrave tecnológico para o reaproveitamento nobre da água produzida. Após o tratamento deste efluente em equipamentos convencionais como flotores e hidrociclones, o nível de remoção dos contaminantes é baixo e permite a reinjeção como método de recuperação de petróleo ou o descarte, seja em superfícies, principalmente em leitos marinhos, seja na subsuperfície, em formações não produtoras (Silva, 2010).

2.2 Emulsão óleo/água

Os fluidos são produzidos do reservatório para o fundo do poço, sendo escoados pela coluna de produção, seguindo para a superfície através de dutos, válvulas, conexões e acessórios de tubulações até chegar às plantas de processamento primário. Todo este percurso acidentado que os fluidos produzidos devem atravessar, promove uma mistura intensa entre os componentes, principalmente da água com óleo e contaminantes, resultando no aparecimento das emulsões (Cunha, 2007).

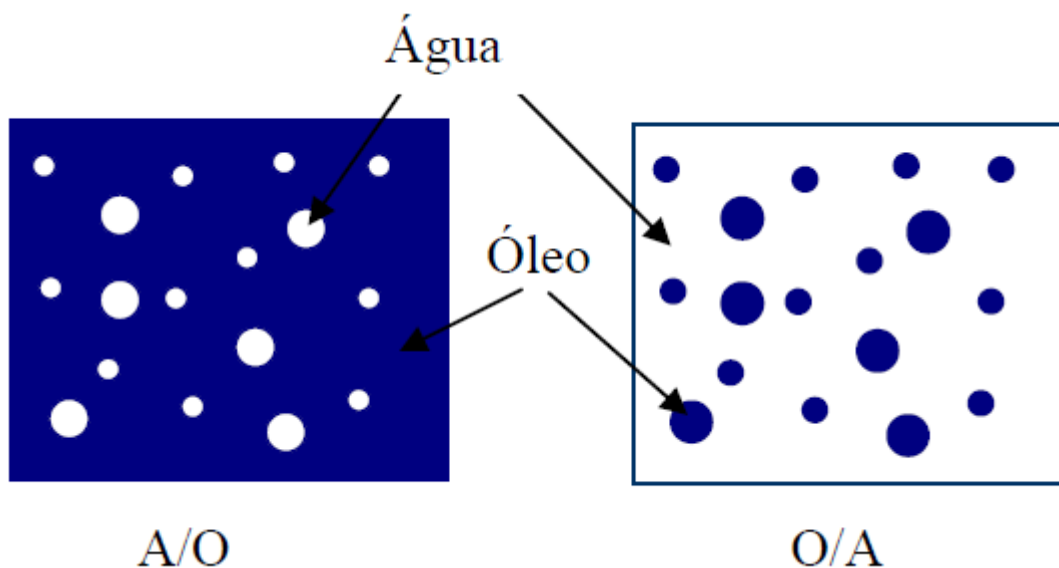
Uma emulsão é definida como a dispersão de um líquido não miscível em outro em forma de gotas com diâmetros, geralmente maiores de 0,1 μm , que através de aditivos (surfactantes, tensoativos, sólidos finamente divididos, etc.) reduzem a tensão interfacial entre os dois líquidos alcançando a estabilidade. As emulsões são instáveis termodinamicamente, portanto não se formam espontaneamente, sendo necessário fornecer energia para formá-las através de agitação, de homogeneizadores, ou de processos de spray.

2.2.1 Estabilidade das emulsões

Entende-se por estabilidade de uma emulsão a capacidade da mesma manter sua homogeneidade durante um certo período de tempo. A estabilidade das emulsões depende de vários fatores termodinâmicos associados à energia interfacial, de fatores químicos e estruturais associados ao filme adsorvido na interface líquido-líquido, de forças eletrostáticas de longo alcance e da presença de partículas sólidas finamente divididas, sendo a presença de emulsificantes naturais nas interfaces o principal fator de estabilização das emulsões, reduzindo assim a probabilidade de coalescência entre as gotas (Auflem, 2002 *apud* Cunha, 2007). Estes agentes emulsificantes são chamados de surfactantes, que são substâncias adicionadas às emulsões para aumentar a sua estabilidade cinética tornando-as, razoavelmente, estáveis e homogêneas.

As emulsões podem ser classificadas em óleo em água (O/A), onde o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua; e água em óleo (A/O), onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua, conforme podemos ver na Figura 2.2. Na indústria do petróleo as emulsões A/O são bastante comuns nas áreas de produção, devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo. As emulsões O/A são denominadas e mais conhecidas como emulsões inversas (Thomas *et al.*, 2001).

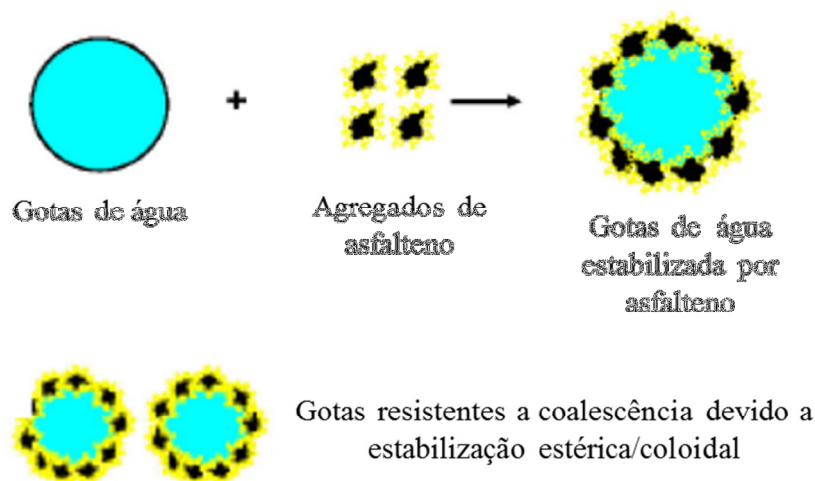
Figura 2.2 – Tipos de emulsão: Água em óleo (A/O) e Óleo em água (O/A).



(Fonte: Cunha, 2007)

No petróleo, existem naturalmente emulsificantes, inclusive as frações com altos pontos de ebulição, como asfaltenos, resinas, ácidos e bases orgânicas. Estes compostos são os principais constituintes dos filmes interfaciais (Figura 2.3), que se formam em torno das gotas de água numa emulsão oleosa. Além dos emulsificantes naturais podem estar presentes outros agentes emulsificantes que são adicionados ao petróleo durante a fase de exploração do campo petrolífero, entre eles destacam-se os produtos químicos que são injetados na formação ou no poço como inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, biocidas, desemulsificantes, coagulantes, floculantes, inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e anti-espumantes.

Figura 2.3 – Mecanismo de estabilização da emulsão por agregados de asfalteno.



(Fonte: Kokal, 2005)

Os agentes emulsificantes possuem atividade superficial concentrando-se na interface óleo-água formando assim um filme interfacial. A presença destes agentes na interface promove uma diminuição da tensão interfacial favorecendo a dispersão das gotas e a estabilização da emulsão (Kokal, 2002; Franco *et al.*, 1988; Nieves, 1987 *apud* Cunha, 2007)

A energia livre de formação da gotas a partir do líquido (ΔG – energia livre de Gibbs) é descrita através da Equação (2.1), onde ΔA representa o aumento da área interfacial, γ a tensão interfacial entre os dois líquidos e $T\Delta S$ a contribuição à entropia resultante do aumento do número de gotas. Em geral $\gamma\Delta A \gg T\Delta S$, e por consequência a emulsificação é um processo não-espontâneo (Santos *et al.*, 2006).

$$\Delta G = \gamma\Delta A - T\Delta S \quad (2.1)$$

Observa-se a partir da Equação (2.1) que valores mínimos da energia livre de Gibbs são mantidos para valores altos de área interfacial quando a tensão interfacial é baixa.

Do ponto de vista puramente termodinâmico, dois líquidos puros imiscíveis não podem formar uma emulsão estável, sem a presença de forças que estabilizem esta emulsão. Isto é decorrente da tendência natural do sistema líquido-líquido se separar para reduzir a sua energia livre de Gibbs, ou seja, a emulsão naturalmente é levada a coalescência das gotas, com a conseqüente redução da área interfacial, da tensão interfacial e da energia livre de Gibbs do sistema (ΔG).

2.2.2 Desestabilização das emulsões

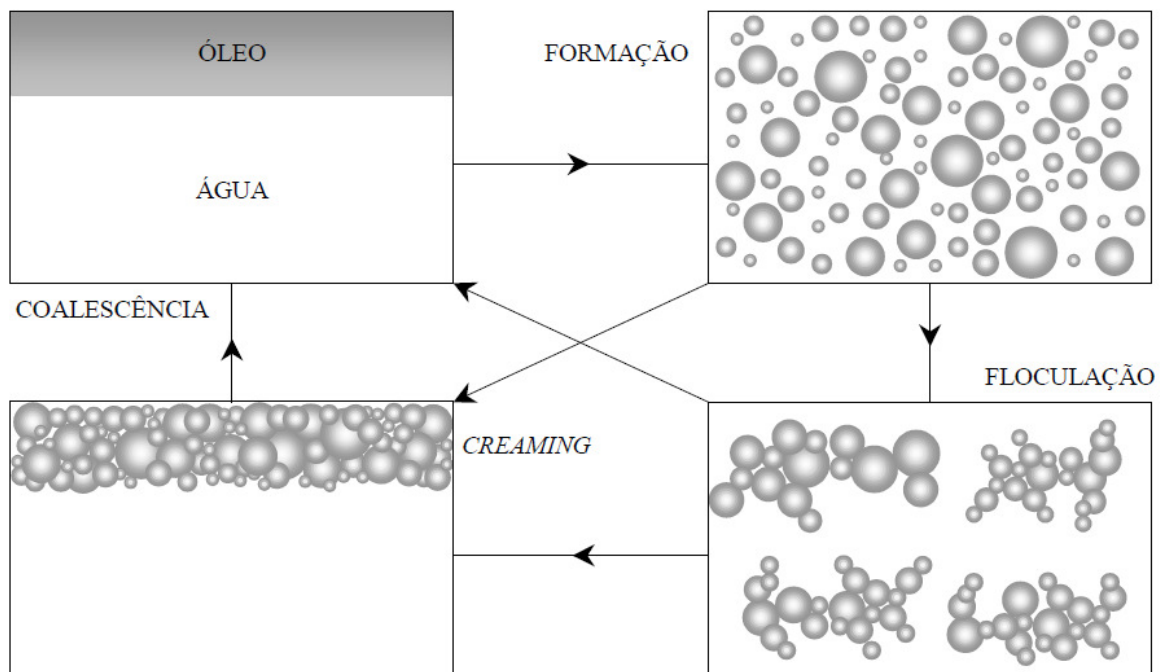
Em relação ao tratamento de efluentes, a busca de mecanismos que permitam reduzir a estabilidade de sistemas dispersos é sempre procurada. No caso da água produzida, a redução da estabilidade é fundamental para se obter a separação da duas fases líquidas. Como vimos anteriormente, uma parte do óleo presente na água produzida está na forma de emulsão devido às partículas sólidas finamente divididas oriundas da perfuração, assim como os produtos químicos residuais utilizados na desestabilização de emulsões óleo-água e as moléculas surfactantes naturais do petróleo (Santander, 1988 *apud* Cerqueira & Marques, 2010). Neste caso, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais.

Segundo Shaw (1975), o processo de desestabilização de uma emulsão pode ocorrer por quatro fenômenos diferentes, demonstrada pela Figura 2.4:

- **Coagulação:** ocorre com a adição de um eletrólito inorgânico que irá reduzir a espessura da dupla camada elétrica, reduzindo as forças repulsivas eletrostáticas entre as partículas e permitindo a aproximação das partículas até que as forças de atração de Van der Waals predominem;
- **Floculação:** é um fenômeno de agregação de partículas mediante adição de polímeros floculantes. É normalmente dependente das forças de longo alcance e a repulsão entre as gotas de óleo será mais efetiva contra a agregação quanto maior for a espessura da camada difusa;

- **Creaming:** ocorre um deslocamento das gotas de óleo para a superfície do sistema, baseado na diferença de densidade entre as duas fases, mantendo a estabilidade da gota;
- **Coalescência:** com a redução da dupla camada elétrica (DCE), as gotículas tendem a se aproximar umas das outras e a coalescer irreversivelmente, levando à formação de agregados maiores, até tornar-se novamente uma fase contínua separada do meio dispersante (água).

Figura 2.4 – Mecanismos envolvidos no processo de desestabilização das emulsões.



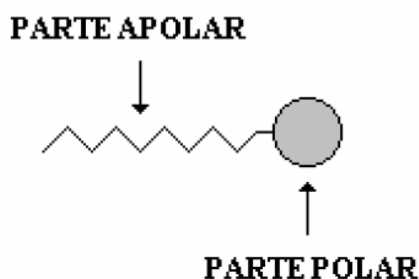
(Fonte: Myers, 1999)

2.3 Tensoativos

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são compostos anfífilos, orgânicos ou organometálicos que formam colóides ou micelas em solução. A definição da palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês que descreve “*surface-active agents*”. Estes possuem uma superfície ativa, devido à concentração de determinadas espécies em uma região interfásica: ar/água, óleo/água ou sólido/líquido.

Os compostos tensoativos ou simplesmente tensoativos são substâncias anfifílicas, ou seja, possuem em sua estrutura molecular grupos com características antagônicas. Em todas as moléculas tensoativas há um grupamento polar que possui afinidade por água (e, também por outros compostos polares), denominado grupo hidrofílico. Na mesma molécula há também o chamado grupo hidrofóbico, que por sua natureza apolar, não possui afinidade por água, mas possui por substâncias oleosas (ou, de uma maneira geral, substâncias apolares), sendo chamado muitas vezes de grupamento lipofílico. A Figura 2.5 mostra a representação esquemática de um tensoativo.

Figura 2.5 – Representação esquemática de uma molécula anfifílica.



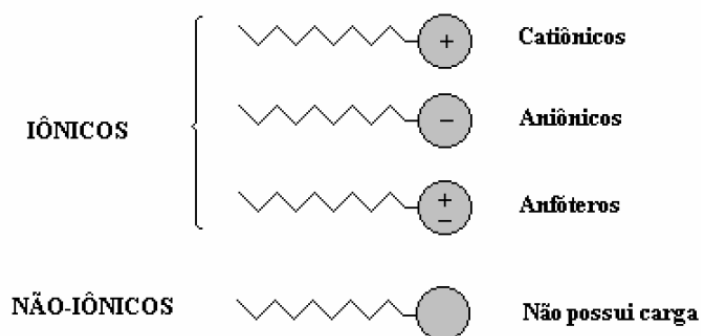
Todos os agentes tensoativos são constituídos, portanto, de moléculas que exibem duas porções estruturais distintas que manifestam tendências opostas de solubilidade. Como nestas substâncias apenas a polaridade das diferentes regiões varia enormemente, as mesmas são também denominadas de moléculas anfipáticas, heteropolares ou polar-não polares (Preston, 1948; Rosen 1978).

Em solução aquosa com tensoativo, esta distorção da água pelo grupo hidrofóbico do tensoativo resulta no aumento da energia livre do sistema. Quando este é dissolvido, o trabalho necessário para trazer uma molécula surfactante para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água. A presença do tensoativo diminui o trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície (superfície de energia livre ou tensão superficial) (Fendler, 1992).

O termo “interface” indica o limite entre as duas fases imiscíveis, e o termo “superfície” indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar. 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.

Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8-18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo cabeça, polar (ou iônico). Dependendo de X, os tensoativos podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros (Pelizzetti e Pramauro, 1985), conforme pode ser visto na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Representação esquemática da classificação dos tensoativos.



2.3.1 Classificação dos Tensoativos

2.3.1.1 Tensoativos aniônicos

São tensoativos cuja parte hidrofílica da molécula é carregada negativamente (ânion). Devido ao volume utilizado mundialmente, é a categoria mais importante dos tensoativos, sendo o alquilbenzeno de sódio e o dodecilbenzeno sulfonado de sódio ou cálcio os normalmente empregados nos detergentes. O sabão comum também tem caráter aniônico.

2.3.1.2 Tensoativos catiônicos

São tensoativos cuja parte hidrofílica da molécula é carregada positivamente (catión). O principal uso desse tipo de tensoativo é na fabricação de amaciantes, germicidas e emulsificantes específicos. Os tipos mais empregados são os sais quaternários de amônio.

2.3.1.3 Tensoativos não-iônicos

São tensoativos em cuja molécula não existe a parte iônica mais polar que a outra propiciando a afinidade com água (não são dissociados em solução aquosa). Em geral são produzidos através da condensação de óxidos de etileno com álcoois, fenóis, ácidos e aminas.

Suas propriedades variam de acordo com a natureza do produto básico e com a quantidade de óxidos de etileno condensados, entretanto são geralmente pouco espumantes. Comercialmente, os mais usados são os alquil etoxilados e os alquil fenólicos etoxilados. São mais empregados na formulação de detergentes em pó e líquidos, na maioria das vezes em conjunto com os aniônicos.

2.3.1.4 Tensoativos anfóteros

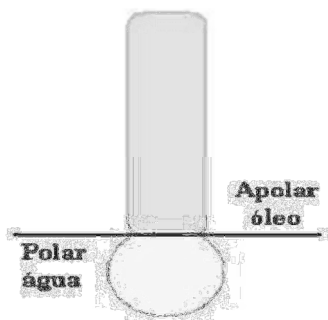
São compostos cujas estruturas moleculares apresentam grupamento ácido e básico. Estes tipos de compostos podem ter comportamento aniônico ou catiônico, dependendo do meio que estão presentes. Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaina e sultaina como também álcool amino fosfatidil e ácidos (Kurz, 1962).

2.3.2 Concentração Micelar Crítica (CMC)

As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de estruturas organizadas, também conhecidas como estruturas micelares (Weest & Harwell, 1992).

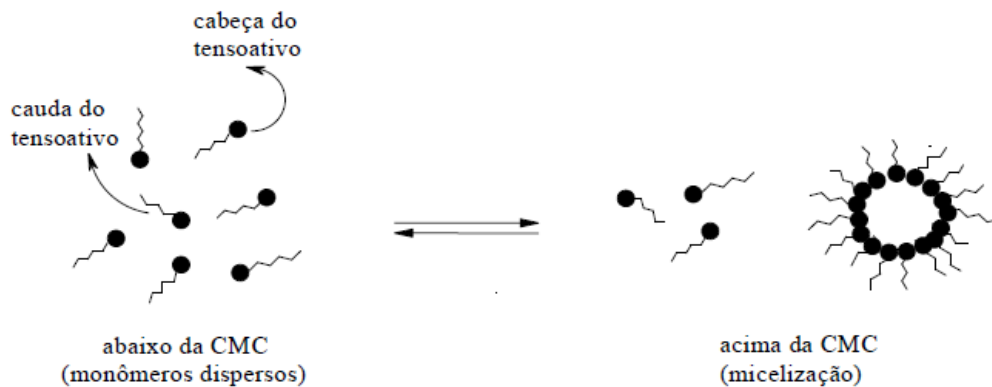
Com a dissolução de uma molécula de tensoativo em água, as moléculas de tensoativo migram para a superfície da água, acumulam-se e orientam-se nesta, com a parte hidrofóbica voltada para o ar e a parte hidrofílica voltada para a solução, reduzindo a tensão superficial, pois a atração mútua entre as moléculas de tensoativo é menor que a da água (Figura 2.7). Quando é atingida a concentração limite de moléculas de tensoativo na superfície tem-se a formação de agregados moleculares no interior da solução, de dimensões coloidais, chamados de micelas. (Sanctis,1997).

Figura 2.7 – Orientação dos tensoativos na interface de um sistema.



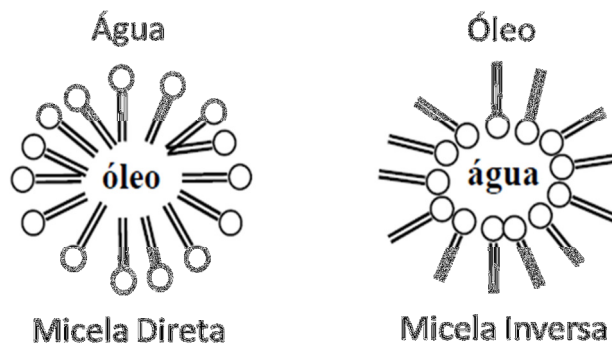
As micelas possuem ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica que, dinamicamente, se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração denominada concentração micelar crítica (CMC). Abaixo da CMC o tensoativo está, predominantemente, na forma de monômeros, quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas, como mostra a Figura 2.8.

Figura 2.8 – Formação do agregado micelar.



A natureza do solvente, em que os tensoativos estão presentes, caracteriza a existência de dois tipos de micelas: as micelas diretas e micelas inversas. As micelas diretas se formam na presença de solventes polares, onde a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar, enquanto que a cauda apolar agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. Já as micelas inversas são formadas em solventes apolares com as cabeças hidrofílicas voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas (Figura 2.9).

Figura 2.9 – Tipos de agregados micelares.



2.3.3 Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)

Uma importante característica das substâncias tensoativas, que determina suas propriedades superficiais e de volume, conseqüentemente as suas aplicações, é a relação entre as partes hidrofílicas (polares) e lipofílicas (apolares) da molécula tensoativa.

Griffin, em 1949, introduziu o conceito de balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) da molécula, como método de escolha do tensoativo ou misturas de tensoativos para preparar emulsões numa escala de zero (totalmente lipofílico) a vinte (totalmente hidrofílico). É importante conhecer os valores de BHL, pois deste deriva sua aplicação (Helenius & Simons, 1975, Griffin, 1949).

Em geral, quanto mais hidrofílico, o emulsificante maior será a possibilidade de obtenção de emulsão O/A, enquanto que emulsificantes lipofílicos favorecem a formação de emulsões A/O. Quando uma molécula predomina o caráter lipofílico, a substância exibe uma maior afinidade com os compostos apolares, sendo visível sua solubilidade nestes. Quando o grupo hidrofílico da molécula é maior, sua solubilidade é maior em solventes polares.

Além dos tensoativos também encontram-se na indústria, como agentes de flotação, polieletrólitos orgânicos comerciais, substâncias que possuem alto peso molecular e cargas elétricas distribuídas por toda a sua estrutura, essa macromolécula deve ser solúvel em água, já que se trata da purificação de águas produzidas como rejeito das indústrias de petróleo, além de ser bastante atuante na camada interfacial óleo/água, alterando a estabilidade da emulsão de petróleo (Andrade, 2009).

2.3.4 Agentes desemulsificantes

Como foi visto anteriormente, a formação de emulsões que compreendem óleo e água ocorre geralmente na extração, na produção e no processamento/refino do óleo de petróleo. Normalmente é necessário separar a água do óleo a fim de preparar eficazmente o óleo para um processamento e/ou refino adicional. Uma infinidade de desemulsificantes é conhecida no estado da técnica para remover a água de tais emulsões.

Os desemulsificantes são compostos tipicamente de um ou mais tensoativos dispersos em um sistema solvente e podem ser derivados de álcoois, ácidos graxos, aminas graxas, glicóis e produtos de condensação de alquilfenol, por exemplo, e tem a finalidade de

promover a separação da A/O ou O/A, devido à quebra da emulsão formada durante o processo de extração e são solúveis em óleo.

Nas emulsões de óleo em água, os aditivos têm de ser solúveis na água e agir na superfície das gotículas do óleo emulsionado, fazendo com que se coagulem e se separem da água. Aditivos químicos como polímeros e tensoativos, são muito utilizados na indústria de petróleo, dentro de um vasto número de operações e são usados para corrigir problemas operacionais e auxiliar na operação propriamente dita.

A água produzida é uma emulsão de óleo em água (O/A), que, normalmente, é tratada utilizando produtos químicos, como agentes flotantes. Estes têm como finalidade acelerar o processo de desemulsificação e por ser um tensoativo mais hidrofílico (solúvel na água) atuará principalmente em emulsões de O/A, alterando o potencial zeta através do uso de flocculantes. Conseqüentemente, anula as cargas entre as partículas e o meio (ou seja, ocorre a neutralização de cargas e/ou formação de pontes interparticulares), eliminando a repulsão. Então, no instante da aglomeração das partículas o potencial zeta se torna nulo, pois a concentração de cargas elétricas se iguala, forçando a coalescência.

2.4 Tratamento de Efluentes

Existem diversos tipos de tratamento, que geralmente são classificados como primários, secundários e terciários. O tratamento primário consiste no uso de separadores gravitacionais. O tratamento secundário ou intermediário engloba os processos de neutralização, coagulação química seguida por sedimentação, e os processos de filtração e flotação. O tratamento terciário ou final pode ser de natureza química física ou biológica. Nesta categoria incluem-se o uso de lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos, lagoas de estabilização, torres de oxidação, filtração, adsorção em carvão ativo e osmose reversa.

2.4.1 Métodos de separação óleo-água utilizados na indústria do petróleo

Existem inúmeras técnicas utilizadas para separação óleo-água, entretanto o método de tratamento adequado é função das características do efluente (concentração de óleo, tamanho

de gota, sólidos suspensos, etc.) e capacidade específica desejada. Normalmente, para a remoção do óleo emulsificado é utilizado a técnica da flotação auxiliada pela quebra da emulsão com adição de desmulsificantes. A Tabela 2.1 apresenta alguns métodos convencionais e não convencionais, especificando suas vantagens e desvantagens, para a remoção de óleo de águas produzidas.

Tabela 2.1 – Principais métodos de separação para remoção do óleo de águas produzidas.

Método	Vantagens	Desvantagens
Separador Gravimétrico <ul style="list-style-type: none"> • Api; • Separador chapa corrugado. 	Econômico e de simples operação.	Eficiência limitada; susceptível à condições quentes.
Flotação por ar: <ul style="list-style-type: none"> • Flotação por ar dissolvido; • Flotação por ar induzido. 	Manuseio de altas concentrações de lamas.	Problema de disposição de lamas quando é usado um coagulante; Uso de agentes químicos.
Filtração	Manuseio de altos sólidos.	Requer retro-lavagem.
Coagulação química, Floculação e Sedimentação	Manuseio de alta concentração de sólidos em suspensão.	Uso de agentes químicos; Produção de lama; Alto custo.
Ultrafiltração	Remoção de óleo solúvel.	Baixas taxas de fluxo; Redução da vida das membranas.
Tratamento biológico	Remoção de óleo solúvel; Alta tolerância para graxas e óleo.	Requer pré-tratamento.
Adsorção em carvão ativado	Remoção de óleo livre e solúvel; Alta eficiência.	Requer re-geração; Alto custo.
Eletrocoagulação	Remoção de óleo solúvel, DQO, DBO; Alta eficiência; Baixo custo.	Troca constante dos eletrodos de sacrifício.
Eletroflotação	Remoção de óleo solúvel; Alta eficiência; Baixo custo; Não apresenta problemas com disposição de lodos.	Troca constante dos eletrodos de sacrifício.

2.5 Flotação

O processo de flotação existe há mais de cem anos e resultou das observações empíricas conduzidas em processos minerais com o intuito de se alcançar uma separação

seletiva. A maioria das pesquisas neste campo, portanto, tem sido conduzida com o objetivo de explicar o motivo do bom funcionamento desse processo. Um aperfeiçoamento do existente processo de flotação demanda um entendimento mais profundo para permitir o design, a otimização e controle de processos a partir de princípios fundamentais.

Segundo Xuqing Gu (1999), várias técnicas de separação óleo/água foram propostas por décadas. As técnicas mais comuns incluem: flotação (na maior parte flotação por ar dissolvido), tratamentos químicos, tratamento por membrana, tratamento biológico e combinação entre eles. Do ponto de vista econômico, a flotação tem um baixo custo quando aplicada ao tratamento de grandes volumes de efluente. Portanto o uso de flotação para remoção óleo/água tem atraído o aumento das atenções, devido à eficiência de separação, à baixa geração de lamas, além de um baixo custo operacional e de investimento.

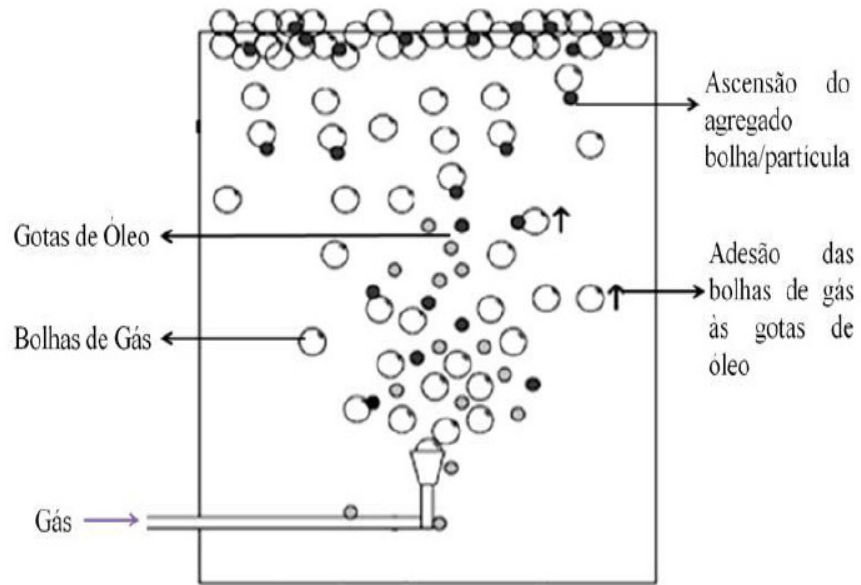
A flotação é a operação pela qual se consegue num determinado sistema, a separação de gotículas “líquidas” ou partículas sólidas de uma fase líquida. Para aumentar a eficiência é feita a introdução de pequenas bolhas de gás, normalmente o ar, as quais, aderindo à superfície das “partículas” aumentam seu empuxo, provocando assim, a ascensão das mesmas em direção à superfície da fase líquida, podendo então ser devidamente coletadas.

Na flotação, quando a substância a ser removida não possui hidrofobicidade natural, adiciona-se à polpa uma substância química ativadora da superfície (ou tensoativo) – o coletor – que adsorve-se na superfície do material de interesse formando uma camada hidrofóbica, ávida por ar. Com agitação e aeração da polpa, geralmente na presença de um espumante, a cobertura hidrofóbica age como uma ponte, permitindo a adesão do material às bolhas, que os transportam até a superfície da célula de flotação, de onde são recolhidos.

No processo de flotação para remoção de óleos emulsionados, ao se introduzir gases, na forma de bolhas de pequeno tamanho, os poluentes que se encontram na forma de gotas finamente dispersas, formam aglomerados de tamanho maiores através da ação dos agentes tensoativos, podendo, dessa forma, ser removidos pelo arraste das bolhas de ar até a parte superior da célula de flotação, restando nas partes mais baixas o efluente clarificado.

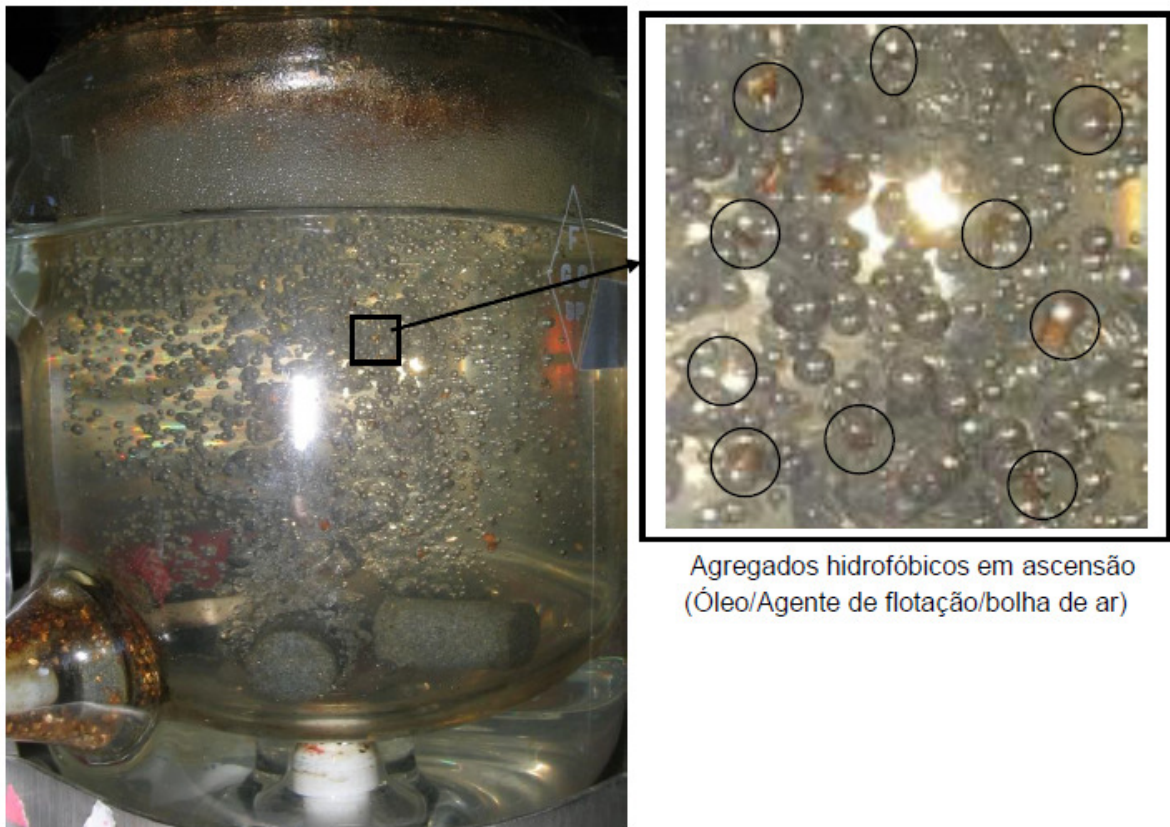
As etapas envolvidas no processo de flotação são exemplificados pela Figura 2.10 (figura esquemática) e pela Figura 2.11, a qual representa a célula de flotação real utilizada neste trabalho.

Figura 2.10 – Processo de flotação convencional.



(Fonte: Rykaart e Haarhoff, 1995)

Figura 2.11 – Flotador em operação no tempo de 2 minutos.



(Fonte: Andrade, 2009)

O processo de flotação quando aplicado em tratamento de efluentes usa métodos de injeção de ar no qual pequenas bolhas devem ser formadas ($< 0,1\mu\text{m}$). Para que os sólidos sejam removidos é necessário que apresente tamanhos pequenos, baixa densidade e propriedades hidrofílicas (Puget *et al.*, 2000).

Rosa & Rubio (2004) mostraram em seus estudos que um sistema integrado de Flocculação/Flotação (FF) apresentou alta eficiência no processo de separação de óleo em emulsão com o emprego de um polímero. Esse polímero foi adicionado para promover a formação de flocos que através da injeção de pequenas bolhas de ar tornam-se aerados contendo microbolhas aderidas ou aprisionadas no seu interior. O efluente oleoso utilizado era típico de uma refinaria de petróleo. Hidróxido férrico e poliacrilamida foram usados como coagulante e floculante, respectivamente. Nos vários casos testados verificou-se remoção superior a 90% para uma vazão de 130 L.h^{-1} .

Andrade (2005) desenvolveu um desemulsificante produzido a partir do óleo de mamona, denominado Agflot, o qual foi testado em laboratório utilizando uma célula de flotação de bancada, onde foi observado uma eficiência acima dos 95% para remoção de cor, turbidez e teor de óleo em águas produzidas. O processo foi otimizado variando-se o pH, temperatura, salinidade e teor de óleo em água. Os melhores resultados foram comparados com seu similar importado, e no decorrer de 60 minutos, foi observado um poder desemulsificante semelhante, reduzindo o teor de óleo em água para 10 mg/L , abaixo do limite estabelecido pela resolução do CONAMA-20/86 que é de 20 mg/L .

Silva (2007) estudou a influência do tensoativo de 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 borbulamento foi fixado em $700 \text{ cm}^3/\text{min}$. 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 de óleo, não acarreta maior eficiência na remoção do óleo. Constatou ainda, que a cinética da remoção do óleo, para este sistema, seguiu um modelo de 1º ordem.

Andrade (2009) após o desenvolvimento do desemulsificante Agflot no seu trabalho anterior, Andrade (2005), realizou agora um estudo cinético e termodinâmico através da teoria cinética das colisões entre as bolhas de ar e as partículas de óleo emulsionadas, e a adsorção através das isotermas de Freundlich, que foi de fundamental importância para a compreensão de como o Agflot interage com as partículas de óleo em água e como o conjunto óleo/desemulsificante se adere a bolha de ar e se deslocam até a superfície, onde são separados por processos físicos. Esse estudo permitiu a elaboração de um modelo matemático que inclui, ao mesmo tempo, o fluxo de ar, a quantidade de bolhas envolvidas por segundo, o volume da célula de flotação, a viscosidade da emulsão e a concentração do desemulsificante utilizado, servindo como referência nos processos de flotação para quebra da emulsão óleo/água, usando auxiliares de flotação.

Os processos químicos foram largamente estudados para efluentes como rejeitos domésticos e efluentes industriais. Para os efluentes emulsionados, o método consiste na desestabilização do estado coloidal da emulsão cancelando as forças eletrostáticas e/ou de forças de Van der Waals. Isto é obtido pela adição de agentes químicos. As gotas desestabilizadas são separadas então pela decantação, centrifugação, coalescência ou pela flotação (Bensadock, *et al.*, 2007).

A flotação de emulsão óleo/água utilizando desemulsificantes geralmente depende de vários fatores. Dentre eles podemos citar, volume da célula de flotação, gás injetado, fluxo de gás injetado, tempo, temperatura, concentração inicial do desemulsificante, concentração do teor de óleo em água, salinidade, pH, etc. A otimização de todas essas variáveis utilizando-se o procedimento univariado é muito entediante, porque para qualquer variável (fator) que é otimizado e necessário variar um fator por vez, fixando-se todos os demais. Então, o melhor valor obtido para essa variável é fixada e os outros fatores vão ser otimizados sequencialmente, um a um.

A desvantagem do procedimento univariado é que a melhor condição pode não ser atingida, porque as interações entre os fatores são negligenciados e, como não se tem certeza do conjunto das outras variáveis que foram mantidas constantes, ou seja, se fossem fixadas previamente em outros valores, se os resultados iriam levar à mesma otimização do sistema. Além disso, o número total de experimentos a serem realizados no procedimento univariado é muito maior, quando comparado com o planejamento estatístico de experimentos.

2.5.1 Reagentes de Flotação

Segundo Andrade (2009), reagentes de flotação são substâncias que auxiliam no processo de flotação e como exemplo podem-se citar os surfactantes ou polímeros que, através de interações eletrostáticas de Wan der Waals, agem na formação de flocos maiores, que são mantidos em suspensão dentro do tanque de flotação. Inoculada na coluna d'água, através de uma tubulação transversal instalada no fundo do tanque. Os tióis, os ácidos carboxílicos, os sulfonatos, entre outros, são considerados como auxiliares de flotação.

A escolha adequada do reagente contribui para o sucesso de quatro eventos que são essenciais para a flotação: dispersão das partículas na polpa, adsorção seletiva no coletor, estabilidade das bolhas e adesão bolha-partícula.

A classificação dos reagentes de flotação é elencada conforme o papel que exercem no processo, podendo ser classificados em coletores, espumantes, depressores, reguladores e modificadores.

- **Coletores** – São tensoativos empregados para tornar uma superfície hidrofílica em hidrofóbica e assim possibilitar condições das partículas adsorverem as bolhas de ar e serem recuperadas no produto de espuma. Quanto maior a ação hidrofobizante de um coletor, melhor será a adesão da partícula a bolha de ar.
- **Espumantes** – Neste grupo encontram-se os tensoativos, geralmente não iônicos, que trabalham em conjunto com o coletor reduzindo a tensão superficial da água. Eles têm a capacidade de se adsorver na interface ar-água a fim de promover a formação de uma espuma estável, além de evitar a coalescência das bolhas e de interagir com a cadeia carbônica do coletor.
- **Modificadores** – Os agentes modificadores ou comumente conhecidos como reguladores são compostos orgânicos e inorgânicos empregados para melhorar a seletividade e/ou recuperação do processo. Eles podem assumir diferentes funções: favorecer ou inibir a adsorção do coletor sobre um determinado mineral, promover a dispersão de partículas, ajuste de pH da polpa, etc. Dependendo da função que estes

desempenham no processo, recebem as seguintes denominações: ativadores, depressores, reguladores de pH, dispersantes, etc.

2.6 Planejamento Experimental

Praticamente em todas as áreas do conhecimento o uso da estatística em especial das técnicas de planejamento de experimentos são imprescindíveis para as tomadas de decisão visando a avaliação de novos procedimentos ou a otimização de processos e produtos. Segundo Montgomery (1991), um experimento planejado é um teste, ou série de testes, no qual são feitas mudanças propositais nas variáveis de entrada de um processo, de modo a podermos observar e identificar mudanças correspondentes na resposta de saída.

A aplicação dos planejamentos experimentais na indústria é fundamental para desenvolvimento de novos produtos e para o controle de processos. Nesta área é comum aparecer problemas em que se precisam estudar várias propriedades ao mesmo tempo e estas, por sua vez, são afetadas por um grande número de fatores experimentais. É papel de técnicas de planejamento de experimentos, auxiliar na fabricação de produtos com melhores características, na diminuição do seu tempo de desenvolvimento, aumentar a produtividade de processos e minimizar a sensibilidade a fatores externos (Barros Neto *et al.*,2001).

O planejamento experimental, também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. Esse objetivo maior pode ser dividido em outros objetivos de acordo com o propósito dos ensaios:

- Determinar quais variáveis são mais influentes nos resultados;
- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a otimizar os resultados;
- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a variabilidade dos resultados e,
- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis incontroláveis.

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial no desenvolvimento de novos processos e no aprimoramento de processos em utilização. Um planejamento adequado

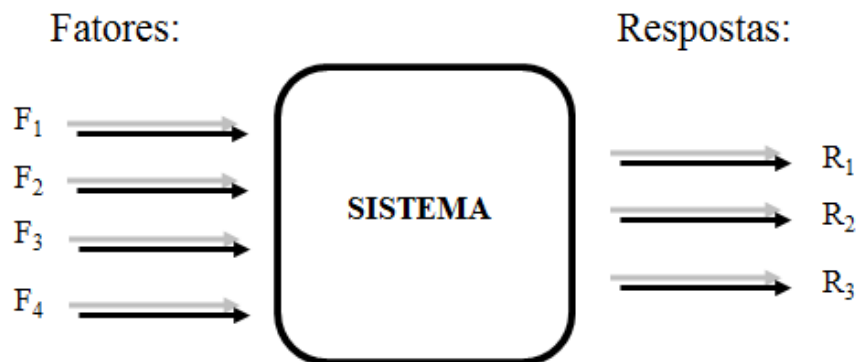
permite, além do aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, a redução de tempos de análise e dos custos envolvidos.

2.6.1 Técnicas de planejamento e análises de experimentos

Para descobrir e interpretar as influências de dois ou mais fatores ou variável (propriedade física ou química do sistema) sobre uma resposta analítica, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas, uma importante técnica de planejamento experimental é o planejamento fatorial.

A Figura 2.12 mostra esquematicamente certo número de fatores k atuando sobre o sistema em estudo, produzindo R_1, R_2, \dots, R_j . O sistema atua como uma função desconhecida que opera sobre as variáveis de entrada, os fatores, e produz como saída às respostas observadas. O objetivo do planejamento experimental é descobrir essa função, ou obter uma aproximação satisfatória para ela. Com o conhecimento desta função poderá escolher as melhores condições de operação do sistema.

Figura 2.12 – Sistema representando uma função ligando os fatores às respostas.



2.6.2 Conceitos gerais de experimentação

Para melhor entendimento dos fundamentos do planejamento fatorial é necessário ter um bom domínio de alguns conhecimentos básicos, descritos a seguir:

- Fator ou variável independente: cada variável do sistema em estudo;

- Nível: condições de operação dos fatores de controle investigadas nos experimentos. Geralmente são identificadas por nível baixo (-) e nível alto (+).
- Modelo estatístico: modelo do tipo $y = b_0 + b_1x_1$ sendo b_0, b_1, \dots, b_n efeitos de cada fator na resposta.
- Efeito: mudança ocorrida na resposta quando se muda do nível baixo (-) para o nível alto (+).

$$\text{Efeito} = \bar{R}_+ - \bar{R}_- \quad (2.2)$$

sendo,

\bar{R}_+ = média dos valores de resposta obtidas com valores altos (+) do fator

\bar{R}_- = média dos valores de resposta obtidas com valores baixos (-) do fator

- Efeito principal (E_p): é a diferença entre a média observada na resposta quando se muda o nível do fator de controle investigado.

Matematicamente o efeito principal pode ser representado por:

$$E_p = 2 \left(\frac{\sum y^{(+)}}{N} - \frac{\sum y^{(-)}}{N} \right) = 2 (\bar{y}^{(+)} - \bar{y}^{(-)}) \quad (2.3)$$

onde,

$\bar{y}^{(+)}$ = média das respostas individuais de um fator no nível superior

$\bar{y}^{(-)}$ = média das respostas individuais de um fator no nível inferior

N = número total de experimentos planejados

- Efeitos de interação: é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator. Os valores de interação entre os fatores também podem ser calculados. Para tal, o efeito de interação entre as variáveis é obtido levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação.

- Erro padrão para os efeitos: erro na determinação dos efeitos. É o mesmo, tanto para os efeitos principais quanto para os de interação, e pode ser calculado por meio de equação.

$$\text{Erro padrão do efeito} = \frac{s}{\sqrt{2^{k-1}}} \quad (2.4)$$

sendo,

s = erro na medida (desvio padrão)

k = número de fatores experimentais no planejamento fatorial

- Resposta ou variável dependente = é a variável em que se está interessado e sofre efeito dos diferentes fatores.

2.6.3 Planejamento Fatorial

Em muitas situações práticas podemos ter interesse em estudar o efeito de dois ou mais fatores, nestas situações um planejamento experimental deve ser utilizado. Nos experimentos fatoriais, em que os fatores variam de forma simultânea especificamente, queremos dizer que em cada tentativa completa ou replicação do experimento, são investigadas todas as combinações dos níveis dos fatores.

De acordo com Neves *et al.*, (2002), este tipo de planejamento normalmente é representado por b^k , sendo que k representa o número de fatores e “b” o número de níveis escolhidos. Para estes autores o caso mais simples do planejamento fatorial é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis (experimento fatorial 2^k), ou seja, em um experimento com k fatores (ou variáveis) e dois níveis, são realizadas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta.

Alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre estes se encontra a necessidade de realizar repetições de alguns ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas, devendo representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos experimentos. É importante que todos os ensaios e replicatas

previstos no desenvolvimento do fatorial sejam realizados de forma aleatória. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). As atribuições destes sinais aos níveis superiores ou inferiores são feitas de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento. Esta codificação de variáveis, embora pareça desnecessária, é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo.

A seguir, destacam-se alguns benefícios da utilização das técnicas estatísticas do planejamento fatorial:

- Redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- Determinação da confiabilidade dos resultados;
- Realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- Representação do processo estudado através das expressões matemáticas;
- Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

2.6.4 Teste de significância de ajuste (ANOVA)

A análise da variância é um teste estatístico amplamente difundido entre os analistas, e visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

Para se avaliar numericamente se o modelo proposto é significativo e analisar a qualidade do seu ajuste, segundo Barros Neto *et al.* (2007), o método mais utilizado é a Análise da Variância (ANOVA). Para uma regressão ser estatisticamente significativa, a razão entre as médias quadráticas da regressão (MQ_R) e dos resíduos (MQ_r) ($MQ_R / MQ_r = F_{\text{calculado}}$)

deve ser maior que o valor de F_{tabelado} (ou, conseqüentemente, a razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}} > 1$), dado pelo grau de liberdade da soma quadrática devido a regressão e da soma quadrática do resíduo para uma significância de 95%. O coeficiente de determinação (ou coeficiente de regressão) R^2 , dado pela razão da soma quadrática da regressão (SQ_R) pela soma quadrática total (SQ_T), é utilizado para expressar o ajuste e, assim, a qualidade do modelo. Na Tabela 2.2 está descrito resumidamente a análise da variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear.

Tabela 2.2 – Análise de variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo linear.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão (R)	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p - 1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduo (r)	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	n - p	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m - p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n - m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n - 1	
% da variação explicada	$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$	% máxima de variação explicável	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$
Valor de F	$F = \frac{MQ_R}{MQ_r}$	$F = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$	

Onde,

i e j = níveis de experimentação

n_i = número de repetições no nível i;

m = número de níveis distintos da variável independente;

n = $\sum n_i$ = número total de observações;

p = número de parâmetros do modelo;

\hat{y}_i = valor estimado ou previsto pelo modelo ajustado, para a variável resposta em função do nível do fator;

y_i = valor experimental observado na variável resposta ou variável dependente, em função do nível da variável dependente;

\bar{y}_i = valor médio de y_i ;

R^2 = coeficiente de determinação do modelo, e o seu valor percentual representa a variação explicada pelo modelo aplicado.

Para facilitar a leitura da Tabela 2.2, faz-se necessário definir alguns parâmetros:

Soma Quadrática da Regressão (SQ_R) = representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação a média global.

Soma Quadrática residual (SQ_r) = representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.

Soma Quadrática Total (SQ_T) = representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

A Soma Quadrática Total pode ser expressa pela Equação (2.5):

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (2.5)$$

Conclui-se pela Equação (2.5) que um modelo bem ajustado, a SQ_T deve ser aproximadamente igual à SQ_R . Os valores obtidos para a variação explicável e a máxima variação explicável, juntamente com os valores de F calculados e F tabelados (Anexo 2) para a regressão e falta de ajuste, indicam a qualidade do modelo utilizado.

2.6.4.1 Distribuição F

Myers & Montgomery (1995) afirmam que para determinar a significância estatística da regressão, deve-se utilizar o teste F, que só é empregado para uma distribuição normal dos resíduos.

Quando os erros seguem uma distribuição normal, a análise da variância usa as médias quadráticas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Se $\beta_1 = 0$, não a relação entre X e y , demonstra-se que a razão entre as médias quadráticas MQ_R e MQ_r , segue uma distribuição F :

$$MQ_R/MQ_r \approx F_{1, n-2} \quad (2.6)$$

Onde, 1 e $n-2$ são os números de graus de liberdade da média quadrática devido à regressão e da média quadrática residual, respectivamente. Pode-se testar a hipótese nula (definida no item 2.6.4.2) para $\beta_1 = 0$ usando-se o valor efetivamente calculado para MQ_R/MQ_r , comparando-se com o valor tabelado de $F_{1, n-2}$ no nível de confiança desejado. Verificado que MQ_R/MQ_r é maior que o valor tabelado de $F_{1, n-2}$ a possibilidade que $\beta_1 = 0$ deve ser descartada. Desta forma, existe evidência estatística suficiente para apresentar uma relação linear entre as variáveis y e X , ou seja, quanto maior o valor de MQ_R/MQ_r , melhor.

2.6.4.2 Método do valor P

Lourenço Filho & Paiva (1969) explicam que na investigação de um determinado fenômeno, em que existe uma coleção de dados estatísticos, sob a forma de uma lista de resultados de um experimento ou de observações relacionadas ao experimento, quando se deseja saber se o fenômeno pode ser adequadamente descrito através de algum modelo teórico envolvendo probabilidades, considera-se a hipótese de que o modelo sugerido é adequado. Nesta hipótese podem-se computar as probabilidades dos vários eventos relacionados com o experimento. Os autores denominam hipótese nula, denotada pelo símbolo H_0 , como a hipótese a ser validada pelo teste, pois a atenção deve ser orientada em relação a ela, conduzindo-se o raciocínio para tal. A hipótese contrária a H_0 é denominada de hipótese alternativa, representada por H_1 . Aceitar H_0 significa rejeitar H_1 , enquanto que rejeitar H_0 , significa aceitar H_1 .

Triola (1999) afirma que um dos métodos de teste de hipóteses de uma afirmação sobre uma média é o método do valor P. Dada uma hipótese nula e um conjunto de dados

amostrais, o valor de P reflete a plausibilidade de se obter tais resultados no caso de a hipótese nula ser, de fato, verdadeira. Um valor P muito pequeno (como 0,05 ou menor) sugere que os resultados amostrais são muito improváveis sob a hipótese nula; um valor tão pequeno de P constitui evidência contra a hipótese nula.

O valor P (ou valor da probabilidade) é a probabilidade de se obter um valor da estatística amostral de teste no mínimo tão extremo como o que resulta dos dados amostrais, na suposição de a hipótese nula ser verdadeira. Enquanto a abordagem tradicional do teste de hipótese resulta em uma conclusão do tipo “rejeitar/não rejeitar”, os valores de P dão o grau de confiança ao rejeitarmos uma hipótese nula. Os valores de P são interpretados da seguinte forma:

- a) $P < 0,01$ – elevada significância estatística (evidência muito forte contra a hipótese nula);
- b) $0,01 \leq P \leq 0,05$ – estatisticamente significativa (evidência adequada contra a hipótese nula);
- c) $P > 0,05$ – evidência insuficiente contra a hipótese nula.

2.6.5 A metodologia da superfície de resposta (RSM)

A Metodologia das Superfícies de Resposta (RSM, *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamento fatorial (Barros Neto *et al.*, 2007) e tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos. É composta basicamente de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Estas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem é o ajustamento dos modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos. O deslocamento dá-se ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo.

Uma superfície de resposta é um gráfico que mostra o comportamento da resposta como função de dois ou mais fatores. A superfície de resposta oferece uma maneira conveniente de visualizar como fatores afetam as medidas do sistema (Bezerra, 2008).

De um modo geral pode-se representar o relacionamento existente entre uma variável resposta de interesse (y) e k fatores do processo (w_1, w_2, \dots, w_k), por uma expressão do tipo:

$$y = f(w_1, w_2, \dots, w_k) + \varepsilon \quad (2.7)$$

Onde ε representa um componente do erro aleatório, que leva em consideração a variação observada na variável resposta que não é explicada pelos fatores w_1, w_2, \dots, w_k . Dizemos então que a função f define uma superfície de resposta. A partir da forma matemática da função f , é possível encontrar qual condição de operação leva ao ponto ótimo (máximo ou mínimo) da variável resposta. No entanto, na maioria das situações práticas, a forma matemática da função f não é conhecida, sendo então necessário estimá-la por meio do emprego de dados amostrais. Outra representação é através de uma curva de nível que identifica os valores dos fatores w_i e w_j para os quais a variável resposta é constante.

Myers & Montgomery (1995), afirmam que para o ajuste de uma superfície de resposta, um planejamento experimental deve apresentar as seguintes características:

- Fornecer uma boa distribuição de dados em toda a região de interesse;
- Permitir a avaliação da adequação do modelo, incluindo o teste da falta de ajuste;
- Permitir a realização dos ensaios em bloco;
- Permitir que planejamentos de ordem mais elevada sejam construídos sequencialmente;
- Fornecer uma estimativa do erro aleatório independentemente do modelo;
- Requerer um pequeno número de ensaios;
- Garantir simplicidade no cálculo dos parâmetros do modelo.

CAPÍTULO 3
MATERIAIS E MÉTODOS

3 Materiais e Métodos

Este capítulo refere-se à apresentação da parte experimental realizada em laboratórios. Aqui estão discriminados os materiais, reagentes e equipamentos utilizados, bem como todo o procedimento utilizado neste trabalho.

3.1 Equipamentos e Materiais

Todo o desenvolvimento experimental foi realizado no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM), localizado no NUPPRAR (Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Águas Produzidas e Resíduos), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Uma lista com todos os equipamentos, reagentes e softwares que foram utilizados no decorrer do trabalho é apresentado a seguir.

3.1.1 Equipamentos

- Balança Analítica digital: Fabricado por TECNAL Equipamentos para Laboratórios, Marca GEHAKA, Modelo AG 200;
- Agitador magnético : Fabricado por TECNAL Equipamentos para Laboratórios, Marca Tecnal, Modelo TE-085-Tecnal;
- pHmetro: Fabricado por TECNAL Equipamentos para Laboratórios, Marca Tecnal , Modelo TEC-11;
- Turbidímetro: Fabricado por Policontrol INST. CONT. AMB. IND. e COM. Ltda, Marca Policontrol, Modelo AP 200;
- Colorímetro: Fabricado por Policontrol INST. CONT. AMB. IND. e COM. Ltda, Marca Policontrol, Modelo AquaColor Cor;
- Mixer de Rotação: Fabricado por Mallory, Marca Mallory, Modelo Tornado Clean;
- Célula de Flotação de Bancada de 1000 mL: Produzida pelo Laboratório de Tecnologias Ambientais (LABTAM);
- Vidrarias diversas de laboratório.

3.1.2 Reagentes

- Hidróxido de Sódio, 97% (Vetec);
- Ácido Clorídrico, P.A. (Vetec);
- Cloreto de Sódio, P.A.-A.C.S. (Synth).

3.1.3 Softwares

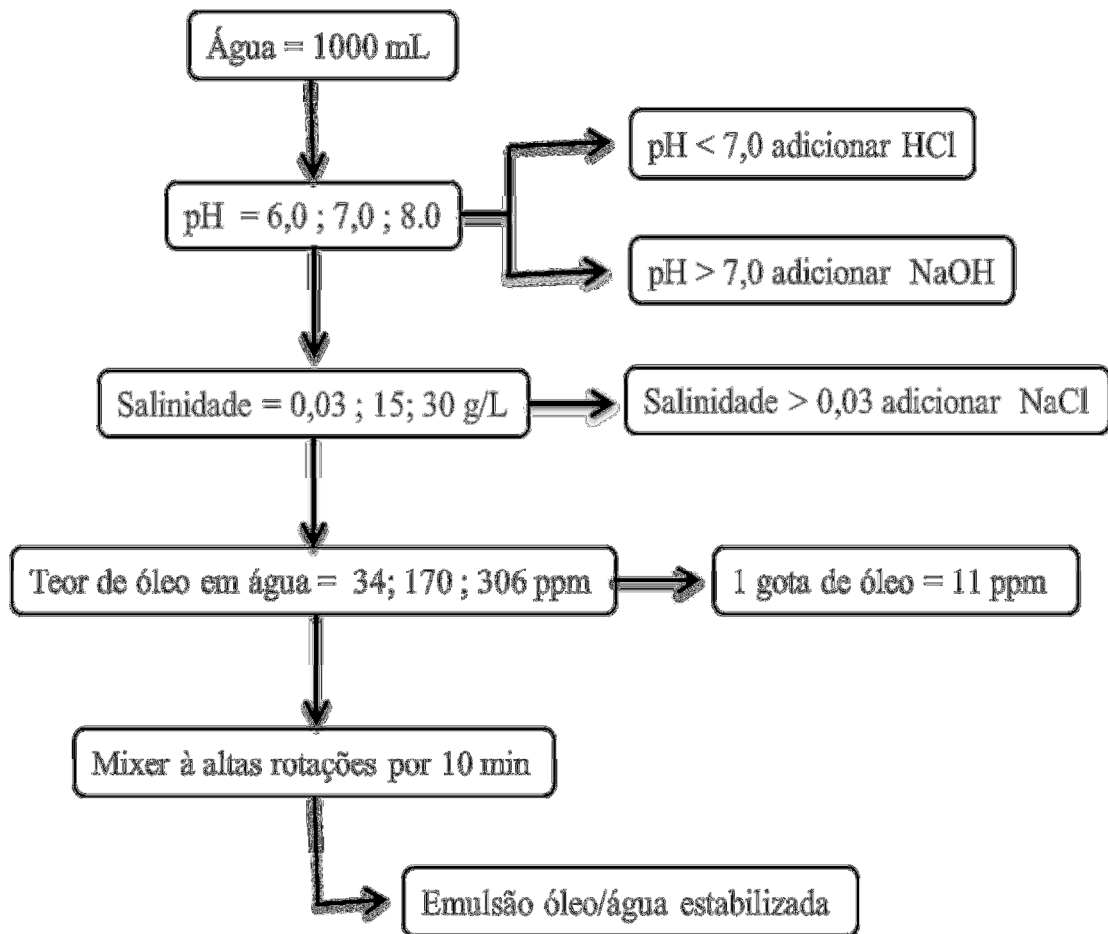
- Statistica Experimental Design 7.0: Utilizou-se esse software para o tratamento estatístico dos dados.

3.2 Métodos

3.2.1 Obtenção da emulsão óleo/água

A emulsão sintética óleo/água usada nos experimentos foi obtida a partir da dispersão de petróleo bruto (PETROBRAS) em água sob forte agitação mecânica, utilizando-se um mixer à altas rotações com duração de 10 min. As medidas de teor de óleo nas seguintes concentrações 34 ppm, 170 ppm e 306 ppm (1 gota de óleo equivalia a 11 ppm), pH variando de 6,0 (adicionando HCl) a 8,0 (adicionando NaOH) e salinidade nas proporções de 15 e 30 g/L (adicionando NaCl), foram adicionadas para a formação completa da emulsão conforme descritas pelo planejamento experimental. O procedimento para obtenção da emulsão é apresentado na Figura 3.1. A estabilidade da emulsão não foi testada, uma vez que os experimentos de flotação eram realizados logo após a preparação da emulsão. A temperatura também não interferiu no processo, visto que o aquecimento ocorrido durante a preparação da emulsão e no decorrer do processo de flotação, não influenciou na separação, uma vez que a variação de temperatura antes e após o processo era pequena para proporcionar uma desestabilidade da emulsão.

Figura 3. 1 – Procedimento para obtenção da emulsão óleo/água.



3.2.2 Determinações Analíticas

3.2.2.1 Cor

A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la (e esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética), devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico.

A determinação da cor foi feita por medidas de absorbância a 455nm, utilizando um colorímetro portátil AquaColor Cor da PoliControl, adequadamente calibrado com soluções padrões de diferentes concentrações de cloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6).

Após calibrar o colorímetro com as soluções padrões, devidamente homogeneizadas, colocou-se a amostra a ser analisada na cubeta. Após a homogeneização da amostra fez-se a leitura no aparelho, conforme instrução do manual de operação.

3.2.2.2 Turbidez

Turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (e esta redução se dá por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda de luz branca), devido a presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, argila) e de detritos orgânicos, algas, bactérias, plâncton em geral, etc.

A turbidez foi determinada pelo método nefelométrico, que consiste em um equipamento dotado com uma fonte de luz (filamento de tungstênio), que incide na amostra, e um detector fotoelétrico capaz de medir a luz que é dispersa em um ângulo de 90° em relação a luz incidente. A turbidez assim medida é indicada através da unidade inglesa NTU (UNidades Nefelométrica de Turbidez).

Após calibrar o turbidímetro AP 2000 da PoliControl com as soluções padrões, devidamente homogeneizadas, colocou-se a amostra a ser analisada na cubeta. Após a homogeneização da amostra fez-se a leitura o mais rápido possível, evitando alterar a temperatura e o pH da amostra, pois estas alterações podem vir a alterar a cor e/ou provocar coagulação de partículas em suspensão, alterando as leituras de turbidez.

3.2.2.3 pH

O potencial hidrogeniônico – pH indica o caráter ácido ou básico dos efluentes. Nos tratamentos de efluentes o pH é um parâmetro fundamental para o controle do processo. O pH é definido como o negativo do logaritmo da concentração de íons de hidrogênio. A escala de pH vai de 0 a 14, sendo que, o pH 7,0 corresponde à neutralidade a 25 °C e pH abaixo de 7,0 é ácido e acima de 7,0 é básico. A neutralidade indica equilíbrio entre íons (H+) e íons (OH-).

O pH do meio reacional foi medido utilizando um eletrodo de vidro de prata/cloreto de prata, calibrado com soluções tampões de pH 7,0 e 4,0.

3.2.3 Obtenção do agente de flotação

O agente de flotação utilizado neste trabalho foi o mesmo desenvolvido no trabalho de Andrade (2005), o qual recebeu o nome comercial de Agflot e foi patenteado sob o registro PI 0804059-1, intitulado “Agente de flotação para clarificação de águas residuárias”. Esse composto foi obtido a partir de uma reação estequiométrica do ácido ricinoleico (previamente extraído do óleo de mamona), com hidróxido de amônio, produzindo um sal orgânico e, em seguida, foi realizado um refluxo por uma hora sob a temperatura de 187°C. Após o término do resfriamento adicionou-se quaternário de amônio, conforme as proporções mostradas na Tabela 3.1. Essa mistura foi colocada em banho-maria por meia hora para a completa homogeneização e, em seguida acondicionou-se em um recipiente fechado, conforme Figura 3.2. Após três anos ainda foi possível verificar a alta eficiência do composto Agflot, fato este que confirma a sua estabilidade (Andrade, 2009).

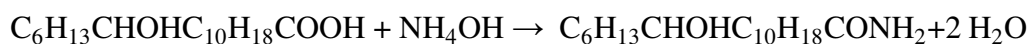
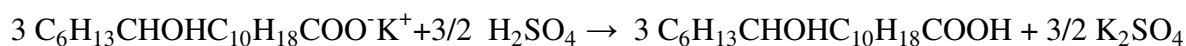
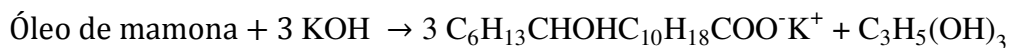
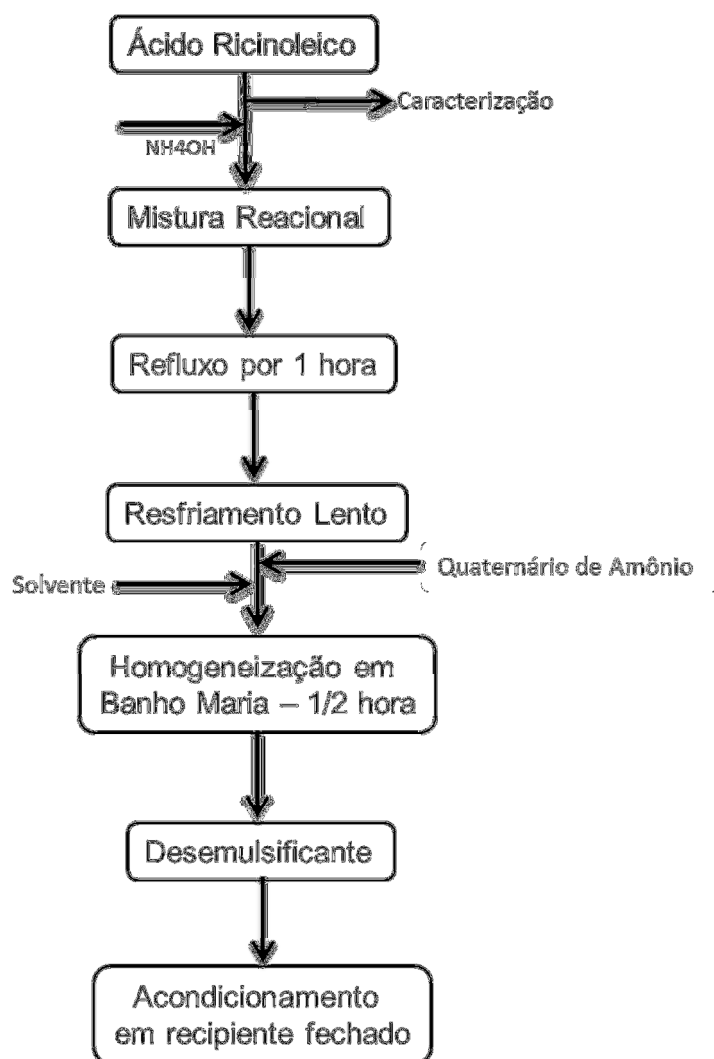


Tabela 3.1 – Agente de flotação – Agflot.

TIPO QUÍMICO	REAGENTE (%)
Quaternário de Amônio	25
Produto da reação do óleo de mamona	25
Solvente	50

Figura 3. 2 – Procedimento para obtenção do desemulsificante (Agflot), a partir do ácido ricinoleico.



(Fonte: Andrade, 2009)

O óleo de mamona foi escolhido para a produção do desemulsificante, pelo motivo de ser o único óleo que contém em sua composição um grande percentual de substâncias com hidroxila no carbono 12 de sua cadeia lipofílica, facilitando assim sua solubilidade em meio apolar.

3.3 Planejamento Experimental

Para análise dos resultados, realizou-se um planejamento fatorial completo de dois níveis com quatro variáveis, ou seja, $2^4 = 16$ experimentos. Adicionando-se cinco experimentos no ponto central para a estimativa do erro puro perfazendo um total de 21

experimentos. O procedimento para a formulação do planejamento fatorial completo foi iniciado com a triagem das principais variáveis de processo que influenciam na eficiência da remoção do óleo, concentração do desmulsificante, teor de óleo em água, salinidade e pH. Estas variáveis foram selecionadas com base na literatura estudada, Andrade (2005) e Andrade (2009). Os valores da concentração do agente de flotação (Agflot) basearam-se no resultado obtidos pelo trabalho de Andrade (2009), através da análise de uma curva gaussiana, Anexo 1. O teor de óleo em água, o pH, a fim de consideramos uma faixa que envolva os meios ácido, neutro e básico e a salinidade, envolvendo o meio aquoso à salino, foram escolhidos com base no trabalho de Andrade (2005).

Devido a grande quantidade de testes a serem realizados, tendo como objetivo específico o desenvolvimento de uma metodologia prática, confiável e rápida para avaliar a flotabilidade do óleo, foi escolhido como variável resposta, duas medidas indiretas, a remoção de turbidez e cor, que embora sendo indiretas, representaram bem a eficiência de remoção do óleo pelo processo de flotação.

A Tabela 3.2 mostra os níveis reais das variáveis independentes estudadas no planejamento fatorial completo 2^4 no processo de flotação para o controle do experimento. O planejamento foi realizado com base no software *STATISTICA for Windows* versão 7.0. Os efeitos principais e de interação foram analisados com um intervalo de 95 % de confiança.

Tabela 3.2 – Níveis reais das variáveis independentes para planejamento fatorial completo 2^4 .

Variáveis	Códigos	Níveis		
		(-)	(0)	(+)
Concentração do Agflot (ppm)	Conc.Agflot	1,1	6,05	11
Teor de Óleo/Água (ppm)	Teor.O/A	34	170	306
Salinidade (g/L)	Sal	0,03	15,0	30
pH	pH	6	7	8

3.3.1 Cálculo da Porção Fatorial do Planejamento (n_F)

O número de variáveis independentes K, corresponde a quatro e as variáveis dependentes a dois. As variáveis dependentes referem-se à eficiência de remoção do óleo no processo de separação por flotação. Logo, o planejamento fatorial $2^k = 2^4 = 16$ experimentos, apresentados através da matriz codificada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Matriz da porção fatorial do planejamento fatorial completo 2^4 com variáveis codificadas.

Ensaio	Variáveis				Resposta
	Concentração do Agflot (ppm)	Teor de Óleo/Água (ppm)	Salinidade (g/L)	pH	
1	-1	-1	-1	-1	
2	1	-1	-1	-1	
3	-1	1	-1	-1	
4	1	1	-1	-1	
5	-1	-1	1	-1	
6	1	-1	1	-1	
7	-1	1	1	-1	Variável
8	1	1	1	-1	Dependente
9	-1	-1	-1	1	
10	1	-1	-1	1	
11	-1	1	-1	1	
12	1	1	-1	1	
13	-1	-1	1	1	
14	1	-1	1	1	
15	-1	1	1	1	
16	1	1	1	1	

3.3.2 Cálculo da porção central do planejamento (n_C)

Para estimar o erro experimental, realizou-se cinco experimentos, os quais correspondem a porção central do planejamento (n_C). A Tabela 3.4 apresenta a matriz codificada da porção central do planejamento fatorial completo

Tabela 3.4 – Matriz da porção central do planejamento fatorial completo 2^4 com variáveis codificadas.

Ensaio	Variáveis				Resposta
	Concentração do Agflot (ppm)	Teor de Óleo/Água (ppm)	Salinidade (g/L)	pH	
17	0	0	0	0	
18	0	0	0	0	Variável
19	0	0	0	0	Dependente
20	0	0	0	0	
21	0	0	0	0	

3.3.3 Cálculo no número total de ensaios do planejamento fatorial completo (N)

O total de ensaios do planejamento fatorial completo (N) é calculado pelo somatório da porção fatorial (n_F) e da porção central (n_C). Entretanto, o número total de ensaios é: $N = n_F + n_C = 16 + 5 = 21$ experimentos. A Tabela 3.5 apresenta a matriz codificada do número total de experimentos do planejamento fatorial.

Tabela 3.5 – Matriz do número total de ensaios do planejamento fatorial completo 2^4 com variáveis codificadas.

Ensaio	Variáveis				Resposta
	Concentração do Agflot (ppm)	Teor de Óleo/Água (ppm)	Salinidade (g/L)	pH	
1	-1	-1	-1	-1	
2	1	-1	-1	-1	
3	-1	1	-1	-1	
4	1	1	-1	-1	
5	-1	-1	1	-1	
6	1	-1	1	-1	
7	-1	1	1	-1	
8	1	1	1	-1	
9	-1	-1	-1	1	
10	1	-1	-1	1	Variável
11	-1	1	-1	1	Dependente
12	1	1	-1	1	
13	-1	-1	1	1	
14	1	-1	1	1	
15	-1	1	1	1	
16	1	1	1	1	
17	0	0	0	0	
18	0	0	0	0	
19	0	0	0	0	
20	0	0	0	0	
21	0	0	0	0	

3.3.4 Aleatoriedade dos ensaios

É importante que todos os ensaios e replicatas previstos no desenvolvimento do planejamento fatorial sejam realizados de forma aleatória. A aleatoriedade visa evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas. A Tabela 3.6 apresenta a matriz codificada com a programação aleatória das corridas para a realização dos experimentos.

Tabela 3.6 – Matriz do planejamento fatorial completo 2^4 aleatório com variáveis codificadas.

Ensaio	Variáveis				Resposta
	Concentração do Agflot (ppm)	Teor de Óleo/Água (ppm)	Salinidade (g/L)	pH	
15	-1	1	1	1	
4	1	1	-1	-1	
7	-1	1	1	-1	
13	-1	-1	1	1	
18	0	0	0	0	
10	1	-1	-1	1	
16	1	1	1	1	
2	1	-1	-1	-1	
6	1	-1	1	-1	
9	-1	-1	-1	1	Variável
12	1	1	-1	1	Dependente
17	0	0	0	0	
3	-1	1	-1	-1	
19	0	0	0	0	
14	1	-1	1	1	
8	1	1	1	-1	
1	-1	-1	-1	-1	
20	0	0	0	0	
11	-1	1	-1	1	
5	-1	-1	1	-1	
21	0	0	0	0	

3.4 Procedimento Experimental de Flotação

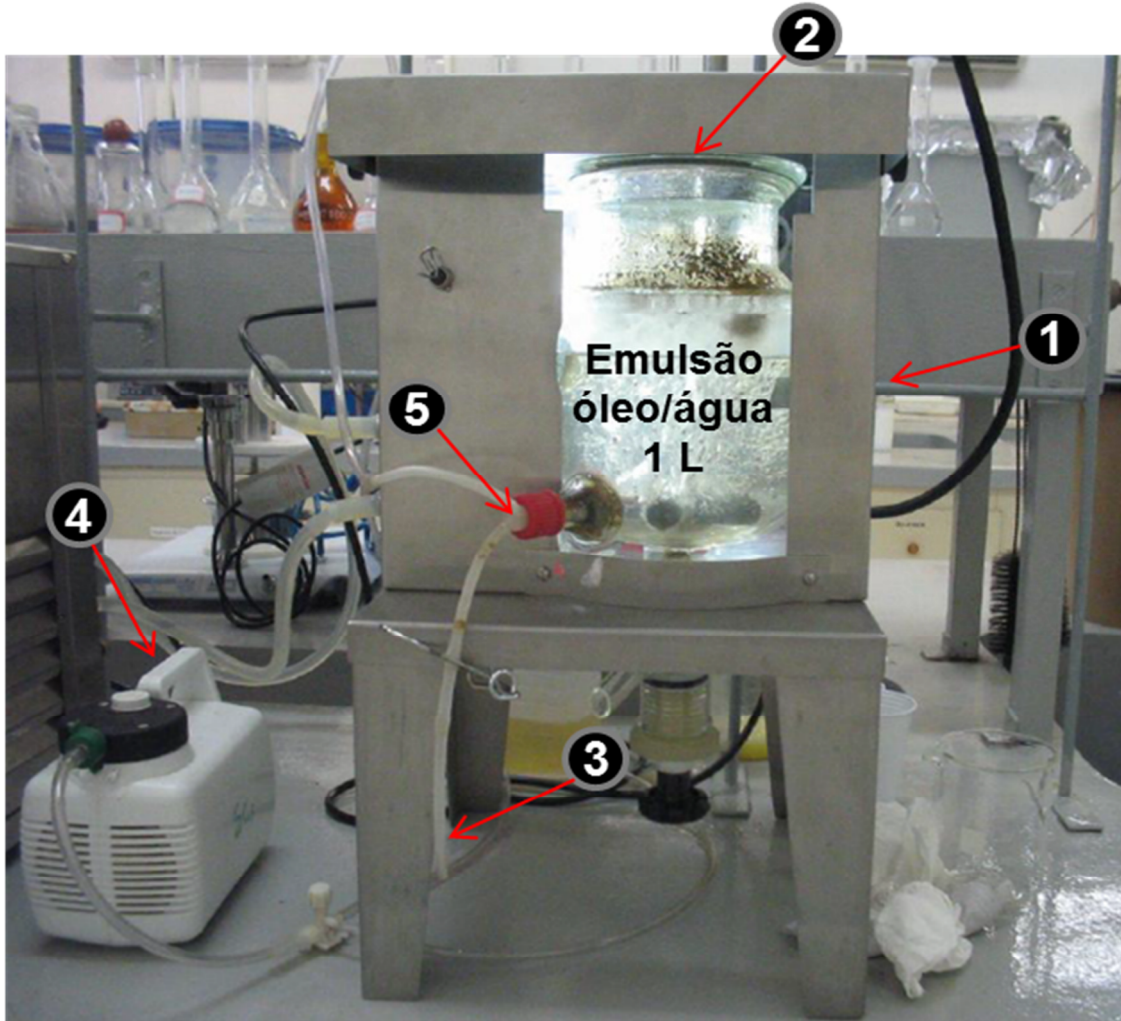
Os testes de flotação para otimização do processo utilizando o agente de flotação (Agflot), foram padronizados com relação ao volume da célula de flotação, 1000 mL, temperatura, 27,9°C, o gás utilizado, ar, e o fluxo de gás injetado, 35 ml/seg, com a finalidade de que a percentagem da fração flotada representasse com precisão a influência das variáveis estudadas. Estas condições de operação foi baseada no trabalho de Andrade (2009).

Para a realização dos testes, utilizou-se um planejamento fatorial 2^4 , no qual as variáveis estudadas foram: concentração do agente de flotação, (Agflot), teor de óleo em água, salinidade e pH. A Figura 3.3 mostra o aparato utilizado para o desenvolvimento dos testes em escala laboratorial. Para os ensaios de flotação foram usadas emulsões sintéticas de petróleo em água, obtidas sob agitação mecânica através de um mixer à altas rotações, variando o teor de óleo em água, a salinidade e o pH do meio de acordo com o planejamento, durante 10 min. Em seguida essa emulsão era transferida para a célula de flotação e retirava-se uma alíquota para medir a turbidez e cor inicial. Adicionava-se então, a quantidade do agente de flotação pré-determinado pelo planejamento experimental e ligava-se o sistema de injeção de ar, durante 100min. Ao término do processo de flotação media-se novamente a turbidez e a cor, pois neste trabalho, avaliou-se a remoção de óleo em água, através da percentagem em termos de remoção da turbidez e de cor. As Equações (3.1) e (3.2) transcreve como foi feito o cálculo da eficiência de remoção de turbidez e da cor, medido através do turbidímetro e colorímetro, respectivamente.

$$\text{Remoção (\%)} = \left(1 - \left(\frac{\text{turbidez final}}{\text{turbidez inicial}} \right) \right) \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Remoção (\%)} = \left(1 - \left(\frac{\text{cor final}}{\text{cor inicial}} \right) \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Figura 3. 3 – Aparato utilizado no laboratório para o desenvolvimento dos testes de flotação.



- ① → Célula de Flotação
- ② → Entrada da emulsão óleo/água e adição do desemulsificante
- ③ → Saída da emulsão para análise de cor e turbidez
- ④ → Compressor
- ⑤ → Entrada de gás injetado (ar)

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 Resultados e Discussões

De posse dos resultados experimentais obtidos no planejamento experimental, efetuaram-se análises e discussões baseadas em fundamentação teórica, estando os mesmos apresentados no presente capítulo.

4.1 Resultados dos Testes de Flotação realizados com Planejamento Fatorial Completo

A análise dos resultados obtidos para a concentração do desemulsificante, teor de óleo em água, salinidade e pH, tendo como respostas a remoção de turbidez e cor, para a verificação das condições físico-químicas que determinam a máxima eficiência do processo de flotação, foi realizado através de métodos estatísticos, utilizando-se o programa computacional “STATISTICA for Windows” (Versão 7.0) de acordo com o planejamento fatorial completo 2^4 com cinco repetições no ponto central, cuja a matriz do planejamento é apresentada nas Tabelas 4.1 e 4.2. Os testes foram realizados de forma aleatória, para se garantir a distribuição equânime de todos os fatores não considerados.

Analisando a Tabela 4.1 e a Tabela 4.2, verifica-se que a maior eficiência de remoção tanto para turbidez (87,54%), quanto para a cor (91,22%), foi obtida no ensaio 7, com pH igual a 6,0, salinidade de 30g/L, usando 1,1 ppm do agente desemulsificante e 306 ppm do teor de óleo em água. Em condições semelhantes, o ensaio 11, com alteração apenas da salinidade, passando para um meio aquoso, ou seja, sem a presença de sal e para um pH básico igual a 8, obteve-se também uma boa eficiência de remoção. Observa-se então que os ensaios 3, 7, 11 e 15 foram os que apresentaram eficiência de remoção de turbidez e cor superiores a 80%, confirmando a eficiência do processo pelos experimentos estatísticos.

Na Tabela 4.1 comparando-se o resultado obtido no ensaio 5 no qual a eficiência de remoção de turbidez atingiu o menor valor experimental (16,45%), com o resultado do ensaio 7 que atingiu uma eficiência de 87,54%, podemos observar que os valores da concentração do desemulsificante, salinidade e pH não variaram. A variável que realmente influenciou essa diferença de remoção foi o teor de óleo em água. A baixa eficiência na remoção do óleo

observada no ensaio 5, pode ser explicado pelo baixo teor de óleo inicial, sendo essa igual a 34 ppm. Estes resultados estão de acordo com trabalhos anteriores, pois quanto maior for a concentração de óleo em água, maior a tendência de aumento da eficiência de separação do flotor, visto que quando a concentração de óleo em água aumenta, a emulsão é formada e estabilizada pelo mesmo princípio da tensão superficial e quando alguma alteração é feita no equilíbrio da solução a tendência é da quebra da emulsão, favorecendo a coalescência das gotículas de óleo. Esse fato também é comprovado através dos resultados da variável resposta Cor.

Tabela 4.1 – Matriz do planejamento fatorial completo 2⁴ com variáveis reais, tendo como resposta a Turbidez.

Ensaio	Conc. do	Teor de	Salinidade	pH	Turbidez	Turbidez	Remoção (%)
	Agflot (ppm)	O/A (ppm)			inicial (NTU)	final (NTU)	
1	1,1	34	0,03	6	54,59	22,71	58,40
2	11	34	0,03	6	52,34	14,90	71,53
3	1,1	306	0,03	6	102,00	16,11	84,21
4	11	306	0,03	6	90,71	40,32	55,55
5	1,1	34	30	6	20,90	17,46	16,45
6	11	34	30	6	28,45	19,50	31,46
7	1,1	306	30	6	85,42	10,64	87,54
8	11	306	30	6	95,05	35,53	62,62
9	1,1	34	0,03	8	49,49	19,81	59,14
10	11	34	0,03	8	48,17	10,93	77,31
11	1,1	306	0,03	8	106,20	14,78	86,08
12	11	306	0,03	8	104,00	50,06	51,87
13	1,1	34	30	8	33,13	17,03	48,59
14	11	34	30	8	25,24	18,52	26,62
15	1,1	306	30	8	72,49	14,87	79,49
16	11	306	30	8	73,68	23,14	68,59
17	6,05	170	15	7	53,12	20,72	60,99
18	6,05	170	15	7	54,48	20,76	61,89
19	6,05	170	15	7	62,70	22,33	59,86
20	6,05	170	15	7	51,33	18,23	64,48
21	6,05	170	15	7	57,20	20,94	63,40

Tabela 4.2 – Matriz do planejamento fatorial completo 2⁴ com variáveis reais, tendo como variável resposta a Cor.

Ensaio	Conc. do Agflot (ppm)	Teor de O/A (ppm)	Salinidade	pH	Cor inicial (UC)	Cor final (UC)	Remoção (%)
1	1,1	34	0,03	6	186,90	63,80	65,86
2	11	34	0,03	6	182,30	33,60	81,57
3	1,1	306	0,03	6	487,50	91,40	81,25
4	11	306	0,03	6	455,80	142,80	68,67
5	1,1	34	30	6	70,80	47,60	32,77
6	11	34	30	6	94,80	48,10	49,26
7	1,1	306	30	6	354,20	31,10	91,22
8	11	306	30	6	428,90	149,80	65,07
9	1,1	34	0,03	8	192,90	53,20	71,64
10	11	34	0,03	8	144,80	24,30	83,22
11	1,1	306	0,03	8	493,80	70,90	85,64
12	11	306	0,03	8	473,00	162,70	65,60
13	1,1	34	30	8	107,90	50,20	53,48
14	11	34	30	8	85,00	44,40	47,77
15	1,1	306	30	8	337,90	48,60	85,62
16	11	306	30	8	333,80	79,80	76,09
17	6,05	170	15	7	205,20	76,80	62,57
18	6,05	170	15	7	204,50	70,10	63,40
19	6,05	170	15	7	207,30	85,57	64,80
20	6,05	170	15	7	202,10	79,69	60,57
21	6,05	170	15	7	208,20	74,08	61,76

4.2 Análise de significância estatística para as variáveis independentes

O valor dos efeitos estimados indica o quanto cada variável (concentração do desmulsificante, teor de óleo em água, salinidade e pH) influência na resposta observada, neste caso a remoção de turbidez e remoção da cor durante o processo de flotação.

Os valores descritos nas Tabelas 4.3 e 4.4 fazem referência às variáveis independentes quanto à ordem de significância estatística, obedecendo basicamente, aos valores do teste F e do método do valor P para um fator. Sabe-se que para valores de $MQ_R/MQ_r > F_{\phi_1, \phi_2}$ tabelado (neste caso $F_{9,11}$ tabelado é igual a 2,90 (Anexo 2) tanto para a variável dependente Turbidez quanto para a variável dependente Cor), os fatores serão estatisticamente significantes. Para valores de $P < 0,01$ estes fatores terão elevada significância estatística. Para os valores de P no intervalo entre 0,01 e 0,05 os fatores serão estatisticamente significantes.

Analisando a Tabela 4.3, pode-se verificar que todos os efeitos principais influenciam na eficiência da remoção de óleo no processo de flotação. Somente não se mostraram estatisticamente significativos os efeitos de algumas interações binárias e ternárias, as quais não serão incluídas para a equação do modelo, o mesmo se observa na Tabela 4.4.

Tabela 4.3 – Fatores de elevada significância estatística e estatisticamente significantes resultantes dos testes de flotação na região de maior eficiência do processo em função da variável resposta Turbidez.

Fatores	Distribuição F	Fator P
Concentração do Agflot	101,2787	0,0005483461
Teor de Óleo em Água	636,9144	0,0000146371
Salinidade	275,9674	0,0000769159
pH	16,4123	0,0154602758
Interação entre Concentração do Agflot e Teor de Óleo em Água	277,3182	0,0000761773
Interação entre Teor de Óleo em Água e Salinidade	491,5085	0,0000245031
Interação entre Teor de Óleo em Água e pH	26,0537	0,0069618102
Interação entre Concentração do Agflot, Teor de Óleo em Água e Salinidade	78,1476	0,0009039621
Interação entre Concentração do Agflot, Teor de Óleo em Água e pH	29,9181	0,0054351978

Tabela 4.4 – Fatores de elevada significância estatística e estatisticamente significantes resultantes dos testes de flotação na região de maior eficiência do processo em função da variável resposta Cor.

Fatores	Distribuição F	Fator P
Concentração do Agflot	29,2270	0,0005668762
Teor de Óleo em Água	404,3849	0,0000360940
Salinidade	275,9287	0,0000769372
pH	34,7909	0,0041330117
Interação entre Concentração do Agflot e Teor de Óleo em Água	298,0894	0,0000660400
Interação entre Teor de Óleo em Água e Salinidade	418,6659	0,0000336924
Interação entre Concentração do Agflot e Salinidade	14,0315	0,0200187238
Interação entre Concentração do Agflot, Teor de Óleo em Água e pH	38,7564	0,0033901747

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os valores da estimativa dos efeitos para todos os fatores da equação do modelo de ajuste. Segundo Statsoft (1995), com exceção do valor da média, o ajuste do fator de um nível mínimo para o nível máximo (-1 para +1) provoca um efeito que pode ser negativo ou positivo e de intensidade igual ao valor dos efeitos estimados. Quando positivo indica que, ao passar do nível mínimo para o nível máximo da variável, a resposta aumenta e quando negativo, dá-se o contrário. Na Tabela 4.5, observa-se que o teor de óleo em água, aqui designado por Teor.O/A, exerce o efeito positivo (11,65) de maior importância dentro do conjunto de fatores investigados (Conc.Agflot, Teor.O/A, Sal, pH), sobre a eficiência de remoção do óleo pelo processo de flotação. Esse valor de efeito indica uma forte influência dessa variável sobre a resposta experimental. Ou seja, de acordo com a concentração do teor de óleo em água, podem-se obter ou não resultados viáveis de % Remoção.

Tabela 4.5 – Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Turbidez.

Parâmetros	Efeitos	Desvio Padrão	P
Média	60,7652	0,403044	0,0000000116
Conc. Agflot (ppm)	-4, 6468	0,461745	0,0005483461
Teor.O/A (ppm)	11,6531	0,461745	0,0000146371
Sal (g/L)	-7,6706	0,461745	0,0000769159
pH	1,8706	0,461745	0,0000769159
Conc.Agflot*Teor.O/A	-7,6894	0,461745	0,0000761773
Teor.O/A*Sal	10,2368	0,461745	0,0000245031
Teor.O/A*pH	-2,3568	0,461745	0,0069618102
Conc.Agflot*Teor.O/A*Sal	4,0818	0,461745	0,0009039621
Conc.Agflot*Teor.O/A*pH	2,5256	0,461745	0,0054351978

Tabela 4.6 – Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Cor.

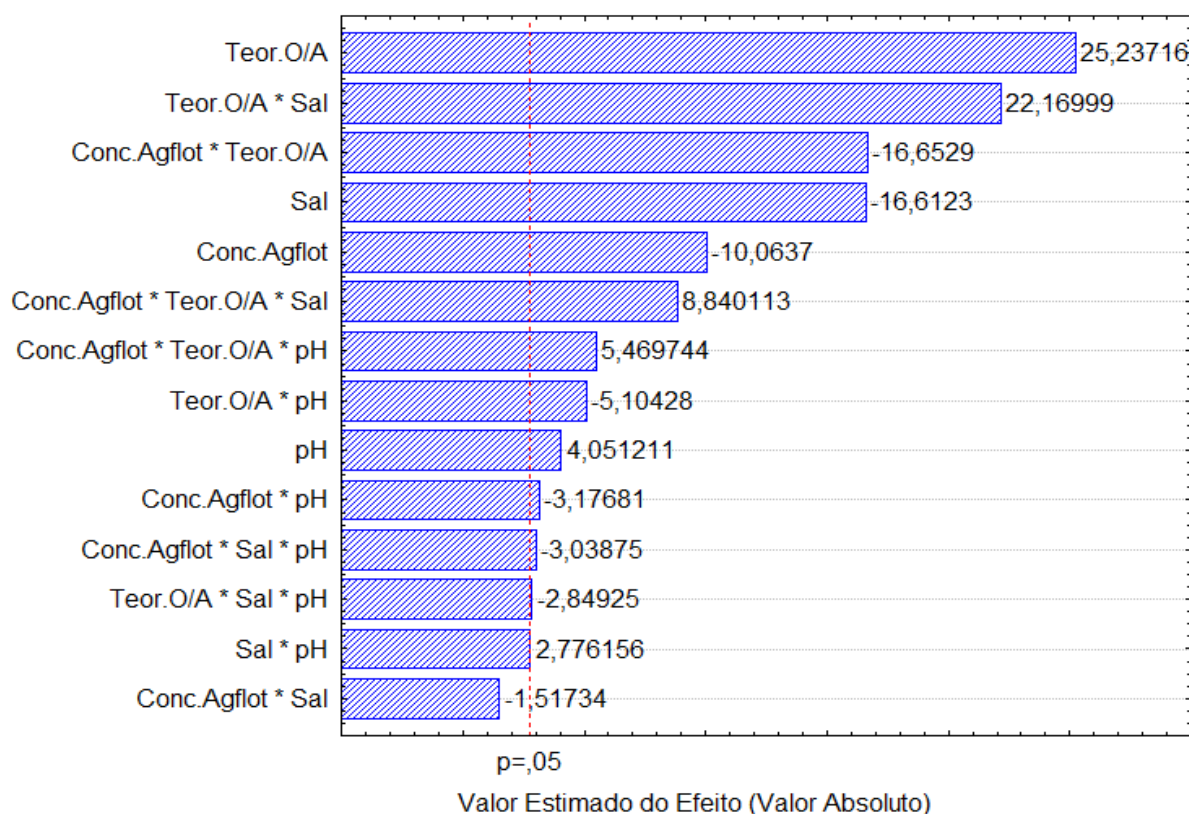
Parâmetros	Efeitos	Desvio Padrão	P
Média	67,5157	0,350262	0,0000000043
Conc. Agflot (ppm)	-1,8894	0,401275	0,0092504636
Teor O/A (ppm)	8,3494	0,401275	0,0000315224
Sal (g/L)	-6,3856	0,401275	0,0000911506
pH	2,0869	0,401275	0,0065134348
Conc.Agflot*Teor.O/A	-6,6481	0,401275	0,0000777408
Teor.O/A*Sal	8,4906	0,401275	0,0000294993
Conc.Agflot*Sal	-1,5031	0,401275	0,0380991743
Teor.O/A*pH	-1,2444	0,401275	0,0361842398
Conc.Agflot*Teor.O/A*pH	2,2181	0,401275	0,0361842398

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram o diagrama de Pareto, uma das formas de se avaliar visualmente a influência dos fatores estudados na resposta. A magnitude dos efeitos é representada pelas colunas enquanto que a linha transversal às colunas representa a magnitude dos efeitos com significado estatístico para $p=0,05$, ou seja, os fatores que estão estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. Os valores à direita de p de 0,05

são de elevada significância estatística, enquanto que os valores à esquerda do valor de p de 0,05 não possuem significância estatística.

Os valores apresentados no Diagrama de Pareto em referência à Figura 4.1 estão de acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.5, em que os efeitos mais importantes são o teor de óleo em água, e a interação entre o teor de óleo e a salinidade. Com efeitos de valores similares estão a salinidade e a interação da concentração do Agflot e teor de óleo em água. A concentração do Agflot e a interação de terceira ordem entre a concentração do Agflot, teor de óleo em água e salinidade, mostraram-se muito importantes, bem como o pH, a interação entre as variáveis concentração de Agflot, teor de óleo em água e pH. As demais interações foram desconsideradas, por não serem significativas estatisticamente.

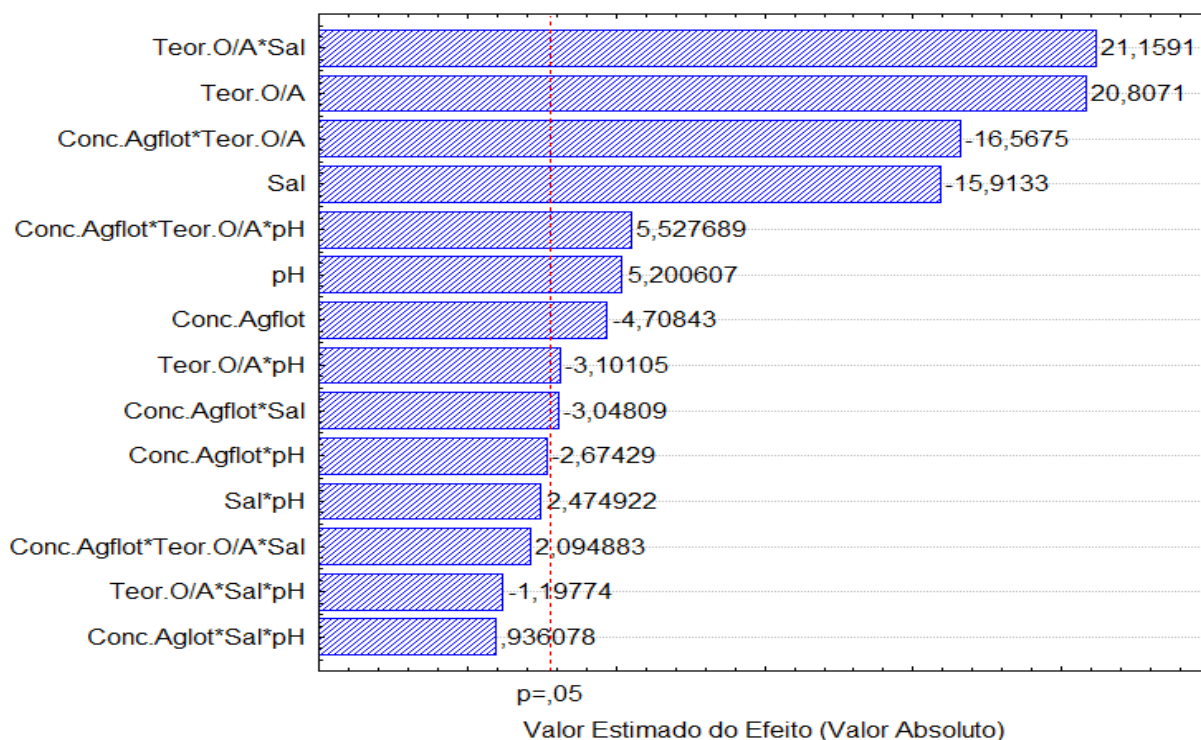
Figura 4.1 – Diagrama de Pareto para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Turbidez para o processo de Flotação, com Erro Puro de 3,41133, para o planejamento fatorial completo 2^4 .



Confirmando, podemos observar que os valores apresentados no Diagrama de Pareto em referência à Figura 4.2, aos quais estão de acordo com os resultados apresentados na

Tabela 4.4 e 4.6, também apresentaram como efeitos mais importantes, o teor de óleo em água, e a interação entre o teor de óleo e a salinidade.

Figura 4.2 – Diagrama de Pareto para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Cor para o processo de Flotação, com Erro Puro de 2,5763, para o planejamento fatorial completo 2⁴.



4.3 Equação do Modelo para a Região de Maior Eficiência de Flotação

Para simplificação do modelo, conforme citado por Rodrigues & Iemma (2009), pode-se excluir os parâmetros com uma pequena ou nenhuma significância (influência) sobre o resultado final do ajuste. Portanto, o efeito da variável independente pH, bem como as interações envolvendo esta variável, foram consideradas poucos significativas para os cálculos da análise da variância. Desse modo, eliminado tais efeitos e ajustando os coeficientes foi possível elaborar um modelo para a quantidade percentual de remoção de óleo em água no processo de flotação, sendo representada pela Equação (4.1) correspondente a variável resposta Turbidez e pela Equação (4.2) correspondente a variável resposta Cor. Onde, C = concentração do desmulsificante (Agflot); O = teor de óleo em água e S = salinidade.

$$\begin{aligned} \text{Remoção}(\%) = & 60,7652 - 4,6469C + 11,6531O - 7,6706S - 7,6894C * O \\ & \pm 0,403044 \quad \pm 0,461745 \quad \pm 0,461745 \quad \pm 0,461745 \quad \pm 0,461745 \\ & + 10,2369O * S + 4,0819C * O * S \\ & \pm 0,461745 \quad \pm 0,461745 \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Remoção}(\%) = & 67,5157 - 1,8894C + 8,3494O - 6,3856S - 6,6481C * O \\ & \pm 0,350262 \quad \pm 0,401275 \quad \pm 0,401275 \quad \pm 0,401275 \quad \pm 0,401275 \\ & + 8,4906O * S - 1,2231C * S \\ & \pm 0,401275 \quad \pm 0,401275 \end{aligned} \quad (4.2)$$

As Equações (4.1) e (4.2) do modelo gerado são válidas para um intervalo definido, ou seja, para as variáveis C, O e S no intervalo de -1 a +1 (valores codificados). As variáveis e interações no modelo, apresentaram erro puro de 0,461745 para a variável resposta Turbidez e 0,401275 para a variável resposta Cor. Utilizam-se as Equações (4.1) e (4.2) com valores codificados para as variáveis independentes ou interações entre variáveis, enquanto que as variáveis respostas eficiência da flotação (remoção de turbidez e de cor) são dadas em percentagem (%). Os coeficientes foram obtidos da tabela de coeficientes de regressão do programa STATISTICA, sendo incluídas no modelo as variáveis cujos valores de P sejam $\leq 0,05$, de acordo com as Tabelas 4.3 à 4.6.

Observa-se que os coeficientes de regressão possuem valores que contribuem positivamente ou negativamente. Para a variável independente teor de óleo em água o valor contribui positivamente e com elevado valor. Com as variáveis independentes, concentração do desemulsificante e salinidade, ocorre o contrário, ou seja, os valores dos coeficientes são pequenos e contribuem negativamente. Na Equação (4.1) a interação C*O contribui de forma negativa para a eficiência de separação e O*S e C*O*S contribuem de forma positiva. Na Equação (4.2) as interações C*O e C*S contribuem negativamente, enquanto que O*S contribui positivamente.

4.4 Análise da Variância (ANOVA) do modelo estatístico

O modelo obtido pode não ser exatamente aquele que descreve a região estudada do sistema e, neste caso, não pode ser usado para fazer estimativas para deslocamento e muito

menos para extrair conclusões sobre a região ótima. A maneira mais confiável de se avaliar a qualidade do ajuste do modelo é empregando a análise de variância (ANOVA).

Portanto, depois da eliminação dos fatores não significativos foi realizada a análise da variância e a significância de regressão, a 95% de confiança, utilizando-se o teste de Fischer (F), apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.8.

Verificou-se que o modelo apresentou regressão e falta de ajuste significativo a 5% de probabilidade, pois o valor do $F_{\text{calculado}}$, obtido da relação MQ_R/MQ_r , é 8,15 vezes o valor de F_{tabelado} , em função da variável resposta turbidez e 6,03 vezes o valor de F_{tabelado} , em função da variável resposta Cor, a um nível de confiança de 95%, em que a razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}} > 1$ é obedecida, demonstrando que as equações ajustadas são estatisticamente significativas e úteis para fins preditivos. Assim, pode-se construir as superfícies de resposta para análises das faixas ótimas de operação das variáveis de entrada que maximizem as respostas em estudo.

Segundo Barros Neto *et al* (2007) embora uma regressão seja significativa através do Teste F, o modelo não pode ser preditivo, ou seja, ele pode não servir para realizar previsões a partir do modelo gerado, por cobrir uma variação pequena dos fatores estudados. Então para que uma regressão seja considerada preditiva, o valor de F calculado deve ser no mínimo 4 a 5 vezes o valor do F tabelado (Box & Wetz, 1973).

Tabela 4.7 – Análise da Variância (ANOVA) para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Turbidez.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão (R)	6348,945	6	1058,158
Resíduo (r)	637,537	14	45,538
Total	6986,482	20	

$R^2 = 96,24$
 $F_{\text{Calculado}} = MQ_R/MQ_r = 23,24$
 $F_{\text{Tabelado}} = 2,85$ (Anexo 2)
 $F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}} = 8,15$

Tabela 4.8 – Análise da Variância (ANOVA) para os resultados obtidos do percentual de Remoção de Cor.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão (R)	3709,477	6	618,246
Resíduo (r)	503,278	14	35,948
Total	4212,755	20	

$R^2 = 93,38$

$F_{\text{Calculado}} = MQ_R / MQ_r = 17,20$

$F_{\text{Tabelado}} = 2,85$ (Anexo 2)

$F_{\text{Calculado}} / F_{\text{Tabelado}} = 6,03$

O coeficiente de determinação (R^2) entre as respostas observadas e os valores preditos pelo modelo estatístico de primeira ordem, ajustado para a eficiência de remoção do óleo no processo de flotação, foi de 0,9624 para resposta Turbidez e 0,9338 para resposta Cor, o que significa dizer que a percentagem de variação explicada pelo modelo foi maior que 90%. Desta forma, o modelo ajustado foi estatisticamente significativo. De acordo com Barros Neto *et al* (2007) na análise de variância de um modelo uma parte da variação total de observações em torno da média é descrita pela equação de regressão, enquanto o restante faz parte dos resíduos. Assim, quanto maior for a fração descrita pela regressão, ou melhor, quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 , melhor será o ajuste do modelo aos dados observados.

A avaliação do modelo também pode ser feita através da observação do gráfico dos valores observados versus valores preditos que são mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4. Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto os valores observados representam-se pelos pontos. Observa-se uma linearidade dos resultados para ambas as respostas (Turbidez e Cor), constatando-se que os valores experimentais aproximam-se satisfatoriamente dos valores preditos.

Figura 4.3 – Valores observados versus valores preditos observados para variável resposta Turbidez.

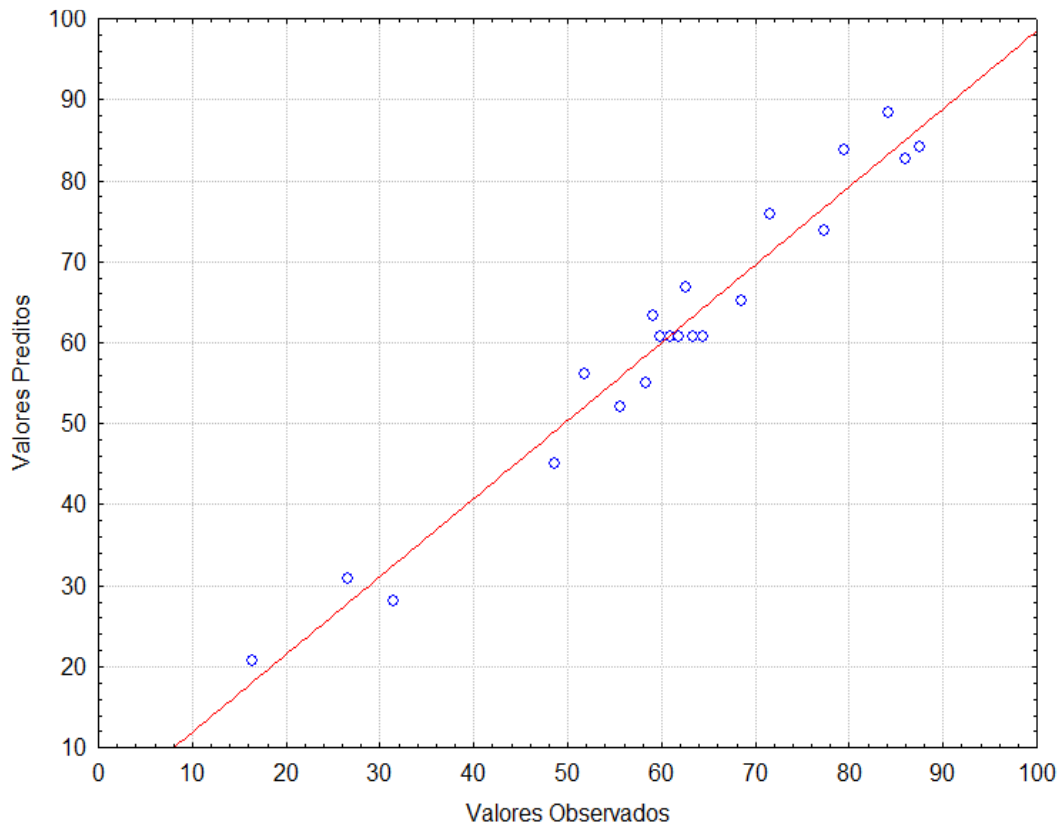
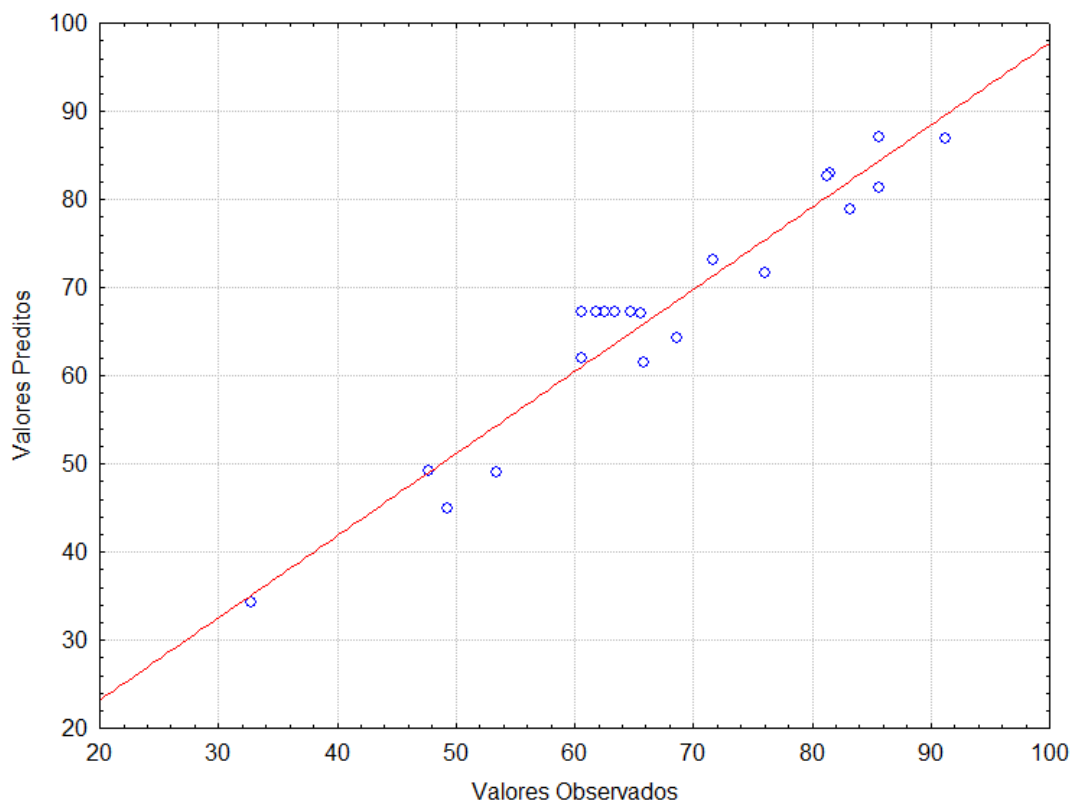


Figura 4.4 – Valores observados versus valores preditos observados para variável resposta Cor.



4.5 Análise da Superfície de Resposta

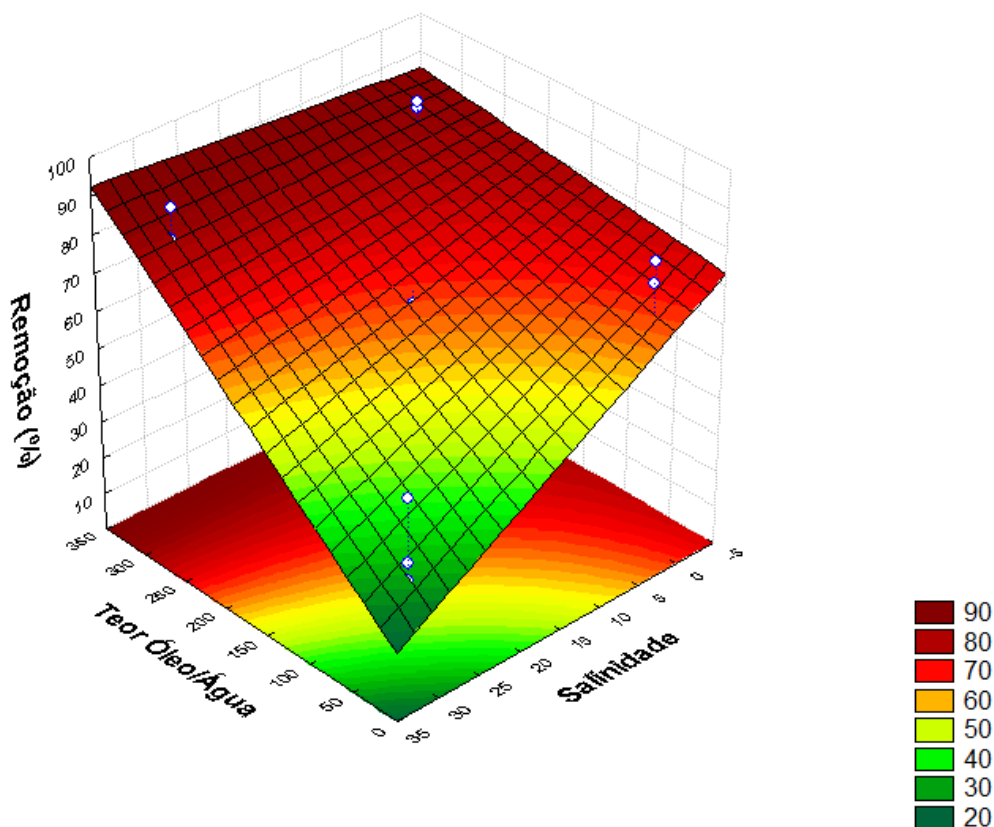
Métodos de superfícies de respostas são utilizados para examinar as relações entre uma ou mais variáveis e um conjunto quantitativo de fatores experimentais. Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada para otimização do experimento. Nesse sentido, otimizar significa encontrar um dos níveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores.

Apresenta-se a seguir a análise das várias superfícies de resposta geradas pelo programa STATISTICA (versão 7.0), com base na variável dependente eficiência de remoção do flotador, nesse caso representado pelas medidas de turbidez e cor. A variável teor de óleo em água, segundo análise das Tabelas 4.3 e 4.4 apresenta-se em seis das nove variáveis independentes ou interações que possuem resultados estatisticamente significantes ou de elevada significância estatística. Por esta razão, optou-se em apresentar as superfícies de resposta com base na variável teor de óleo em água. Seguindo esta orientação, fazem-se as combinações entre duas variáveis independentes e a variável resposta, incluindo sempre a variável teor de óleo em água na alimentação.

Realiza-se a análise da superfície de resposta como a combinação da variação de dois fatores independentes e da variável dependente (eficiência de remoção do flotador). As outras duas variáveis situam-se inicialmente no ponto central. Em seguida, faz-se variar uma das duas variáveis independentes do seu valor de mínimo ampliado até o valor de máximo ampliado, sempre com valores dentro da faixa estudada.

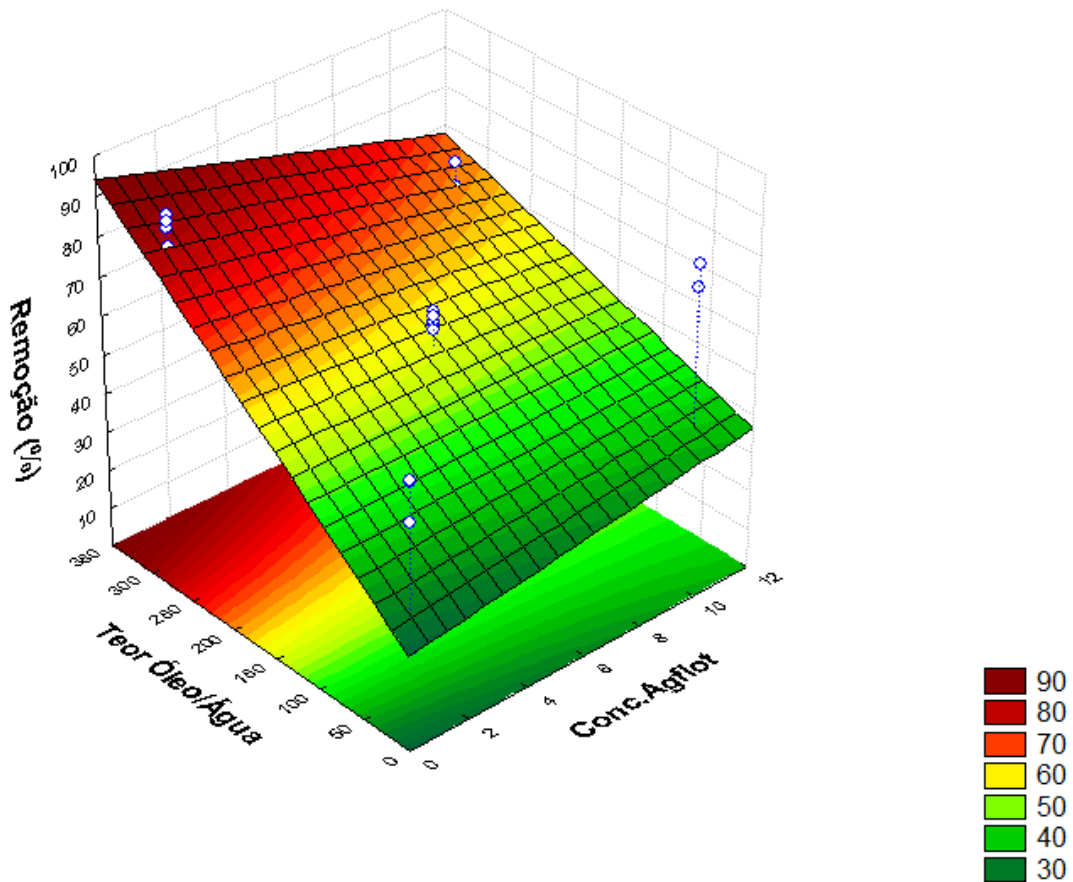
Apresentam-se inicialmente as superfícies de resposta para as variáveis teor de óleo em água em relação à salinidade, em seguida a combinação teor de óleo em água em relação a concentração do desemulsificante e por fim a combinação teor de óleo em água e pH. Os valores apresentados nas figuras são os valores reais e não os valores codificados resultado do tratamento estatístico. Pretende-se assim, facilitar a interpretação do gráfico. Os valores que alimentam a equação são os valores codificados.

Figura 4.5 – Superfície de resposta para o percentual de remoção de Turbidez em função do teor de óleo em água e salinidade. (Concentração do desemulsificante = 1,1 ppm e pH = 7,0).



Analisando a Figura 4.5 referente a superfície de resposta para o percentual de remoção de turbidez em função do teor de óleo em água e salinidade, observamos que a maior eficiência de remoção ($\geq 90\%$) é alcançada para altas concentrações de teor de óleo em água e salinidade, 306 ppm e 30 g/L, respectivamente, fixando-se a concentração do desemulsificante no nível mínimo de 1,1 ppm e pH no ponto central (7,0). Enquanto que, os menores valores de eficiência ($\leq 40\%$) compreende baixas concentrações de óleo (≤ 150 ppm) em um meio com baixa salinidade. De acordo com a literatura, a salinidade da água influencia diretamente nas cargas eletrostáticas da gota de óleo, influenciando a coalescência destas. Portanto, o NaCl quando adicionado a água dissocia-se, fornecendo íons fortemente carregados e envolvidos por uma grande capa de solvatação. Com a solubilização do cloreto de sódio, os íons ligam-se a uma grande proporção das moléculas de água. Quanto mais sal é adicionado menos moléculas de água restam disponíveis para interagir com o óleo, ou seja, devido a polaridade do sal, este terá mais afinidade com a água e o óleo deixará de ser solvatado, separando o sistema em duas fases.

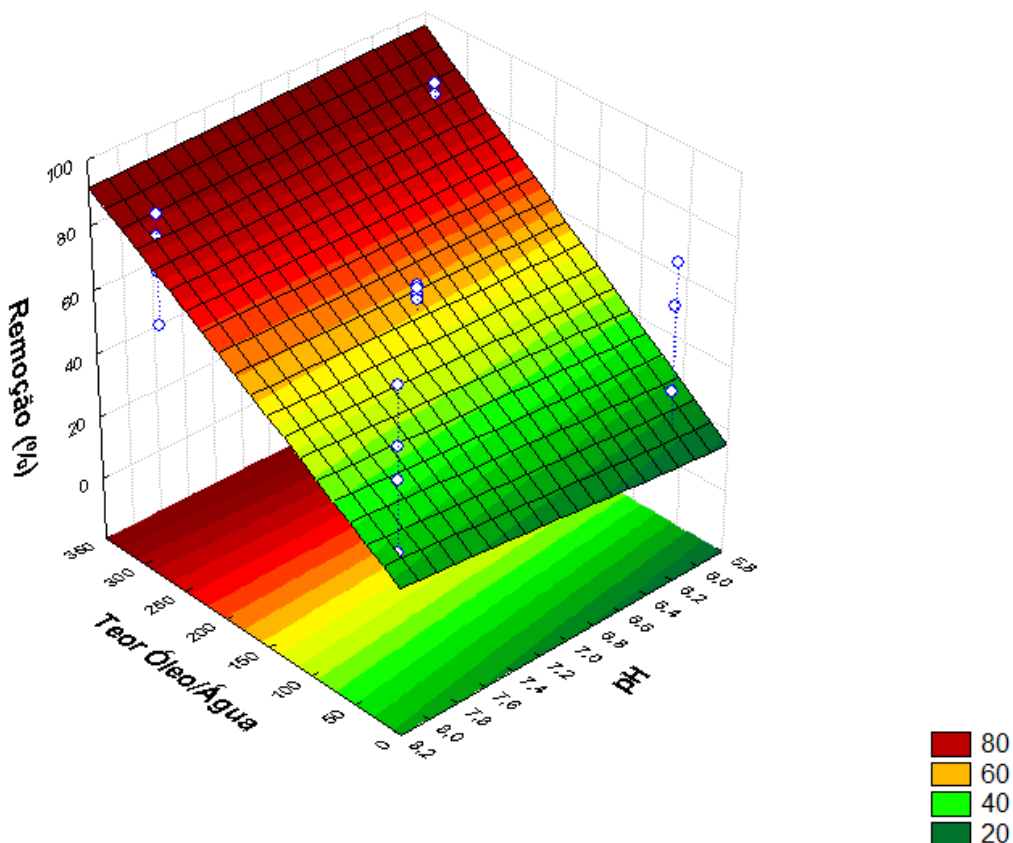
Figura 4.6 – Superfície de resposta para o percentual de remoção de Turbidez em função do teor de óleo em água e da concentração do desemulsificante. (Salinidade = 30 g/L e pH = 7).



Para a Figura 4.6 referente a superfície de resposta para o percentual de remoção de turbidez em função do teor de óleo em água e concentração do desemulsificante, observamos que, aumentando o teor de óleo em água (306 ppm) e usando a menor concentração do desemulsificante (1,1 ppm), fixando-se a salinidade no seu nível máximo (30g/L) e pH no seu ponto central (7,0), obtivemos também uma eficiência de remoção acima dos 90%. Isto pode ser explicado pelo fato de que na região de baixas concentrações, o desemulsificante age na superfície das gotículas sem saturá-la, somente viabiliza a coalescência e, conseqüentemente, ocasiona o arraste do óleo pelas bolhas para a superfície. Já na região de concentração acima de 1,1 ppm, a eficiência do processo tende a um valor mínimo (40%) devido a um aumento na concentração do tensoativo adsorvido na interface óleo/água, fazendo esta interface carregada interferir na coalescência das gotas de óleo, devido a formação de emulsões estáveis. Isto porque a parte apolar do excesso de tensoativos passa a interagir e se adsorve na superfície da partícula, deixando as cargas elétricas do agente de flotação voltadas para a parte externa da

partícula, fazendo com que o conjunto petróleo-agente de flotação se torne novamente solúvel em água, além de se repelirem, dificultando a aglutinação do petróleo e sua posterior remoção.

Figura 4.7 – Superfície de resposta para o percentual de remoção de Turbidez em função do teor de óleo em água e pH. (Concentração do desemulsificante = 1,1 ppm e Salinidade = 30 g/L).



Na Figura 4.7 referente a superfície de resposta para o percentual de remoção de turbidez em função do teor de óleo em água e pH, observa-se que, tanto o teor de óleo em água quanto o pH nos seus níveis máximos (306 ppm e 8,0, respectivamente), mantendo-se a concentração do desemulsificante no ponto mínimo (1,1 ppm) e salinidade igual a 30g/L, encontramos uma eficiência de remoção de aproximadamente 90%. Visto que a variação do pH utilizada pelo planejamento experimental ficou em torno do pH neutro, esta variável influenciou pouco no processo, havendo uma boa eficiência de remoção nesta faixa de estudo. Este fato deve-se provavelmente à carga superficial das partículas de petróleo que são neutralizadas quase que estequiometricamente nesses valores de pH, enquanto excesso de cargas em pH muito ácido ou muito básico comprometeria a eficiência do processo.

Figura 4.8 – Superfície de resposta para o percentual de remoção de Cor em função do teor de óleo em água e Salinidade. (Concentração do desmulsificante = 1,1 ppm e pH = 7).

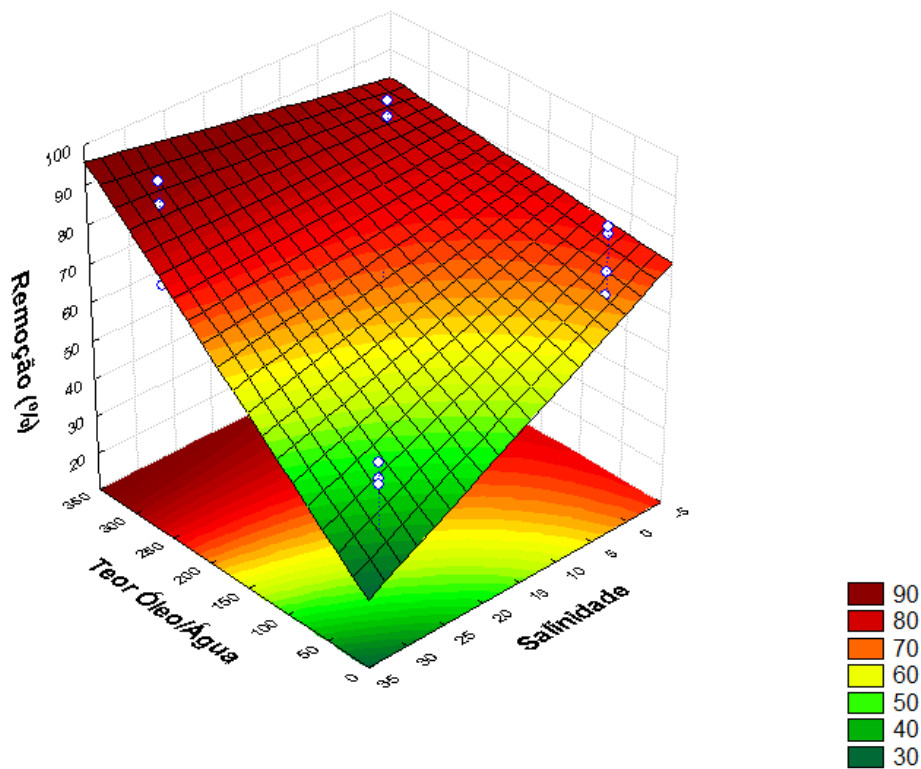


Figura 4.9 – Superfície de resposta para o percentual de remoção de Cor em função do teor de óleo em água e concentração do desmulsificante. (Salinidade = 30 g/L e pH = 7).

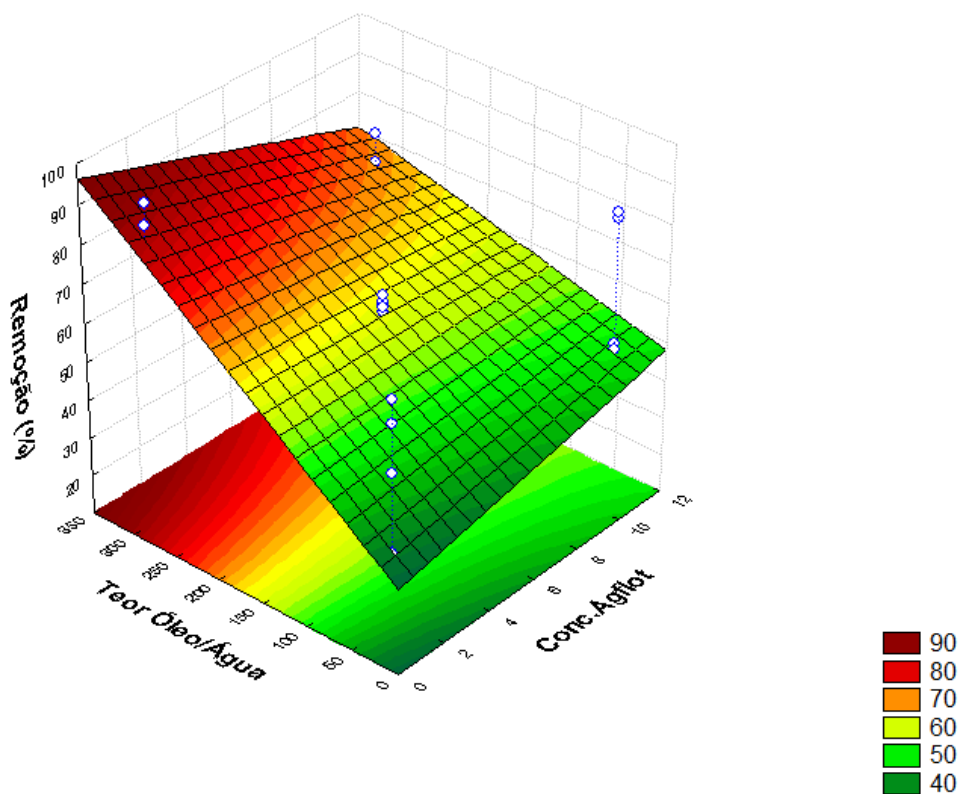
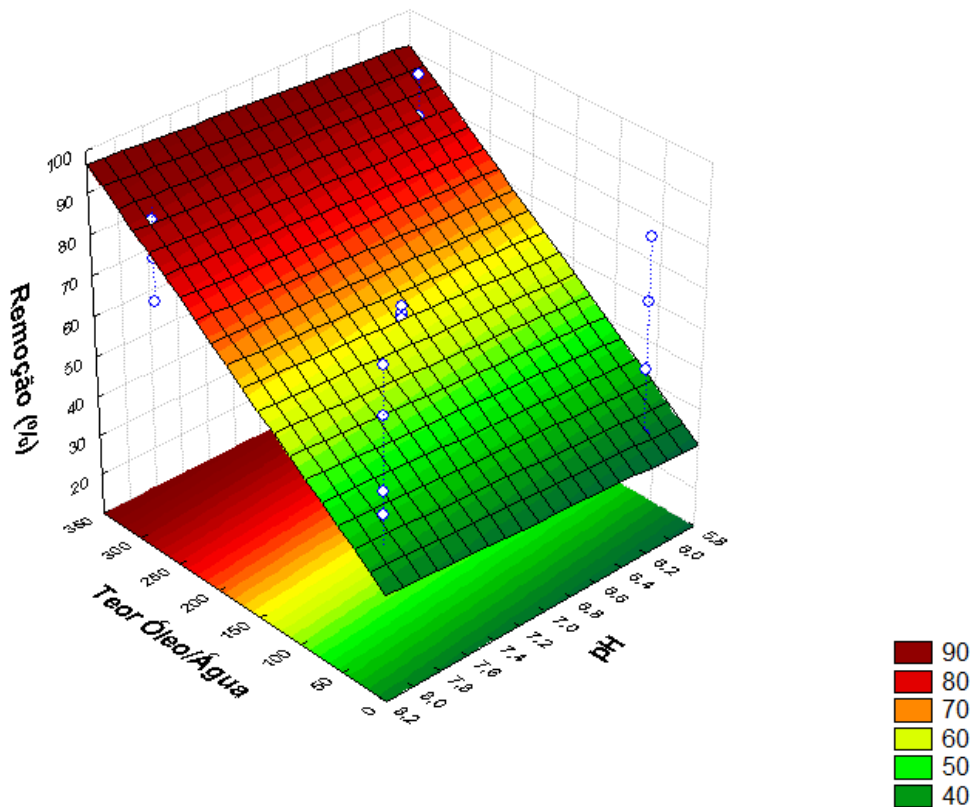


Figura 4.10 – Superfície de resposta para o percentual de remoção de Cor em função do teor de óleo em água e pH. (Concentração do desemulsificante = 1,1 ppm e Salinidade = 30 g/L).



Comparando as Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 que referem-se às superfícies de respostas para o percentual de remoção de cor em função das variáveis independentes com as análises das Figuras 4.5, 4.6, 4.7 referentes a superfícies de respostas para a turbidez, podemos observar que as mesmas estão de acordo com as condições ótimas encontradas.

Portanto, através das análises de todas as superfícies de resposta para ambas variáveis repostas, que são representadas pelas Figuras 4.5 à 4.10, a região ótima ocorre com os valores máximo de teor de óleo em água e salinidade (306 ppm e 30 g/L, respectivamente) e valor mínimo da concentração do desemulsificante (1,1 ppm) com um pH próximo do neutro. Essas condições ótimas encontradas estão de acordo com resultados da literatura, em que:

- Quanto maior for a concentração de óleo em água, maior a tendência de aumento da eficiência de separação da célula de flotação;

- Existe uma concentração ideal do desmulsificante para que se obtenha uma maior eficiência na remoção do óleo, devido à migração do desmulsificante para a interface apenas em uma quantidade suficiente para romper o filme interfacial entre a bolha de ar e a gotícula de óleo, pois acima desta concentração o desmulsificante tende a estabilizar a emulsão do óleo disperso na água;
- A desestabilização da emulsão causada pela presença da solução salina ocorre devido aos íons desta solução competirem pela água de hidratação da cabeça polar do surfactante, o que desestabiliza energeticamente a emulsão, favorecendo a coalescência da fase de óleo dispersa;
- A capacidade de remoção dos parâmetros estudados foi eficiente para valores de pH próximo do neutro, considerando que a maioria desse tipo de efluente (água produzida) possui faixa de pH entre 7,0 e 9,0 (Queiroz et al., 1996).

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

5 Conclusões

Baseando-se nos resultados apresentados e discutidos, a realização deste trabalho nos permitiu concluir que:

O planejamento fatorial foi aplicado satisfatoriamente para a otimização dos parâmetros físico-químicos no processo de flotação, apresentando pequenos desvios padrões, o que demonstra a confiabilidade, tanto no que se refere às condições de estabilidade operacional do esquema experimental para a flotação, quanto da metodologia de análise de remoção de turbidez e cor empregadas. Foi observado também que os resultados de eficiência de remoção obtidos experimentalmente e os calculados pelo modelo estatístico, apresentaram-se alinhados segundo uma reta com satisfatório coeficiente de correlação.

Pelo diagrama de Pareto, observamos que todas as quatro variáveis independentes estudadas foram estatisticamente significantes na determinação das variáveis dependentes, “eficiência de remoção” do flotador, ao nível de 95% de confiança. O teor de óleo em água foi o fator que mais influenciou na resposta experimental, ou seja, de acordo com a concentração do teor de óleo em água, podem-se obter ou não resultados viáveis de %Remoção. Também mostrou-se elevada significância estatística a interação entre as variáveis teor de óleo em água e a salinidade, sendo bastante forte esta relação.

Obteve-se um modelo empírico estatisticamente significativo e útil para fins preditivos da eficiência de remoção do flotador. O ajuste entre os pontos experimentais e os pontos determinados pela equação do modelo foi extremamente satisfatório, com $R^2 > 90\%$.

A análise da superfície de resposta mostrou que a melhor condição de operação da célula de flotação, foi com teor de óleo em água de 306 ppm, concentração de desemulsificante de 1,1 ppm, salinidade de 30 g/L e pH próximo do neutro, obtendo uma eficiência máxima de remoção $\geq 90\%$.

CAPÍTULO 6
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 Referências Bibliográficas

AHMADUN, F.R.; PENDASTHEH; AIBUDLLAH. C. L. A.; BIAK D. R. A.; MADAENIN, S. S.; ABIDIN. Z. Z. *Review of Technologies for oil and gas produced water treatment. Journal of Hazardous Materials*. P. 22, 2009.

ANDRADE, J. M. *Remoção, por flotação, de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo: eficiência e modelagem do processo*. 2009. 137f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ANDRADE, J. M. *Agente de flotação à base de óleo de mamona para remoção de óleo em águas produzidas na indústria do petróleo*. 2005. 94f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ANGELIDOU, C.; KECHAVARZ, E., RICHARDSON, M. J., et al. 1977. “ The Removal of Emulsified Oil Particles from Water by Flotation”. *Ind. Eng. Chem., Process Des.*, Vol. 16, n- 4.

ALMEIDA, O. T. P. *Conservação e Reuso de Água na Indústria de Petróleo*. 2010. 52f. Monografia (Engenharia Civil) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento do Engenharia Civil, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

BARROS NETO, B.; SCRAMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência na indústria*. Campinas, Editora da Unicamp, 2007.

BENSADOK, K. *et al.*, 2007. “ Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation”, *Desalination*; v. 206; pp. 440-448.

CARVALHO, M. J. H. *Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável*. 2008. 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Centro de Tecnologia,

Departamento de Engenharia Civil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Estadual de Maringá, PR.

CARVALHO, P. C. A. P. *Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água*. 2010. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CONAMA 357, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 27/09/2011.

CONAMA 393, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 393, de 08 de agosto de 2007. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>. Acesso em: 27/09/2011.

CUNHA, R. E. P. *Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo*. 2007. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J.; Zero Emissions of oil in Water from Offshore Oil and Gas Installations: Economic and Environmental Implications. *Journal of Cleaner Production*. v. 15, pp. 1302-1315, 2007.

FÉRIS, L. A.; DE LÉON, A.; SANTANDER et al., 2004. “Advances in the adsorptive particulate flotation process”. *International Journal of Mineral Processing*. V. 74, n. 1-4, pp. 101-106.

FENDLER, E. J.; DAY, C. L.; FENDLER, J. H.; *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 3529.

FENDLER, J. H.; "*Membrane mimetic chemistry*", N.Y., Ed. John Wiley, 1992.

FONSECA, R. M. R. *A importância do aproveitamento da água resultante da produção de petróleo*. 1999. 90f. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Sergipe, Aracaju.

GOMES, E. A. *Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton*. 2009. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE.

GRIFFIN, W.C. *Classification of surface-active agents by “HLB”*., *J. Soc. Cosmetic Chem.*, 1, 311-326, 1949.

GRIGSON, S.J.W.; WILKINSON, A.; JOHNSON,P.; MOFFAT,C.F.; McINTOSH, A.D. (2000) “Measurement of oilfield chemical residues in produced water discharges and marine sediments”, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 14(23), p.2210-2219.

HELENIUS, A.; SIMONS, K. *Solubilization of membranes by detergents.*, *Biochim. Biophys. Acta*, 415, 29-79, 1975.

KOKAL, S. *Crude oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review*. Society of Petroleum Engineers (SPE): Saudi Aramco, 2005. SPE Production & Facilities , SPE Annual Technical Conference na Exhibition, San Antonio, SPE 774977, 5 February 2005.

LIMA, A. F. *Caracterização e estudo da bioconversão da matéria orgânica dissolvida em efluentes da Petrobras no Rio Grande do Norte*. 1996. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, N. 1, p.87-93, 2001.

MIRANDA, A. C; SILVA E. M. F; ANDRADE, J. M; MELO, M.A.F; MELO, D. M. A. Agente de Flotação, para Quebra de Emulsão Óleo/Água Visando Tratamento de Águas Produzidas pela Indústria do Petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E

DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 2009, Fortaleza. **Anais**, Fortaleza: PDPETRO, 2009.

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. Response Surface methodology: process and product optimization using design experiments. U.S.A., John Wiley & Sons, 1995. (Wiley series in probability and statistics).

MONTGOMERY, D.C. Design and analysis of experiments. 3^o Edição. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1991.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMANN, M. M. A. M., J., E. Variables search technique applied to gas separation. *Química Nova*. v.25, n 2, p. 327-329, 2002.

OLIVEIRA, R. C. G. e OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos de produção de petróleo no mar. *Bol. Tec. PETROBRAS*, Rio de Janeiro, 43 (2): 129-136, abr/jun 2000.

PEREIRA, D. F.; ARAÚJO N. A.; SANTOS, T. M.; ARANDA, D. A. G.; SILVA, G. F. Eficiência dos extratos de moringa em meio salino e em meio aquoso no tratamento de água produzida. In: II Encontro Nacional de Moringa, 2010, Aracaju. Acesso em: 18/09/2011.

PRESTON, W. C.; *J. Phys. Chem.* **1948**, 52, 848.

PUGET, F. P.; MELO, M. V.; MASSARANI, G., 2000. Wastewater treatment by flotation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 17; pp. 4-7. São Paulo.

RYKAART, E. M.; HAARHOFF, J. Behaviour of air injection nozzles in dissolved air flotation. *Wat. Sci. Tech.*, 31(3-4), pp. 25-35, 1995.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos* – 2^o edição – Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

ROSA, J. J. *Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de águas oleosas – processo FF*. In: XIX Prêmio Jovem Cientista, 2003, Porto Alegre.

ROSA, J. J.; RUBIO, J. 2004. The FF (floculation-flotation) process. *Minerals Engineering*. pp.701-707.

ROSEN, M. J.; "*Surfactants and interfacial phenomena*", N.Y., Ed. Wiley-Interscience, 1978.

SANTANDER, M. *Separação de óleos emulsificados por flotação não convencional*. 1998. 123f. Tese (Doutorando em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SANTOS, A. C. *Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água produzida de petróleo*. 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL.

SHOUNS, E.M. *Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais.

SEGUI, P. N. *Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da utilização de nitrato, em água produzida proveniente da extração de petróleo*. 2010. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

SHAW, D. J. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

SILVA, C. A. *Estudos aplicados ao uso da moringa oleifera como coagulante natural para melhoria da qualidade de águas*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, Minas Gerais. 2005.

SILVA, P. K. L. *Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal*. 2008. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUSA, M. A. S. B. *Estudo da viabilidade da destilação solar para polimento de águas produzidas de petróleo*. 2010. 133f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

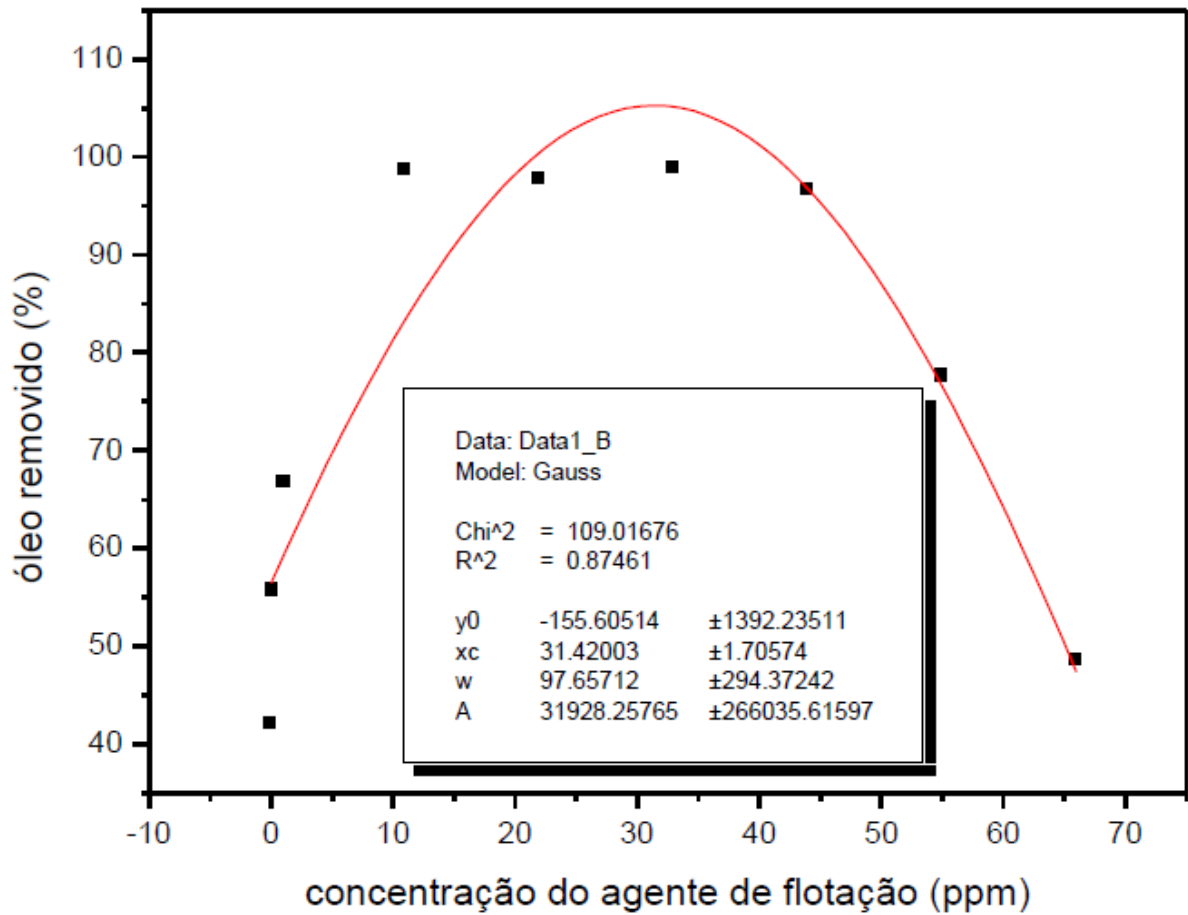
SPINELLI, V. A. *Quitosana: polieletrólito natural para o tratamento de água potável*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, Santa Catarina. 2001.

THOMAS, J. E., TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., VEROTTI FILHO, C., XAVIER, J. A. D., MACHADO, J. C. V., SOUZA FILHO, J. E., PAULA, J. L., ROSSI, N. C. M., PITOMBO, N. E. S., GOUVEA, P. C. V. M., CARVALHO, R. S. e BARRAGAN, R. V. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.

XUQING GU, SHIAO-HUNG CHIANG; 1999; “ A novel flotation column for oily water cleanup”. *Separation and Purification Technology*; v. 16; pp. 193-203.

ANEXOS

Anexo 1: Curva Gaussiana para a variação de óleo removido em função da concentração do agente de flotação.



Anexo 2: Tabela de percentagem de distribuição F.

GL Denominador		TABELA DA DISTRIBUIÇÃO F DE SNEDECOR - PROBABILIDADE UNICAUDAL $P(X \geq x) = 0,05$ (5%)																	$\alpha = 5\%$
		Graus de Liberdade no Numerador																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40	50	100	120	∞	
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88	248,01	250,10	251,14	251,77	253,04	253,25	254,31		
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,49	19,50		
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,66	8,62	8,59	8,58	8,55	8,55	8,53		
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,80	5,75	5,72	5,70	5,66	5,66	5,63		
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,56	4,50	4,46	4,44	4,41	4,40	4,36		
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,87	3,81	3,77	3,75	3,71	3,70	3,67		
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,44	3,38	3,34	3,32	3,27	3,27	3,23		
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,15	3,08	3,04	3,02	2,97	2,97	2,93		
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	2,94	2,86	2,83	2,80	2,76	2,75	2,71		
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,77	2,70	2,66	2,64	2,59	2,58	2,54		
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,65	2,57	2,53	2,51	2,46	2,45	2,40		
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,54	2,47	2,43	2,40	2,35	2,34	2,30		
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,46	2,38	2,34	2,31	2,26	2,25	2,21		
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,64	2,59	2,38	2,31	2,27	2,24	2,19	2,18	2,13		
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,33	2,25	2,20	2,18	2,12	2,11	2,07		
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,28	2,19	2,15	2,12	2,07	2,06	2,01		
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,23	2,15	2,10	2,08	2,02	2,01	1,96		
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,19	2,11	2,06	2,04	1,98	1,97	1,92		
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,16	2,07	2,03	2,00	1,94	1,93	1,88		
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,12	2,04	1,99	1,97	1,91	1,90	1,84		
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,10	2,01	1,96	1,94	1,88	1,87	1,81		
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,07	1,98	1,94	1,91	1,85	1,84	1,78		
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,05	1,96	1,91	1,88	1,82	1,81	1,76		
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,03	1,94	1,89	1,86	1,80	1,79	1,73		
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,01	1,92	1,87	1,84	1,78	1,77	1,71		
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	1,93	1,84	1,79	1,76	1,70	1,68	1,62		
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	1,84	1,74	1,69	1,66	1,59	1,58	1,51		
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03	1,78	1,69	1,63	1,60	1,52	1,51	1,44		
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,75	1,65	1,59	1,56	1,48	1,47	1,39		
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97	1,72	1,62	1,57	1,53	1,45	1,44	1,35		
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,70	1,60	1,54	1,51	1,43	1,41	1,32		
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94	1,69	1,59	1,53	1,49	1,41	1,39	1,30		
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,68	1,57	1,52	1,48	1,39	1,38	1,28		
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,66	1,55	1,50	1,46	1,37	1,35	1,25		
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,57	1,46	1,39	1,35	1,24	1,22	1,00		