

## *Dissertação de Mestrado*

# **MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA REMOÇÃO DO ÓLEO DA ÁGUA PRODUZIDA POR FLOTAÇÃO EM COLUNA COM USO DE TENSOATIVOS DE ORIGEM VEGETAL**

**Raniere Dantas Valença**

**Natal, fevereiro de 2012**

**Raniere Dantas Valença**

**MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA  
REMOÇÃO DO ÓLEO DA ÁGUA PRODUZIDA POR FLOTAÇÃO  
EM COLUNA COM USO DE TENSOATIVOS DE ORIGEM  
VEGETAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre, sob a orientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto e coorientação do Prof. Dr. polares). É considerada anf.

Natal/RN  
Fevereiro/2012

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

Valença, Raniere Dantas.

Modelagem da transferência de massa na remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna com uso de tensoativos de origem vegetal/ Raniere Dantas Valença. - Natal, 2012.

89 f.: il.

Orientador: Afonso Avelino Dantas Neto

Co-orientador: Eduardo Lins de Barros Neto

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

1. Água de produção - Tratamento - Dissertação. 2. Processo de flotação – Modelagem - Dissertação. 3. Tensoativos - Origem vegetal - Dissertação. I. Dantas Neto, Afonso Avelino. II. Barros Neto, Eduardo Lins de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 628.16(043.3)

**VALENCA, Raniere Dantas** – Modelagem da transferência de massa na remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna com uso de tensoativos de origem vegetal. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

**Co-orientador:** Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

## **RESUMO**

---

O tratamento da água produzida (AP) e suas implicações são continuamente estudadas e várias perguntas são direcionadas a esta área. No Nordeste do Brasil os reservatórios em terra (ONSHORE) são, em sua maioria, poços maduros, com alta produção de água, e como esta água possui altos teores de óleo, não pode ser descartada simplesmente, pois são um risco para o ambiente pela contaminação do solo, águas subterrâneas ou mesmo animais e plantas. Atualmente, são utilizados polieletrólitos que facilitam a coalescência das gotas de óleo dispersas nesta água para assim aumentar a eficiência do seu processo de tratamento que é a flotação. Estes polieletrólitos além de serem de alto custo não são biodegradáveis o que limita sua aplicação. Diante deste contexto, surge a necessidade de estudar produtos menos agressivos ao meio ambiente que viabilizem este tratamento. Este trabalho propôs a modelagem do processo de flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal em substituição aos polieletrólitos, bem como obter uma correlação que represente os dados experimentais. Além disto, foi realizado um estudo comparativo entre modelos apresentados na literatura e o desenvolvido neste trabalho. Os resultados mostraram que o modelo desenvolvido obteve coeficientes de correlação  $R^2$ , em relação aos dados experimentais, acima de 0,98, comprovando sua eficiência na modelagem dos dados experimentais.

---

**Palavras-chave:** Água de produção, flotação, tensoativo, modelagem.

---

Raniere Dantas Valença

**MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA REMOÇÃO DO ÓLEO DA ÁGUA PRODUZIDA  
POR FLOTAÇÃO EM COLUNA COM USO DE TENSOATIVOS DE ORIGEM VEGETAL**

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 10/02/2012



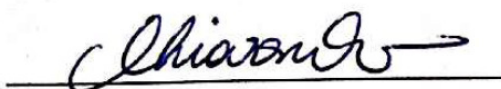
Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Orientador – UFRN



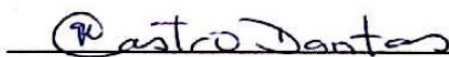
Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-orientador – UFRN



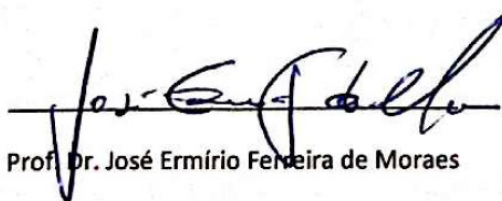
Prof. PhD. Osvaldo Chivone Filho

Membro Interno – UFRN



Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. José Ermírio Feneira de Moraes

Membro Externo – UNIFESP

## ABSTRACT

---

The treatment of oil produced water and its implications are continually under investigation and several questions are related to this subject. In the Northeast Region – Brazil, the on-shore reservoirs are, in its majority, mature oil fields with high production of water. As this oil produced water has high levels of oil, it cannot be directly discarded into the environment because it represents a risk for contamination of soil, water, and groundwater, or even may cause harm to living bodies. Currently, polyelectrolytes that promote the coalescence of the oil droplets are used to remove the dispersed oil phase, enhancing the effectiveness of the flotation process. The non-biodegradability and high cost of polyelectrolytes are limiting factors for its application. On this context, it is necessary to develop studies for the search of more environmentally friendly products to apply in the flotation process. In this work it is proposed the modeling of the flotation process, in a glass column, using surfactants derived from vegetal oils to replace the polyelectrolytes, as well as to obtain a model that represents the experimental data. In addition, it was made a comparative study between the models described in the literature and the one developed in this research. The obtained results showed that the developed model presented high correlation coefficients when fitting the experimental data ( $R^2 > 0.98$ ), thus proving its efficiency in modeling the experimental data.

---

**Keywords:** Oil produced water; flotation; surfactant; modeling.

---

**Walk By Faith    Andar pela Fé**

Jeremy Camp    Jeremy Camp

... ..

Well I will walk by faith    Bem, eu andarei pela fé

Even when I can not see    Mesmo quando não puder ver

Well because this broken road    Bem, porque esta estrada quebrada

Prepares Your will for me    Prepara a sua vontade para mim

Help me to win my endless fears    Ajuda-me a vencer meus infinitos temores

You've been so faithful for all my years    Você tem sido fiel em toda minha vida

With one breath You make me new    Com um respirar Você me renova

Your grace covers all I do    Sua graça cobre tudo o que eu faço

... ..

*Hebreus 11:1-6*

*Ora, sem fé é impossível agradar a Deus;  
porque é necessário que aquele que se  
aproxima dEle creia que Ele existe, e que é  
galardoador dos que o buscam.*

# Dedicatória

*Dedico este trabalho, certamente,  
ao meu Senhor e Salvador Jesus Cristo,*

*À minha esposa, Paulinha,*

*Aos meus pais Roberto e Hiam,*

*À minha Avó, Dna. Terezinha,*

*À Tia Hilal, à Marcelo Moura, à Elcy e aos meus*

*Professores Afonso e Eduardo*

*que sempre acreditaram em mim.*



# Agradecimentos

À Deus, por estar presente em todos os momentos da minha vida, orientando-me e capacitando-me. Obrigado por ter me concedido esta benção! Toda glória seja Tua!

À minha querida esposa, Paulinha Valença, pelo seu apoio, dedicação e amor nos momentos que precisei. Te amo!

Aos meus pais, Roberto e Hiam, pela educação, amor e por acreditarem em mim, me apoiando nas decisões, e a Rosiam, minha irmã, eu sei que ela gosta de mim! Vocês são muito especiais!

À Matheus, meu sobrinho e amigo, mais que um filho pra mim! Você me anima e me impressiona a cada dia. Suas lutas e dificuldades me fazem perseverar. Este trabalho tem muito de você, que sempre orou e me deu conselhos nas nossas conversas...

Aos meus parentes, principalmente minha Tia Hilal e minha Avó Terezinha, pelo incentivo e cuidado para que hoje eu conseguisse esta vitória. Muitas orações e conversas profundas... e muito café! E a Marco e Munya que nesses últimos meses têm me aturado muito!

Aos meus irmãos em Cristo, Lemuel, Marcelo, Marta, Mirela, Moema, Elcy, Kátia, SarINHA, Telma, Francisco, Mikael, Rubens, Íria, Lazineho, Carol, Paulo Neto, Karen, Germman, Débora, André, Laísa, Leanderson, Adrielly, Thiago, Ericka, Davi, Michele, Jurema e tantos outros, pelas palavras de ânimo, lembrando-me sempre das promessas de Deus e pelas orações.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Chiavone e a todos os colegas do NUPEG, entre eles destaco Carlenise, Maria Brunet, Zé, André, Klis, Arthur, Liana, Érika, Damilson, Kelly, Shirlle, Manuelzinho, Andrielly (*in memoriam*), Syllos, Luis Ferreira, Yanne, Alessandro Alisson e Graciana pelo apoio, amizade e conhecimentos passados ao longo dessa convivência.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Química, pelos conhecimentos passados, sem deixar de falar na enorme paciência que tiveram comigo nessa minha peculiar passagem por esta pós.

Aos meus amigos da UFERSA, Humberto, Kaliane, Valderez, Álvaro, Roberta, Izabelly, Zilvam, Klebson, Andarair, Marta, Ricardo, Mara, Williane e os amigos da Copa, muitas conversas, conselhos e uma torcida muito grande por esse momento.

Ao Professor e Amigo Eduardo Lins, pelos conselhos e apoio que me deram força para enfrentar a caminhada, além de ser um grande orientador.

Aos meus orientadores: Professores Afonso Avelino Dantas Neto e Eduardo Lins de Barros Neto, pelos conhecimentos transmitidos, incentivo, confiança e paciência.

Ao Prof. Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes, por aceitar fazer parte da banca.

À professora Tereza Neuma de Castro Dantas, pelos conselhos dados ao longo do trabalho e aos muitos “conselhos profissionais”.

Ao PPGEQ, por ter me aceitado no programa, e contribuído burocraticamente por cada etapa, especialmente a Mazinha e Medeiros.

A PETROBRAS, pela concessão da bolsa de pesquisa e ao NUPEG e PRH-14/ANP, pelo apoio e estrutura física para realização deste trabalho.

# Índice

1. Introdução .....	2
2. Revisão Bibliográfica .....	6
2.1. Aspectos Gerais .....	6
2.1.1. Petróleo .....	6
2.1.2. Água de produção .....	7
2.1.3. Tensoativos .....	8
2.1.3.1. Definição .....	8
2.1.3.2. Classificação dos tensoativos .....	9
2.1.3.3. Propriedades dos tensoativos .....	11
2.1.4. Legislação ambiental e os impactos .....	14
2.1.5. Métodos de tratamento .....	16
2.1.5.1. Métodos de remoção de compostos dissolvidos .....	16
2.1.5.2. Métodos de remoção de compostos dispersos .....	16
2.1.6. Modelagem .....	18
2.1.6.1. Método Levenberg-Marquardt .....	20
2.1.6.2. Lei de Fick .....	22
3. Metodologia .....	27
3.1. Metodologia Silva (2008) para os dados de remoção .....	27
3.2. Metodologia Lima (2009) para os dados de remoção .....	31
4. Resultados e discussão .....	34
4.1. Modelo 1 (Fichera and Chudacek, 1992) .....	37
4.2. Modelo 2 (Gorain et al, 2000) .....	39
4.3. Desenvolvimento do modelo fenomenológico .....	43
5. Conclusão .....	59
Referências bibliográficas .....	61

## Lista de Figuras

Figura 2.1. Esquema simples de um reservatório.....	6
Figura 2.2. Esquema de uma molécula de um tensoativo .....	8
Figura 2.3. Representação esquemática dos tensoativos.....	9
Figura 2.4 . Aumento da concentração de monômeros formando micelas.....	11
Figura 2.5. Representação da agregação molecular em solução aquosa e gráfico tensão superficial versus concentração molecular.....	12
Figura 2.6. Representação da micela (direta e inversa) formada pelo monômeros.....	12
Figura 2.7. Representação das atividades de moléculas anfifílicas.....	14
Figura 2. 8. Representação da resposta do algoritmo Levenberg-Marquardt aplicando um modelo matemático (linha) aos dados experimentais (pontos).....	21
Figura 3.1. Óleo sobrenadante flotado na coluna.....	28
Figura 3.2. Coleta da amostra com o bastão de vidro contendo algodão.....	29
Figura 3.3. Relação da eficiência de remoção durante a flotação, E (%), em função do tempo, utilizando OGS em várias concentrações.....	30
Figura 3.4. Relação da eficiência de remoção durante a flotação, E (%), em função do tempo, utilizando OSS em várias concentrações.....	31
Figura 3.5. Relação da eficiência de remoção durante a flotação, E (%), em função do tempo, utilizando OCS em várias concentrações.....	32
Figura 4.1. Esquema de adsorção do óleo na bolha de ar.....	34
Figura 4.2. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OGS e o ajuste do Modelo 1 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.....	38
Figura 4.3. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OSS e o ajuste do Modelo 1 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.....	38
Figura 4.4. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OCS e o ajuste do Modelo 1 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.....	39
Figura 4.5. Esquemas: (a) da célula de flotação, (b) do circuito de flotação.....	40
Figura 4.6. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OGS e o ajuste do Modelo 2 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.....	41
Figura 4.7. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OSS e o ajuste do Modelo 2 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.....	41
Figura 4.8. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OCS e o ajuste do Modelo 2 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.....	42

Figura 4.9. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OGS e o ajuste do Modelo 3 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.....	48
Figura 4.10. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OSS e o ajuste do Modelo 3 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.....	49
Figura 4.11. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OCS e o ajuste do Modelo 3 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.....	49
Figura 4.12. Representação da correlação dos modelos 1, 2 e 3 em algumas concentrações de tensoativo utilizado (OGS). .....	50
Figura 4.13. Representação da correlação dos modelos 1, 2 e 3 em algumas concentrações de tensoativo utilizado (OSS). .....	50
Figura 4.14. Representação da correlação dos modelos 1, 2 e 3 em algumas concentrações de tensoativo utilizado (OCS). .....	51
Figura 4.15. Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo modelo 3 para a remoção do óleo sem a presença de tensoativo. ....	52
Figura 4.16. Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo modelo 3 para a remoção do óleo com 0,125 g/L de OSS. ....	52
Figura 4.17. Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo modelo 3 para a remoção do óleo com 0,375 g/L de OSS. ....	53
Figura 4.18. Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo modelo 3 para a remoção do óleo com 0,5 g/L de OSS. ....	53
Figura 4.19. Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo modelo 3 para a remoção do óleo com 0,125 g/L de OGS. ....	54
Figura 4.20. Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo modelo 3 para a remoção do óleo com 0,375 g/L de OGS. ....	54
Figura 4.21. Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo modelo 3 para a remoção do óleo com 0,5 g/L de OGS. ....	55

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Tabela esquemática dos tipos de tensoativo. ....	9
Tabela 2.2: Comportamento do tensoativo anfótero conforme pH. ....	10
Tabela 4.1: Dados do estudo da remoção do óleo da água utilizando OGS (Silva, 2008). ....	35
Tabela 4.2: Dados do estudo da remoção do óleo da água utilizando OSS (Silva, 2008). ....	36
Tabela 4.3: Dados do estudo da remoção do óleo da água utilizando OCS (Lima, 2009). ....	36
Tabela 4.4: Tabela dos valores de $K$ , $\beta_L$ e $R^2$ encontrados pelo modelo 3 .....	56

# NOMENCLATURA

$A_b$  – área da bolha

A/O – água/óleo

AP – Água Produzida (água de produção ou água conata são outros nomes)

$\beta_L$  – coeficiente externo de transferência de massa

BHL – balanço hidrofílico-lipofílico

c.m.c – concentração micelar crítica

$C_{li}$  – concentração de óleo no líquido

$C_{li}^*$  – concentração final de óleo no líquido

$C_0$  – concentração inicial

$C_{oi}$  – concentração inicial do óleo na água

$C_{oa}$  – concentração do óleo na água

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

$C(t)$  – concentração num tempo qualquer

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

$d_b = d_{bolha}$  – diâmetro da bolha

$d_{cl}$  – densidade do clorofórmio

$D_{li}$  – coeficiente de difusão do adsorvato na fase aquosa

EPA – Environment Protection Agency

FAD – flotador a ar dissolvido

FAI – flotador a ar induzido

FJC – flotação a jato convencional

FJM – flotação a jato modificada

GLP – gás liquefeito de petróleo

$H_i$  – contribuição dos grupos hidrofílicos

$J_L$  – massa transferida por área na unidade de tempo

Li – contribuição dos grupos lipofílicos

LTT – Laboratório de Tecnologia em Tensoativos

$m_{ac}$  – massa de óleo na coluna

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

$m_{oext}$  – massa de óleo extraído

O/A – óleo/água

OCS – óleo de coco saponificado

OGS – óleo de girassol saponificado

OSS - óleo de soja saponificado

PAHs – polycyclic aromatic hydrocarbons (aromáticos policíclicos)

PARCOM – Convenção para Prevenção da Poluição Marinha de Origem Telúria

pH – potencial hidrogeniônico

$\phi_{bolhas}$  – fração volumétrica de bolhas (“porosidade”)

So – coeficiente de espalhamento

t – tempo

TOG – teor de óleos e graxas

$V_{ac}$  – volume de água na coluna

$V_b$  – volume da bolha

$V_{cl}$  – volume do clorofórmio obtido

---

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

---



# **1. Introdução**

Com o crescimento da industrialização dos processos fabris, a quantidade de dejetos produzidos juntamente com os produtos-fins tem sido um grande problema para a sociedade em geral. Sendo assim, os impactos que o meio ambiente sofre em receber esses dejetos, tem sido exaustivamente combatidos e estudados nas mais diversas áreas, de modo a encontrar soluções para amenizar, retardar ou mesmo eliminar os efeitos desses poluentes. Na indústria de petróleo não é diferente.

A água, juntamente com o gás natural, é encontrada no reservatório, onde está confinado o petróleo. No momento da prospecção ou produção desse óleo, é inevitável que esses dois subprodutos venham agregados, sendo necessária sua separação. O gás natural é separado e passa por alguns tratamentos até estar pronto para chegar ao consumidor final. A água, por ter em sua composição, diversos contaminantes, não pode ser aproveitada ou simplesmente descartada, então é armazenada para ser tratada, gerando grandes volumes e ocupando muito espaço.

A quantidade de água produzida (AP), na maioria das vezes, determina a viabilidade econômica da produção. O custo do tratamento desta água tem forte influência sobre a continuidade operacional do campo e sobre a quantidade final de óleo recuperado. A água proveniente de poços de petróleo tem quantidade considerável de hidrocarbonetos, sais e metais pesados, e as restrições legais e ambientais impedem que este efluente seja lançado diretamente em corpos d'água, descartado ou reaproveitado, segundo a resolução em vigor no país (CONAMA 357/2005 que revoga a 020/1986 e 393/2007). Em virtude da AP estar confinada junto ao petróleo, o equilíbrio termodinâmico e cinético entre as fases óleo e água é alcançado e o óleo presente é emulsionado, dificultando em muito sua separação.

O descarte de água oriunda de poços produtores de óleo, que é sempre crescente e em alguns poços chega ao total do seu volume, constitui um relevante problema. Ao ser enviada ao meio ambiente sem um tratamento prévio, a AP pode provocar uma degradação da fauna e da flora locais, e alguns desses danos podem ser irreversíveis.

Existem diversos métodos de tratamento para as águas oleosas, tais como: vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, flotação por gás induzido ou dissolvido, centrifugação e utilização de hidrociclones. Contudo, as pesquisas voltadas para a flotação têm alcançado resultados cada vez melhores, tornando esse processo uma solução mais eficiente, pois os demais métodos não conseguem remover grande parte do óleo emulsionado devido ao diâmetro crítico das gotas de óleo, enquanto que a flotação separa as partículas baseada no contato entre as bolhas de gás e as gotas do óleo, e como as fases de gás e óleo são menos densas do que a água, ambas tendem a ascender naturalmente, viabilizando assim a separação.

A separação por flotação é bastante difundida na indústria da mineração e nos tratamentos de água para retirada dos sólidos suspensos e tem diversos tipos, como por exemplo: eletro-flotação, flotação por gás dissolvido ou induzido, flotação por aspensão, flotação centrífuga, flotação rápida e flotação por cavitação, podendo ser utilizadas em diversos tipos de equipamento, como por exemplo, colunas de flotação.

As colunas de flotação possuem muitas vantagens em relação a outros equipamentos empregados pela indústria de petróleo, tais como os decantadores, largamente utilizados e ocupam um enorme espaço, sendo necessário instalá-los em locais distantes de onde está sendo extraído o petróleo, requerendo um bombeamento destas águas até o sistema de tratamento, aumentando os custos. As colunas de flotação podem ser instaladas na própria área produtiva, devido ao menor espaço ocupado.

Na indústria petrolífera tem sido utilizados polieletrólitos para melhorar a eficiência da flotação, que geralmente é por gás induzido, que ajudam na separação das gotas de óleo presentes na emulsão funcionando como coagulante, que vem a tornar o procedimento dispendioso devido ao seu alto custo.

O presente trabalho tem como objetivo principal modelar a transferência de massa na remoção do óleo pela flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal baseando-se nos dados experimentais obtidos pelo Grupo de Tecnologia de Tensoativos e aplicar outros

modelos da literatura aos dados para avaliar a consistência do modelo desenvolvido e compará-los.

Para atingir esse objetivo, o trabalho foi desenvolvido nas seguintes etapas:

- Aplicar modelos da literatura à remoção do óleo, utilizando os dados experimentais de Silva (2008) e Lima (2009);
- Desenvolver um modelo fenomenológico baseado na transferência do óleo na direção das bolhas durante o processo de flotação, aplicando também os dados de Silva (2008) e Lima (2009);
- Comparar os modelos da literatura e o desenvolvido no trabalho;
- Determinar o efeito dos tensoativos nos modelos estudados no trabalho.

Para uma melhor compreensão, este trabalho está dividido em cinco capítulos, sendo o capítulo 1 esta introdução geral.

No capítulo 2 é apresentada a Revisão Bibliográfica referente ao petróleo, o efluente da indústria de petróleo, conhecido como Água de Produção, a legislação que contém os limites máximos permitidos de óleo presente para descarte desta água, a flotação que é o tratamento sugerido, os tensoativos e por fim a modelagem, assim como um Estado da Arte com alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados aos sistemas contendo moléculas tensoativas, métodos de tratamento de água de produção, flotadores e modelagem.

O capítulo 3 apresenta a Metodologia utilizada para a realização deste trabalho.

O capítulo 4 mostra os Resultados obtidos pelos modelos bem como o desenvolvimento fenomenológico do modelo e sua aplicação.

E, em seguida, as conclusões a respeito do trabalho apresentadas no capítulo 5.

---

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Aspectos Gerais

#### 2.1.1. Petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, tem cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho escuro. Por ser encontrado nas rochas sedimentares originário da decomposição de matéria orgânica, a palavra “petróleo” deriva do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo) (Thomas *et al*, 2001).

É, basicamente, constituído por uma mistura de compostos químicos orgânicos, principalmente os hidrocarbonetos saturados, os aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Quando essa mistura contém uma maior porcentagem de moléculas pequenas, seu estado físico é gasoso, e, contendo moléculas maiores, seu estado físico é líquido, isso nas condições normais de temperatura e pressão.

De acordo com Thomas *et al* (2001) para se ter uma acumulação de petróleo é necessário que, após o processo de geração, ocorra a migração e que esta tenha seu caminho interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica. A sua geração, definida por Dalemont (1961), se dá em uma rocha conhecida como “geradora” e se desloca para outra, onde se acumula, dita reservatório, composta por espaços vazios, os poros, capazes de armazenar o petróleo, como ilustra a Figura 2.1.

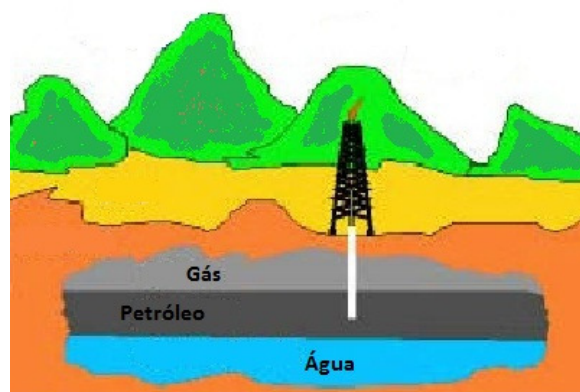


Figura 2.1 – Esquema simples de um reservatório

### 2.1.2. Água de produção

Como já citado, a AP é o principal resíduo ligado à atividade de Extração do Petróleo. Ela pode estar presente no reservatório de óleo desde a sua formação, conhecida como água conata, ou a sua mistura com a água subterrânea que pode estar sendo utilizada em processos de recuperação secundária denominada de água de injeção.

Devido às condições em que se encontra, a AP têm diferentes características e composições. Além da complexa mistura dos hidrocarbonetos, estão presentes sais na forma de seus cátions e ânions e ainda traços de metais pesados.

Fernandes Jr. (2002) diz que a água produzida pode estar presente na forma livre (fase diferente do óleo), ou seja, não está intimamente associada ao óleo ou na forma emulsionada, que é uma mistura íntima entre o óleo e a água, gerando gotículas muito pequenas. De acordo com Kokal (2005) a formação destas emulsões está provavelmente relacionada à turbulência do escoamento até a superfície, e é um problema que onera a produção e o meio ambiente, tanto em termos de químicos utilizados como nas perdas de produção.

Thomas (2001) comenta que a presença de água associada ao petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte os maiores inconvenientes estão ligados a necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas, tanques, etc.; maior consumo de energia e segurança operacional. Em virtude de sua composição a água pode, ao sofrer variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e/ou incrustações, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios, que podem redundar em acidentes humanos e/ou ambientais, por exemplo.

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

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

### 2.1.3. Tensoativos

#### 2.1.3.1. Definição

São moléculas cuja estrutura química possui grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja, uma “cauda” hidrofóbica (apolar), geralmente acima de doze átomos de carbono, ligada a uma “cabeça” formada por grupos funcionais hidrofílicos (polares). É considerada anfifílica por apresentar na sua molécula duas regiões com afinidades diferentes. Essa característica despertou a pesquisa extensiva de seu comportamento e propriedades, sendo hoje, a UFRN, um dos centros de referência na área de Tecnologia de Tensoativos.

Os tensoativos possuem propriedades, tais como: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e redução da tensão superficial ou interfacial ao se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido. A estrutura da molécula do tensoativo pode ser representada pela Figura 2.2.:

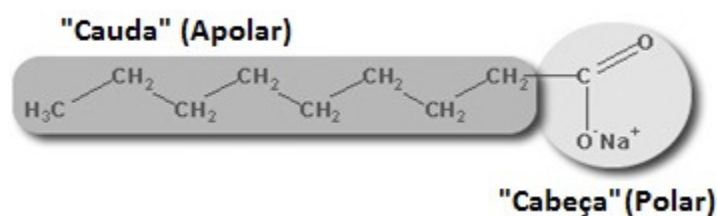


Figura 2.2 – Esquema de uma molécula de um tensoativo

### 2.1.3.2. Classificação dos tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados conforme a Figura 2.3. Observe a representação esquemática do tipo de tensoativo. Eles podem ser Iônicos (Catiônicos, Aniônicos e Anfóteros) e Não-Iônicos.

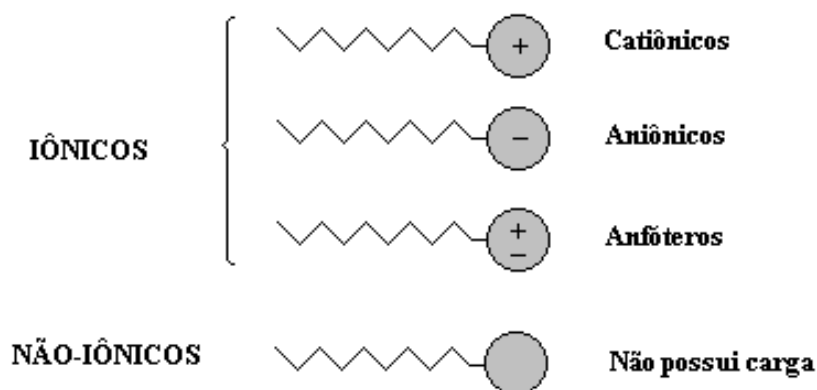


Figura 2.3. Representação esquemática dos tensoativos.

A seguir, na Tabela 2.1, é apresentado alguns exemplos de tensoativos enfatizando os tipos e a sua fórmula molecular.

Tabela 2.1: Tabela esquemática dos tipos de tensoativo.

TIPO	AGENTE TENSOATIVO	FÓRMULA
Catiônicos	<i>Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	<i>Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	<i>Cloreto de cetilpiridino (CICP)</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{Cl}^-$
Aniônicos	<i>Dodecil sulfato sódico (SDS)</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
	<i>Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)</i>	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3^- \text{Na}^+$
	<i>Dihexadecil fosfato (DHF)</i>	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}^-$
Não iônicos	<i>Polioxietileno (9-10) p-tercotil fenol (Triton X-100)</i>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{Ar})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
	<i>Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
Anfóteros	<i>3-(dodecildimetilamônio) propano 1-sulfato (SB-12)</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	<i>4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

Fonte: Adaptado de Maniasso, N.(2001).

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



sua fórmula é  $R_nX^+Y^-$ , onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra-íon. Em sua cadeia polar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, linear ou ramificada. Em princípio, X pode ser N, P, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (Attwood; Elworthy; Kayne, 1971). Por apresentarem ação microbiológica, estes tensoativos são usados em tratamentos de água, na formulação de desinfetantes, cosméticos, amaciantes, dentre outras aplicações. Um exemplo de tensoativo catiônico é o brometo de cetiltrimetil amônio, cuja fórmula é:  $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$ .

Os aniônicos são aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que em solução aquosa dissociam-se em íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfonatados (Dantas, 2001). Um exemplo de tensoativo aniônico é o dihexadecil fosfato, cuja fórmula é:  $[CH_3(CH_2)_{15}O]_2PO^{2-}$ .

Os não-iônicos são aqueles que não formam íons em solução aquosa, já que o seu grupo hidrofílico é formado por grupos polares não ionizáveis, como o álcool, glicol, mercaptans, éter e éster (Viana, 1994). Segundo Fendler; Day; Fendler (1972), os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno ou poliálcoois, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas. Um exemplo de tensoativo não-iônico é o polioxietileno(23)dodecanol(brij35), cuja fórmula é:  $CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_{23}OH$ .

Finalmente, os tensoativos anfóteros são as moléculas orgânicas cujo grupo hidrofílico pode carregar-se positiva ou negativamente, ou não estar carregado, dependendo do pH do meio em que se encontram, como indica a Tabela 2.2 abaixo:

Tabela 2.2: Comportamento do tensoativo anfótero conforme pH.

<i>pH</i>	<i>Comportamento</i>
< 4	Atuam como catiônicos
4 < pH < 9	Atuam como não-iônicos
9 < pH < 10	Atuam como aniônicos

Segundo Kurz (1962), os tensoativos anfóteros mais comuns são N-alkil e C-alkil betaína e sultaína, como também álcool amino fosfatidil e ácidos. Um exemplo é o 3-(dodecildimetil amônio) propano – 1 – sulfato (SB – 12), cuja fórmula é o  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$ .

### 2.1.3.3. Propriedades dos tensoativos

#### 2.1.3.3.1. Micelização e CMC

Em soluções aquosas, as moléculas dos tensoativos atuam na forma de monômeros, orientando-se preferencialmente nas interfaces, reduzindo a tensão interfacial. A parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa, enquanto os grupos polares são atraídos por forças eletrostáticas (Toral, 1973), vide Figura 2.4

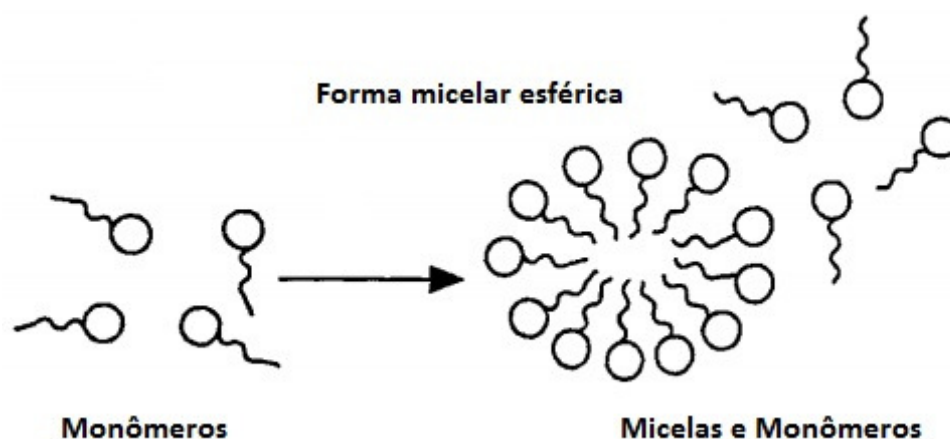


Figura 2.4 – Aumento da concentração de monômeros formando micelas

Com o aumento da concentração do tensoativo, a tensão interfacial é reduzida até um valor determinado, a partir do qual por mais que se acrescente mais tensoativo, não ocorrerá mais alteração desta propriedade do líquido. Isto ocorre porque a interface está saturada. Assim, as moléculas em excesso formarão agregados moleculares na fase aquosa ou na fase oleosa, dependendo do tipo de tensoativo, denominados micelas (Figura 2.6) e o seu aparecimento se dará numa concentração conhecida como Concentração Micelar Crítica (c.m.c.). Essa c.m.c., numa dada temperatura é uma característica de cada tensoativo. A Figura 2.5 mostra como se dá a formação das micelas.

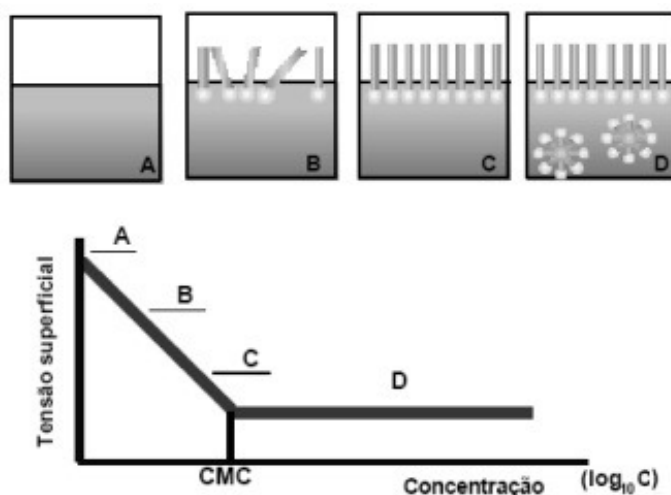


Figura 2.5. Representação da agregação molecular em solução aquosa e gráfico tensão superficial versus concentração molecular.

No ponto A, não existe tensoativo no meio aquoso. À medida que é adicionado formam-se monômeros na interface (ponto B). A partir do ponto C, na CMC, a interface é saturada, formando um filme (de monômeros), e no ponto D as micelas começam a surgir. Esse é ponto onde não ocorre mais variações na tensão interfacial.

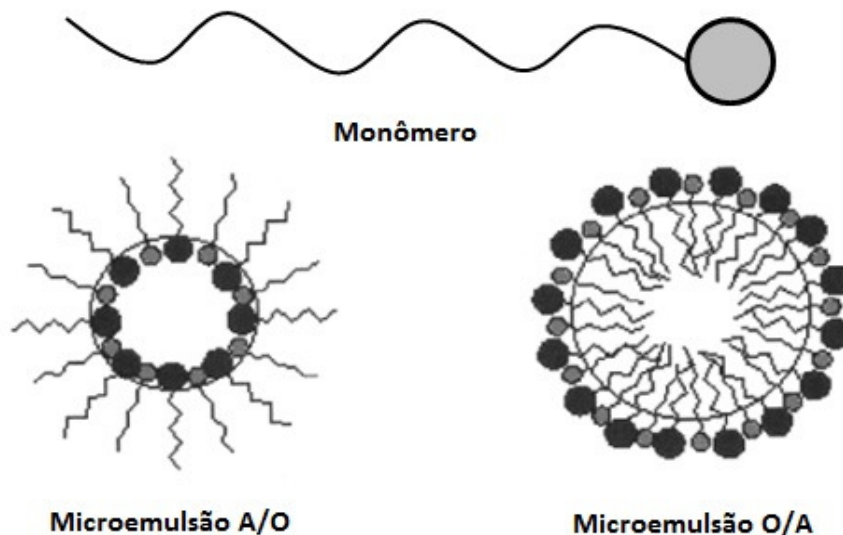


Figura 2.6. Representação da micela (direta e inversa) formada pelo monômeros.

Caso se forme micelas na fase oleosa, as moléculas de tensoativo se agruparão de forma a manter no seu interior a parte polar da molécula, ficando a parte apolar voltada para o meio oleoso. A presença de micelas na fase oleosa cria, na realidade, locais onde poderão se alojar substâncias polares, como por exemplo, a água, que refugiando-se no interior da micela comporta-se como se fosse solúvel em óleo, esta é a chamada micela inversa. De maneira análoga, se as micelas forem formadas na fase aquosa, as moléculas de tensoativos se agruparão de forma inversa, mantendo a parte apolar no interior da micela e a parte polar em contato com a água, conhecida como micela direta.

#### **2.1.3.3.2. Ponto de turbidez**

É uma característica particular dos tensoativos não-iônicos. A parte hidrofílica (óxido de eteno) à medida que aumenta a temperatura diminui a sua afinidade por água. Este fato faz com que o tensoativo, ao atingir a temperatura de turbidez em solução, promova uma separação de fases, sendo uma delas rica em tensoativo (coacervato) e outra apresentando baixa concentração no mesmo (fase diluída). Nesta última, a concentração do tensoativo na fase é próxima à da CMC do mesmo.

#### **2.1.3.3.3. Adsorção na interface**

Com citado anteriormente, os tensoativos têm a propriedade de adsorção nas interfaces, reduzindo significativamente a tensão interfacial. Isto é explicado pela existência de duas regiões com afinidades diferentes, as quais se direcionam de acordo com as suas características. Pode-se observar na Figura 2.7 a adsorção em diferentes situações:

- a) interface ar/água,
- b) interface água/óleo,
- c) formação de estrutura organizada,
- d) adsorção sobre sólidos não apolares,
- e) formação de bicamadas e
- f) micelas.

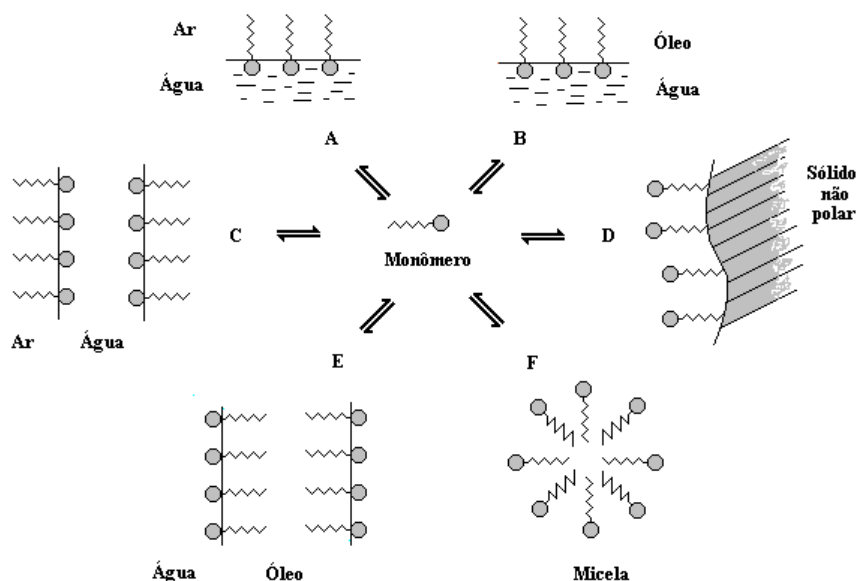


Figura 2.7. Representação das atividades de moléculas anfifílicas.

#### 2.1.4. Legislação ambiental e os impactos

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

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

A salinidade e o teor de óleo presente nas águas produzidas são fatores determinantes para a escolha do(s) processo(s) de tratamento e do local de descarte do efluente tratado. Na indústria de petróleo, o termo óleo é normalmente empregado para descrever o material orgânico que, pode incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos. O material orgânico está presente nas águas produzidas tanto na forma dispersa como na forma dissolvida, como citado anteriormente.

Para poder se enquadrar às condições de descarte, a água de produção que não é aproveitada na injeção tem que se adequar a certos valores, já que não se pode nem imaginar que uma composição tão complexa e com alto poder contaminante, pode, em algum momento, ter contato com o meio ambiente, em mar ou não. Para isso, diversas legislações, órgãos e normas, servem de referência para alcançar os parâmetros.

Em relação às concentrações de óleos e graxas livres, o EPA (*Environment Protection Agency*) dos EUA estabelece como limite a média de 29 mg/L e o máximo diário de 42 mg/L. Uma revisão feita pela convenção de Paris para a prevenção da poluição marinha por fontes baseadas em terra, nos oceanos Árticos e Atlântico Nordeste (PARCOM), reduziu o limite de teor de óleo e graxas (TOG) livre médio mensal de 40 para 30 mg/L. Entretanto, no Mar do Norte o limite desse teor continua sendo de 40 mg/L como média mensal, sendo essa uma base para as aplicações de limites nacionais, mesmo praticando valores mais restritos.

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

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

### **2.1.5. Métodos de tratamento**

Existem alguns métodos para o tratamento da água de produção que variam de acordo com alguns fatores, tais como, volumes envolvidos, constituição da água, localização do campo e os limites da legislação ambiental vigente. Esse tratamento tem como finalidade a redução da concentração de óleo disperso na água para que depois elas possam ser descartadas nos corpos d'água ou injetadas em poços para recuperação do petróleo.

#### **2.1.5.1. Métodos de remoção de compostos dissolvidos**

Os compostos dissolvidos precisam de uma atenção maior, pois certamente são os maiores causadores de poluição em meios aquáticos, onde são descartadas as águas produzidas. Existem algumas tecnologias que podem ser aplicadas com o objetivo de remover compostos dissolvidos das águas produzidas, como: precipitação, troca iônica, tratamento biológico, filtração por membrana adsorção em zeólitos sintéticos, adsorção em carvão ativado e *stripping*, que é borbulhamento com gás.

#### **2.1.5.2. Métodos de remoção de compostos dispersos**

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

Na maioria das vezes, os separadores não são eficientes na dispersão de emulsões estáveis. Desta forma, tanques de decantação com dimensões e tempo de residência maiores podem ser empregados, tornando a separação mais eficiente. Ao término do processo de separação gravitacional, a água produzida ainda possui uma grande concentração de hidrocarbonetos que precisam ser removidos antes do seu descarte.

Dos processos de tratamento convencionais utilizados, citam-se os vasos gravitacionais, os sistemas de filtração em meio granular, a flotação por gás induzido ou dissolvido, a centrifugação e o emprego de hidrociclones. Na prática, estes métodos são

utilizados de forma combinada, com o objetivo de obter uma maior eficiência na separação dos compostos dispersos nas águas produzidas.

#### **2.1.5.2.1. Flotação**

O processo de flotação vem sendo utilizado desde o início do século para a separação seletiva de minerais. Alguns óleos chegaram a ser utilizados como coadjuvantes no processo, auxiliando no contato entre partículas do mineral e as bolhas de gás geradas na flotação.

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

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

Ainda conforme esse autor, a eficiência de remoção do óleo por processos como a flotação dependerá, fundamentalmente, da distribuição dos diâmetros das gotas e das condições de operação empregados. Durante o processo de flotação vários outros fatores podem, também alterar a eficiência de separação, tais como: redução do tamanho das gotas devido ao cisalhamento imposto durante a etapa de geração das bolhas, ou mesmo a flotação e a coalescência das gotas antes que o contato bolha-gota ocorra.

Para a eficiência do processo de flotação, é importante que o contato entre a bolha e a gota seja efetivo, e que as mesmas permaneçam acopladas até que atinjam o topo da célula de



flotação. O processo de contato é essencialmente controlado por interações hidrodinâmicas entre as bolhas e as gotas.

Os principais processos de flotação empregados na remoção de petróleo de águas oleosas são: flotação por gás induzido (FGI) e a flotação por gás dissolvido (FGD). Estes processos diferem em si segundo a forma em que o gás é induzido no sistema.

Outro processo de flotação, ocasionalmente, utilizado é a eletroflotação. Neste processo, as bolhas são geradas por reações de eletrólise da água em eletrodos instalados no fundo do tanque de processo. Apesar do diâmetro das bolhas geradas serem, sensivelmente, menores a hidrodinâmica deste processo é semelhante à do processo de flotação a gás dissolvido.

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

Os óleos vegetais são constituídos de triésteres de glicerina e ácidos graxos livres e estão tendo bons rendimentos como matéria-prima para coletores nos processos de flotação. Neste estudo, o óleo de soja saponificado será utilizado e avaliado com relação às implicações como coletor no processo de flotação por gás induzido.

### **2.1.6. Modelagem**

A tarefa de manipular, armazenar e transmitir o conhecimento sobre qualquer assunto pode ser facilitada quando o conjunto de informações disponibilizado é organizado e transformado em um modelo. Modelos são abstrações utilizadas nas mais diversas áreas do conhecimento humano, sejam áreas da física, biologia, sociologia ou economia (Bosch *and* Klauw, 1994; Garcia, 1997). No âmbito dos sistemas dinâmicos, um modelo pode tomar a “forma” de uma Equação matemática, uma representação gráfica ou até mesmo de um

conjunto de regras heurísticas. Qualquer que seja o formato, o modelo sempre reflete a percepção e o entendimento do modelador acerca do sistema modelado (Saraiva, 1999).

A construção de modelos é uma parte importante do trabalho científico, sendo tipicamente um processo iterativo. Refinando-se sucessivamente um primeiro modelo base e utilizando-se critérios de avaliação de desempenho, busca-se derivar uma representação cujo comportamento se aproxime do comportamento observado no sistema (Bosch *and* Klauw, 1994).

Quando o conhecimento sobre o fenômeno em estudo está bem assimilado, é possível, a partir de considerações teóricas, estabelecer um modelo funcional plausível. Modelos assim derivados são normalmente baseados em leis físicas expressas diretamente através de equações algébricas ou diferenciais (Leitch, 1987; Bosch *and* Klauw, 1994).

Contudo, existem várias situações onde os mecanismos que governam um fenômeno não são suficientemente bem entendidos, ou são muito complexos para se estabelecer um modelo a partir da teoria sobre o assunto. Nestes casos, modelos empíricos podem ser muito úteis, principalmente se o foco de interesse do trabalho está concentrado em uma faixa limitada de variáveis (Norton, 1986; Ljung, 1987; Bosch *and* Klauw, 1994).

Um ponto chave na modelagem é a determinação do nível de abstração (símbolos ou números) adequado para representar as dinâmicas do sistema (Leitch, 1987).

O nível de abstração irá definir a unidade de representação fundamental (primitiva) do conhecimento que será empregada. Além disso, a modelagem pode ser realizada utilizando-se um nível de detalhamento maior ou menor de informações. O nível de detalhamento determina a granularidade (resolução) das informações presentes no modelo. Desta forma, um modelo pode descrever um sistema segundo duas dimensões: abstração e detalhamento. Definido o nível de abstração deve então ser escolhido o formalismo da representação.

Embora seja de grande importância, a capacidade de reproduzir com precisão a dinâmica do sistema não é o único fator preponderante na avaliação da utilidade de um modelo. Também de grande relevância é o grau de simplicidade, ou seja, quanto mais simples for o modelo, mais fácil é a sua manipulação. Neste caso, uma das diretivas que deve ser

seguida na modelagem é tentar explicar a dinâmica de interesse em termos de um conjunto de variáveis facilmente analisáveis e que caracterizem somente eventos essenciais do sistema (Leitch, 1987; Bosch and Klauw, 1994).

Uma das áreas de maior aplicação de modelos é a área de simulação de sistemas, principalmente a simulação através computadores digitais. Simulação é uma ferramenta computacional de obtenção da resposta temporal das variáveis de interesse de um modelo quando se excita suas variáveis de entrada com sinais desejados e se definem os valores das condições iniciais das variáveis dependentes (Garcia, 1997).

### 2.1.6.1. Método Levenberg-Marquardt

No âmbito dos sistemas particulados, como o caso do modelo desenvolvido nesse trabalho, o cálculo de equações complexas é facilitado com o uso de softwares, que rodam algoritmos e possibilitam o ganho de tempo nas operações, assim como o conhecimento de parâmetros do processo, erros residuais e consistência dos resultados.

Normalmente, para uma melhor correlação, um algoritmo de minimização não-linear deve ser utilizado. A maioria desses algoritmos são baseados no método de Newton, bastante utilizado na visão computacional sempre que se deseja ajustar um modelo a um conjunto de dados experimentais, assim como o algoritmo de Levenberg (1944) melhorado por Marquardt (1963), que é de convergência mais rápida.

Segundo Ranganathan (2004), a resolução do algoritmo utiliza o método de somatório da diferença dos Mínimos Quadrados ou raízes de uma função Não-Linear. Isto implica que a função a ser minimizada pode ser escrita da seguinte forma especial:

$$f(x) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m r_j^2(x) \quad (1)$$

onde  $x = (x_1, x_2 ; \dots ; x_n)$  é um vetor, e cada  $r_j$  é uma função de  $\mathfrak{R}^n$  a  $\mathfrak{R}$ . Os  $r_j$  são valores residuais e assume-se que  $m \geq n$ .  $f$  é representado como um vetor residual  $r: \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}^m$ , definida por:

$$r(x) = (r_1(x), r_2(x), \dots, r_m(x)) \quad (2)$$

Então,  $f$  pode-se reescrever como  $f(x) = \frac{1}{2} \|r(x)\|^2$ . A derivada de  $f$  pode ser escrita usando a Matriz Jacobiana  $J$  de  $r$  w.r.t  $x$  definido como  $J(x) = \frac{\partial r_j}{\partial x_i}$ ,  $1 \leq j \leq m, 1 \leq i \leq n$ .

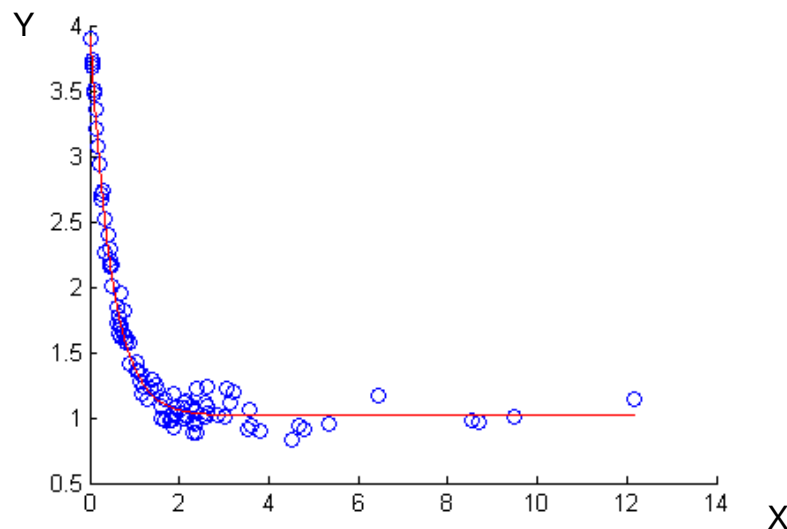
Sendo a estimação não-linear, temos:

$$\nabla f(x) = \sum_{j=1}^m r_j(x) \nabla r_j(x) = J(x)^T r(x) \quad \text{formando a Matriz Jacobiana e}$$

$$\nabla^2 f(x) = J(x)^T J(x) \sum_{j=1}^m r_j(x) \nabla^2 r_j(x) \quad \text{formando a Matriz Hessiana.}$$

A propriedade distintiva para resolução de problemas de mínimos quadrados é que, dada a matriz Jacobiana  $J$ , podemos essencialmente obter a Hessiana  $H$ . Finalmente, toda a complexidade do algoritmo que está rodando por trás do *software*, tem como objetivo minimizar a soma dos quadrados dos desvios, onde em cada iteração diminui essa diferença, e a convergência é alcançada.

Assim, a aplicação de modelos à dados experimentais, fornece gráficos do tipo:



Fonte: “<http://www.mathworks.com/help/toolbox/stats/nlinfit.html>”. Acesso em 20/11/2011.

Figura 2. 8. Representação da resposta do algoritmo Levenberg-Marquardt aplicando um modelo matemático (linha) aos dados experimentais (pontos).

### **2.1.6.2. Lei de Fick**

Quando há alguma variação mássica dentro de um sistema, ou seja, se existem gradientes de concentração, se produz um fluxo de partículas que tende a homogeneizar a dissolução e uniformizar essa concentração. A lei de Fick, como é conhecida a medida do fluxo num determinado tempo e unidade de área, é uma lei quantitativa na forma de Equação diferencial que descreve diversos casos de “difusão” de matéria ou energia em um meio no qual inicialmente não existe equilíbrio químico ou térmico.

Seu formulador, que dá seu nome, Adolf Eugen Fick, e as derivou em 1855, abriu caminho para a modelagem fenomenológica dessas transferências de matéria, momento ou temperatura quando há uma mistura de substâncias.

Baseado nesse princípio, a transferência de massa de óleo que ocorre no fenômeno estudado nesse trabalho, é o fundamento sobre o qual iniciamos construção do modelo. Existem muitos estudos na área de flotação, porém como veremos em alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados aos sistemas contendo moléculas tensoativas, métodos de tratamento de água de produção, flotores e modelagem, não há controle total sobre esse fenômenos, e quase nenhuma informação sobre a coluna de flotação com utilização de tensoativos como coletores de óleo na água de produção.

## **2.2. Estado da Arte**

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

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

Koh *et al* (2000) Verificaram que a eficiência do processo de flotação depende muito do contato inicial entre a bolha de ar e de partículas do mineral. Para aprimorar este contato, células de flotação são projetadas para atingir boa mistura entre os sólidos e suspensão no ar se dispersar. A simulação de células de flotação usando CFD (*Computational Fluid Dynamic*) ofereceu uma oportunidade para analisar a influência de variações nas características de concepção e funcionamento condições sobre o desempenho das células de flotação. Uma condição primordial identificada por muitos trabalhos na área de flotação é a probabilidade de choques ou contatos entre as bolhas de ar e as partículas suspensas. Neste artigo os autores fazem uso de uma condição que calcula a taxa (ou probabilidade) de colisão entre as bolhas e as partículas.

Saboni *et al* (1999; 2002) desenvolveram soluções numéricas com ferramentas computacionais em comparação aos dados experimentais na remoção de partículas sólidas usando o arraste das bolhas de ar para otimizarem a eficiência da flotação e encontraram o número de Pelet ( $Pe$ ) e o de Marangoni ( $Ma$ ) que têm haver com a tensão interfacial. O desenvolvimento inicial desse trabalho parte da Equação geral que descreve a transferência de massa e da cinética de remoção.

Rubio *et al* (2002) fizeram uma avaliação dos diversos processos de flotação encontrados, bem como, sua utilização na recuperação de águas contaminadas com vários tipos de poluentes. Concluíram que múltiplos fatores deveriam ser levados em consideração ao selecionar um equipamento de flotação, sua capacidade e as técnicas a serem empregadas. Alguns fatores são destacados como: o tamanho das bolhas formadas, a natureza dos poluentes que podem ser voláteis, inorgânicos, orgânicos, livres ou em forma de complexos, mistura de um ou mais compostos e em que concentrações se apresentam, a necessidade da

utilização de coletores e os fatores como temperatura, pH, tempo de residência, densidade, viscosidade, tensão superficial etc. Como avaliação final consideram o uso da flotação vantajoso devido a capacidade de tratar grandes volumes de efluentes, alta seletividade e eficiência de separação a um baixo custo operacional.

Patrício (2006) estudou a influência de dois parâmetros hidrodinâmicos na remoção de óleo no processo de flotação em uma coluna em escala piloto utilizando o tensoativo OCS (óleo de coco saponificado), são eles o diâmetro das bolhas de ar e o fluxo de ar injetado. Quanto a vazão de ar, verificou-se dentre as estudadas que a melhor é de 700 cm<sup>3</sup>/min, tendo uma melhor quantidade de bolhas dentro do sistema. Com relação ao filtro de ar utilizado para gerar estas bolhas o que teve uma maior eficiência foi o nº 1 com porosidade menor (16-40 µm) pois oferece uma maior área superficial de contato entre as bolhas de ar e a fase aquosa. Sobre a coalescência das bolhas de ar dentro da coluna, verificou que o diâmetro das bolhas aumentam ao longo do tempo, devido ao fato das concentrações de óleo e de tensoativo diminuírem no decorrer do processo.

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

O trabalho de Silva (2008) propôs a utilização de tensoativos sintetizados a partir de óleos vegetais, a um baixo custo, encontrados em grande quantidade na região nordeste do Brasil e biodegradáveis. Os tensoativos são OSS (óleo de soja saponificado) e OGS (óleo de girassol saponificado). Este estudo utilizando tensoativos como agentes coagulantes através da flotação em uma coluna por gás induzido (Silva, 2008) mostrou-se bastante eficiente, motivando a realização desse trabalho. Foram realizados testes com relação à eficiência da

remoção do óleo utilizando tensoativos derivados de óleos vegetais como OSS (óleo de soja saponificado) e OGS (óleo de girassol saponificado).

Bouchard *et al* (2009) fazem uma visão geral e histórica das colunas de flotação assim como um compêndio dos diversos autores que desenvolvem trabalhos nessa área. Um dos dados mais importantes que se destaca, é a constatação da falta de sistemas de controle para as colunas de flotação e do crescimento de trabalhos no intuito de aprofundar o conhecimento do sistema e da operação. Apesar do desenvolvimento tecnológico e das ferramentas computacionais ainda não se tem um controle total ou domínio completo sobre a flotação e os sistemas de separação que utilizam esse método de separação.

No sistema onde é aplicada a modelagem fenomenológica ocorre a transferência de massa do meio líquido aderindo à bolha de ar. Esse processo é chamado de difusão, e a Lei de Fick explica como “gradientes de concentração de uma substância se produz um fluxo de partículas que tende a homogenizar a dissolução e uniformizar a concentração”. No presente trabalho foi aplicado esta modelagem no desenvolvimento da Equação característica do fenômeno de remoção do óleo da água em uma coluna de flotação.



---

## **CAPÍTULO 3**

### **METODOLOGIA**

---

### 3. Metodologia

A metodologia de cálculo empregada neste trabalho foi dividida em duas partes. Na primeira parte aplicou-se equações desenvolvidas Fichera e Chudacek (1992) e Gorain *et al* (2000) para processos de flotação encontrados na literatura aos dados experimentais de Silva (2008) e Lima (2009). Para isto foi utilizado o programa Statistica<sup>®</sup> versão 7, método de Levenberg-Marquardt.

Na segunda parte foi desenvolvido o modelo fenomenológico baseado na difusão do óleo na direção da bolha de ar do processo de flotação, considerando as concentrações inicial e de equilíbrio do óleo na água, bem como o tempo de execução do processo de flotação, afim de encontrar uma equação geral da concentração como função do tempo e parâmetros de transferência. Assim como no caso anterior a equação proposta foi inserida no Statistica<sup>®</sup> versão 7, método de Levenberg-Marquardt afim de obter os parâmetros ajustáveis do modelo.

O óleo utilizado nos trabalhos citados para a preparação das emulsões sintéticas foi cedido pela PETROBRAS, e possui densidade de  $0,856 \text{ g/cm}^3$  e  $35^0 \text{ API}$ . Para a remoção do óleo na água de produção, foram utilizados os tensoativos derivados de óleo vegetal: o óleo de soja saponificado (OSS) e o óleo de girassol saponificado (OGS) em Silva (2008) e óleo de coco saponificado (OCS) em Lima (2009), ambos sintetizados no LTT (Laboratório de Tecnologia em Tensoativos), e em diferentes concentrações.

#### 3.1. Metodologia Silva (2008) para os dados de remoção de óleo

As emulsões foram preparadas adicionando-se 2 mL de óleo a um volume de água de 2L, agitando-se mecanicamente por 10 min a uma rotação de 20.500 rpm. Em seguida, o óleo sobrenadante era retirado, coletava-se 50 mL da emulsão, acrescentava-se 10 mL de clorofórmio para extrair o óleo e levava-se para um agitador de tubos. A fase do clorofórmio era retirada e levada para uma centrífuga para garantir a separação das fases e no espectrofotômetro de absorção molecular era feita a leitura num comprimento de onda de 600 nm, para assim obter a concentração inicial de óleo na água.

As concentrações das emulsões do tipo O/A (óleo em água) preparadas possuíam concentrações em torno de 300 ppm, valores um pouco acima da concentração encontrada na água de produção na indústria, que pode variar de 20 a 250 ppm. Entretanto, com estes valores pode-se avaliar melhor a remoção do óleo da água por meio do tensoativo.

Para o processo de flotação, à emulsão sintética preparada, era acrescentado o tensoativo, levando-se novamente ao agitador mecânico por 2 min a uma rotação de 4.000 rpm e em seguida inserida na coluna de flotação.

Durante a flotação foram coletadas amostras de óleo sobrenadante para acompanhamento da concentração do óleo. Os intervalos de tempo de coleta foram os mesmos em todos os experimentos, e para se analisar a concentração do óleo, utilizou-se o clorofórmio como solvente. O óleo sobrenadante foi coletado com um bastão de vidro contendo algodão na ponta, que permitia a adesão completa do óleo ao bastão, conforme Figuras 3.1 e 3.2. As amostras eram coletadas até o momento que não havia mais óleo sobrenadante na coluna.

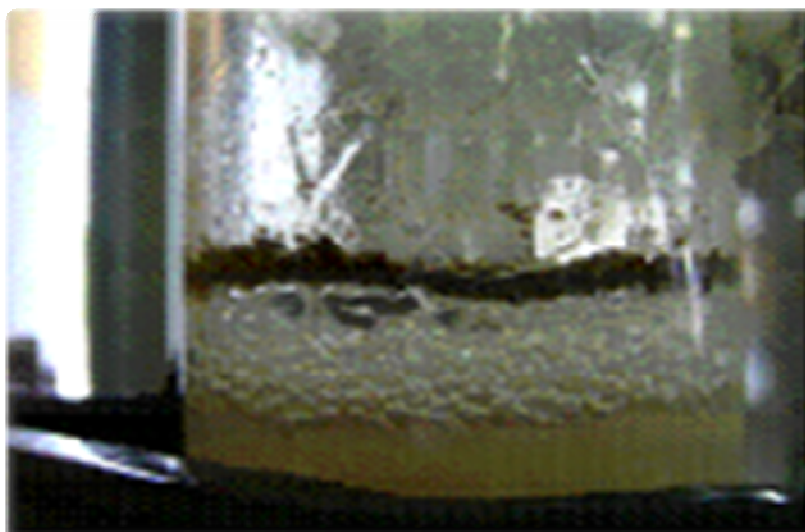


Figura 3.1. Óleo sobrenadante flotado na coluna.



Figura 3.2. Coleta da amostra com o bastão de vidro contendo algodão.

O algodão contendo o óleo era imerso em clorofórmio por 30 minutos, sob refrigeração, para extrair o óleo. Removia-se o clorofórmio do algodão, e media-se o volume de clorofórmio obtido, ( $V_{cl}$ ) e em seguida, lia-se a absorbância no espectrofotômetro de absorção molecular em comprimento de onda de 600 nm.

Verificava-se a concentração do óleo no clorofórmio com o auxílio de uma curva de calibração, ( $C_{o,cl}$ ) e pesava-se o algodão contendo clorofórmio, depois seco, para obter a massa do resíduo de clorofórmio no algodão ( $m_{cl,al}$ ). Pelo balanço de massa determinava-se a massa de óleo extraído, conforme Equação (1).

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

Onde:

$m_{oext}$ : massa de óleo extraído;

$V_{cl}$ : volume de clorofórmio obtido;

$d_{cl}$ : densidade do clorofórmio;

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

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

Finalmente, a concentração do óleo na água em cada ponto era calculada usando a Equação (4).

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

Onde:

$C_{oa}$ : concentração de óleo na água;

$m_{oc}$ : massa de óleo na coluna;

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

As Figuras 3.3 e 3.4 mostram o comportamento da concentração do óleo na coluna de flotação como função do tempo de processamento pela Eficiência de Remoção (*recovery*), obtidos em Silva (2008). Foram realizados experimentos sem tensoativo, correspondendo a “zero” de concentração e com tensoativos nas concentrações 0,125; 0,250; 0,300; 0,375; 0,438; 0,500 e 0,625 g/L.

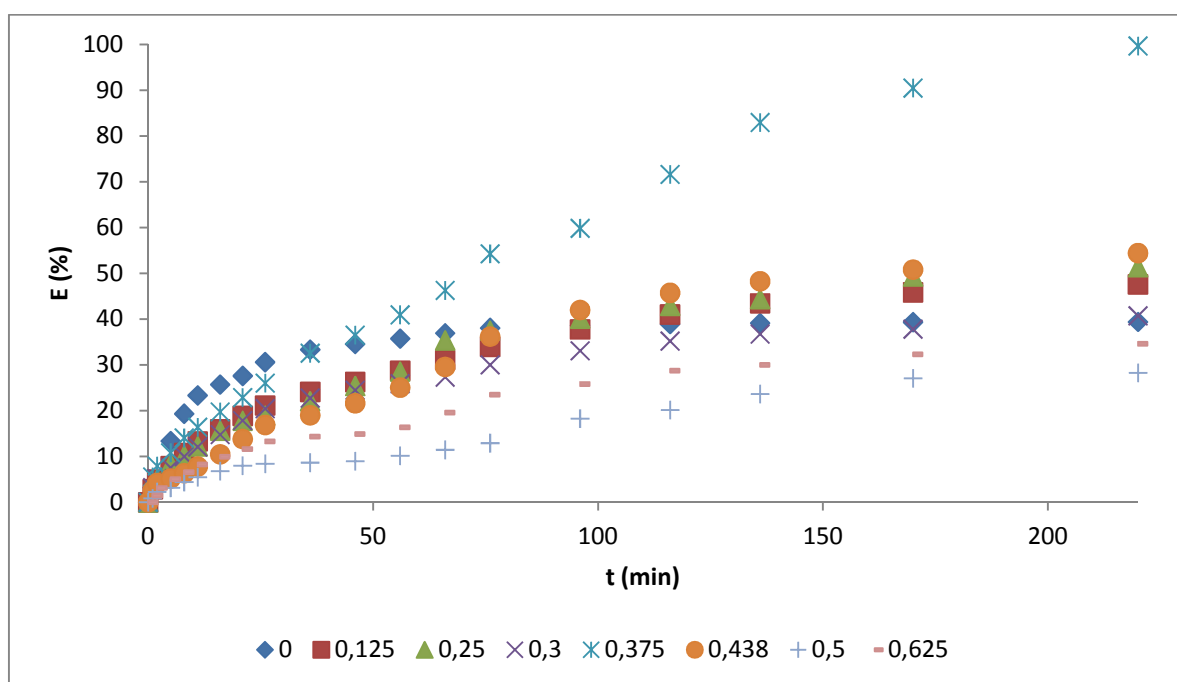


Figura 3.3. Relação da eficiência de remoção durante a flotação, E (%), em função do tempo, utilizando OGS em várias concentrações.

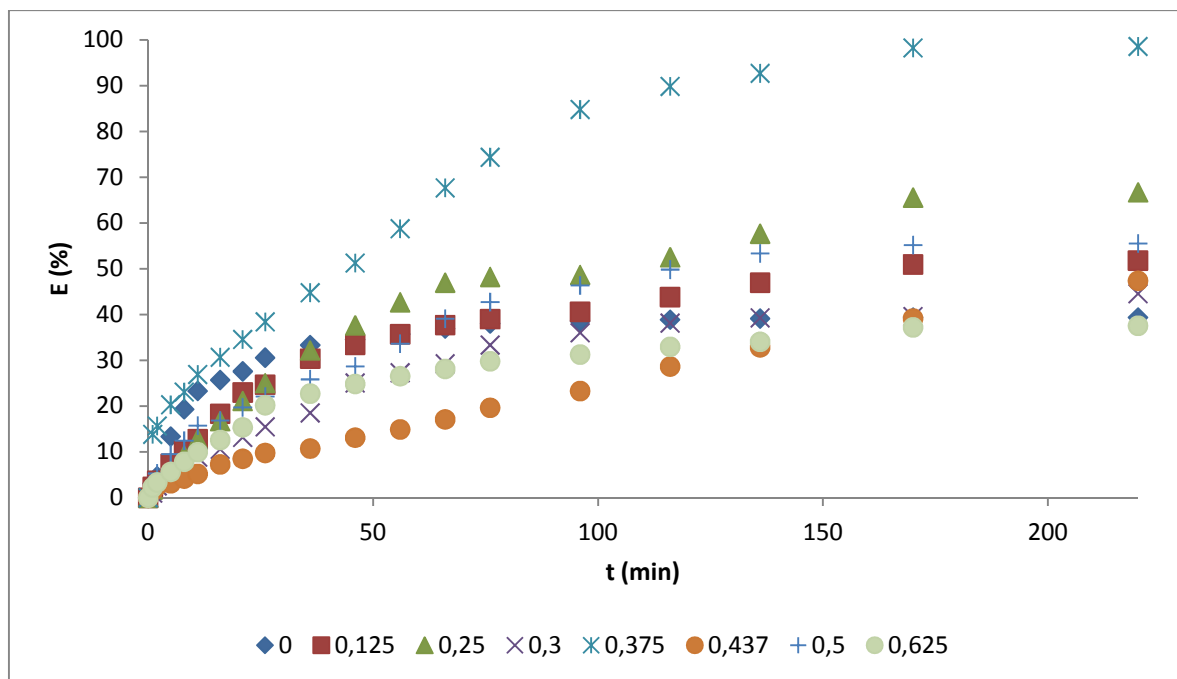


Figura 3.4. Relação da eficiência de remoção durante a flotação, E (%), em função do tempo, utilizando OSS em várias concentrações.

### 3.2. Metodologia Lima (2009) para os dados de remoção de óleo

A metodologia desenvolvida por Lima (2009) para obtenção dos dados de remoção do óleo da água de produção foi semelhante à desenvolvida por Silva (2008), que foi um método validado pelo LTT (Laboratório de Tecnologia em Tenssoativos).

Foram realizados experimentos sem tensoativo, correspondendo a “zero” de concentração e com tensoativos nas concentrações 0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,400; 0,500 e 0,700 g/L. O comportamento da concentração do óleo em função do tempo de flotação é apresentado na Figura 3.5.

Os parâmetros hidrodinâmicos da coluna de flotação utilizados por Lima (2009) e Silva (2008) foram estudados por Patrício (2006), onde verificou-se que a vazão de ar injetado na coluna de flotação que alcançou melhor eficiência de remoção foi  $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ , utilizando um filtro de porosidade de 16 à  $40 \mu\text{m}$ , para geração das bolhas na coluna de flotação, produzindo um diâmetro médio das bolhas de 1,3 mm.

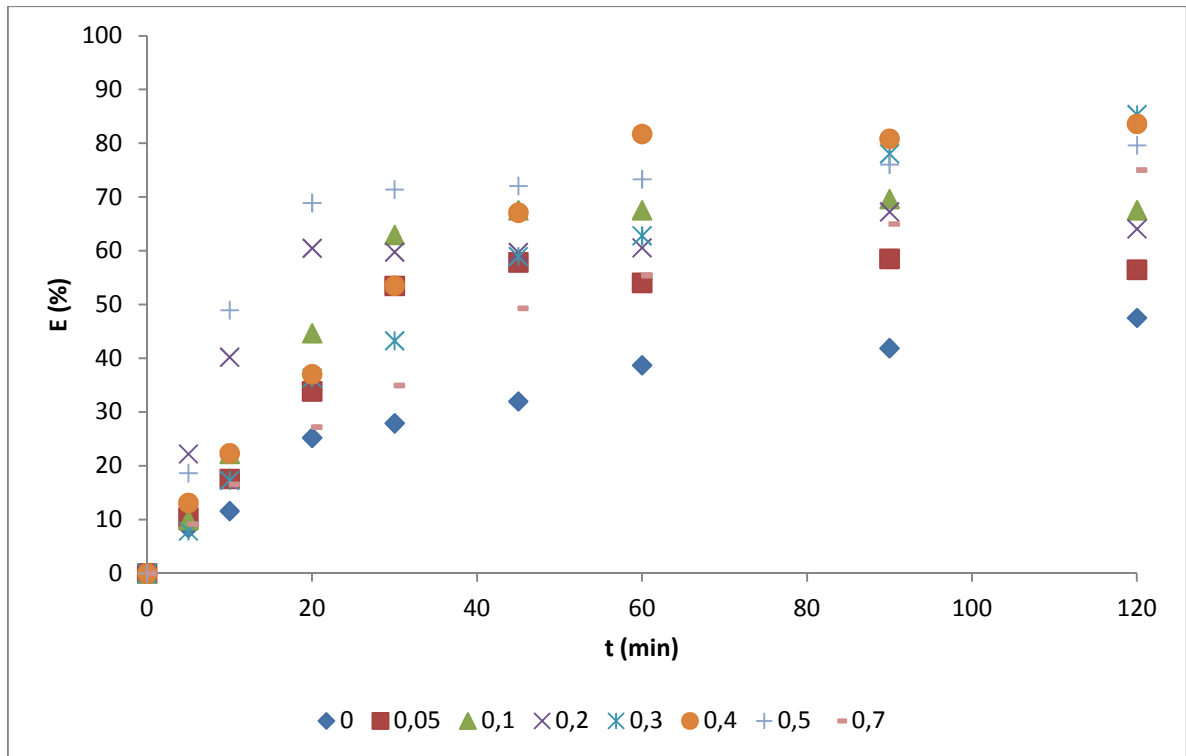


Figura 3.5. Relação da eficiência de remoção durante a flotação, E (%), em função do tempo, utilizando OCS em várias concentrações.

---

---

**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

---



## 4. Resultados e discussão

A Água Produzida, nas condições em que se encontra, está com o óleo presente emulsionado num equilíbrio termodinâmico e de difícil separação. Ao adicionar os tensoativos iônicos, essa emulsão, de certa forma, desestabiliza, facilitando o trabalho das bolhas, tanto no contato da bolha com o óleo, como na aderência à interface L/G. A Figura 4.1 mostra como é a superfície da bolha e o óleo.

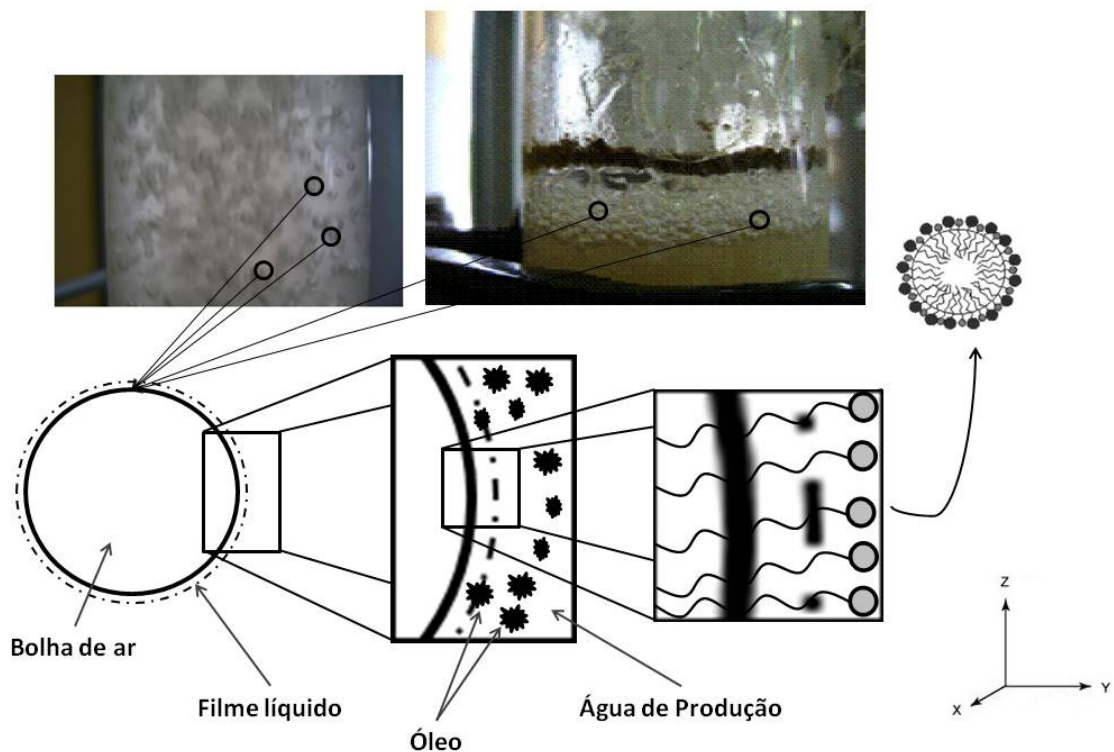


Figura 4.1 – Esquema de adsorção do óleo na bolha de ar

Analisando a Figura 4.1 tem-se as duas fotos reais do experimento mostrando as bolhas em movimento no *eixo z* de baixo para cima e na superfície do líquido na coluna de flotação. Embaixo das fotos, tem-se uma bolha de ar ampliada para que possa ser observado alguns detalhes do posicionamento do óleo e do tensoativo na bolha de ar.

A linha pontilhada envolvendo a bolha de ar é um filme, uma película, da interface líquido-gás. Nessa interface, ocorre a interação do tensoativo com a bolha de ar e ao mesmo tempo com o óleo emulsionado, promovendo assim o “arraste” do óleo pelo bolha para a parte de cima da coluna de flotação.

Silva (2008) e Lima (2009) fizeram o estudo dos parâmetros e das condições para se alcançar a melhor eficiência de remoção do óleo na água de produção utilizando tensoativos. Na literatura encontram-se diversas equações e modelos que explicam o comportamento da separação por flotação, entre elas as de Fichera e Chudacek (1992) e Gorain *et al* (2000). A maioria dos processos de separação por flotação é aplicada na separação de partículas sólidas na indústria de minérios e produtos da coagulação química, como no tratamento de água.

As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 indicam os pontos experimentais e os dados de remoção utilizados no presente trabalho.

Tabela 4.1: Dados do estudo da remoção do óleo da água utilizando OGS (Silva, 2008).

OGS	Cs >>>	0	0,125	0,25	0,3	0,375	0,438	0,5	0,625
Amostra	t (min)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)
0	0	304,74	284,15	387,27	251,92	265,76	205,36	236,49	335,76
1	1	295,02	276,10	374,22	243,87	251,03	200,12	234,43	330,87
2	2	290,39	270,01	368,02	238,89	244,72	196,68	231,19	325,25
3	5	263,99	261,72	354,99	232,91	237,03	194,67	228,98	318,83
4	8	245,84	253,48	347,64	226,77	228,44	192,35	226,02	313,58
5	11	233,67	246,34	339,90	221,46	222,21	189,34	223,53	307,93
6	16	226,41	238,90	326,64	214,73	213,33	183,85	220,37	302,29
7	21	220,62	230,51	318,28	206,98	204,99	176,98	217,64	296,65
8	26	211,52	224,12	314,00	200,41	196,58	170,70	216,59	291,01
9	36	203,13	215,64	301,80	194,57	179,23	166,34	216,02	287,58
10	46	199,41	209,53	288,90	190,25	168,79	160,94	215,29	285,76
11	56	195,83	202,50	276,69	186,63	156,96	153,93	212,49	280,87
12	66	192,20	195,89	250,34	183,07	142,79	144,65	209,41	269,94
13	76	188,74	187,64	242,10	176,33	121,54	131,04	205,93	256,89
14	96	187,14	176,86	231,91	168,55	106,78	119,14	193,31	248,98
15	116	186,21	167,64	221,12	163,24	75,49	111,44	188,83	239,23
16	136	185,51	160,70	215,34	159,35	45,32	106,23	180,59	235,05
17	170	184,83	153,85	196,31	156,69	25,35	101,01	172,51	227,28
18	220	184,72	148,91	188,48	149,35	0,94	93,61	169,61	219,50

Tabela 4.2: Dados do estudo da remoção do óleo da água utilizando OSS (Silva, 2008).

OSS	Cs >>>	0	0,125	0,25	0,3	0,375	0,437	0,5	0,625
Amostra	t (min)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)
0	0	304,74	298,25	343,45	331,13	494,10	269,07	258,22	449,86
1	1	295,02	291,25	337,18	327,81	425,68	265,13	250,70	439,69
2	2	290,39	287,18	330,66	322,54	416,61	262,13	244,54	434,83
3	5	263,99	276,08	324,70	316,88	393,76	260,57	233,62	424,47
4	8	245,84	267,78	311,62	310,09	380,03	257,79	226,00	414,46
5	11	233,67	260,13	299,68	301,74	361,08	255,06	217,49	405,12
6	16	226,41	243,57	286,00	296,05	342,53	249,48	214,69	393,14
7	21	220,62	229,68	270,86	287,50	323,30	246,17	207,21	380,68
8	26	211,52	224,62	257,44	279,83	304,32	242,73	201,15	358,97
9	36	203,13	207,66	232,97	269,77	272,78	240,17	191,48	347,52
10	46	199,41	198,58	214,15	248,14	240,79	233,77	184,11	338,04
11	56	195,83	191,73	196,85	240,69	203,76	228,94	171,35	330,44
12	66	192,20	185,77	182,13	234,20	159,75	223,02	157,23	323,27
13	76	188,74	181,87	177,77	220,68	126,71	216,19	147,88	315,77
14	96	187,14	177,11	176,30	211,80	75,14	206,36	138,50	309,15
15	116	186,21	167,52	163,06	204,80	50,23	191,97	129,53	301,55
16	136	185,51	158,22	145,35	201,00	36,15	180,70	120,47	296,64
17	170	184,83	146,27	118,33	200,15	8,68	163,73	115,69	282,43
18	220	184,72	143,75	114,36	183,62	7,15	141,58	114,89	280,86

Tabela 4.3: Dados do estudo da remoção do óleo da água utilizando OCS (Lima, 2009).

OCS	Cs >>>	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7
Amostra	t (min)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)	Coa (mg/L)
0	0	57,66	112,38	187,03	35,55	204,77	246,91	196,18	138,67
1	5	52,81	100,68	168,46	27,65	188,67	214,56	159,59	125,92
2	10	50,98	92,63	145,41	21,25	169,34	191,74	100,13	115,68
3	20	43,11	74,33	103,48	14,05	130,37	155,44	60,98	100,92
4	30	41,56	52,29	69,27	14,30	116,17	114,76	56,10	90,16
5	45	39,22	47,35	60,70	14,33	84,09	81,22	54,85	70,31
6	60	35,34	51,64	60,67	14,02	76,16	45,08	52,38	61,83
7	90	33,51	46,61	56,74	11,64	44,94	47,26	46,98	48,53
8	120	30,26	48,90	60,67	12,77	29,98	40,42	39,99	34,63

#### 4.1. Modelo 1 (Fichera and Chudacek, 1992)

Fichera and Chudacek (1992) compararam os modelos desenvolvidos na época para explicar o comportamento da flotação. Porém, entre suas conclusões, os modelos eram resultados de quem observava o fenômeno e desenvolvia o modelo em si.

Os autores estudaram a flotação com uso da celulose de alta densidade como coletor, e perceberam que as taxas de remoção poderiam ser de ordens diversas. Mesmo assim, consideraram um processo com uma cinética de primeira ordem e em batelada, e obtiveram resultados consistentes nas previsões. Partindo da Equação (5) desenvolveram a Equação (6) que foi denominada neste trabalho de *Modelo 1*.

$$-\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = k \cdot C \quad (5)$$

$$R = 1 - e^{(-k.t)} \quad (6)$$

em que:

$R$  Recovery – Eficiência de Remoção num  $t$  qualquer, E (%);

$k$  Constante cinética.

Aos dados de Lima (2009) e Silva (2008) foi aplicada a Equação (6) para determinar a constante cinética  $k$  e avaliar resposta do *Modelo 1* à esses dados experimentais. As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 mostram essa relação. Os valores calculados pelo modelo foram multiplicados por 100% para representar as curvas em percentual de recuperação.

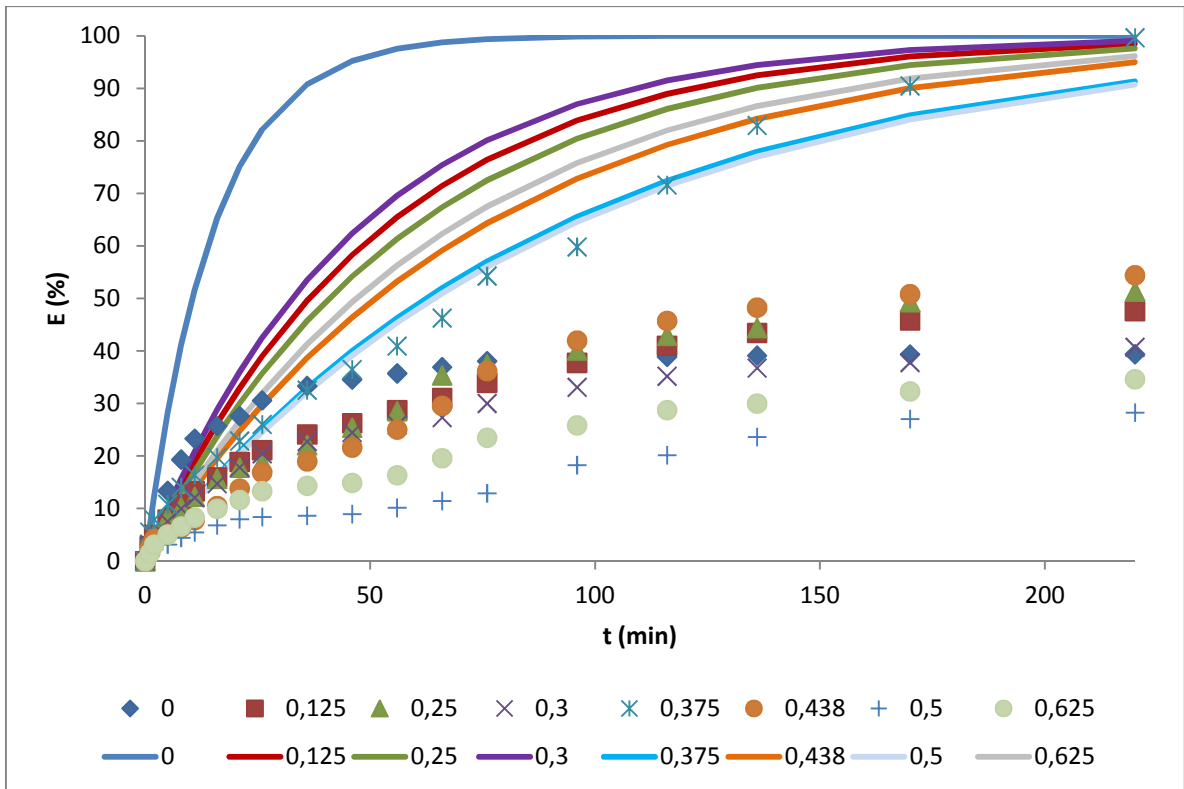


Figura 4.2. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OGS e o ajuste do Modelo 1 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.

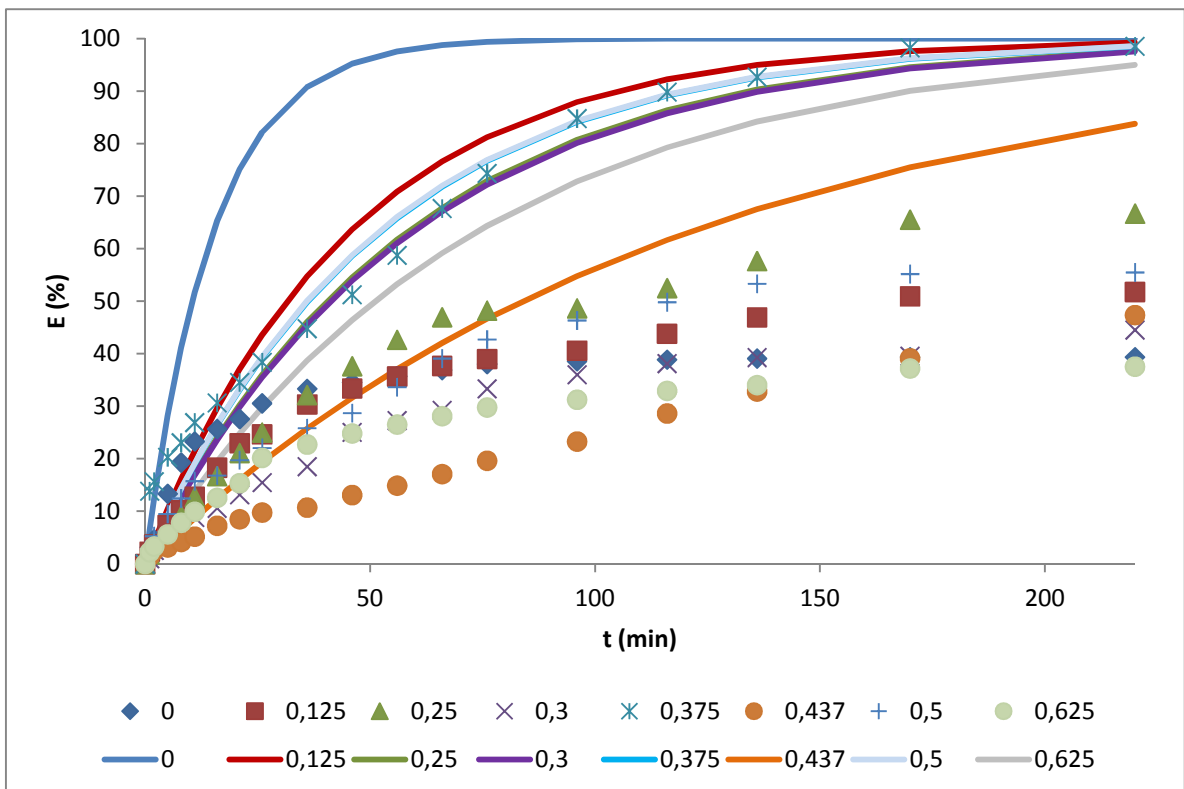


Figura 4.3. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OSS e o ajuste do Modelo 1 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.

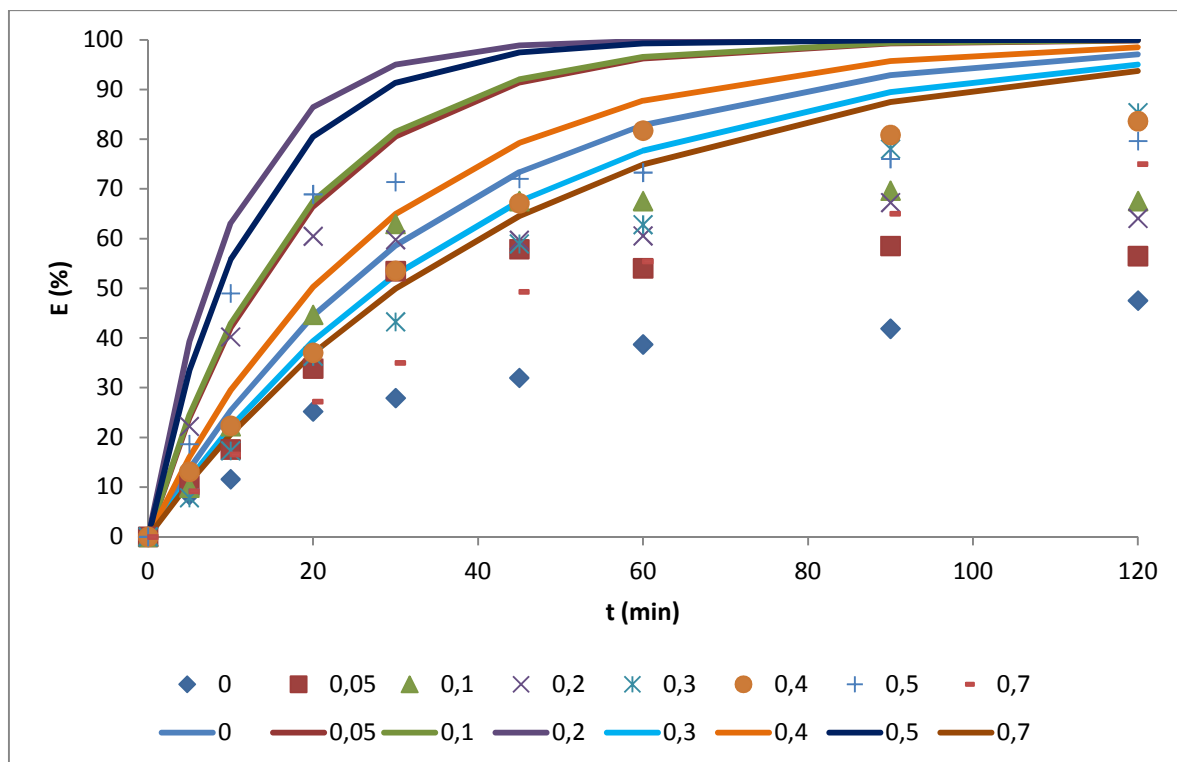


Figura 4.4. Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OCS e o ajuste do Modelo 1 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.

Os resultados mostram que as curvas do modelo de Fichera e Chudacek (*Modelo 1*) superestimam os valores da eficiência de remoção. Isto indica que o modelo proposto não é preditivo para os dados experimentais estudados no presente trabalho.

Apesar do grande desvio dos dados experimentais com relação aos obtidos pelo *Modelo 1*, percebe-se que para tempos de até 10 minutos de flotação, os dados calculados se aproximam dos experimentais.

Outro ponto a ser observado é que quanto maior a eficiência do processo melhor é a resposta do modelo, o que indica que o formato da Equação (6) considera sempre uma eficiência máxima de 100% para a flotação o que no estudo em questão não ocorre.

## 4.2. Modelo 2 (Gorain *et al*, 2000)

Gorain *et al* (2000) desenvolveram um modelo para explicar a remoção de cobre do minério proveniente de uma mina em *Mount Isa*. Os dados foram obtidos a partir do processo de flotação realizado em um equipamento, Figuras 4.5 (a) e (b), denominado de *rougher-*

*scavenger*. Os autores observaram que na separação a cinética de remoção apresenta um comportamento exponencial desenvolvendo a partir deste raciocínio um modelo para representar o circuito, Equação (7), denominado neste trabalho de **Modelo 2**.

$$R = R_{\infty} \cdot \left( 1 - \frac{(1 - e^{(-k.t)})}{k.t} \right) \quad (7)$$

em que:

$R$  *Recovery* – Eficiência de Remoção num  $t$  qualquer, E (%);

$R_{\infty}$  Eficiência Final de Remoção num  $t$   *muito grande*,  $E_{\infty}$  (%);

$k$  Constante cinética.

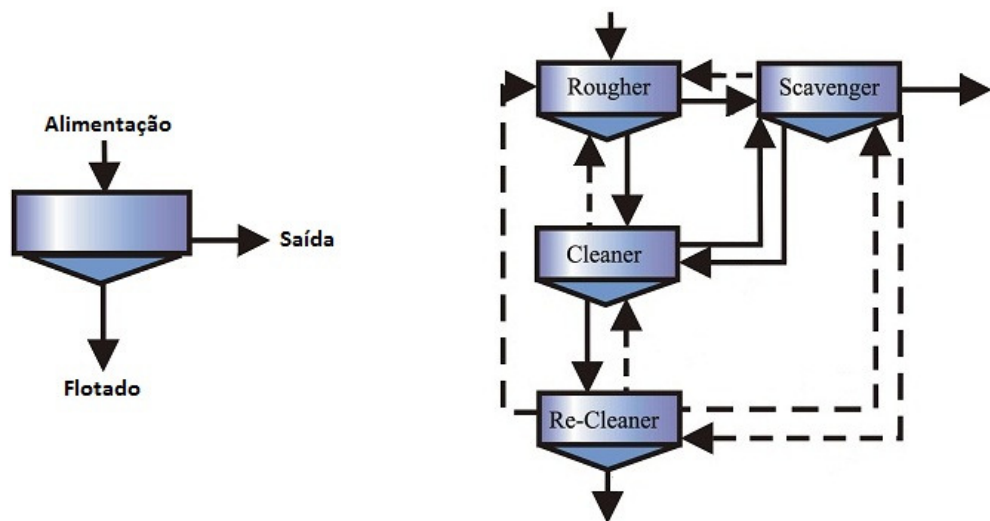


Figura 4.5. Esquemas: (a) da célula de flotação, (b) do circuito de flotação.

Aos dados de Lima (2009) e Silva (2008) foi aplicada a Equação (7) para determinar a constante cinética  $k$  e avaliar resposta do **Modelo 2** à esses dados experimentais. As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 mostram essa relação.

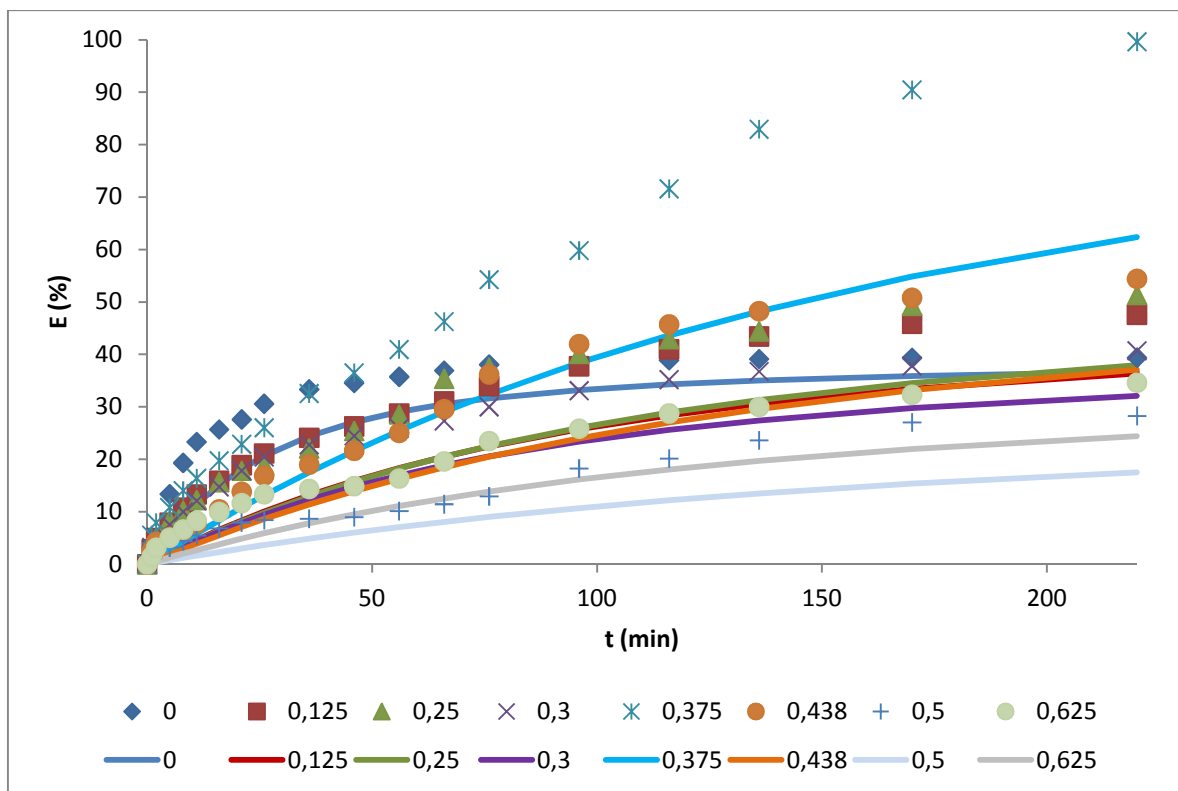


Figura 4.6 – Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OGS e o ajuste do Modelo 2 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.

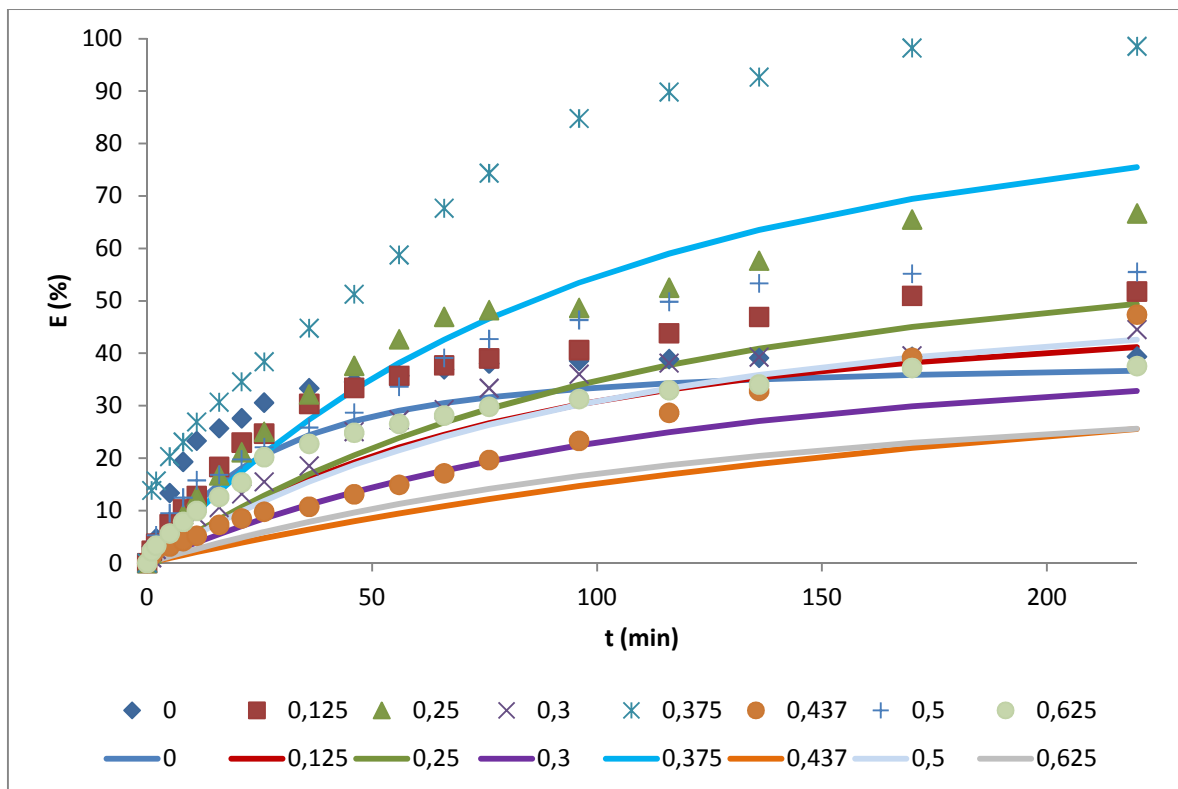


Figura 4.7 – Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OSS e o ajuste do Modelo 2 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.



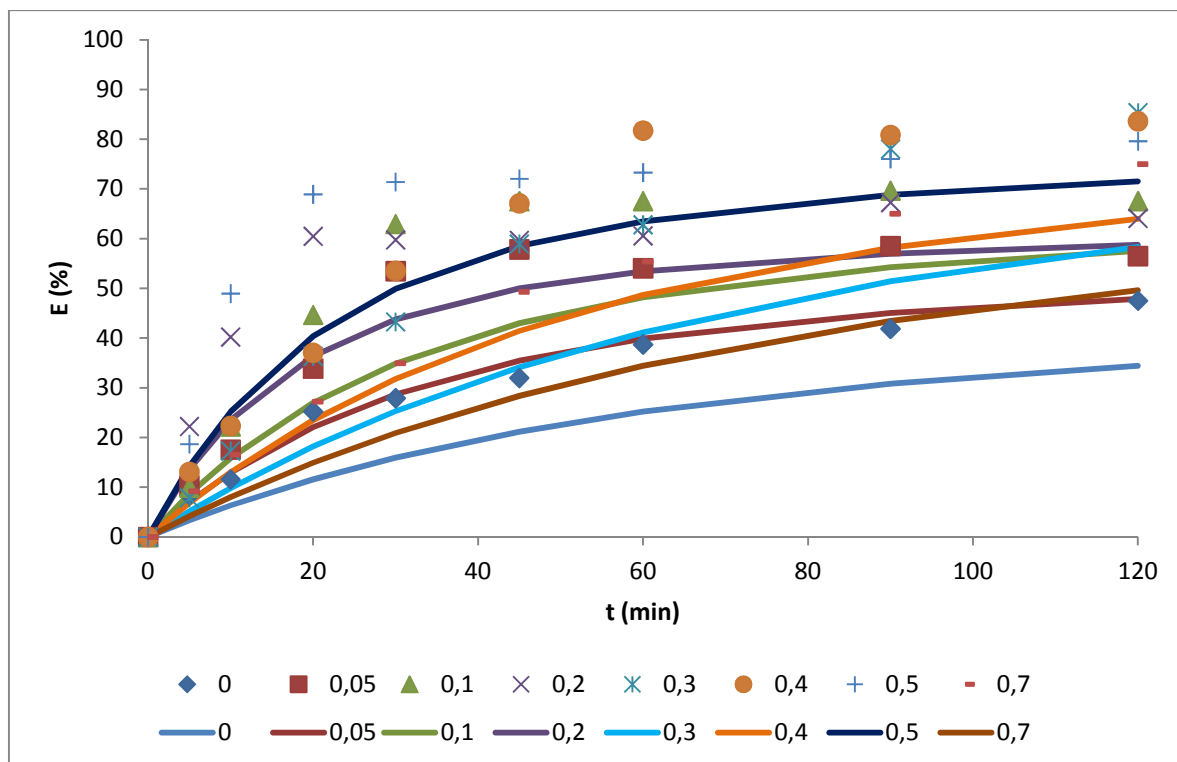


Figura 4.8 – Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OCS e o ajuste do Modelo 2 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.

Analisando os resultados apresentados pelas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 pode-se observar que o modelo subestima os valores experimentais, salvo nos casos onde a concentração de tensoativo igual a “zero”, para os tensoativos OGS e OSS.

Apesar da inserção do segundo parâmetro que é a eficiência para um tempo grande de flotação este modelo, assim como o primeiro, ainda não permitiu uma predição confiável para os dados experimentais, principalmente nos ensaios contendo tensoativo.

A Equação (7) contém o valor de recuperação para um tempo grande, mas não converge no tempo estudado. Considerando um tempo infinito a Equação deste modelo tende a  $R_{\infty}$ , mas nos cálculos isto não ocorreu.

Os modelos apresentados foram estudados por Mendez *et al* (2009) e estão organizados no *review* por ordem crescente complexidade. Os dois modelos escolhidos, consideram a cinética de primeira ordem, reator em batelada e flotação por gás induzido, assim como são as condições dos dados experimentais do Grupo de Tecnologia de Tensoativos utilizados para o desenvolvimento do modelo fenomenológico.

### 4.3 Desenvolvimento do modelo fenomenológico (Modelo 3)

Nesta etapa do trabalho será desenvolvido um modelo que tenha a possibilidade de prever os dados de Silva (2008) e Lima (2009). Para isto será considerado uma coluna operando em batelada, onde o óleo é adsorvido na bolha de ar é regido pelo fluxo de transferência do óleo no seio da solução para a superfície da bolha como um processo de difusão.

Num processo de adsorção, dois mecanismos atuam: o de transferência externa de massa e o de transferência interna de massa. No caso da flotação, como o material adsorvente é o ar (as bolhas de ar) e não há a presença de poros na difusão interna, considera-se apenas a transferência externa de massa, que ocorre no filme líquido, ou seja, o substrato emulsionado na água é “transportado” para a bolha e ao “aderir” a ela, é removido na parte superior da coluna. Considera-se a cinética de primeira ordem, como indicado nos trabalhos estudados.

Após desenvolvida a Equação e conhecendo-se a concentração de óleo presente na água de produção e a concentração de tensoativo utilizado, será possível prever o comportamento da flotação, se removerá todo o óleo emulsionado e o tempo para que isso aconteça.

Matematicamente, o processo de transferência externa de massa pode ser equacionado partindo-se da Lei de Fick, a saber:

$$J_L = D_{li} \left( \frac{\partial C}{\partial \delta} \right) \quad (8)$$

em que:

$J_L$  Massa transferida por área na unidade de tempo;

$D_{li}$  Coeficiente de difusão do adsorvato na fase aquosa;

$\frac{\partial c}{\partial \delta}$  Gradiente de concentração do adsorvato ao longo da camada limite que

circunda material adsorvente.

A grandeza  $\partial \delta$  não pode ser determinada analiticamente. Assim, experimentalmente, as grandezas  $D_{li}$  e  $\partial \delta$  podem ser relacionadas e transformadas em uma única grandeza denominada  $\beta_L$ , através da seguinte relação:

$$\beta_L = \frac{D_{li}}{\partial\delta} \quad (9)$$

em que:

$\beta_L$  Coeficiente externo de transferência de massa (comprimento/tempo);

Ou seja,

$$D_{li} = \beta_L \cdot \partial\delta \quad (10)$$

Substituindo a Equação (10) na Equação (8), tem-se:

$$J_L = \beta_L \cdot \partial\delta \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial\delta}\right) \quad (11)$$

$$J_L = \beta_L \cdot \partial C \quad (12)$$

Assumindo que o gradiente de concentração do óleo ao longo da camada limite que circunda a bolha de ar comporta-se linearmente, a Equação (12) pode ser escrita da seguinte forma:

$$J_L = \beta_L \cdot (C_{li} - C_{li}^*) \quad (13)$$

em que:

$C_{li}$  Concentração do óleo na água num tempo  $t$  qualquer (ppm);

$C_{li}^*$  Concentração do óleo na água no equilíbrio que corresponde à concentração mínima de óleo obtida no processo de flotação para um  $t_\infty$  (ppm);

Considerando-se que uma determinada quantidade de bolhas (adsorvente) esteja em contato com uma solução aquosa contendo o óleo (adsorvato), a troca de massa entre a sua vizinhança, quantidade em massa de óleo que passa pelo filme líquido aderindo à bolha, pode-se efetuar um balanço de massa escrevendo-se:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{bolha} = -\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{li} \quad (14)$$

Como o  $J_L$  corresponde à quantidade de massa (óleo) transportada por unidade de área por tempo, tem-se que:

$$J_L = \frac{\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{bolha}}{A_{bolha}} \quad (15)$$

Logo:

$$\frac{\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{bolha}}{A_{bolha}} = \beta_L \cdot (C_{li} - C_{li}^*) \quad (16)$$

$$-\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{li} = A_{bolha} \cdot \beta_L \cdot (C_{li} - C_{li}^*) \quad (17)$$

Sendo o  $V_{bolha} = \frac{4}{3}\pi r^3$  e a  $A_{bolha} = 4\pi r^2$ , é fácil visualizar que o  $V_{bolha}$  será igual a  $A_{bolha}$  vezes 1/3 do raio.

Dividindo a Equação (17) pelo  $V_{bolha}$  em ambos os lados, tem-se:

$$\frac{-\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{li}}{V_{bolha}} = \frac{A_{bolha} \cdot \beta_L \cdot (C_{li} - C_{li}^*)}{A_{bolha} \cdot \frac{r}{3}} \quad (18)$$

Sendo o volume de líquido da coluna  $V_{li}$  e o volume total da coluna  $V_c$ , temos que a fração volumétrica de bolhas na coluna é dada por:

$$\Phi_{bolhas} = \frac{V_{bolha}}{V_c} = 1 - \frac{V_{li}}{V_c} \quad (19)$$

Rearranjando a Equação (18) e inserindo o  $V_{li}$  juntamente com a fração volumétrica de bolhas tem-se;

$$\frac{\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{li}}{V_{li} \cdot \left(\frac{\Phi_{bolhas}}{1 - \Phi_{bolhas}}\right)} = \frac{3 \cdot \beta_L \cdot (-C_{li} + C_{li}^*)}{r} \quad (20)$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{li} = \frac{\Phi_{bolhas}}{V_{li}} \cdot \frac{3 \cdot \beta_L \cdot (-C_{li} + C_{li}^*)}{(1 - \Phi_{bolhas}) \cdot r} \quad (21)$$

Como  $V_{li}$  é constante na coluna, pode-se considerar que:

$$\frac{\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{li}}{V_{li}} = \frac{\partial \left(\frac{m}{V_{li}}\right)_{li}}{\partial t} \quad (22)$$

Que corresponde à variação da concentração de óleo na água pelo tempo, e ainda lembrando que o diâmetro da bolha é o dobro do raio, tem-se:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{\Phi_{bolhas}}{1 - \Phi_{bolhas}} \cdot \frac{6 \cdot \beta_L \cdot (-C_{li} + C_{li}^*)}{d_{bolha}} \quad (23)$$

Para simplificar a Equação (23) consideramos;

$$\alpha_L = \frac{\Phi_{bolhas}}{1 - \Phi_{bolhas}} \cdot \beta_L \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -\frac{6 \cdot \alpha_L \cdot C_{li}}{d_{bolha}} + \frac{6 \cdot \alpha_L \cdot C_{li}^*}{d_{bolha}} \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) + \frac{6 \cdot \alpha_L \cdot C_{li}}{d_{bolha}} = \frac{6 \cdot \alpha_L \cdot C_{li}^*}{d_{bolha}} \quad (26)$$

Rearranjando a Equação (25) na Equação (26), tem-se uma Equação Diferencial Ordinária de 1ª. Ordem, assim:

$$C(t) = \frac{1}{e^{\frac{6 \cdot \alpha_L}{d_b} t}} \int \frac{6 \cdot \alpha_L}{d_b} C_{li}^* \cdot e^{\frac{6 \cdot \alpha_L}{d_b} t} \cdot dt + C_1 \cdot e^{-\frac{6 \cdot \alpha_L}{d_b} t} \quad (27)$$

Sendo,

$$\frac{dC}{dt} = -\alpha_L C \tag{28}$$

$$C = C_0 e^{-\alpha_L t} \tag{29}$$

$$C = C_0 e^{-\alpha_L t} \tag{30}$$

Então, para determinar a constante  $C_1$ , usamos uma condição inicial, no tempo  $t = 0$ ,  $C = C_0$  assim:

$$C = C_0 e^{-\alpha_L t} \tag{31}$$

$$C = C_0 e^{-\alpha_L t} \tag{32}$$

Substituindo na Equação (30), tem-se:

$$C = C_0 e^{-\alpha_L t} \tag{33}$$

Que retornando ao valor de  $\alpha_L$  fornece a equação do **Modelo 3**:

$$\frac{dC}{dt} = -\alpha_L C \tag{34}$$

A Equação (34), é denominada neste trabalho de **Modelo 3**, e representa a variação da concentração de óleo na água produzida em função do tempo e da concentração inicial de óleo na água, do volume ocupado pelas bolhas de ar e seu respectivo diâmetro.

Ainda pode-se considerar o fato de que como a vazão de ar é alta em comparação ao volume da coluna,  $C_{ii}^*$  tende a zero, pois como o tempo de residência da bolha na coluna, é muito pequeno (cerca de 3 segundos) o óleo transferido durante este tempo é pequeno logo a concentração do óleo numa única bolha pode ser considerada zero, mesmo sendo as bolhas responsáveis pelo processo de flotação. Logo a Equação (34) para passa a ser a Equação (35) quando estiver trabalhando nas condições ótimas onde a remoção é completa.

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-\left(6 \cdot \frac{\phi_{bolhas}}{(1-\phi_{bolhas}) \cdot d_b} \cdot \beta_L\right) \cdot t} \tag{35}$$

A Equação (35) sendo rearranjada se torna a Equação do **Modelo 1**, que considera uma remoção total do óleo, que foi a consideração feita ao simplificar a Equação (34) para (35).

A aplicação da Equação (34) aos dados de Silva (2008) e Lima (2009) é apresentada nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

Pode-se perceber o comportamento do modelo junto aos dados experimentais assim como compará-los no uso de flotação em coluna contendo tensoativos aniônicos funcionando como coletores no processo de remoção de águas oleosas.

É possível que os modelos representem dados de remoção de partículas sólidas suspensas, assim como os parâmetros de projetos devem ser outros, por exemplo, no uso de tanques em lugar de colunas.

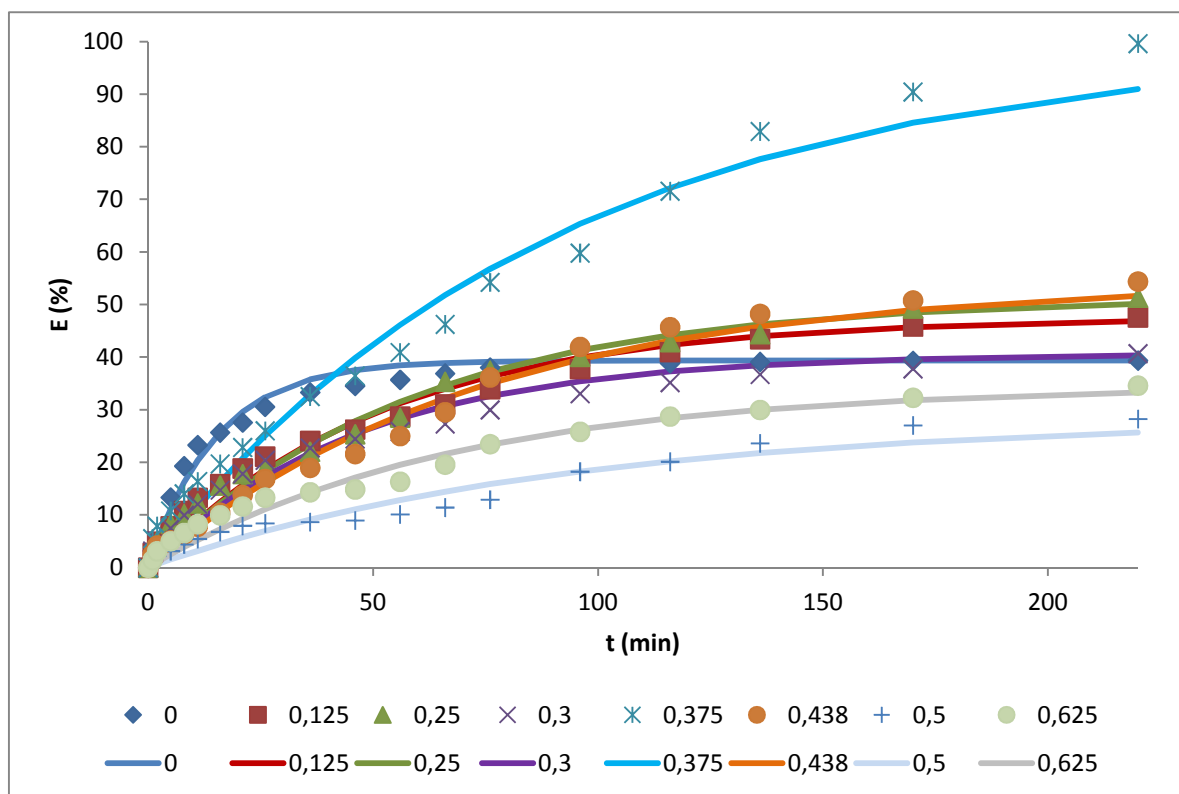


Figura 4.9 – Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OGS e o ajuste do Modelo 3 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.

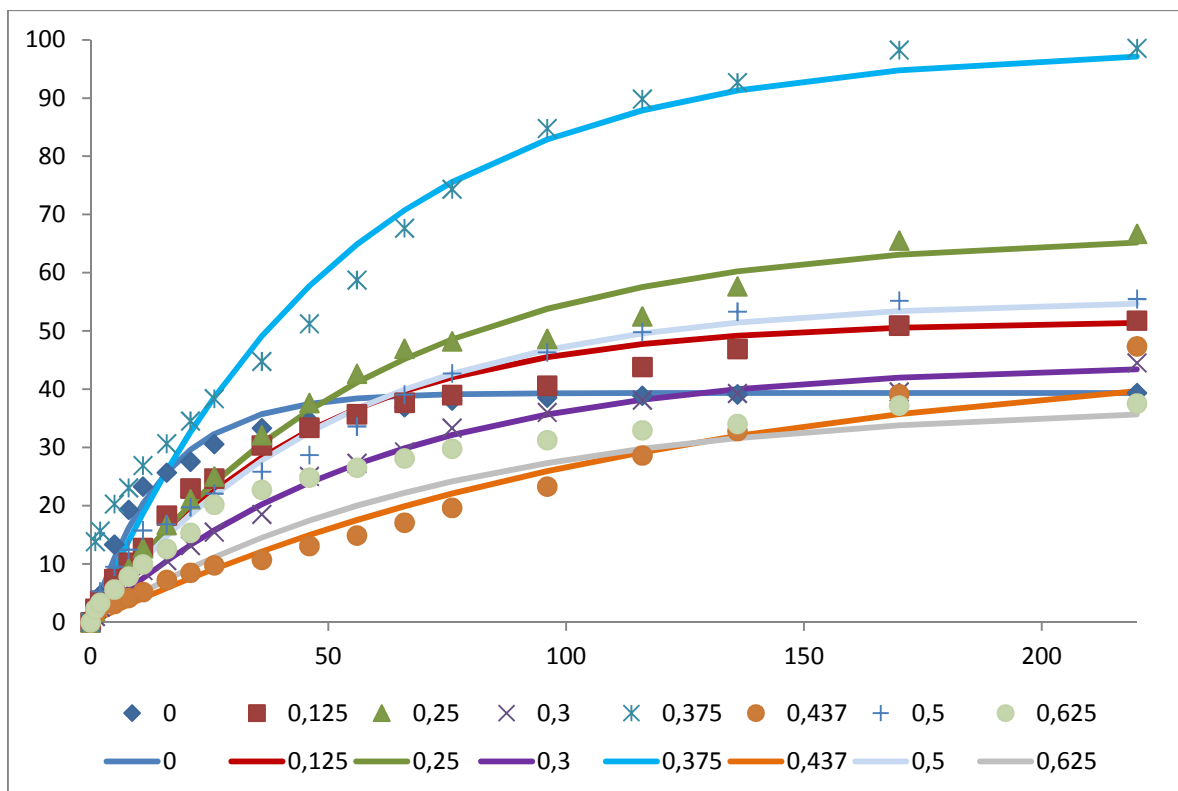


Figura 4.10 – Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OSS e o ajuste do Modelo 3 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.

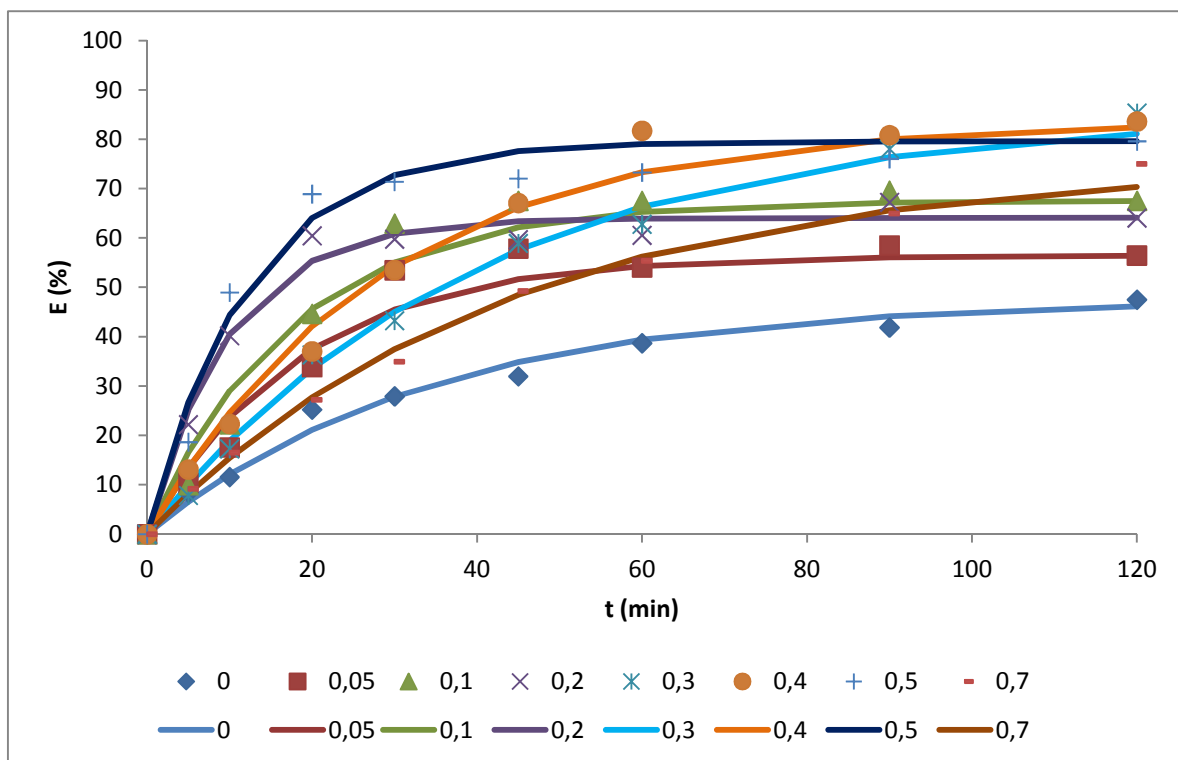


Figura 4.11 – Eficiência de remoção do óleo na água como função do tempo para o OCS e o ajuste do Modelo 3 para cada concentração de tensoativo, onde os pontos são os dados experimentais, e as curvas, o modelo aplicado.



Analisando as Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 pode-se observar que o **Modelo 3**, desenvolvido nesse trabalho, representa bem os dados experimentais. Além de inserir um parâmetro de equilíbrio que pode ser relacionado ao  $R_{\infty}$ , também insere o diâmetro das bolhas.

Com o intuito de visualizar melhor os resultados obtidos neste trabalho, as Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam uma comparação entre os três modelos e os dados de quatro concentrações (zero, baixa e alta) de cada um dos experimentos de Lima e Silva.

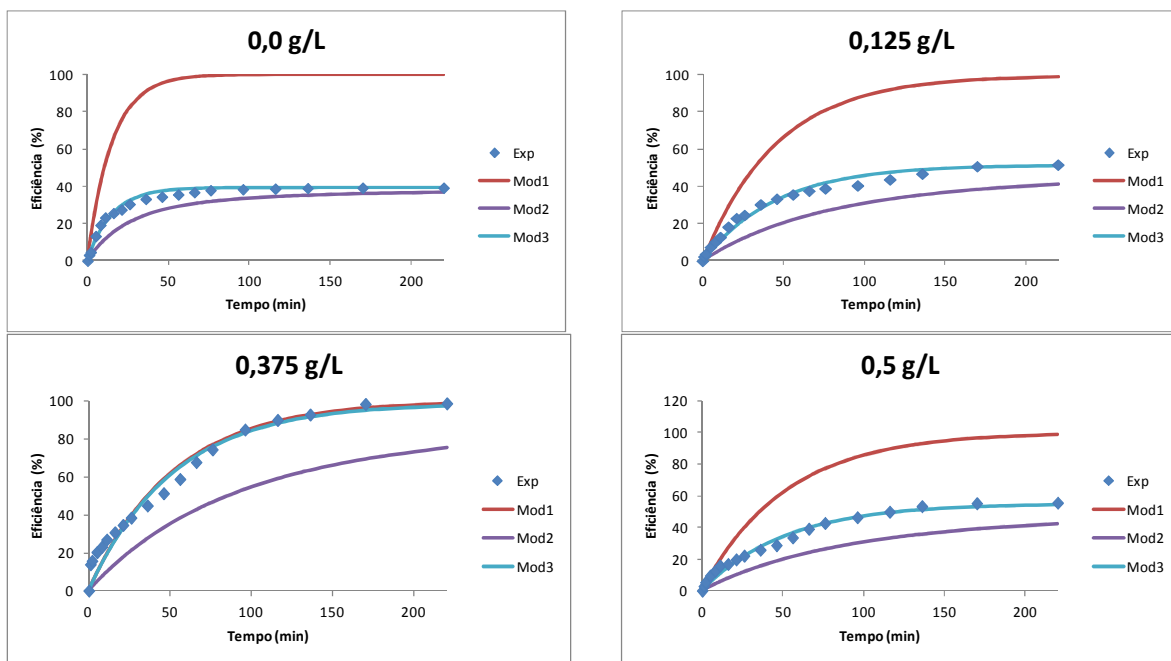


Figura 4.12 – Representação da correlação dos modelos 1, 2 e 3 em algumas concentrações de tensoativo utilizado (OGS).

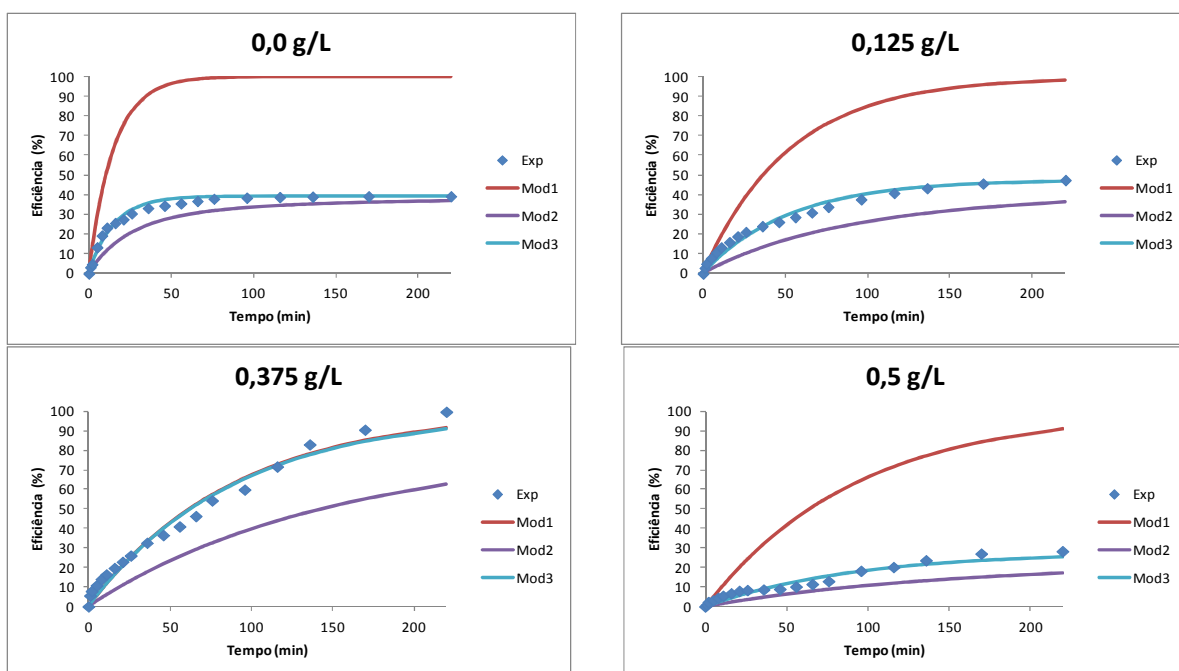


Figura 4.13 – Representação da correlação dos modelos 1, 2 e 3 em algumas concentrações de tensoativo utilizado (OSS).

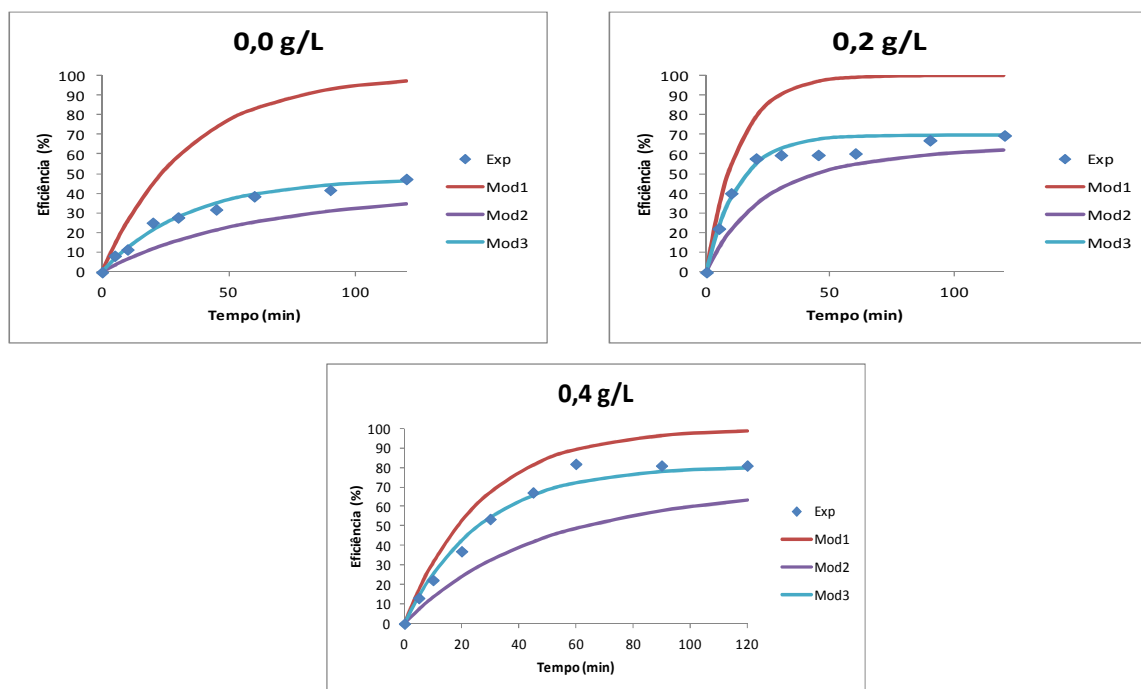


Figura 4.14 – Representação da correlação dos modelos 1, 2 e 3 em algumas concentrações de tensoativo utilizado (OCS).

Analisando as Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 podem se verificar com maior clareza em cada concentração o comportamento dos modelos. Neste estudo pode-se verificar que o modelo que representa melhor a flotação estudada por Lima e Silva é o modelo desenvolvido neste trabalho, sendo o **Modelo 2** o que em alguns casos se aproxima mais dos resultados experimentais e por fim o **Modelo 1** que somente conseguiu se representar os experimentos com eficiência de remoção do óleo próxima dos 100%.

O cálculo do erro entre os valores observados e preditos pelo modelo desenvolvido nesse trabalho é apresentado no anexo e as curvas dos valores preditos com relação aos experimentais são apresentadas nas Figuras 4.15 a 4.21.

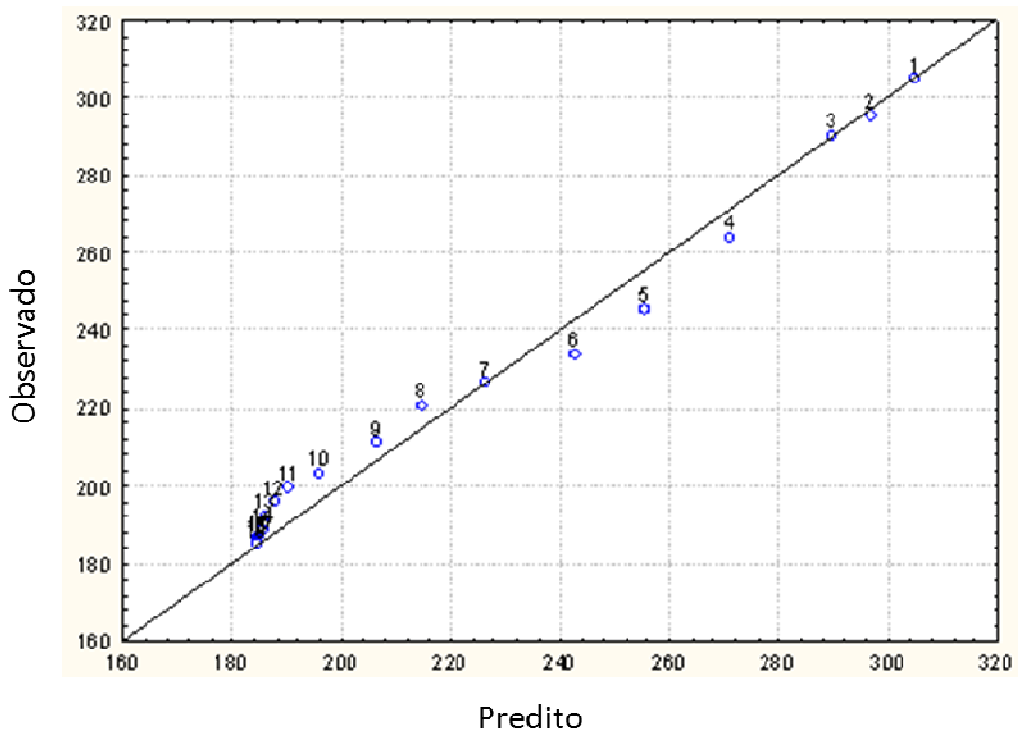


Figura 4.15 – Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo **modelo 3** para a remoção do óleo sem a presença de tensoativo.

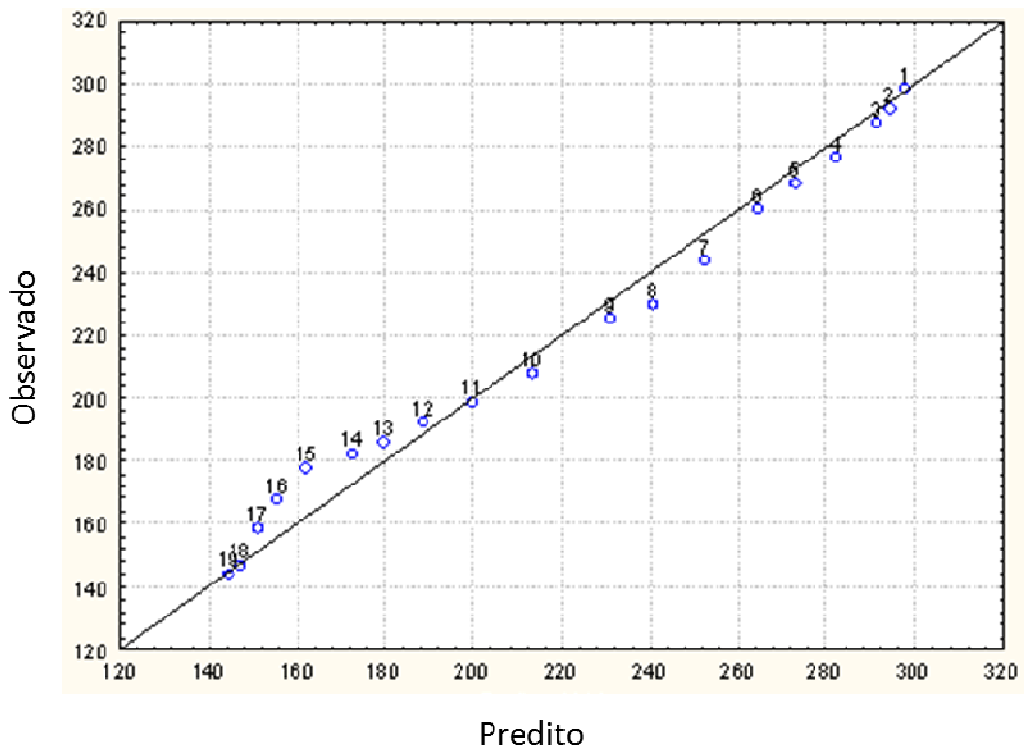


Figura 4.16 – Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo **modelo 3** para a remoção do óleo com 0,125 g/L de OSS.

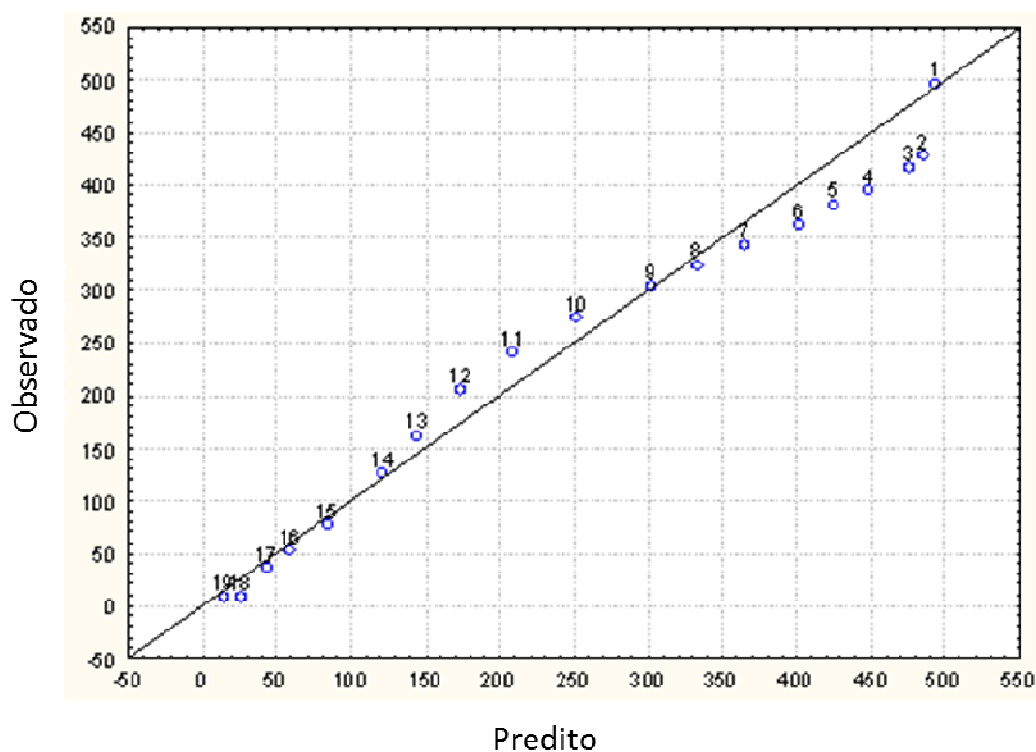


Figura 4.17 – Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo *modelo 3* para a remoção do óleo com 0,375 g/L de OSS.

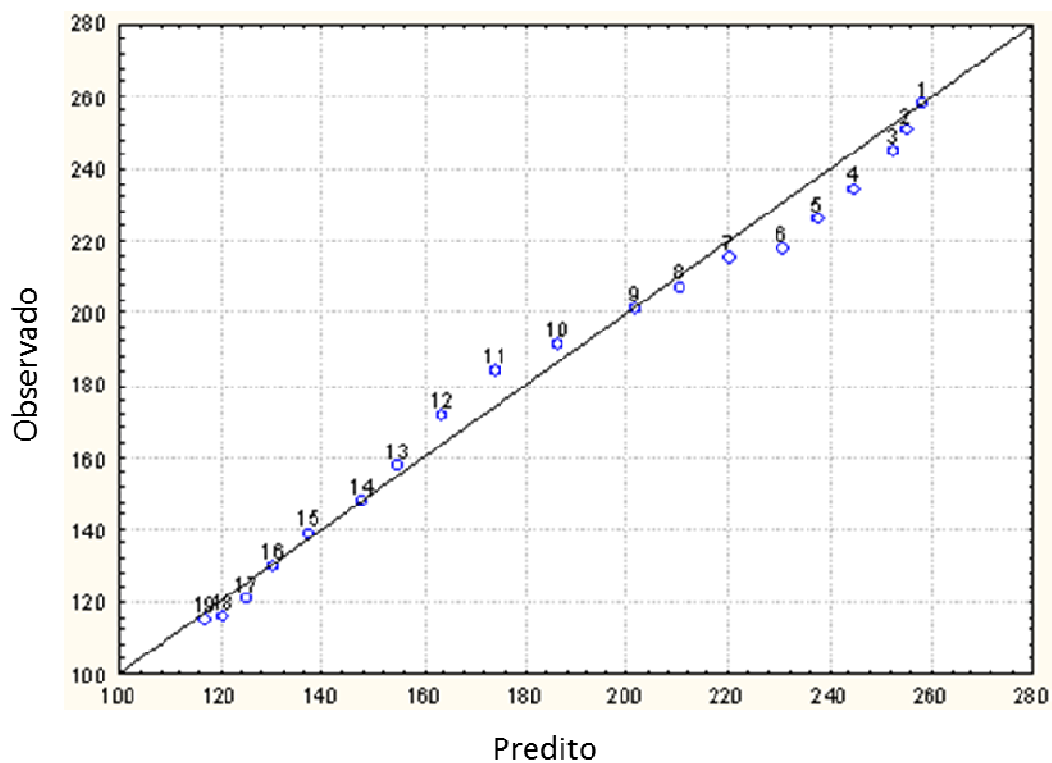


Figura 4.18 – Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo *modelo 3* para a remoção do óleo com 0,5 g/L de OSS.

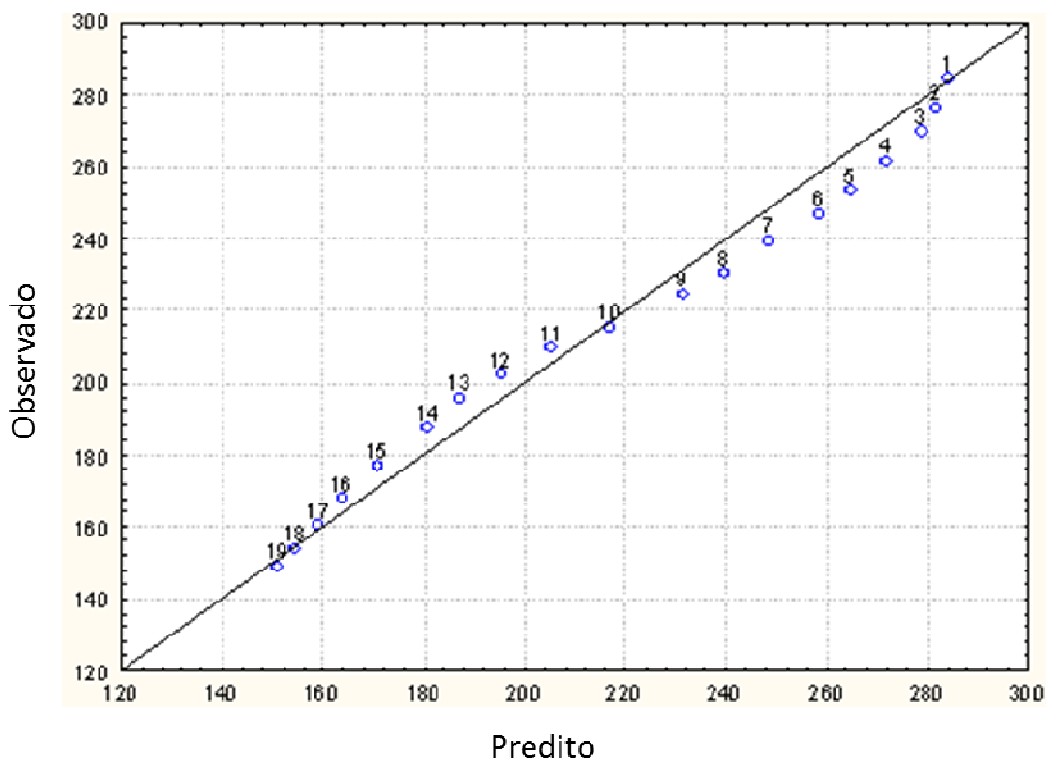


Figura 4.19 – Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo *modelo 3* para a remoção do óleo com 0,125 g/L de OGS.

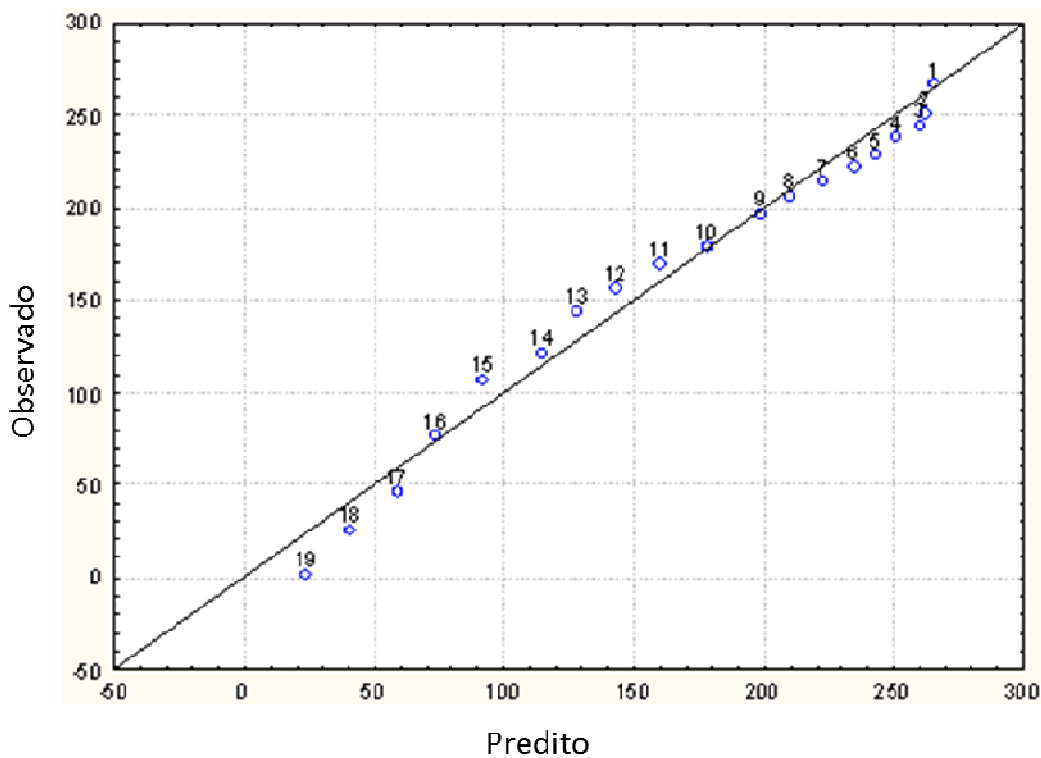


Figura 4.20 – Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo *modelo 3* para a remoção do óleo com 0,375 g/L de OGS.

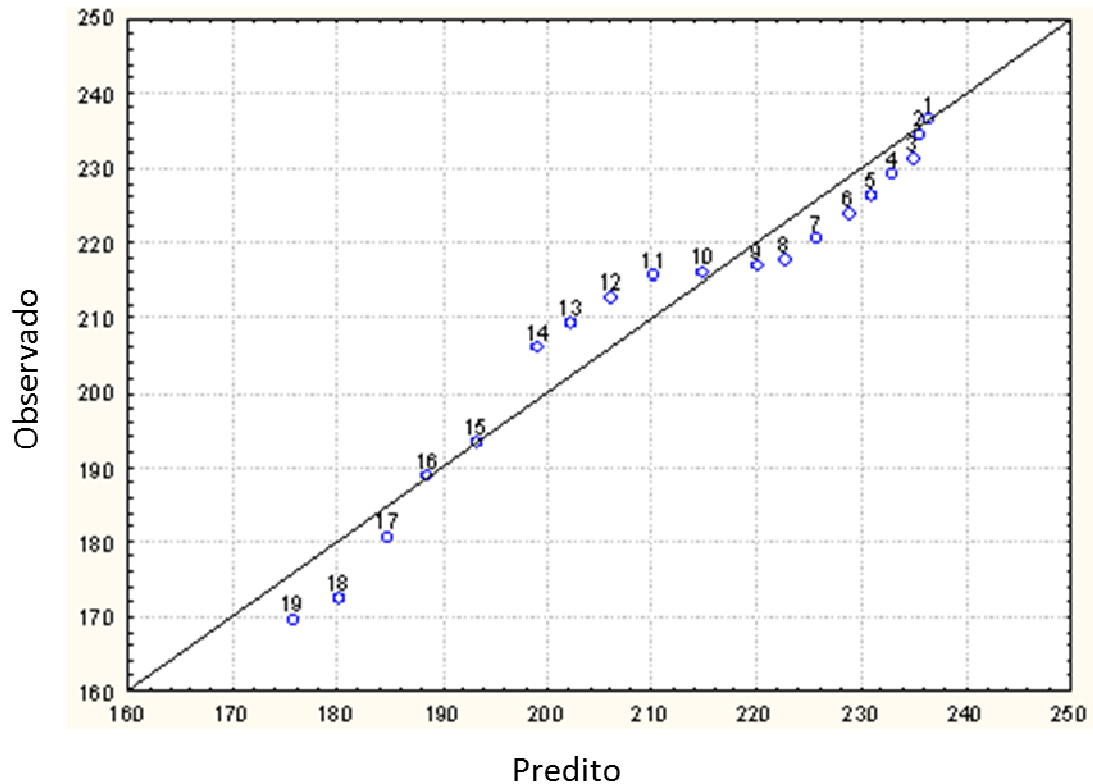


Figura 4.21 – Gráfico dos valores preditos X observados calculados pelo modelo 3 para a remoção do óleo com 0,5 g/L de OGS.

Analisando as Figuras 4.15 a 4.21 pode-se verificar que o modelo proposto apresenta uma pequena dispersão entre os pontos calculados e os experimentais, que é comprovado com o baixo erro que pode ser observado no anexo.

Os valores dos parâmetros da Equação (34) referente ao **Modelo 3** são apresentados na Tabela 4.4, onde percebe-se que o coeficiente de correlação  $R^2$  é sempre maior que 0,98 o que indica o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 4.4: Tabela dos valores de K,  $\beta_L$  e  $R^2$  encontrados pelo *Modelo 3*

Tensoativo	Conc. (g/L)	K *	$\beta_L$ (mm/min)	$R^2$
OGS	0	0,066168	0,202882	0,991
	0,125	0,019005	0,058272	0,990
	0,250	0,016983	0,052072	0,984
	0,300	0,021256	0,065174	0,991
	0,375	0,011101	0,034037	0,980
	0,438	0,013570	0,041607	0,985
	0,500	0,010806	0,033133	0,990
	0,625	0,014779	0,045315	0,991
OSS	0	0,066168	0,202882	0,991
	0,125	0,022000	0,067456	0,985
	0,250	0,017143	0,052562	0,984
	0,300	0,016826	0,051591	0,991
	0,375	0,019154	0,058729	0,988
	0,437	0,008262	0,025332	0,985
	0,500	0,019275	0,059100	0,970
	0,625	0,013570	0,041607	0,990
OCS	0	0,029399	0,090144	0,991
	0,050	0,054511	0,167139	0,990
	0,100	0,056173	0,172237	0,980
	0,200	0,099842	0,306133	0,981
	0,300	0,024996	0,076642	0,991
	0,400	0,034927	0,107093	0,991
	0,500	0,081582	0,250143	0,990
	0,700	0,023061	0,070708	0,980

$$* k = 6 \cdot \frac{\phi_{bolhas}}{(1-\phi_{bolhas})} \cdot \frac{\beta_L}{d_b} \quad d_b = 1,3 \text{ mm} \quad \phi_{bolhas} = 0,066$$

Analisando a Tabela 4.4, observa-se que o valor do  $\beta_L$  diminui com o aumento da concentração do tensoativo, o que leva a indicar que a transferência do óleo para as bolhas na flotação diminui, mas se observarmos as Figuras 4.9 e 4.10 apesar de não atingir um percentual de remoção alto nos experimentos sem tensoativo este máximo é atingido mais rapidamente que no caso dos experimentos com tensoativo. Este fato não foi evidenciado nos experimentos com o OCS, Tabela 4.4 e Figura 4.11, onde o  $\beta_L$  aumenta na concentração de 0,2 g/L e logo em seguida diminui quando a concentração passa para 0,4 g/L. Apesar da concentração 0,2 g/L não ser a que apresenta o maior percentual de extração.

Diante destes resultados pode-se observar que o  $\beta_L$  sofre interferência do tensoativo e que a eficiência máxima do processo não está ligada diretamente ao mesmo, mas sim a um outro parâmetro que certamente interfere na ruptura do filme interfacial bolha de ar/gotícula de óleo, onde não adianta que o óleo chegue ao filme superficial da bolha de ar, mas possa aderir à mesma para poder ser arrastada para o topo da coluna.

Segundo Silva (2008) a ruptura do filme interfacial bolha de ar/óleo ocorre quando a concentração de tensoativo, sendo menor que a concentração micelar crítica, é suficiente apenas para atingir o coeficiente de espalhamento máximo e assim facilitar o rompimento deste filme. Para concentrações em tensoativos maiores que este valor o coeficiente diminui dificultando assim a ruptura do filme interfacial.

Os dados experimentais de Silva (2008) utilizados neste trabalho mostram que para a concentração de 0,375 g/L o coeficiente de espalhamento é máximo e a eficiência de remoção é máximo, o que também foi obtido por Lima (2009), para uma concentração de 0,4 g/L que é praticamente o mesmo valor de Silva (2008).

Enfim, deve-se procurar uma relação que mostre o efeito da concentração do tensoativo no coeficiente de espalhamento e por conseguinte no coeficiente de transferência de massa  $\beta_L$ , e assim efetivar uma modelagem mais completa a respeito do efeito da presença do tensoativo na flotação de água contendo óleo disperso.



---

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSÃO**

---

## 5. Conclusão

O trabalho propôs a modelagem da remoção do óleo da água de produção através da flotação em coluna utilizando tensoativos derivados de óleos vegetais, por possuírem um baixo custo e serem biodegradáveis, não agredindo o meio ambiente. Assim, com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- É possível prever o comportamento da flotação em coluna do óleo contido na água de produção;

- As análises dos modelos estudados no trabalho mostraram que a concentração final do óleo na coluna de flotação é um parâmetro que auxilia significativamente na predição dos modelos;

- O coeficiente externo de transferência de massa ( $\beta_L$ ) pode ser determinado a partir das equações de transferência e balanço de massa;

- O modelo desenvolvido neste trabalho apresentou uma boa correlação entre os resultados calculados e experimentais, comprovando que a proposta de modelagem foi adequada ao processo;

- A cinética da remoção se ajustou para o modelo de primeira ordem na flotação utilizando tensoativos nas diversas concentrações.

- O  $\beta_L$  por si só não representa uma remoção total do óleo na flotação, mas apenas que a eficiência máxima é atingida mais rapidamente, que certamente afetará no tempo de residência da água de produção na coluna de flotação.

- A concentração ótima de tensoativo, na remoção total do óleo, afeta na velocidade de remoção e em projetos deve ser avaliada para não comprometer em um elevado tempo de residência no flotador.

---

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

## Referências bibliográficas

ANDRADE, J. M. *Remoção, por flotação, de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo: eficiência e modelagem do processo*. 139p., Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DQ/PPGQ, 2009.

ARAÚJO, R. S. *Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais: aplicação às reações de sulfatação e epoxidação*. 216 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.

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

BIRD, R. BYRON; STEWART, W.E; LIGHTFOOT, E.N. *Fenômenos de Transporte*. 2 ed. São Paulo: LTC, 2002.

BOUCHARD, J.; DESBIENS, A.; VILLAR, R; NUNES, E. *Column flotation simulation and control: An overview*. Minerals Engineering 22(2009) 519–529, Canada.

BOSCH, P. P. J. van den and A. KLAUW. *Modeling, identification and simulation of dynamical systems*. CRC Press, Florida, 1994.

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

DALEMONT. *O petróleo*. Tradução de: Wanda da Motta Silveira. 2. ed. São Paulo: Difusão Européia, 1961, 186 p. Coleção Saber Atual.

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

DANTAS, T. N. C., NETO, M. H. L., NETO, A. A. D. *Gallium extraction by microemulsions*. Elsevier. 56, pp. 1089-1097, 2002.

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

FERNANDES JR, W. E. *Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo*. 2002. 125f. 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.

FICHERA, M.A., CHUDACEK, M.W. *Batch cell flotation models - a review*. *Minerals Engineering* 5 (1), 41–55, Australia, 1992.

FIGUEIRA, H. V. O. *Flotação*. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1981. p. 130.

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

GARCIA, C. *Modelagem e simulação*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

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

GMEHLING, J. Dortmund Data Bank. DDBST Software & Separation Technology, Oldenburg, Germany, 1995.

GORAIN, B.K., FRANZIDIS, J.-P., WARD, K., JOHNSON, N.W., MANLAPIG, E.V. *Modeling of the Mount Isa rougher-scavenger copper flotation circuit using size-by-liberation data*. *Minerals and Metallurgical Processing* 17 (3), 172–179, 2000.

GRIFFIN, W. C. *Journal society cosmdic chemical*. v. 1, p. 311, 1949.

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

KOH, P. T. L.; MANICKAM, M.; SCHWARZ, M. P. *CFD simulation of bubble-particle collisions in mineral flotation cells*, Pergamon, Minerals Engineering, V. 13, No. 14-15, p. 1455-1463, Australia, 2000.

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

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

LEITCH, R. R. (1987). *Modeling of complex dynamic systems*. IEE Proceedings Pt D, 134(4):245-250.

LEVENBERG, K. *A method for the solution of certain non-linear problems in least squares*. Quarterly of Applied Math, Providence, v. 2, p. 164-168, 1944.

LIMA, L. M. O. *Utilização de uma coluna de flotação para remoção de compostos orgânicos da água de produção*. 176p., Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2009.

LJUNG, L. *System identification - Theory for the user*. Prentice-Hall International, New Jersey, 1987.

MANIASSO, N. *Ambientes micelares em química analítica*. Quim. Nova, Vol. 24, No. 1, 87-93, 2001.

MARQUARDT, D. W. *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

NORTON, J. P. *An introduction to identification*. Academic Press, London. UK, 1986.

NUNES, G. C.; MEDEIROS, J. L.; ARAUJO, O. Q. F. *Modelagem e Controle na Produção de Petróleo*. 1ª Ed. Blucher. São Paulo, 2010.

OLIVEIRA, H. N. M. Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica. Setembro de 2003. p.163. Tese (Doutorado). PPGEQ/DEQ, UFRN, Natal, 2003.

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

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

PRYOR, E. J. *Mineral processing*. London, Elsevier, 1985.

RANGANATHAN, A. *The Levenberg-Marquardt algorithm*. GVI Center — Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA, 2004.

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

SABONI, A.; GOURDON, C.; CHESTERS, A. K. *The influence of inter-phase mass transfer on the drainage of partially-mobile liquid films between drops undergoing a constant interaction force*, Pergamon, Chemical Engineering Science 54, p. 461-473, France and Netherlands, 1999.

SABONI, A.; ALEXANDROVA, S., GOURDON, C.; CHESTERS, A. K. *Interdrop coalescence with mass transfer: comparison of the approximate drainage models with numerical results*, Elsevier, Chemical Engineering Journal 88, p. 127-139, France, 2002.

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

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

SARAIVA, E. T. S. *Identificação de uma planta piloto de flotação em coluna*. 179p., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: DEE/PPGEE, 1999.

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

SILVA, P. K. L. *Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PRH 14-ANP, 2008.

STACHIW, R. *Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó*. 237p. Tese (Doutorado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba: DEE/PPGEEII, 2008.

SUTERLEND, K. L. WARK, I. W. *Principles of Flotation*. Melbourne, Aust. Inst. Min. Met. Inc., 1995.

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

TORAL, M. T. *Físico-Química de superfícies y sistemas dispersos*. Bilbao, Urmo Esparteo, 1973.

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

VIDAL, F. W. H.; MUNHOZ, N. R. G. Estudos de concentração de barritas da Bahia. In: Encontro de Hemisfério Sul Sobre Tecnologia Mineral E IX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometallurgia, 1982, Porto Alegre. Anais. v. 1, p. 461-470.



---

---

## ANEXOS

---

---

ANEXO I – Tabela dos Desvios-Padrão no cálculo do erro residual entre os valores Observado e Preditos pelo *Modelo 3*.

Sem tensoativo

	OBSERVADO	PREDITO	RESIDUAL
1	304,74	304,74	0,00
2	295,02	297,05	-2,03
3	290,39	289,86	0,53
4	263,99	270,93	-6,94
5	245,84	255,41	-9,56
6	233,67	242,68	-9,01
7	226,41	226,35	0,06
8	220,62	214,63	6,00
9	211,52	206,20	5,32
10	203,13	195,80	7,33
11	199,41	190,44	8,97
12	195,83	187,67	8,16
13	192,20	186,24	5,96
14	188,74	185,50	3,24
16	187,14	184,93	2,22
17	186,21	184,77	1,43
18	185,51	184,73	0,78
19	184,83	184,72	0,11

OGS 0,125 g/L

	OBSERVADO	PREDITO	RESIDUAL
1	284,15	284,15	0,00
2	276,10	281,61	-5,51
3	270,01	279,11	-9,10
4	261,72	271,89	-10,17
5	253,48	265,08	-11,59
6	246,34	258,64	-12,29
7	238,90	248,69	-9,79
8	230,51	239,64	-9,13
9	224,12	231,42	-7,30
10	215,64	217,14	-1,50
11	209,53	205,33	4,20
12	202,50	195,56	6,94
13	195,89	187,49	8,41
14	187,64	180,81	6,83
16	176,86	170,72	6,14
17	167,64	163,82	3,81
18	160,70	159,11	1,60
19	153,85	154,25	-0,40

OGS 0,375 g/L

	OBSERVADO	PREDITO	RESIDUAL
1	265,76	265,76	0,00
2	251,03	262,84	-11,81
3	244,72	259,95	-15,22
4	237,03	251,46	-14,43
5	228,44	243,26	-14,82
6	222,21	235,32	-13,11
7	213,33	222,67	-9,34
8	204,99	210,69	-5,71
9	196,58	199,37	-2,79
10	179,23	178,52	0,71
11	168,79	159,86	8,93
12	156,96	143,16	13,80
13	142,79	128,22	14,57
14	121,54	114,85	6,70
16	106,78	92,17	14,61
17	75,49	74,00	1,48
18	45,32	59,46	-14,14
19	25,35	41,06	-15,71

OGS 0,5 g/L

	OBSERVADO	PREDITO	RESIDUAL
1	236,49	236,49	0,00
2	234,43	235,77	-1,34
3	231,19	235,06	-3,87
4	228,98	232,97	-3,99
5	226,02	230,95	-4,94
6	223,53	228,99	-5,46
7	220,37	225,87	-5,50
8	217,64	222,91	-5,27
9	216,59	220,11	-3,52
10	216,02	214,94	1,08
11	215,29	210,29	5,00
12	212,49	206,13	6,37
13	209,41	202,39	7,03
14	205,93	199,03	6,90
16	193,31	193,31	0,00
17	188,83	188,70	0,12
18	180,59	184,99	-4,40
19	172,51	180,26	-7,75

OSS 0,125 g/L

	OBSERVADO	PREDITO	RESIDUAL
1	298,25	298,25	0,00
2	291,25	294,89	-3,63
3	287,18	291,60	-4,42
4	276,08	282,16	-6,08
5	267,78	273,32	-5,54
6	260,13	265,04	-4,91
7	243,57	252,41	-8,84
8	229,68	241,09	-11,41
9	224,62	230,95	-6,33
10	207,66	213,73	-6,07
11	198,58	199,91	-1,33
12	191,73	188,82	2,91
13	185,77	179,92	5,85
14	181,87	172,78	9,10
16	177,11	162,44	14,67
17	167,52	155,79	11,73
18	158,22	151,50	6,72
19	146,27	147,42	-1,15

OSS 0,375 g/L

	OBSERVADO	PREDITO	RESIDUAL
1	494,10	494,10	0,00
2	425,68	484,86	-59,19
3	416,61	475,80	-59,19
4	393,76	449,63	-55,87
5	380,03	424,92	-44,89
6	361,08	401,59	-40,51
7	342,53	365,57	-23,04
8	323,30	332,84	-9,53
9	304,32	303,09	1,23
10	272,78	251,51	21,27
11	240,79	208,91	31,87
12	203,76	173,74	30,01
13	159,75	144,70	15,05
14	126,71	120,73	5,98
16	75,14	84,58	-9,44
17	50,23	59,94	-9,71
18	36,15	43,14	-6,98
19	8,68	25,91	-17,23

OSS 0,5 g/L

	OBSERVADO	PREDITO	RESIDUAL
1	258,22	258,22	0,00
2	250,70	255,48	-4,79
3	244,54	252,80	-8,26
4	233,62	245,05	-11,43
5	226,00	237,74	-11,74
6	217,49	230,84	-13,34
7	214,69	220,18	-5,49
8	207,21	210,51	-3,30
9	201,15	201,72	-0,57
10	191,48	186,50	4,98
11	184,11	173,95	10,16
12	171,35	163,59	7,76
13	157,23	155,05	2,17
14	147,88	148,01	-0,14
16	138,50	137,42	1,09
17	129,53	130,21	-0,68
18	120,47	125,31	-4,84
19	115,69	120,30	-4,61