

Dissertação de Mestrado

Análise dos Processos de Flotação e Oxidação Avançada para o Tratamento de Efluente Modelo da Indústria do Petróleo

Sylos Santos da Silva

Natal, fevereiro de 2010

SYLLOS SANTOS DA SILVA

**ANÁLISE DOS PROCESSOS DE FLOTAÇÃO E OXIDAÇÃO
AVANÇADA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE MODELO
DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito final para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho e co-orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

NATAL/RN

FEVEREIRO/2010

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

Silva, Syllos Santos.

Análise dos processos de flotação e oxidação avançada para o tratamento de efluente modelo da indústria do petróleo. – Natal, 2010.

86 f. : il.

Orientador: Osvaldo Chiavone-Filho.

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. Flotação – Dissertação. 2. Petróleo – Dissertação. 3. Xileno – Dissertação. 4. Foto-Fenton – Dissertação. 5. Tensoativo – Dissertação. I. Chiavone-Filho, Osvaldo. II. Barros Neto, Eduardo Lins de. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 662.765.2 (043.3)

Silva, Syllós Santos – Análise dos processos de flotação e oxidação avançada para o tratamento de efluente modelo da indústria do petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Processos de Separação, Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

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

RESUMO:

A geração de resíduos na maioria dos processos industriais é quase que inevitável. Na indústria do petróleo, um dos grandes vilões para o meio ambiente é o enorme volume de águas produzidas nos campos de petróleo. Este efluente apresenta composição complexa e aliado ao grande volume envolvido pode-se tornar bastante danoso ao meio ambiente quando descartado de forma inadequada. Esta pesquisa está centrada na análise das eficiências dos processos de flotação em coluna e oxidação avançada por processo foto-Fenton para remoção/degradação de orgânicos presentes na água produzida. Uma série de tensoativos derivados de álcool laurílico foi utilizada na flotação para promover a melhoria da cinética e eficiência de separação. Os experimentos foram realizados com efluente sintético contendo xileno como poluente modelo. Os dados experimentais obtidos da flotação apresentaram cinética de 1ª ordem, identificada pela qualidade dos ajustes lineares. As melhores condições encontradas foram 0,029 g.L⁻¹ para o EO 7, 0,05 g.L⁻¹ para o EO 8, 0,07 g.L⁻¹ para o EO 9, 0,045 g.L⁻¹ para o EO 10 e 0,08 g.L⁻¹ para o EO 23 com as seguintes constantes de velocidade iguais a 0,1765, 0,1325, 0,1210, 0,1531, 0,1699 min⁻¹, respectivamente. Para a série estudada, o tensoativo mais adequado foi o EO 7 devido o menor consumo de reagente, maior constante cinética de separação e maior eficiência de remoção do xileno da fase aquosa (98%). De forma similar a flotação, o processo foto-Fenton demonstrou ser eficiente para degradação do xileno alcançando eficiência de mineralização da carga orgânica entre 90% e 100% em 90 min.

PALAVRAS CHAVES: Flotação, petróleo, xileno, efluente, foto-Fenton, tensoativo.

SYLLOS SANTOS DA SILVA

**Análise dos Processos de Flotação e Oxidação Avançada para o
Tratamento de Efluente Modelo da Indústria do Petróleo**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito final para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 22/02/10.



Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Orientador



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-orientador



Prof.ª Dr.ª Josefa Lourdes de Sousa Melo

Examinadora Interna



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Examinador Interno



Prof. Dr. Douglas do Nascimento Silva

Examinador Externo

Silva, Syllos Santos – Analysis of flotation and advanced oxidation processes for the treatment of a wastewater model of the petroleum industry. Master science exam, UFRN, Post-Graduation Program in Chemical Engineering. Concentration Area: Separation Processes, Environmental Engineering, Natal/ RN, Brazil.

Supervisor: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

Co-supervisor: Prof. Dr. Eduardo Lins de B. Neto.

ABSTRACT:

The generation of wastes in most industrial process is inevitable. In the petroleum industry, one of the greatest problems for the environment is the huge amount of produced water generated in the oil fields. This wastewater is a complex mixture and present great amounts. These effluents can be hazardous to the environmental without adequate treatment. This research is focused in the analysis of the efficiencies of the flotation and photo-oxidation processes to remove and decompose the organic compounds present in the produced water. A series of surfactants derivated from the laurilic alcohol was utilized in the flotation to promote the separation. The experiments have been performed with a synthetic wastewater, carefully prepared with xylene. The experimental data obtained using flotation presented a first order kinetic, identified by the quality of the linear data fitting. The best conditions were found at 0.029 g.L^{-1} for the surfactant EO 7, 0.05 g.L^{-1} for EO 8, 0.07 g.L^{-1} for EO 9, 0.045 g.L^{-1} for EO 10 and 0.08 g.L^{-1} for EO 23 with the following estimated kinetic constants: 0.1765, 0.1325, 0.1210, 0.1531 and 0.1699 min^{-1} , respectively. For the series studied, the most suitable surfactant was the EO 7 due to the lower reagent consumption, higher separation rate constant and higher removal efficiency of xylene in the aqueous phase (98%). Similarly to the flotation, the photo-Fenton process shows to be efficient for degradation of xylene and promoting the mineralization of the organic charge around 90% and 100% in 90 min.

KEYWORDS: Flotation, petroleum, xylene, effluent, photo-Fenton, surfactant.

“Se o SENHOR não edificar a casa, em vão trabalham os que a edificam; se o SENHOR não guardar a cidade, em vão vigia a sentinela. Inútil vos será levantar de madrugada, repousar tarde, comer o pão de dores, pois assim dá Ele aos seus amados o sono.”

Salmo 127:1-2

AGRADECIMENTOS

Ao Deus vivo e verdadeiro, a Ele o louvor e a honra, acima de tudo e de todos, pela capacidade para vencer mais uma etapa da minha formação e por estar sempre ao meu lado nestes 2 anos de trabalho, até mesmo nos momentos de dificuldade (Salmo 23:4).

A Super Andrielly, minha esposa amada, pelo companheirismo, dedicação sem igual, paciência, orações, pelas muitas madrugadas mal dormidas e até pela ajuda nos experimentos, sempre ao meu lado, estendendo a mão.

Aos meus pais, Itamar e Izabel, por todo esforço em me proporcionar uma educação de boa qualidade.

À ANP, que junto ao PRH-14 concedeu a bolsa.

Ao professor Osvaldo, pela enorme paciência, ensino, cobrança e pelos sábios conselhos durante este mestrado.

Ao Professor Eduardo, pela atenção e por toda ajuda em toda etapa experimental.

A todos os irmãos em Cristo da tribo Maná pela ajuda nas orações.

A todos os alunos de IC pelo enorme empenho e dedicação para a realização deste trabalho: Ariano, Rogério, Hugo, Tiago, Ricardo e Evandro (Cepacol). Em especial, a Ariano, que me acompanhou desde o primeiro experimento.

A todos os nupeguenses: Msc. Paula, Graciana, Suzanny, Klis, Maria Brunet, Manoel Reginaldo e tantos outros. Em especial, aos Fotequianos Liana e André, pelas muitas contribuições diretas e indiretas desde a minha chegada ao FOTEQ em dois mil e...

A fiel leaqueana, Anita, pelas concessões das inúmeras análises de TOC.

A professora Josette, pela liberação do TOC na correria dos últimos dias.

A Rayana, por todas as análises de TOG.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
NOMENCLATURA.....	xi
1. Introdução.....	2
2. Aspectos teóricos.....	5
2.1 – Petróleo.....	5
2.2 – Água de Produção.....	6
2.2.1 – Impacto Ambiental.....	8
2.2.2 – Tratamento e gerenciamento da água produzida.....	9
2.3 – Tensoativos.....	11
2.3.1 – Concentração Micelar Crítica (CMC).....	12
2.3.2 – Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL).....	14
2.4 – Flotação.....	15
2.4.1 – Coluna de flotação.....	19
2.4.2 – Reagentes do sistema de flotação.....	21
2.4.3 – Mecanismos que governam o processo de flotação.....	22
2.4.3.1 – Ângulo de contato.....	22
2.4.3.2 – Interação bolha-partícula.....	23
2.5 – Processos Oxidativos Avançados.....	25
2.5.1 – Fenton.....	26
2.5.2 – Foto-Fenton.....	27
3. Estado da arte.....	30
3.1 – Água de produção.....	30
3.2 – Flotação.....	31
3.3 – Processos de Oxidação Avançada.....	33
4. Metodologia experimental.....	36
4.1 – Remoção de óleo por mecanismo de coagulação/floculação.....	36
4.1.1 – Reagentes.....	36
4.1.2 – Procedimento.....	37
4.1.3 – Equipamentos.....	38
4.2 – Determinação da CMC.....	38

4.2.1 – Reagentes.....	38
4.2.2 – Procedimento	39
4.2.3 – Equipamentos	39
4.3 – Flotação e fotodegradação de efluente sintético	40
4.3.1 – Reagentes.....	40
4.3.2 – Flotação em coluna	40
4.3.3 – Fotodegradação de efluente sintético.....	45
4.3.4 – Equipamentos	47
5. Resultados e Discussões.....	49
5.1 – Influência da remoção de ferro na preparação de amostra para TOC.....	50
5.2 – Determinação da CMC	53
5.3 – Testes preliminares.....	55
5.4 – Remoção do xileno por flotação	55
5.4.1 – Stripping simultâneo a flotação.....	63
5.5 – Experimentos preliminares de fotodegradação do xileno.....	67
5.6 – Fotodegradação de tensoativo.....	68
5.7 – Resultados do planejamento experimental	69
6. Conclusões.....	74
7. Referências bibliográficas	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de um reservatório de óleo com capa de gás.	6
Figura 2.2. Fórmula estrutural dos aromáticos pertencentes ao grupo BTEX: (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno, (d) p-xileno.	8
Figura 2.3. Ilustração de um monômero de tensoativo.	11
Figura 2.4. Fórmula geral do álcool etoxilado.	12
Figura 2.5. Micelas direta e inversa.	13
Figura 2.6. Redução de tensão superficial em função da concentração de tensoativos.	13
Figura 2.7. Esquema das técnicas de separação por adsorção em bolhas de ar.	16
Figura 2.8. Esquema de uma coluna de flotação.	20
Figura 2.9. Esquema de uma célula de flotação.	21
Figura 2.10. Ângulo de contato de uma bolha de gás sobre uma superfície sólida e os vetores de tensão interfaciais: Y_{SG} = tensão interfacial na interface sólido-gás; Y_{SL} = tensão interfacial na interface sólido-líquido; Y_{LG} = tensão interfacial na interface líquido-gás.	23
Figura 4.1. Esquema de adição de sal para determinação dos TOG.	38
Figura 4.2. Estrutura molecular dos isômeros de o, m, p-xileno.	40
Figura 4.3. Esquema do sistema de flotação em coluna utilizado.	41
Figura 4.4. Curva de calibração para o xileno em solução de metanol a 30% v.v.	44
Figura 4.5. Curva de calibração para o xileno em metanol.	44
Figura 4.6. Reator lâmpada anular de fluxo ascendente: (a) Esquema ilustrativo e (b) Foto. .	45
Figura 5.1. Fluxograma de blocos do TOG em função do sal adicionado.	51
Figura 5.2. Remoção do ferro da água de produção sintética por precipitação química. (a) água de produção + NaCl; (b) água de produção + NaCl + CaCl ₂ ; (c) água de produção + NaCl + CaCl ₂ + FeSO ₄ ; (d) água de produção + NaCl + CaCl ₂ + Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; (e) água de produção + NaCl + CaCl ₂ + FeSO ₄ + Fe ₂ (SO ₄) ₃	52
Figura 5.3. Tensão superficial versus a concentração de EO 7, 8, 9, 10 e 23.	54
Figura 5.4. Eficiência da remoção de xileno por decantação e reprodutibilidade dos resultados.	55
Figura 5.5. Eficiência de remoção do xileno utilizando EO 7.	56
Figura 5.6. Eficiência de remoção do xileno utilizando EO 8, 9, 10 e 23, respectivamente. ..	57
Figura 5.7. Cinética de remoção do xileno utilizando EO 7.	59
Figura 5.8. Remoção de xileno em função da concentração de EO 7.	61

Figura 5.9. Remoção de xileno em função da concentração de EO 8, 9, 10 e 23.	62
Figura 5.10. Perfil e cinética de remoção do xileno da fase aquosa por flotação e stripping. .	64
Figura 5.11. Cinética de remoção do xileno da fase aquosa stripping com e sem o uso de tensoativos.	65
Figura 5.12. Remoção de xileno por stripping: dados experimentais e modelo matemático...	66
Figura 5.13. Fotodegradação do xileno em meio aquoso utilizando 300 mM H ₂ O ₂ e 1 mM Fe ²⁺	67
Figura 5.14. Fotodegradação do xileno em meio aquoso utilizando: 01 (300 mM H ₂ O ₂ e 1 mM Fe ²⁺), 02 (100 mM H ₂ O ₂ e 1 mM Fe ²⁺), 03 (300 mM H ₂ O ₂ e 0,5 mM Fe ²⁺) e 04 (100 mM H ₂ O ₂ e 0,5 mM Fe ²⁺).....	68
Figura 5.15. Degradação foto-Fenton do EO 23: Experimentos preliminares: 01 (300 mM H ₂ O ₂ e 1 mM Fe ²⁺), 02 (100 mM H ₂ O ₂ e 1 mM Fe ²⁺), 03 (300 mM H ₂ O ₂ e 0,5 mM Fe ²⁺), 04 (100 mM H ₂ O ₂ e 0,5 mM Fe ²⁺).	68
Figura 5.16. Degradação do xileno em meio aquoso: 0 (0 mM H ₂ O ₂ e 0 mM Fe ²⁺), 01 (150 mM H ₂ O ₂ e 0,26 mM Fe ²⁺), 02 (40 mM H ₂ O ₂ e 0,26 mM Fe ²⁺), 03 (40 mM H ₂ O ₂ e 1 mM Fe ²⁺), 04 (150 mM H ₂ O ₂ e 1 mM Fe ²⁺), 05 (95 mM H ₂ O ₂ e 0,63 mM Fe ²⁺) e 06 (95 mM H ₂ O ₂ e 0,63 mM Fe ²⁺) e.....	69
Figura 5.17. Superfície de resposta do planejamento fatorial 2 ²	70
Figura 5.18. Gráfico de Pareto.	71
Figura 5.19. Eficiência de POA na mineralização do xileno.	71
Figura 5.20. Eficiência da fotólise na degradação do xileno.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Análise elementar típica do óleo cru.	5
Tabela 2.2. Limitações para descarte de água produzida em subsuperfície e em superfície. ..	10
Tabela 2.3. Aplicação dos tensoativos em função do BHL.	15
Tabela 2.4. Aplicações e finalidades da flotação em diferentes áreas da engenharia.....	18
Tabela 2.5. Síntese da finalidade dos reagentes de flotação.	22
Tabela 2.6. Tipos e classificação dos Processos Oxidativos Avançados.....	26
Tabela 4.1. Propriedades físico-químicas do petróleo.....	37
Tabela 4.2. Massa molar e BHL da série de tensoativos.	39
Tabela 4.3. Concentração dos tensoativos utilizada na flotação em coluna.	43
Tabela 4.4. Experimentos preliminares de fotodegradação do xileno.....	46
Tabela 4.5. Planejamento experimental de fotodegradação do xileno	47
Tabela 5.1. Propriedades termodinâmicas do grupo BTEX.....	50
Tabela 5.2. Relação de tensoativos e suas respectivas CMC.....	54
Tabela 5.3. Constantes de velocidade (min^{-1}) em função do tensoativo e da concentração utilizada (g.L^{-1}).	60
Tabela 5.4. Comparativo entre os diversos tensoativos e as concentrações.	63

NOMENCLATURA

- AGV = Ácidos Graxos Voláteis
- BHL = Balanço Hidrofílico-Lípofílico
- BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
- CNTP = Condições Normais de Temperatura e Pressão
- CONAMA = Conselho Nacional de Meio Ambiente
- COD = Carbono Orgânico Dissolvido
- CMC = Concentração Micelar Crítica
- CPC = Cloreto de Cetilpiridínio
- DBO = Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO = Demanda Química de Oxigênio
- DSS = Dodecil Sulfato de Sódio
- ETE = Estação de Tratamento de Efluentes
- ETO = Estação de Tratamento de Óleo
- FAD = Flotação por Ar Dissolvido
- FAI = Flotação por Ar Induzido
- HPA = Hidrocarbonetos poliaromáticos
- HPLC = Cromatografia Líquida de Alta Performance
- MDIF = Misturador-Decantador à Inversão de Fases
- NFD = Naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno
- OCS = Óleo de Coco Saponificado
- OGS = Óleo de Girassol Saponificado
- OSS = Óleo de Soja Saponificado
- POA = Processos de Oxidação Avançada
- RAP = Reinjeção da Água Produzida
- SST = Sólidos Solúveis Totais
- SSV = Sólidos Suspensos Voláteis
- TOG = Total de óleos e graxas
- TOC = Carbono Orgânico Total (*Total Carbon Organic, TOC*)
- UN-RN/CE = Unidade de Negócio Exploração e Produção Rio Grande do Norte-Ceará
- UTPF = Unidade de Tratamento e Processamento de Fluido
- COV = Carbono Orgânico Volátil (*Volatile Organic Carbon, VOC*)

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A geração de resíduos em qualquer processo industrial é quase inevitável. Na indústria do petróleo, um dos grandes vilões para o meio ambiente é o enorme volume de águas residuárias decorrentes das diversas etapas do processo de produção. Na fase de extração, em particular, o óleo produzido está misturado, em alguns casos, com água e, em virtude da maturação das jazidas, a proporção água/óleo cresce com o tempo chegando a alcançar valores próximos a 100%, em água, no final da vida econômica de um poço. A fração aquosa retirada do poço junto com o óleo é denominada de água de produção de petróleo ou água produzida.

Este efluente contém, geralmente, alta salinidade, óleo, compostos refratários, orgânicos solúveis e insolúveis, gases e metais pesados. Portanto, o descarte inadequado destas águas residuárias acarreta sérios danos ao meio ambiente, agravando-se pelo expressivo volume envolvido. O desenvolvimento de métodos adequados e de baixos custos para o tratamento da água produzida consiste no principal entrave tecnológico para o reuso destas águas, evitando a disposição das mesmas.

Esta pesquisa está centrada na análise dos sistemas de flotação e processo de oxidação avançada para remoção de orgânicos presentes na água de produção. No decurso deste documento serão apresentados os fundamentos teóricos que permeiam esta pesquisa, um panorama dos trabalhos encontrados na literatura, a metodologia empregada, apresentação e discussão dos resultados encontrados, e por fim, as conclusões e referências bibliográficas utilizadas.

1.1 Objetivo geral

Analisar a eficiência dos processos de flotação em coluna com ar difuso e oxidação avançada tipo foto-Fenton para remoção de orgânicos presentes na água de produção.

1.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a influência da concentração de tensoativos não iônicos na cinética de separação;
- ✓ Avaliar a influência do Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) de tensoativos não-iônicos na eficiência de remoção de orgânicos da água produzida;
- ✓ Avaliar a fotodegradação do xileno através do processo foto-Fenton.
- ✓ Avaliar a degradação do tensoativo EO 23 por processo foto-Fenton.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2. Aspectos teóricos

2.1 – Petróleo

Indispensável à sociedade moderna, o petróleo é usado como principal fonte de energia sendo uma das substâncias mais utilizadas pelo homem nos dias atuais. A palavra petróleo é originada do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo) que significa, literalmente, óleo de pedra. O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos que pode se apresentar nos estados sólido, líquido e gasoso dependendo das condições de temperatura e pressão. No estado líquido é denominado de óleo cru ou simplesmente óleo e apresenta as seguintes características: menos denso que a água, inflamável, com cheiro característico e cor oscilando desde negro até castanho claro. A partir da Tabela 2.1 é possível observar os elevados percentuais de carbono e hidrogênio mostrando que os hidrocarbonetos são os compostos predominantes desta mistura.

Tabela 2.1. Análise elementar típica do óleo cru.

Elemento	% em massa
Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	Até 3

Fonte: Thomas (2001).

No reservatório a mistura está em equilíbrio sob severas condições de temperatura e pressão. Quando submetidas às condições de superfície, este equilíbrio é deslocado e promove a separação de fases. A fração que permanece no estado líquido, sob as condições de superfície, é denominada óleo, enquanto a fração, na fase gasosa, é chamada de gás natural ou simplesmente gás. O tipo de hidrocarboneto gerado, óleo ou gás, é determinado por dois fatores: constituição da matéria orgânica original e intensidade do processo térmico durante a formação do reservatório.

As propriedades físico-químicas dos óleos variam, de reservatório para reservatório, visto que estas dependem, essencialmente, da composição dos hidrocarbonetos, tipos e teores de impurezas. Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados e aromáticos, as resinas e os asfaltenos (Lake, 2006).

2.2 – Água de Produção

Ao longo da vida produtiva de um reservatório pode coexistir a produção de hidrocarbonetos e água (Figura 2.1). A quantidade de água que será produzida é função das condições em que ela se apresenta no meio poroso, sendo que a fração de água produzida, associada ao óleo, cresce no decorrer do tempo. Em alguns poços maduros é possível encontrar frações superiores a 90%, em volume de água.

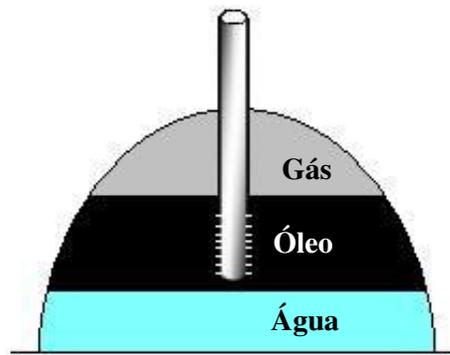


Figura 2.1. Esquema de um reservatório de óleo com capa de gás.

A água produzida é um subproduto da produção de hidrocarbonetos em reservatórios subterrâneos e sua origem está relacionada aos seguintes fatores: a água presente, inicialmente, na própria formação, também chamada de água conata; aos aquíferos provenientes das formações adjacentes ou ligada diretamente as rochas portadoras de hidrocarbonetos; e por fim, da água e/ou vapor injetados nos poços como mecanismos de recuperação.

A composição da água produzida é bastante complexa e depende principalmente da formação geológica do reservatório. Este tipo de água residuária é corrosiva e contém, geralmente, alta salinidade, óleo, compostos refratários, orgânicos solúveis e insolúveis, gases dissolvidos, metais pesados, traços de produtos químicos adicionados na linha de

separação/produção e temperatura elevada. Dos componentes mencionados, a remoção de óleo é uma das principais variáveis no tratamento deste efluente. Na água produzida, o óleo pode estar presente em quatro formas distintas: livre, disperso, emulsionado e dissolvido (Schulz, 2005; Fernandes Jr., 2006).

- ✓ Livre: constitui uma fase diferente da fase água, não estando intimamente associada a esta e com diâmetro da gota superior a 150 μm . É uma mistura instável podendo ser separada por processos de separação gravitacional.
- ✓ Dispersa: normalmente com diâmetros de gotas entre 50 e 100 μm . Também pode ser removido por processos gravitacionais. Contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá fundamentalmente da distribuição de diâmetros de gotas e da presença de agentes desestabilizantes;
- ✓ Emulsionada: mistura íntima, relativamente estável entre óleo e água decorrente do cisalhamento do óleo em bombas, válvulas, equipamentos, etc., formando gotículas muito pequenas. O diâmetro das gotas situa-se, normalmente abaixo de 50 μm , o que dificulta sua remoção por meios gravitacionais
- ✓ Dissolvida: de remoção extremamente difícil, requerendo o uso de processos químicos e/ou biológicos.

Ahmadun *et. al.* (2009) citam as seguintes variáveis que definem a fração de óleo que estará presente na fase dispersa e dissolvida: composição do óleo; pH, salinidade, total de sólidos dissolvidos, temperatura; razão água/óleo; tipo e quantidade de produtos no campo de petróleo.

De acordo com OGP (2002), existem ainda variações qualitativas quanto à composição de águas oriundas de campos de produção de gás e de óleo. O teor de hidrocarbonetos aromáticos de baixa massa molar, como o grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) mostrado na Figura 2.2, se apresenta em maior concentração em campos de gás. No que diz respeito à vazão, em muitos campos de gás o total de volume de água produzida é da ordem de 10 m³ por dia, enquanto em campos de produção de óleo este valor atinge milhares de metros cúbicos diariamente.

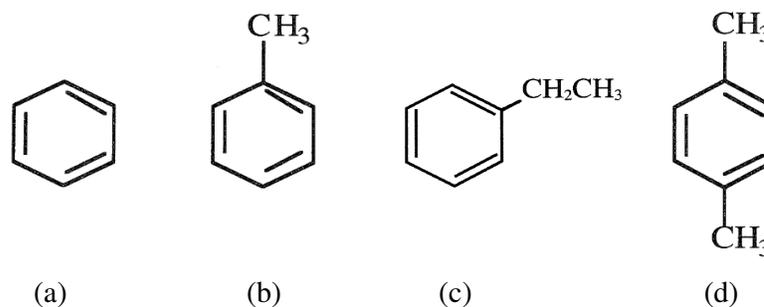


Figura 2.2. Fórmula estrutural dos aromáticos pertencentes ao grupo BTEX: (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno, (d) p-xileno.

Variações de concentração na água produzida são pequenas no decorrer do tempo, entretanto em casos onde há injeção de água como mecanismo de recuperação, esta pode alcançar o poço produtor e conduzir a diluição do efluente gerado.

2.2.1 – Impacto Ambiental

O descarte da água produzida pode causar danos ambientais para as água de superfície e subterrâneas e para o solo devido a sua toxicidade e carga orgânica. Ahmadun *et. al.* (2009) mencionam os principais efeitos sobre o meio ambiente: aumento da salinidade; presença de óleo acarretando aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da toxicidade aguda e crônica; e dependendo da origem e formação geológica pode ocorrer à presença de radionuclídeo.

Em território brasileiro, o descarte de água produzida é regulamentado pela resolução 393/07 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que prevê em seu artigo 4º que a água produzida somente poderá ser lançada, direta ou indiretamente, no mar desde que obedeça as condições, padrões e exigências estabelecidos na referida resolução. Nesta resolução, o único parâmetro com limites definidos para descarte é o Total de Óleos e Graxas (TOG) que deve obedecer a concentração média mensal de até 29 ppm, com valor máximo diário de 42 ppm. Nos Estados Unidos e na Índia a média mensal é de 29 e 40 ppm, respectivamente (Thomas, 2001).

2.2.2 – Tratamento e gerenciamento da água produzida

Inúmeros métodos são empregados no tratamento dos diversos tipos de efluentes industriais e a escolha do sistema mais adequado é definido pelo destino final que se pretende dar às águas residuárias. Algumas variáveis como vazão e características químicas, físico-químicas e biológicas do efluente interferem diretamente sobre o custo do tratamento, e este por sua vez, tem papel fundamental na seleção das rotas dos processos. Quando se trata do tratamento de efluentes líquidos, os parâmetros comumente monitorados são: temperatura, teor de sólidos suspensos, voláteis e dissolvidos, cor, pH, turbidez, Total de Óleos e Graxas (TOG), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico Total (TOC), nutrientes, salinidade e teor de metais pesados.

A água produzida quer seja vista como um subproduto ou como resíduo deve ser tratada. O objetivo da fase inicial do tratamento é a recuperação do óleo presente na fase aquosa, no entanto, sabe-se que a recuperação total não é possível. Neste caso, tecnologias eficientes e de baixo custo devem ser utilizadas para remover/eliminar a fração remanescente de óleo a fim de possibilitar o reuso de efluentes.

No tocante ao reuso, uma das grandes utilizações é a Reinjeção da Água Produzida (RAP) em formações produtoras. De acordo com Souza & Furtado (2006), a reinjeção é vantajosa por dois aspectos:

- ✓ Através da reinjeção pode haver redução de custos importantes como a diminuição ou eliminação de captação de água, liberando insumos e equipamentos, proporcionando ainda, economia de água de boa qualidade (aquíferos) que normalmente é utilizada com esta finalidade e redução no custo do tratamento, visto que para este fim, o tratamento é mais brando;
- ✓ Outra vantagem é a redução ou eliminação do descarte de resíduos ao meio ambiente.

Embora a RAP ofereça vantagens, após o tratamento deve-se obter baixa concentração de sólidos em suspensão evitando, desta maneira, a perda de injetividade e redução do processo corrosivo provocado pelas bactérias produtoras de gás sulfídrico (H₂S). Nos Estados Unidos, a RAP vem sendo realizada nos campos em terra desde a década de 40. No Brasil, a Petrobrás pratica a RAP desde os anos 60, porém a opção mais utilizada continua sendo o

descarte (Souza & Furtado, 2006). A Tabela 2.2 apresenta alguns limitantes encontrados no descarte de água produzida em superfície e em formações de subsuperfícies.

Tabela 2.2. Limitações para descarte de água produzida em subsuperfície e em superfície.

Subsuperfície	Superfície
Dimensões e propriedade permoporosas da formação que irá receber a quantidade de água produzida a ser injetada.	Limite de vazão total do líquido em função da capacidade da planta de tratamento da água acarretando na restrição da produção de óleo.
A formação não deve ser e nem possuir comunicação com reservatório de água potável.	Dependência de regulamentação federal, podendo alterar ou acrescentar itens no controle de emissão da água produzida, podendo levar a mudanças nas plantas existentes.
A formação não deve aflorar próximo ao ponto de descarte.	

Fonte: Souza & Furtado (2006).

Atualmente, o descarte da água de produção não está relacionado somente à preservação ambiental, mas também a questões sociais. Embora diversas medidas governamentais tenham sido adotadas no sentido de solucionar o problema da escassez d'água, em diversas regiões do Brasil, principalmente no nordeste brasileiro, este problema continua afligindo a população.

Em 2008, na Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos (UTPF) de Guamaré/RN, a vazão de efluente tratado era de aproximadamente 100.000 m³/dia, com perspectivas de alcançar 120.000 m³/dia até 2010. Embora haja abundância de água nas regiões de campos de produção, a condição final do efluente não apresenta as especificações para reuso doméstico.

A indisponibilidade de métodos adequados e economicamente viáveis para remoção de compostos solúveis e recalcitrantes consiste no entrave tecnológico para o reaproveitamento nobre da água produzida. Após o tratamento deste efluente em equipamentos convencionais,

como flutadores e hidrociclones, o nível de remoção dos contaminantes é baixo e permite a reinjeção como método de recuperação de petróleo ou o descarte, seja em superfícies, principalmente em leitos marinhos, seja na subsuperfície, em formações não produtoras.

Hoje, a UTPF de Guamaré trata toda água de produção por processo de flotação utilizando polieletrólitos como agentes coagulantes. Com este sistema garante-se o enquadramento do efluente nos parâmetros impostos pelo CONAMA para descarte em leito marinho. No entanto, o desenvolvimento de métodos adequados e economicamente viáveis, que permitam a remoção do óleo dissolvido na fase aquosa, consiste no principal desafio para o reuso destas águas.

Destinar a água de produção para fins mais nobres significa também uma grande redução de custo em descarte no mar, pois haverá uma grande economia em energia elétrica, uma vez que há, concomitantemente, diminuição do bombeamento e a liberação de dutos para transferência de produtos com valor agregado (Schuluter, 2007).

2.3 – Tensoativos

Os surfatantes ou tensoativos podem ser definidos como moléculas anfifílicas cuja estrutura química contém grupos polares e apolares, ou seja, uma região polar ou hidrofílica ligada à outra apolar ou hidrofóbica (Figura 2.3).

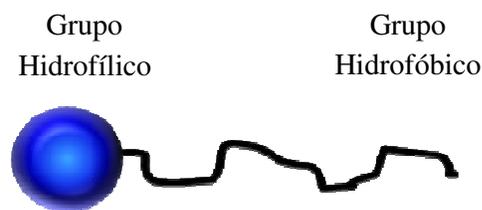


Figura 2.3. Ilustração de um monômero de tensoativo.

Dentre as suas diversas propriedades destacam-se: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e a tendência de migrarem para superfícies ou interface de sistemas com mais de uma fase (líquido-líquido, líquido-gás, sólido-gás e sólido-líquido) promovendo a redução significativa da tensão superficial ou interfacial (Silva, 2008).

Os tensoativos podem ser classificados segundo dois critérios: a estrutura molecular e a forma com a qual a parte hidrofílica interage com a fase aquosa. Quanto ao comportamento em meio aquoso, divide-se os tensoativos em dois grupos, os iônicos e os não-iônicos. O primeiro grupo subdivide-se ainda, de acordo com a região hidrofílica, em catiônicos, aniônicos e anfóteros.

Os tensoativos catiônicos são compostos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se solubilizarem em meio aquoso, se ionizam e liberam ânions para o meio, disponibilizando íons positivos na superfície ativa. Os aniônicos, por outro lado, ao se ionizar em solução aquosa, fornecem íons carregados negativamente na superfície ativa e liberam cátions para o meio. Os anfóteros apresentam dupla função. Atuam como tensoativos catiônicos em meio ácido ($\text{pH} < 7$), aniônicos em meio alcalino ($\text{pH} > 7$) e dupla função em meio neutro (Rosen, 2004).

Os surfatantes não-iônicos, em soluções aquosas, não formam íons. Sua hidrofília é ocasionada pela presença de grupos polares do tipo etóxi, éter, álcool, carbonila e amina. Este grupo é mais tolerante a águas duras, possui boa solubilidade em água e baixos valores de Concentração Micelar Crítica (CMC), produz pouca espuma e representa cerca de 40% do consumo de surfatante em todo o mundo (Schmit, 2001).

Do grupo surfatantes não-iônicos os polietoxilados são os mais numerosos e mais importantes tecnicamente. A Figura 2.4 mostra a fórmula geral deste grupo, onde R é um grupo hidrofóbico, X é O, N ou outro grupo funcional capaz de ligar o grupo etóxi a cadeia hidrofóbica e n o número de unidades etóxi (EO) que é a região hidrofílica (Myers, 2006).



Figura 2.4. Fórmula geral do álcool etoxilado.

2.3. 1 – Concentração Micelar Crítica (CMC)

Em soluções diluídas os tensoativos atuam como um eletrólito e estão presentes na forma de monômeros. A partir de uma dada concentração, denominada Concentração Micelar Crítica (CMC), estes monômeros aglomeram-se formando micelas. As micelas podem ser formadas com a cadeia apolar orientada para o centro, micela direta, ou com o grupamento polar orientado para o centro, micela inversa (Figura 2.5).

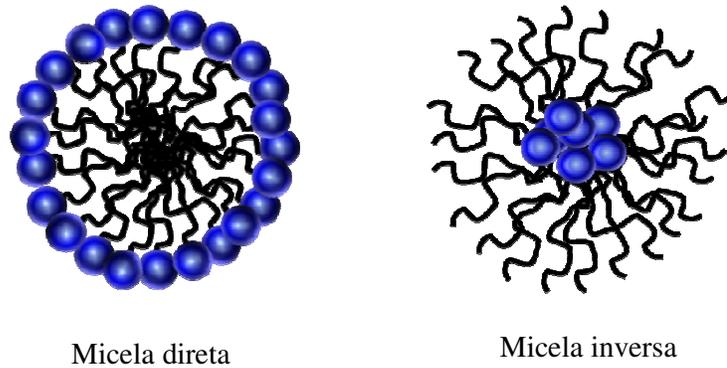


Figura 2.5. Micelas direta e inversa.

Em concentrações abaixo da CMC, os tensoativos estão presentes na forma de monômeros, que devido ao seu caráter anfifílico, acumulam-se preferencialmente nas interfaces reduzindo a tensão interfacial (Santos *et al.*, 2009). Este acúmulo conduz a saturação da interface que, a partir de uma dada concentração específica para cada caso, ocasiona mudança no comportamento de diversas propriedades das soluções como pressão osmótica, tensão interfacial, tensão superficial, turbidez, condutividade (Myers, 2006). A Figura 2.6 exemplifica o comportamento da tensão superficial em função da concentração de monômeros.

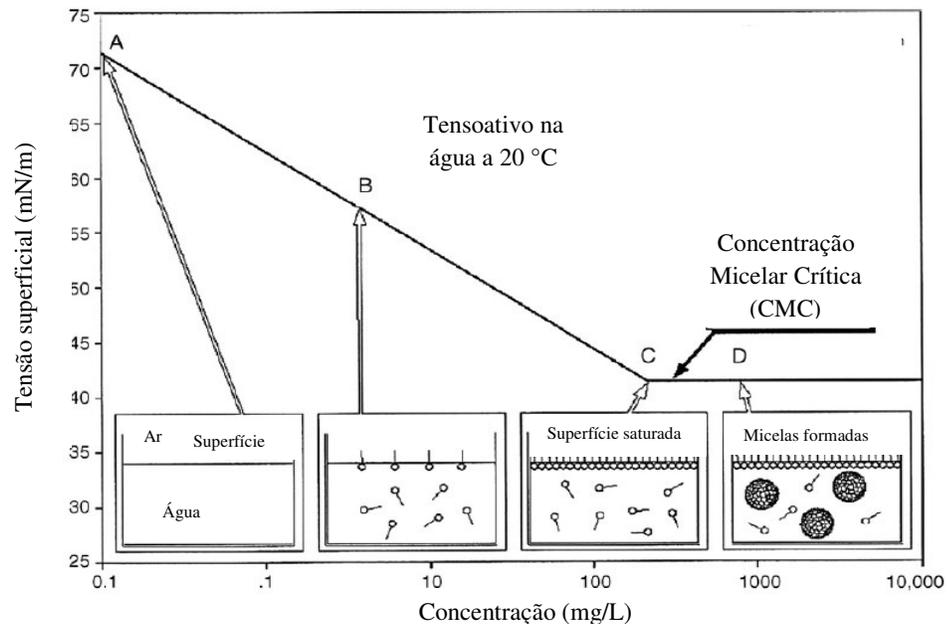


Figura 2.6. Redução de tensão superficial em função da concentração de tensoativos.

Como citado por Zdziennicka & Janczuk (2008), para concentrações abaixo da CMC a isoterma de adsorção de Gibbs (Equação 2.1) mostra que a tensão superficial varia linearmente com o aumento da concentração.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad (2.1)$$

Onde: Γ = Concentração superficial de excesso de tensoativo (mol.m^{-2})

γ = tensão superficial (mN.m^{-1})

C = concentração de tensoativos no seio da fase aquosa (mol.L^{-1})

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T = temperatura absoluta (K)

Do valor de Γ é possível estimar o limite da área de superfície por molécula de surfatante. (Equação 2.2)

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (2.2)$$

Onde: N_a = número de avogrado

2.3.2 – Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)

A regra de Bancroft define, de maneira qualitativa, que os emulsificantes solúveis em água tendem a formar emulsões do tipo óleo em água (O/A) e, os solúveis em óleo, emulsões óleo em água (A/O). Posteriormente, Griffin estabeleceu uma relação quantitativa para as contribuições dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos dos tensoativos para calcular o grau de hidrofiliicidade de tensoativos não iônicos. O BHL, definido por Griffin, permite seleccionar adequadamente os surfatantes para diversas aplicações conforme Tabela 2.3 (Holmberg *et. al.*, 2007).

Tabela 2.3. Aplicação dos tensoativos em função do BHL.

Faixa de BHL	Aplicação
3 – 6	Emulsificante A/O
7 – 9	Agente molhante
8 – 14	Emulsificante O/A
9 – 13	Detergente
10 – 13	Solubilizante
12 – 17	Dispersante

Fonte: Holmberg *et al.*, 2007.

Através da Equação (2.3) é possível calcular o BHL para os alcoóis etoxilados e alquilfenóis etoxilados (Holmberg *et al.*, 2007).

$$BHL = \frac{\text{fração mássica de óxido de etileno}}{5} \quad (2.3)$$

2.4 – Flotação

O emprego de técnicas para a separação de misturas é freqüente nos diversos processos industriais e, tanto os métodos físicos quanto os químicos, baseiam-se nas diferenças de propriedades dos constituintes para promover a separação seletiva. Os métodos de separação por adsorção ou absorção em bolhas, conforme apresentado na Figura 2.7, são classificados em dois grupos de acordo com a presença ou ausência de espuma. Estes processos estão fundamentados nas diferenças das propriedades físico-químicas de interface e ocorrem mediante a passagem de bolhas de gás através de uma solução ou suspensão (Nguyen & Schulze, 2004).

A separação, por adsorção ou absorção em bolhas sem a formação de espuma, é subdividida em: fracionamento de bolhas e sublação de solvente. No fracionamento de bolhas, a separação é alcançada pela adsorção/absorção da superfície do material ativo nas superfícies de bolhas de gás (Shah e Lemlich, 1970). Neste processo, o gás é injetado na base da coluna, que contém uma solução com compostos de superfície ativa. As partículas ou gotículas hidrófobas são carregadas pelo gás até a superfície para serem removidas, enquanto os

componentes hidrofílicos permanecem em suspensão. Esta operação difere da flotação devido a não formação de uma espuma estável (Bruin, Hudson e Morgan Jr., 1972).

Semelhante ao fracionamento por bolhas, na sublação de solvente um líquido imiscível é colocado no topo do principal líquido para dissolver ou, pelo menos, molhar o material arrastado pelas bolhas na saída da coluna. A seletividade deste método pode ser maior que o simples fracionamento por bolhas (Thoma, Bowen & Hollensworth 1999).

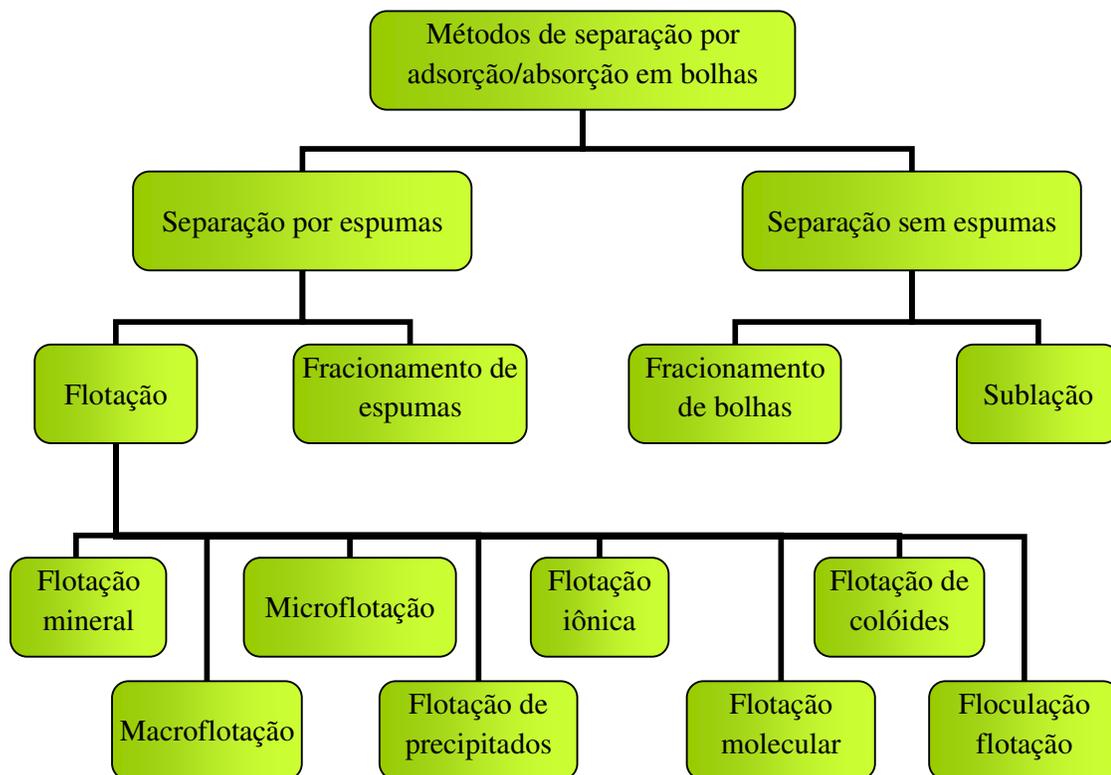


Figura 2.7. Esquema das técnicas de separação por adsorção em bolhas de ar.

Fonte: Adaptado do Prudich et al. (2008).

No tocante aos métodos de separação por espuma, estes podem ser agrupados em duas categorias: fracionamento com espuma e flotação. O fracionamento com espuma é semelhante ao fracionamento de bolhas, porém há formação de espuma. Aqui é empregado um excesso de surfatante para produzir uma espuma estável junto ao íon. Os componentes são separados a partir da adsorção do soluto na interface gás-líquido baseados no fato de que o líquido

próximo a interface da fase gasosa tem composição diferente da presente no seio da fase líquida (Darton, Supino e Sweeting, 2004).

Na flotação, partículas hidrofóbicas são seletivamente adsorvidas na superfície da bolha de gás, normalmente ar, e arrastadas até a superfície onde são concentradas e assim removidas juntamente com a espuma. Esta operação unitária apresenta simplicidade, flexibilidade e eficiência na sua operação, requer pouco espaço físico, capacidade para médias e altas vazões, rápida e baixo custo operacional.

Até recentemente, o uso da flotação estava limitada aos processos de recuperação ou enriquecimento de minérios. As principais diferenças entre a flotação convencional de minérios e a aplicada a meio ambiente são as seguintes (Rubio, Souza e Smith, 2002):

- ✓ Na flotação de minérios, o diâmetro das bolhas varia na ordem de 300 a 15000 μm . Enquanto para tratamento de efluentes é necessário a geração de microbolhas com diâmetro menor que 100 μm ;
- ✓ Altas tensões de cisalhamento são evitadas na clarificação de efluente evitando assim a destruição dos agregados formados. Este problema não é encontrado na flotação de minérios;
- ✓ Tipo de separação: sólido/sólido/líquido em processamento de minérios e sólido/líquido, sólido/líquido/líquido ou líquido/líquido no tratamento de efluentes;
- ✓ Na flotação mineral o processo global é economicamente atrativo, enquanto no tratamento de resíduo, é um custo extra.

Inicialmente a flotação era aplicada apenas para remoção de compostos hidrofóbicos (minerais hidrofóbicos). Posteriormente, foi observado que o uso de determinados reagentes poderia converter uma superfície hidrofílica em hidrofóbica. A partir daí, esta operação unitária expandiu seu potencial de aplicação para qualquer mineral. A flotação deve ser seletiva e será mais eficiente quanto maior forem as diferenças das propriedades de superfícies das espécies que se deseja separar.

Atualmente, a flotação contribui com a recuperação de 130.000.000 t/ano de papel, o que corresponde a 45% da capacidade mundial anual de produção de papel, além de estar presente em diversos processos industriais, como clarificação de açúcar, tratamento de águas de abastecimento e residuárias, remoção de metal pesado, separação de plásticos, *etc.* (Xiao-Bing *et al.*, 2007; Saitoh, Matsushima & Hiraide, 2007; Lima *et al.*, 2008; Shen, Pugh & Forsberg,

2002; Polat & Erdogan, 2002). A Tabela 2.4 apresenta as aplicações e finalidades da flotação em diferentes áreas da engenharia.

Tabela 2.4. Aplicações e finalidades da flotação em diferentes áreas da engenharia.

Aplicações	Finalidade
<p>Águas</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Abastecimento ✓ Lazer (lagos, rios e barragens) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Remoção de Fe, Mn, cor, Sólidos Solúveis Totais (SST) e turbidez ✓ Remoção de SST, algas, turbidez, cor, óleos, etc.
<p>Esgotos</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Pré-tratamento ✓ Pós-tratamento 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Remoção de gorduras, SST, particulados grosseiros (DBO insolúvel) ✓ Remoção de nutrientes (NH₃ e P), algas, cor, SST e turbidez
<p>Efluentes Industriais</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Remoção de gorduras, SST, particulados grosseiros (DBO insolúvel), fibras ✓ Remoção de nutrientes (NH₃ e P), algas, cor, SST e turbidez, metais precipitados, óleos (emulsificado ou não), microorganismos, pigmentos, compostos orgânicos e macromoléculas ✓ Reuso ou reaproveitamento de águas de processo
<p>Outros</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Tratamento de minérios, celulose e papel, reutilização de tintas, plásticos, química analítica, etc.

Fonte: Matiolo & Rubio (2003).

Esta operação unitária pode ser classificada de acordo com dois aspectos: quanto à característica do material que será separado e quanto ao mecanismo de geração de bolhas de ar. De acordo com o primeiro critério, a flotação pode ser mineral, macroflotação, microflotação, iônica, colóides, precipitados, molecular e floculação-flotação (Figura 2.7). No tocante à geração de bolhas, a flotação pode ser por ar induzido, ar dissolvido ou eletroflotação. Dentre eles, destaca-se pelo baixo custo e eficiência a Flotação por Ar Induzido (FAI) que é caracterizada pela introdução de pequenas bolhas de ar diretamente nas células ou em colunas de flotação. Para reduzir o diâmetro das bolhas é comum a passagem por dispersores. A FAI utiliza bolhas com diâmetro entre 600 e 2000 μm , regime turbulento e baixo tempo de retenção, geralmente menor que 5 minutos (Rosa & Rubio, 2005).

Novos sistemas de geração de bolhas vêm sendo apresentados com potencial aplicação para tratamento de águas oleosas. Entre eles estão: passagem forçada de um líquido por constricção tipo Venturi ou orifício com auto-aspiração de gás; passagem forçada de misturas ar-líquido por constricções, orifícios, elementos cisalhantes e misturadores estáticos; passagem forçada de ar por tubos porosos (Rosa & Rubio, 2003).

2.4.1 – Coluna de flotação

As colunas de flotação representam um importante avanço na indústria, principalmente no setor de concentração de mineral, sendo notável o número de instalações industriais com esse equipamento. Os primeiros estudos, em escala piloto no Brasil, iniciaram em 1985 e mesmo com diversos estudos realizados em colunas e com a experiência acumulada nas colunas industriais, à técnica de flotação em coluna pode ser considerada uma tecnologia relativamente nova (Santos, 2005).

Caracterizada pela ausência de agitação mecânica e por uma elevada relação altura-base, as colunas industriais têm seções retangulares ou circulares na ordem de 0,3 a 4,5 metros e altura no intervalo de 10 a 15 metros havendo variações em função das necessidades operacionais e dos tempos de residência exigidos (Oliveira e Aquino, 2006).

Estes equipamentos são constituídos por duas seções (Figura 2.8): de recuperação ou coleta com menos de 20% de ar e de limpeza ou espuma onde 70% do volume é ar. (Bouchard *et. al.*, 2009). Como o próprio nome já diz, a primeira seção visa recuperar o material a ser flotado através de um contato eficiente entre as partículas do material e as bolhas de ar.

Esta seção está situada entre o ponto de injeção de ar e a interface polpa-espuma. Na seção de limpeza, mantém-se constante a altura da camada de espuma que é lavada através de um fluxo de água, em contracorrente, eliminando as partículas hidrofílicas arrastadas.

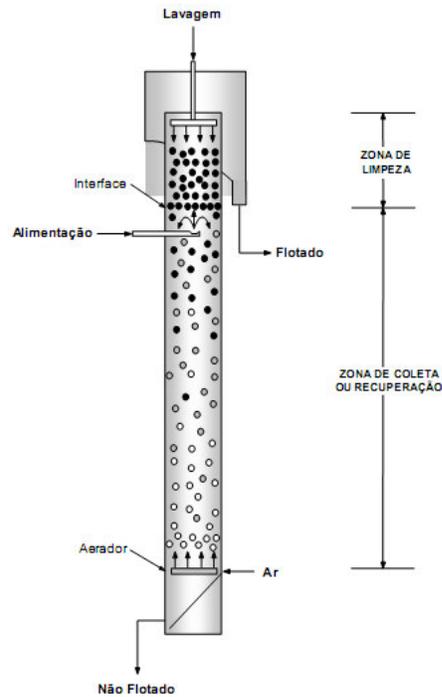


Figura 2.8. Esquema de uma coluna de flotação.

Fonte: Oliveira e Aquino (2006).

As células diferem das colunas tanto na forma quanto na inexistência de um impulsor ou um rotor/estator para gerar bolhas de ar (Figura 2.9). Nas células, as bolhas são geradas por meio de um mecanismo impulsor enquanto nas colunas o ar é introduzido diretamente na forma de pequenas bolhas. De acordo com Hacifazlioglu (2007), as principais vantagens das colunas frente às células mecânica de flotação consistem na excelente capacidade de separação, um baixo capital e custo operacional, menor área horizontal ocupada e adaptabilidade para automatização do processo. Três fatores contribuem para aumentar a capacidade das colunas (Baltar, 2008):

- ✓ A ausência do sistema de agitação (que ocupa entre 25-30% do volume das células mecânicas) implica na disponibilidade de um maior volume útil para a flotação;
- ✓ A eficiência da coluna com relação à ausência de arraste de partículas hidrofílicas pela espuma permite o uso de uma maior porcentagem de sólidos na polpa;
- ✓ O maior tempo de permanência das bolhas na coluna (se comparado com as células mecânicas) permite a redução do volume de ar na célula, e conseqüentemente, o aumento do volume útil.

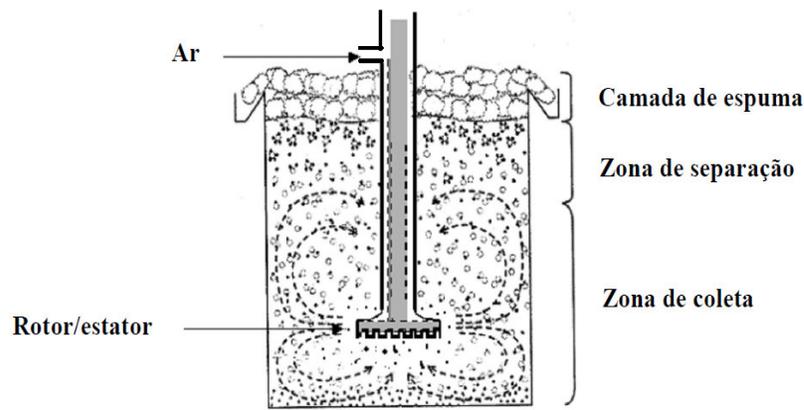


Figura 2.9. Esquema de uma célula de flotação.

Fonte: Lima, Leal Filho & Barbosa (2006)

2.4.2 – Reagentes do sistema de flotação

A escolha adequada do reagente contribui para o sucesso de quatro eventos que são essenciais para flotação: dispersão das partículas na polpa, adsorção seletiva no coletor, estabilidade das bolhas e adesão bolha-partícula. Os reagentes de flotação são classificados segundo a função por eles desempenhada no processo como coletores, espumantes, reguladores, depressivos e ativadores. A Tabela 2.5 apresenta uma síntese da função de cada um destes reagentes.

Tabela 2.5. Síntese da finalidade dos reagentes de flotação.

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

2.4.3 – Mecanismos que governam o processo de flotação

2.4.3.1 – Ângulo de contato

Para um sistema ternário, o ângulo que a interface líquido-gás forma com a superfície do sólido é denominado ângulo de contato (θ) e é função da natureza das três interfaces (Figura 2.10).

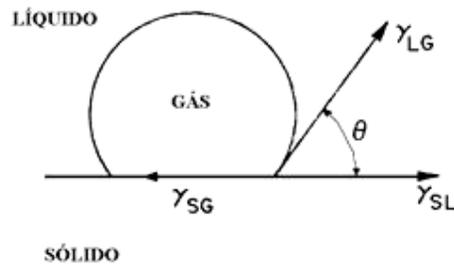


Figura 2.10. Ângulo de contato de uma bolha de gás sobre uma superfície sólida e os vetores de tensão interfaciais: γ_{SG} = tensão interfacial na interface sólido-gás; γ_{SL} = tensão interfacial na interface sólido-líquido; γ_{LG} = tensão interfacial na interface líquido-gás.

O ângulo de contato é um indicador, mas não uma medida, do grau de hidrofobicidade da partícula. Um ângulo de contato pequeno, próximo de zero, indica uma adesão frágil que compromete a etapa de transporte. Por outro lado, uma partícula hidrofóbica forma um ângulo de contato de 90° (Nguyen & Schulze, 2004). Portanto, existe um valor mínimo deste ângulo para que aconteça a flotação. Alteração no ângulo de contato interfere diretamente sobre a flotabilidade das partículas.

2.4.3.2 – Interação bolha-partícula

Para que o processo de flotação ocorra é necessário o êxito de três eventos bem definidos: colisão, adesão e transporte. A probabilidade de flotação é definida pelo produto destes fatores como mostra a Equação 2.4.

$$P_F = P_c * P_a * P_t \quad (2.4)$$

Onde: P_c = Probabilidade de colisão;

P_a = Probabilidade de adesão

P_t = Probabilidade de transporte

Como pode ser visto pela equação anterior, se qualquer uma das etapas não ocorrer, ou seja, probabilidade zero, a flotação não ocorre. A seguir são apresentados os detalhes destes fatores que influenciam a velocidade de flotação.

A probabilidade de colisão é função da turbulência, tamanho da partícula e diâmetro da bolha. Para que ocorra flotação é necessária uma quantidade de movimento mínima e as partículas de pequeno diâmetro tendem a desviar a trajetória e seguir as linhas de fluxo que contornam a bolha (Yoon, 2000). Para uma dada turbulência, a equação de Yoon e Luttrell relaciona o tamanho da partícula com o diâmetro da bolha (Equação 2.5).

$$P_c \propto \left(\frac{D_p}{D_b} \right)^2 \quad (2.5)$$

Onde: D_p = diâmetro da partícula;

D_b = diâmetro de bolha.

Entre todas as partículas que colidiram com as bolhas, apenas as hidrofobizadas conseguem aderir à superfície das bolhas de ar. E para que esta etapa se realize é necessário atender aos requisitos termodinâmicos (relacionados ao surgimento da interface gás-sólido) e cinéticos (tempo de indução seja menor ou igual ao tempo de contato entre a partícula e a bolha) (Baltar, 2008).

O critério termodinâmico refere-se à variação da energia livre do sistema. Só ocorre adesão espontaneamente se a energia de interface formada (gás-sólido) for menor do que a soma das energias livres existentes nas interfaces anteriores ($\Delta G < 0$).

A equação de Drupê (Equação 2.6) mostra a variação da energia livre resultante da substituição de uma unidade de área.

$$\Delta G = Y_{GS} - (Y_{SL} + Y_{LG}) \quad (2.6)$$

Onde: ΔG = Variação da energia livre do sistema

Y_{GS} = Tensão interfacial gás-sólido

Y_{SL} = Tensão interfacial sólido-líquido

Y_{LG} = Tensão interfacial líquido-gás

Levando em consideração o equilíbrio para as três fases dado pela equação de Young (Equação 2.7) e substituindo esta na Equação 2.6 tem-se:

$$Y_{GS} = Y_{SL} + Y_{LG} \cos \theta \quad (2.7)$$

$$\Delta G = Y_{LG} (\cos \theta - 1) \quad (2.8)$$

Onde: θ = ângulo de contato.

O transporte da espécie hidrofóbica pela bolha até a superfície é a última etapa. Para que ela se complete é necessário que não haja ruptura do agregado bolha-partícula e que o empuxo do conjunto bolha-partícula seja maior que o peso das partículas. Portanto, as forças de adesão precisam ser suficientemente fortes para evitar a destruição do agregado sob as condições hidrodinâmicas de operação.

2.5 – Processos Oxidativos Avançados

Os processos de Oxidação Avançada (POA) são caracterizados pela formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que possui elevado potencial de oxidação ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$). Este, uma vez presente no meio, ataca a matéria orgânica conduzindo a sua mineralização. Dentre os processos integrantes deste grupo destacam-se: UV/ H_2O_2 , Fenton, foto-Fenton, UV/ O_3 e UV/ TiO_2 como alternativas promissoras e efetivas para o tratamento de resíduos contaminados por orgânicos não biodegradáveis (Hu, *et al.* 2008; Garoma *et al.*, 2008; Papić, *et al.* 2009; Lucas & Peres, 2009).

Uma grande vantagem dos POAs frente aos processos físico-químicos é a mineralização da carga poluente. Nestes processos ocorre a degradação dos orgânicos, enquanto que nos tratamentos físico-químicos eles são apenas removidos, ou seja, ocorre apenas transferência de massa e, por conseguinte, do problema. Por outro lado, um obstáculo para implantação destas técnicas é o elevado custo de instalação, operação e manutenção da fonte de radiação.

Tradicionalmente os POAs são classificados em processos homogêneos e heterogêneos. Mota e colaboradores (2008) sugerem uma classificação mais ampla onde os processos de oxidação são classificados quanto ao uso de radiação como mostrado na Tabela 2.6.

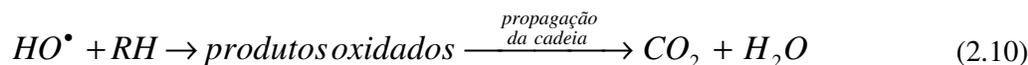
Tabela 2.6. Tipos e classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

Não-irradiados	Irradiados
Processos Homogêneos	
✓ Ozonização em meio alcalino (O_3/HO^-)	✓ Fotólise direta da água com luz UV no vácuo (UVV)
✓ Ozonização com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2)	✓ UV/ H_2O_2
✓ Fenton (Fe^{2+} ou Fe^{3+}/H_2O_2)	✓ UV/ O_3
✓ Oxidação eletroquímica	✓ UV/ O_3/H_2O_2
✓ Descarga eletrohidráulica - ultra-som	✓ Foto-Fenton (Fe^{2+} ou $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$)
✓ Oxidação úmida	
✓ Oxidação com água supercrítica	
Processos Heterogêneos	
✓ Oxidação úmida catalítica	✓ Fotocatálise heterogênea: ZnO/UV, SnO ₂ /UV, TiO ₂ /UV, TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV

Fonte: Mota et al. (2008).

2.5.1 – Fenton

Na reação de Fenton os íons ferrosos são oxidados a íons férricos, em meio ácido, promovendo a formação de radical hidroxila (Equação 2.9). Na presença de matéria orgânica, o radical hidroxila reage com esta dando origem a produtos oxidados conforme a Equação (2.10).

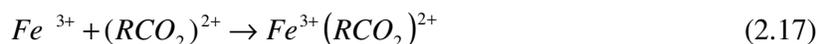


De acordo com Pignatello (1992), além da reação principal, várias reações envolvendo Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , OH^\bullet competem para a eficiência do processo (Equação 2.11 a 2.16). Como citado por Nadtochenko & Kiwi (1998), geralmente o radical hidroperoxila não desempenha um papel importante na reação devido ao seu baixo potencial de oxidação ($E^\circ = 1,42$ V). Philippopoulos & Pouloupoulos (2003) observaram que o excesso de peróxido de hidrogênio

conduz ao ataque do radical hidroxila ao próprio peróxido prejudicando a eficiência do processo pela redução de radicais hidroxila disponíveis no meio reacional (Equação 2.15). O mesmo efeito é observado no excesso de sal de ferro conforme mostrado na Equação 2.16 (Nogueira *et al.*, 2007).



Os dados apresentados por Maciel, Sant'Anna Jr. & Dezotti (2004) indicam que a formação de complexos de ferro com os ácidos orgânicos, formados no meio, contribui para interrupção do processo de mineralização devido à estabilidade do composto sob condição não-irradiada (Equação 2.17).

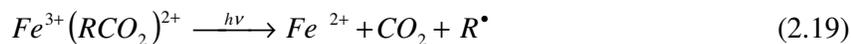


2.5.2 – Foto-Fenton

O processo foto-Fenton é caracterizado pela utilização de íons $Fe^{2+/3+}$ na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação. Este processo difere do anterior devido à presença de luz. A reação de iniciação mostrada na Equação 2.9 se dá de igual forma. No entanto, os íons férricos que sofrem hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH, que sob irradiação são reduzidos a íons ferrosos e dão origem a radical hidroxila (Equação 2.18) (Safarzadeh-Amiri, Bolton & Cater, 1997).



De acordo com Galvão et. al. (2006), os complexos de ferro formados com compostos orgânicos iniciais e/ou subprodutos da degradação podem sofrer foto-redução regenerando os íons ferrosos (Equação 2.19).



O Fe^{2+} formado reage com o peróxido de acordo com a Equação 2.9 dando seqüência a reação de Fenton. Portanto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado. Pignatello (1992) verificou no seu estudo de degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) o efeito positivo ocasionado pela irradiação do sistema Fenton com comprimento de onda superior a 300 nm como sendo este efeito atribuído ao ciclo mencionado anteriormente.

Como citado por Safarzadeh-Amiri, Bolton & Cater (1997), o peróxido de hidrogênio pode através de reação paralela gerar dois radicais hidroxila de acordo com a Equação (2.20). No entanto esta reação desempenha um papel pouco importante no processo já que o peróxido de hidrogênio absorve radiação significativamente apenas em comprimentos abaixo de 300 nm.



Capítulo 3

Estado da Arte

3. Estado da arte.

3.1 – Água de produção

Moraes (2005) estudou o regime hidrodinâmico de leite denso aplicado a um novo design de Misturador-Decantador à Inversão de Fases (MDIF) para tratamento das águas produzidas utilizando aguarrás como extratante. Nos experimentos foram usadas águas sintéticas preparadas a partir da dispersão de óleo em água do mar e variada à concentração de óleo: baixa (108 – 200 mg/L), média (643 mg/L) e alta (1200 – 1880 mg/L). O emprego desta nova condição hidrodinâmica permitiu o aumento do tempo de residência da gota transportadora de óleo na região do leite orgânico conduzindo a um maior volume de água tratada, visto que para alcançar esta condição é necessário operar em altas vazões específicas (58,6 m³/m².h). Os resultados mostraram que o incremento da altura do leite de gotas não coalescidas e/ou redução da razão volumétrica orgânico/aquoso aumenta a eficiência de separação do equipamento. Com a operação do sistema na menor vazão de trabalho, 58,6 m³/m².h, e mantendo-se a relação O/A em 1:10 foi alcançada separação de 76,1% do óleo presente.

Queirós *et. al.* (2006) prepararam águas de produção sintéticas com concentrações médias de óleo de 40 ppm e 55.000 ppm de salinidade (na proporção 10:1 de NaCl/CaCl₂) para avaliar o grau de remoção de óleo deste efluente após passagem em leito fixo empacotado. Na pesquisa desenvolvida foi considerado que o efluente é tratado inicialmente por método convencional e, logo em seguida, é aduzido ao leito fixo empacotado com resinas poliméricas constituídas por segmentos hidrofílicos e lipofílicos. Os resultados experimentais mostraram redução de 99% do valor de TOG inicial e uma ligeira dependência com a vazão de eluição do sistema, sendo 7,0 mL/min. a vazão que apresentou melhor desempenho. A passagem de um volume de água oleosa de 11.087 vezes o volume do leito da coluna não foi suficiente para atingir a completa saturação do sistema. Ensaio preliminares de regeneração e reutilização da coluna mostraram seu uso potencial superior a um ciclo de tratamento de água oleosa.

Em 2007, Gutiérrez *et. al.* estudaram a biodegradabilidade da água de produção de petróleo em ambiente termofílico. Para o estudo foram comparadas águas provenientes da extração de óleos leves, médios e pesados de acordo com a classificação °API. O aumento de temperatura da condição mesofílica para termofílica ocorreu na razão de 1°C/dia e manteve-se por 24 h como tempo de reação em todos os casos. O acompanhamento do sistema foi realizado através da Demanda Química de Oxigênio (DQO), alcalinidade, Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), pH, Ácidos Graxos Voláteis (AGV), volume de biogás e porcentagem de metano no biogás. Os resultados experimentais mostraram que as condições são favoráveis para o desenvolvimento de microorganismos anaeróbios. No que diz respeito à biodegradabilidade, as águas provenientes de poços de óleos leves não se obteve melhores resultados quando comparadas as condições meso e termofílicas (78% e 80%, respectivamente). E as águas oriundas de óleos, médio e pesado, alcançaram 86 e 43% de biodegradabilidade, respectivamente.

Em 2008, Deriszadeh, Harding e Husein investigaram o efeito sinérgico resultante da adição de ácido octanóico ao cloreto de Cetilpiridínio (CPC) como agente surfatante, no tratamento de água produzida utilizando Ultrafiltração Micelar Forçada (Micellar-enhanced ultrafiltration – MEUF). Em linhas gerais, o trabalho utiliza contaminantes já existentes na água produzida para aumentar a remoção de outros contaminantes orgânicos empregando MEUF. Os experimentos foram realizados com efluente sintético preparado com ácido octanóico, da série de ácidos naftênicos, e p-xileno, um composto orgânico aromático. Eles constataram que a adição de uma pequena quantidade de ácido octanóico a CPC reduziu significativamente a CMC do CPC reduzindo, desta forma, a adição de reagentes e o material incrustando na superfície da membrana. Os resultados mostraram êxito na remoção de p-xileno em valores próximos a 100%.

3.2 – Flotação

Rosa & Rubio (2005) desenvolveram um sistema integrado de Floculação-Flotação® (FF). Neste novo processo, polímeros são adicionados para promover a formação de flocos que através da injeção de pequenas bolhas de ar tornam-se aerados contendo microbolhas aderidas ou aprisionadas no seu interior. O efluente oleoso utilizado é típico de uma refinaria de petróleo e os resultados mostraram elevada eficiência na separação de óleo. Hidróxido

férrico e poliacrilamida foram usados como coagulante e floculante, respectivamente. Nos vários casos testados verificou-se remoção superior a 90 % para uma vazão de 130 L.h⁻¹.

Patrício (2006) estudou a remoção dos níveis de óleos em águas de produção de petróleo via tratamento de flotação em coluna. O trabalho teve ênfase no estudo da influência do diâmetro das bolhas e da vazão de ar na redução dos níveis de óleo. A coluna utilizada no desenvolvimento deste estudo foi construída com vidro borossilicato o que permite a visualização das bolhas de ar dentro da coluna. Nos experimentos manteve-se a concentração de óleo em 100 ppm e variou-se a vazão de ar (300, 500, 700 e 900 cm³. min⁻¹) e a porosidade da placa por onde ocorre à entrada de ar (100 a 150; 40 a 100; 16 a 40 µm). Através de fotografias, durante a corrida, foram registradas na parte superior e inferior da coluna as bolhas de ar e o dimensionamento do diâmetro das bolhas de ar é realizado utilizando um analisador de imagens digital. Os resultados mostraram que a eficiência do processo é influenciada pela área superficial das bolhas de ar e a vazão de ar injetada no sistema, alcançando maior remoção de TOG, 75%, numa vazão de trabalho de 700 cm³. min⁻¹ e a porosidade da placa de 16 a 40 µm.

Xiao-Bing et. al. (2007), utilizaram flotação em coluna com aeração por ar dissolvido para tratamento de águas oleosas. Os ensaios foram realizados com efluente sintético onde foram avaliados os seguintes parâmetros sobre a remoção de óleo: pressão, pH, vazão de alimentação, razão de reciclo, altura da espuma e concentrações de tensoativo e floculante. Com a otimização das variáveis mencionadas foi alcançado 90% de remoção de óleo.

Lima et. al. (2008) estudaram o uso de surfatantes derivados de óleo de coco saponificado (OCS) para o tratamento de água produzida por flotação em coluna. Experimentos foram realizados para encontrar a dosagem ótima do referido tensoativo empregando tanto efluente sintético como real, sendo a cinética de remoção acompanhada por TOG. A remoção do óleo obedeceu a uma cinética de 1^a ordem. A influência da concentração inicial de óleo foi investigada e observou-se que a concentração otimizada do OCS é função daquela variável. A remoção máxima alcançada foi de 82,05% utilizando 0,3 g.L⁻¹ de OCS e 80% utilizando 0,1 g.L⁻¹ para a água produzida sintética e real, respectivamente.

Nahui et. al. (2008) utilizaram eletroflotação no tratamento de emulsão O/A. Uma característica importante neste tipo de aeração é possibilidade da realização simultânea de flotação e de coagulação com baixa produção de lamas. Foram estudadas neste trabalho a densidade de corrente e concentrações do petróleo, floculante e eletrólitos (NaCl) em conformidade com o planejamento experimental do tipo fatorial completo 2⁴ com dois pontos

centrais. Nos melhores resultados obteve-se remoção de 99,81% do óleo presente na emulsão inicialmente a partir de uma concentração inicial de óleo de 1050 ppm.

Silva (2008) estudou o uso de tensoativos de origem vegetal, OSS (Óleo de Soja Saponificado) e OGS (Óleo de Girassol Saponificado), na flotação de água produzida. Nos experimentos foram empregadas dispersões sintéticas O/A com concentração de 300 ppm de óleo, vazão de ar fixada em $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e concentrações de tensoativo abaixo da CMC. Para as concentrações de 1,275 mM para o OSS e 0,840 mM para o OGS observou-se eficiências de remoção de 93 % e 99 %, respectivamente, em águas sintéticas. Para validação do sistema foram realizados ensaios com água de produção real, onde foram removidos 75% e 65% do TOG, empregando o OSS e OGS, respectivamente.

3.3 – Processos de Oxidação Avançada

Moraes *et. al.* (2004) estudaram a fotodegradação solar via processo foto-Fenton de efluentes da indústria do petróleo em reator solar tipo filme descendente. O estudo teve início com efluente sintético preparado a partir da dispersão de gasolina em água destilada obtendo-se 70 – 80 ppm de TOC inicial. Para testar a aplicabilidade do processo, foi escolhido como efluente real a água produzida dadas suas características semelhantes ao do efluente sintético. Nesta pesquisa foram avaliadas a influência das concentrações de Fe^{2+} , H_2O_2 , NaCl e da radiação na eficiência no processo de degradação. Um fato importante observado neste estudo foram os efeitos térmico e fotodegradativo combinados. O aumento de temperatura no decorrer do processo provocado pela irradiação de energia solar aumenta a solubilidade dos hidrocarbonetos na água e, por outro lado, fotodegradação reduz o teor de matéria orgânica. Os resultados mostraram a mineralização da carga orgânica inicial do efluente sintético de até 91% após 4,5h de processo foto-Fenton. No tocante a água produzida, os resultados obtidos indicaram a viabilidade técnica de aplicação do sistema de foto-Fenton solar.

Galvão *et al.* (2006) estudaram a aplicação do processo foto-Fenton para o tratamento de efluentes contaminados com óleo diesel. Os experimentos foram realizados em reator lâmpada anular de fluxo ascendente seguindo um planejamento fatorial em dois níveis e duas variáveis: concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} . As concentrações otimizadas dos reagentes de Fenton encontradas foram para o H_2O_2 igual 50 mM e 0,1 mM para o Fe^{2+} obtendo-se, desta forma, 99% de mineralização da matéria orgânica.

Coelho *et. al.* (2006) realizaram experimentos preliminares utilizando ozonização, H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV, fotocatalise, Fenton e foto-Fenton para verificar a eficiência no

tratamento de efluente industrial. Dentre eles, apenas os processos Fenton e foto-Fenton mostraram resultados satisfatórios. O efluente utilizado neste estudo foi proveniente de uma refinaria de petróleo com Carbono Orgânico Dissolvido (COD) inicial entre 850-1020 ppm, sendo a predominância de fenóis e isômeros de xileno. A eficiência máxima atinge 94% em 1.200 min. de reação quando combinados os mecanismos Fenton e foto-Fenton operando em processo contínuo.

Bandala *et al.* (2008) realizaram experimentos de degradação de efluente contendo o dodecil sulfato de sódio (DSS) oriundo da água de lavagem de solo. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a degradação do referido tensoativo via processo Fenton e foto-Fenton solar e compará-lo com cobalto/peroximonosulfato (Co/PMS) como alternativa ao uso do ferro mantendo as mesmas condições experimentais. Os resultados mostraram que a eficiência de degradação tanto Fenton como Co/PMS aumenta consideravelmente com o uso da radiação solar. Para obter eficiência de 50% de remoção utilizando Co/PMS é necessário usar uma concentração 10 vezes maior do metal e 17 vezes a do oxidante para alcançar um rendimento um pouco superior (63%). Vale salientar que, obteve-se degradação superior a 99% do DSS na presença de radiação UV enquanto que foto-Fenton apenas 60%. Portanto, apesar da reação foto-Fenton ser muito atraente dada sua capacidade de usar radiação UV e uma parte do espectro visível, o Co/PMS utiliza com mais eficiência a radiação UV.

Em 2009, Gai estudou a produção eletroquímica de radicais hidroxila para degradação de p-xileno em solução aquosa. Algumas variáveis como condutividade elétrica da solução, diâmetro do eletrodo, pH, salinidade e concentrações de n-butanol e peróxido foram avaliados em função da cinética de reação e do mecanismo envolvido. Os resultados indicaram que a adição de H_2O_2 e $FeSO_4$ melhorou, significativamente, a cinética de degradação, enquanto que Na_2CO_3 , $Ce(SO_4)_2$ e n-butanol atuaram como inibidores.

Capítulo 4
Metodologia Experimental

4. Metodologia experimental

Na fase experimental desta pesquisa realizou-se uma série de ensaios laboratoriais de flotação em coluna e de fotodegradação de efluentes sintéticos da indústria do petróleo. Este capítulo é dedicado à descrição dos materiais, métodos e equipamentos empregados na realização dos experimentos.

4.1 – Remoção de óleo por mecanismo de coagulação/floculação

4.1.1 – Reagentes

- ✓ Ácido clorídrico P.A (HCl);
- ✓ Cloreto de cálcio P.A (CaCl₂);
- ✓ Cloreto de sódio P.A (NaCl);
- ✓ Hexano grau HPLC (C₆H₁₄);
- ✓ Hidróxido de sódio P.A (NaOH);
- ✓ Petróleo bruto;
- ✓ Sulfato férrico P.A (Fe₂(SO₄)₃);
- ✓ Sulfato ferroso heptahidratado P.A (FeSO₄·7H₂O);
- ✓ Sulfito de sódio anidro P.A (Na₂SO₃) com granulometria tipo pó.

A Tabela 4.1 apresenta algumas das propriedades físico-químicas do petróleo empregado neste estudo que foi proveniente do campo de Fazenda Belém da Unidade de Negócio Exploração e Produção Rio Grande do Norte-Ceará (UN-RN/CE).

Tabela 4.1. Propriedades físico-químicas do petróleo.

Propriedades físico-químicas	Valor obtido
Tensão interfacial (água/óleo)	22,42 mN.m ⁻¹
Tensão superficial (óleo/ar)	27,55 mN.m ⁻¹
Viscosidade Saybolt Furol a 55 °C *	209 SSF
Densidade	0,95 g.ml ⁻¹
Ponto de fulgor	128 °C

*Temperatura mínima na qual ocorreu escoamento contínuo do fluido.

4.1.2 – Procedimento

Os experimentos iniciais foram realizados com efluente sintético preparado a partir da dispersão de petróleo bruto em água. Para reproduzir a distribuição do óleo nas diversas fases livre, dispersa, emulsionada e dissolvida em que se encontra no efluente real, adicionou-se 2 mL de petróleo em 2 L de água destilada e manteve-se o sistema durante 30 minutos sob agitação de 22.500 rpm. Em seguida, a dispersão permaneceu em ultrassom por mais 30 minutos.

Finalizado o preparo da dispersão, adicionou-se 2000 mg de NaCl. A solução sintética foi distribuída em 7 provetas e, a cada uma, adicionou-se 200 mL de efluente sintético e acrescentou-se os seguintes sais em diferentes combinações CaCl₂, FeSO₄ e Fe₂(SO₄)₃ com as respectivas concentrações 100 ppm, 1112 ppm e 1600 ppm conforme o fluxograma apresentado na Figura 4.1. Os valores das concentrações dos sais foram estabelecidos com base na salinidade média da água produzida nos campos do RN e no limite superior de ferro normalmente empregado em processos foto-Fenton. Todas as amostras tiveram o pH elevado para 10 através da dosagem de uma solução 5M de NaOH.

Para determinação do TOG, foram tomados 140 mL do volume clarificado e transferido para um funil de decantação. Acidificou-se o meio com HCl até pH ≤ 2 e, em seguida, adicionou-se 14 mL de C₆H₁₄ grau HPLC (High Performance Liquid Chromatography) para promover a extração do óleo da fase aquosa. Em todas as extrações, o funil foi agitado vigorosamente por 2 min. e deixado em repouso por 15 min. para promover a separação das fases. O extrato foi coletado e filtrado em Na₂SO₃ anidro para garantir a inexistência de água na amostra e mantido sob refrigeração até a leitura em Infracal.

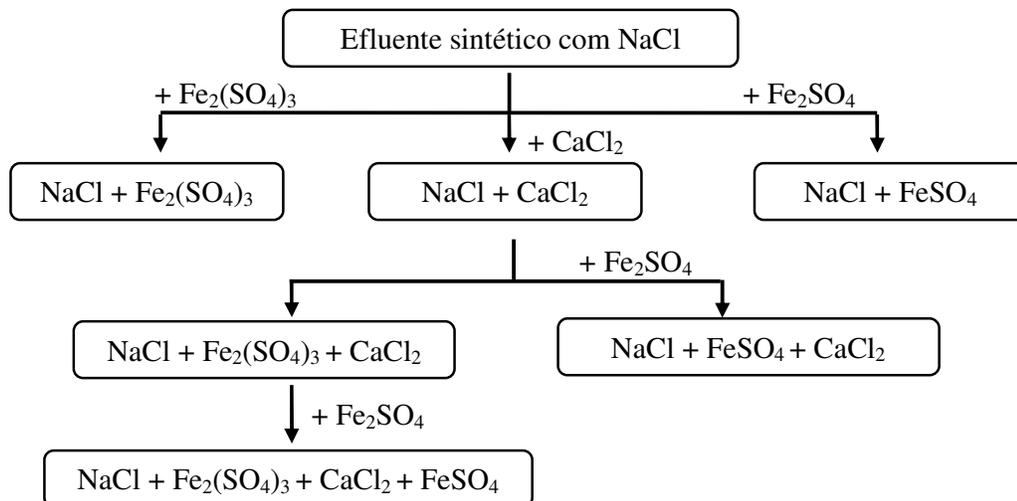


Figura 4.1. Esquema de adição de sal para determinação dos TOG.

4.1.3 – Equipamentos

- ✓ Agitador da Tecnal, modelo TE – 102.
- ✓ Infracal TOG/TPH da Wilks Interprise Corp, modelo HATR-T2.
- ✓ Ultrassom da Fisher Scientific, modelo FS20H.

4.2 – Determinação da CMC

4.2.1 – Reagentes

- ✓ Tensoativos comerciais de alcoóis laurílicos etoxilados: EO 7, 8, 9, 10 e 23.

Estes surfatantes possuem como agrupamento hidrofóbico a cadeia hidrocarbônica do álcool de partida e o hidrofílico resultante da cadeia de óxido de eteno. Em função do grau de etoxilação, são obtidos componentes com diferentes valores de BHL. A fórmula condensada desta série é a descrita na Equação 4.1.



Onde: n é o número de grupos etóxi.

Tensoativos do grupo dos não-iônicos foram escolhidos neste trabalho por apresentarem CMC mais baixo que os iônicos, maior grau de redução da tensão interfacial, e propriedades relativamente constantes na presença de eletrólitos. Em particular, os tensoativos não-iônicos etoxilados têm alta capacidade de solubilização e biodegradabilidade (Paria, 2008).

4.2.2 – Procedimento

As soluções padrão dos 5 tensoativos mencionados anteriormente foram preparadas e a partir delas foram realizadas diluições e medida da tensão superficial pelo método da placa. A curva de tensão superficial versus a concentração foi plotada e a partir dela foi determinada a CMC. A Tabela 4.2 apresenta as massas molares e o BHL dos tensoativos estudados.

Tabela 4.2. Massa molar e BHL da série de tensoativos.

Tensoativo	Massa molar (g. mol ⁻¹)	BHL
EO 7	494	12,5
EO 8	538	13,1
EO 9	582	13,6
EO 10	626	14,1
EO 23	1198	16,8

4.2.3 – Equipamentos

- ✓ Tensiômetro Kruss, modelo K100.

4.3 – Flotação e fotodegradação de efluente sintético

4.3.1 – Reagentes

- ✓ Ácido sulfúrico P. A. (H_2SO_4);
- ✓ Hidróxido de sódio P.A (NaOH);
- ✓ Iodeto de potássio (KI);
- ✓ Metanol P.A (CH_3OH);
- ✓ Peróxido de hidrogênio P.A (H_2O_2);
- ✓ Sulfato ferroso heptahidratado P.A ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- ✓ Tensoativos derivados de álcool laurílico EO 7, 8, 9, 10 e 23;
- ✓ Xileno P.A (C_8H_{10}) – mistura dos isômeros orto, meta e para.

4.3.2 – Flotação em coluna

Todos os experimentos de flotação foram realizados empregando xileno como poluente modelo. A preparação do efluente deu-se da seguinte maneira: adicionou-se 10 mL de xileno em 2 litros de água destilada e manteve-se o sistema sob agitação (22.500 rpm) durante 2 horas. Para permitir a separação do excesso de xileno, o sistema permaneceu em repouso por 2 horas. Vale salientar, que o xileno aqui empregado contém a mistura dos isômeros orto, meta e para – xileno (Figura 4.2).

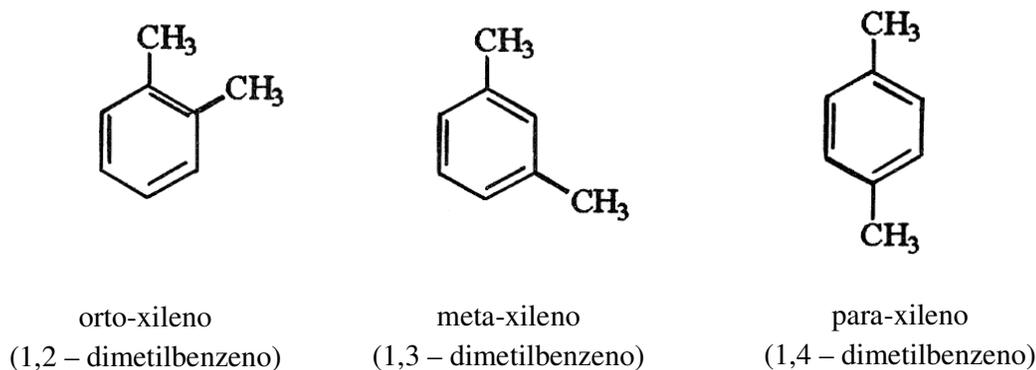


Figura 4.2. Estrutura molecular dos isômeros de o, m, p-xileno.

Após o período de descanso, foi adicionado ao efluente o tensoativo e, em seguida, adicionado a coluna. A Figura 4.3 mostra um esquema da coluna de flotação empregada nestes experimentos. A aeração utilizada foi por ar difuso, onde a corrente de ar comprimido atravessa um filtro de placa porosa para promover a formação de pequenas bolhas. A coluna possui as seguintes dimensões: 0,93 m de altura, 0,048 m de diâmetro interno, 0,050 m de diâmetro externo e 1,5 L de volume. A mesma foi construída em vidro de borossilicato, para permitir a visualização das bolhas de ar e possibilitar o acompanhamento visual da extração de contaminantes no decorrer do experimento. Foram acopladas a coluna um coletor de espuma e um trap para absorver o constituinte arrastado pelo ar.

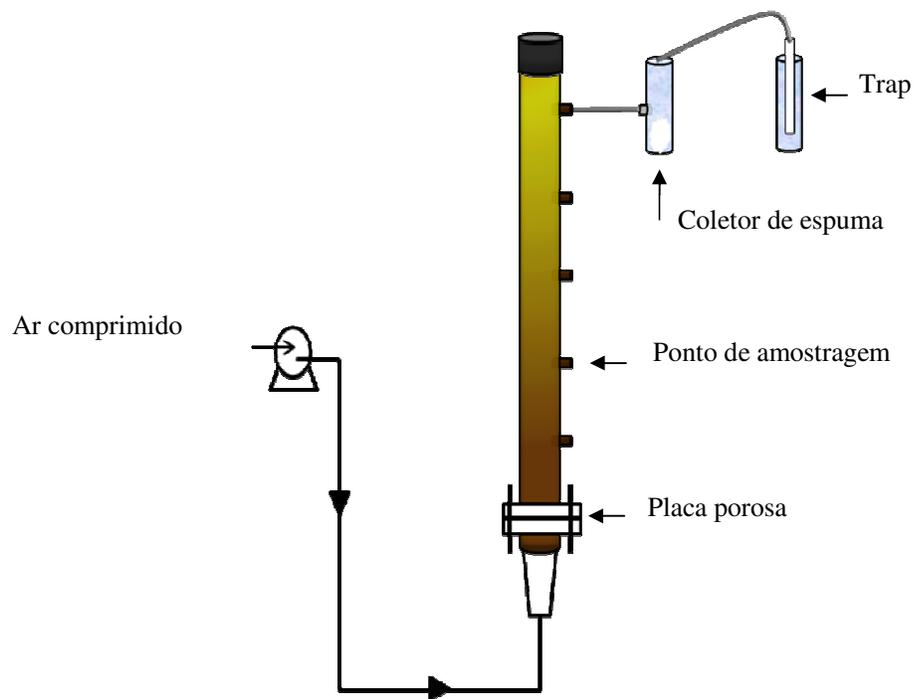


Figura 4.3. Esquema do sistema de flotação em coluna utilizado.

Esta coluna de flotação pertence ao grupo de pesquisa de Tecnologia de Tensoativos da UFRN e foi utilizada anteriormente em outros trabalhos para remoção de TOG de água produzida (Patrício, 2006; Lima *et al.*, 2008; Silva, 2008). Em 2006, Patrício estudou as variáveis vazão de ar comprimido e porosidade da placa para remoção de óleo da água produzida. Neste estudo, a maior eficiência na remoção foi encontrada utilizando a vazão de gás de $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e porosidade do distribuidor situado de 16 a $40 \mu\text{m}$.

Os experimentos de flotação apresentados neste texto foram realizados a temperatura ambiente e mantidos constantes os valores dos parâmetros hidrodinâmicos encontrados por Patrício (2006). Nos ensaios de flotação foi estudada a influência da concentração dos tensoativos mencionados anteriormente, EO 7, EO 8, EO 9, EO 10 e EO 23, na eficiência do processo de separação. A Tabela 4.3 apresenta as concentrações estudadas.

As amostras foram coletadas em tempos pré-determinados e o acompanhamento da concentração de xileno foi realizado por espectrofotometria de absorção molecular UV/Visível. Como esta técnica é indicada apenas para compostos dissolvidos, fez-se necessário dissolver o teor de xileno disperso. Para isso, foi adicionada, à amostra coletada, CH₃OH com 30% em volume da solução final (14 mL de alíquota + 6 mL de CH₃OH). Para verificar que todo xileno disperso fora dissolvido, foram medidas as absorbâncias das amostras filtrando (Filtro com membrana Millipore de 0,22 µm) e sem filtrar. E obteve-se a diferença inferior a 3% quando diluída na proporção de 30% v.v de metanol.

Tabela 4.3. Concentração dos tensoativos utilizada na flotação em coluna.

Tensoativo	[Tensoativo] g.L ⁻¹	[Tensoativo] mol.L ⁻¹
EO 23	0,01045	8,7E-06
	0,02100	1,8E-05
	0,03025	2,5E-05
	0,04040	3,4E-05
	0,05050	4,2E-05
	0,06050	5,1E-05
	0,07030	5,9E-05
	0,08005	6,7E-05
	0,12015	1,0E-04
	0,15905	1,3E-04
EO 10	0,02285	3,7E-05
	0,04495	7,2E-05
	0,06805	1,1E-04
EO 9	0,09040	1,4E-04
	0,01775	3,0E-05
	0,03545	6,1E-05
EO 8	0,05240	9,0E-05
	0,07065	1,2E-04
	0,02590	4,8E-05
EO 7	0,05090	9,5E-05
	0,07590	1,4E-04
	0,10125	1,9E-04
EO 7	0,00390	7,9E-06
	0,00860	1,7E-05
	0,01225	2,5E-05
	0,01685	3,4E-05
	0,02062	4,2E-05
	0,02435	4,9E-05
	0,02840	5,7E-05
	0,03295	6,7E-05
	0,04935	1,0E-04
	0,06660	1,3E-04

Para garantir a mistura, as amostras foram colocadas em frasco com tampa de vedação e agitadas com barras magnéticas por 5 minutos. Logo após foi realizada a leitura da absorbância e encontrada a concentração através de uma curva de calibração preparada previamente (Figura 4.4). As amostras coletadas no trap foram diluídas em metanol na proporção 1:10 e encontrada a concentração pelo mesmo método (Figura 4.5).

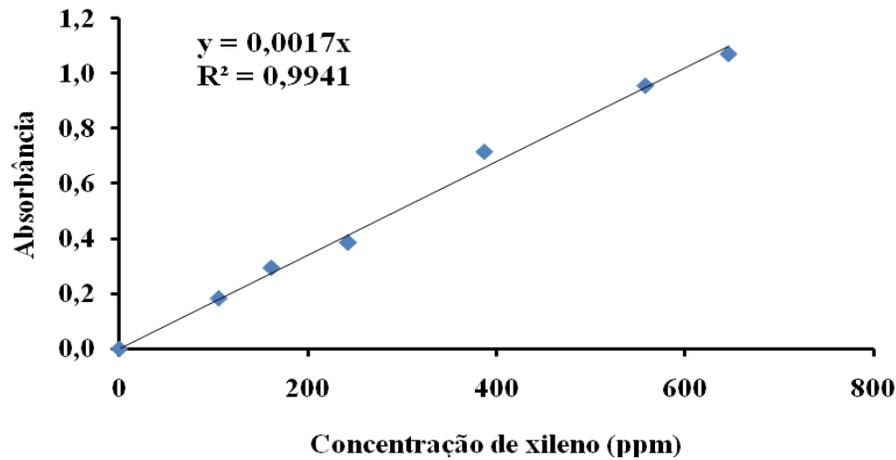


Figura 4.4. Curva de calibração para o xileno em solução de metanol a 30% v.v.

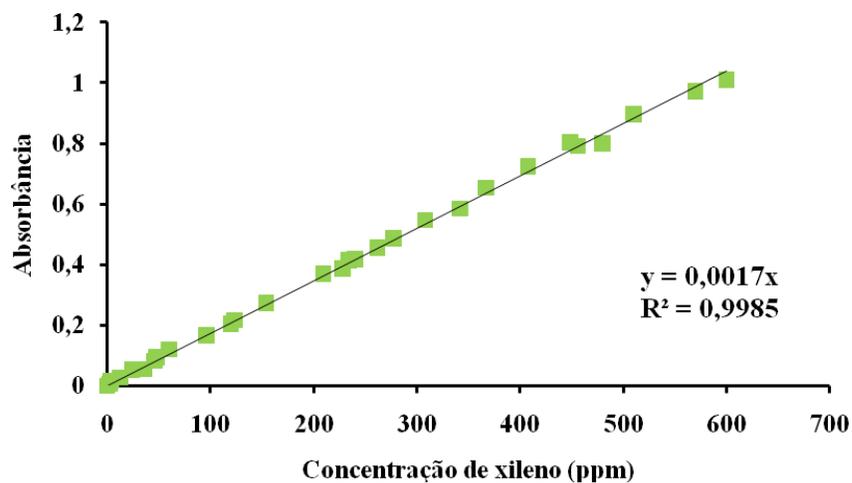


Figura 4.5. Curva de calibração para o xileno em metanol.

4.3.3 – Fotodegradação de efluente sintético

Os experimentos de fotodegradação foram realizados com efluente sintético. O preparo se deu de forma semelhante ao preparado para a flotação: 10 mL de xileno foram acrescentados a 1 L de água destilada e mantido sob agitação por 30 min. O sistema permaneceu em repouso por, no mínimo, 6 horas. O excesso do xileno foi utilizado para promover o equilíbrio líquido-líquido após a agitação e assim alcançar a saturação da fase aquosa com xileno.

Foi utilizado um reator lâmpada anular de fluxo ascendente com capacidade de 0,9 L (Figura 4.6). Este tipo de reator é normalmente acoplado a um tanque para promover a recirculação do efluente. Porém, optou-se por trabalhar sem recirculação para evitar a perda de xileno por evaporação mantendo-se desta forma o sistema fechado. A fonte de irradiação usada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W de alta pressão posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa de quartzo, com circulação de água para resfriar a lâmpada e manter constante a temperatura do meio reacional. A temperatura do efluente foi acompanhada por um termômetro introduzido no reator.

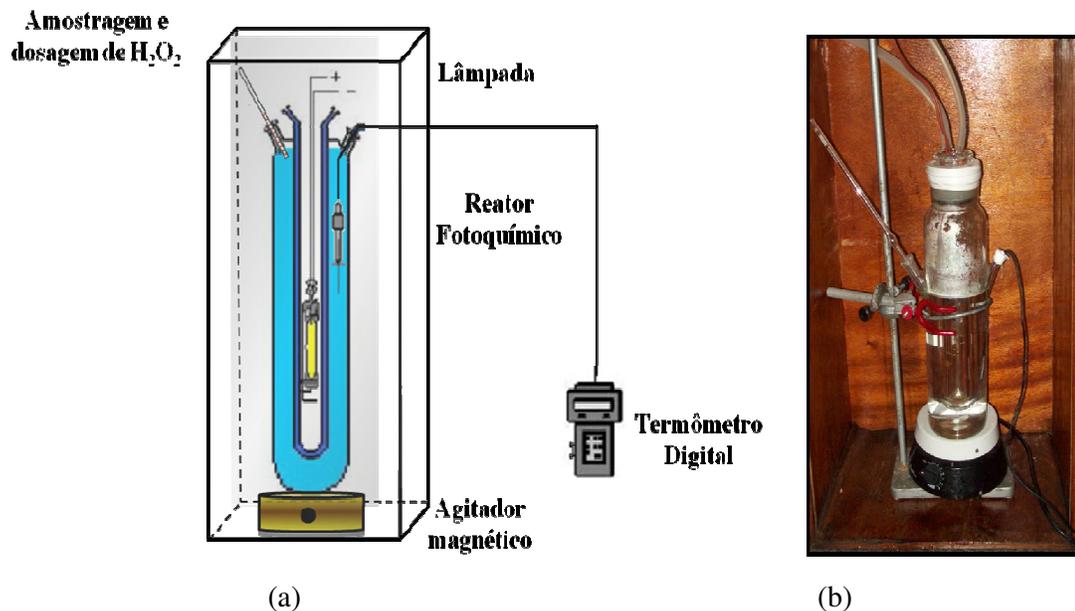


Figura 4.6. Reator lâmpada anular de fluxo ascendente: (a) Esquema ilustrativo e (b) Foto.

A acidificação do efluente até a faixa de pH entre 2,5 e 3,0 foi realizada dentro do próprio reator com solução diluída de H_2SO_4 e, em seguida, dissolvido o sal de ferro (II) (Nogueira et al., 2007). Em tempos pré-determinados, 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 e 90 min., foram coletados 5 mL de amostras e diluídas em 5 mL de água destilada e adicionados 2mL de solução inibidora. Esta diluição foi realizada na própria seringa onde fora realizada a filtração para evitar a exposição do efluente ao ar ambiente e assim reduzir possíveis perdas por evaporação. A dosagem da solução de peróxido de hidrogênio foi realizada em 3 partes iguais logo após as coletas das amostras dos tempos de 0, 20 e 45 min.

A solução inibidora adicionada nas amostras foi preparada a partir da mistura de 0,1 N de cada um dos seguintes inorgânicos NaOH, Na_2SO_3 , KI. Desta forma, por reação de iodometria o peróxido remanescente do processo oxidativo é seqüestrado e através da alcalinização do meio ocorre a remoção dos íons de ferro por precipitação. As amostras foram acondicionadas em tubos de ensaios envoltos com papel alumínio e realizadas as leituras do TOC logo após a coleta das amostras, evitando assim, a perda por evaporação.

Experimentos iniciais foram realizados no Laboratório de Controle de Processos da USP (LCP/USP) com o intuito de observar a aplicabilidade e segurança analítica no emprego do processo foto-Fenton na degradação de xileno em meio aquoso. Para isso, foram monitoradas as concentrações do xileno nas fases aquosa e vapor, por leitura das amostras no TOC e CG-MS, respectivamente. A Tabela 4.4 mostra as concentrações dos reagentes de Fenton empregadas nesta fase.

Tabela 4.4. Experimentos preliminares de fotodegradação do xileno.

Experimento	$[\text{Fe}^{2+}]$ mM	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM
1	1	300
2	1	100
3	0,5	300
4	0,5	100

Para a validação do sistema, um planejamento experimental fatorial completo 2^2 foi proposto para avaliar o efeito das variáveis concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 em diversos níveis sobre a eficiência (Tabela 4.5).

Tabela 4.5. Planejamento experimental de fotodegradação do xileno

x_i	-1	0	+1
$[\text{Fe}^{2+}] \text{ mM}$	0,26	0,63	1
$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mM}$	40	95	150

4.3.4 – Equipamentos

- ✓ Agitador Tecnal, modelo TE 039;
- ✓ CG-MS Shimadzu, modelo QP2010-Plus (USP);
- ✓ Espectrofotômetro de absorção molecular da Biochrom, modelo Libra S12;
- ✓ Fluxímetro Varian;
- ✓ Lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W, marca FLZ.
- ✓ Lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, marca OSRAM.
- ✓ TOC Shimadzu, modelo 5000A.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

Os experimentos iniciais, desta pesquisa, foram realizados com efluente sintético preparado a partir da dispersão de petróleo bruto em água destilada. Nos primeiros ensaios de fotodegradação foram observadas limitações analíticas tais como: redução do TOG por adsorção nas mangueiras e nas paredes internas do reator lâmpada e por arraste de óleo durante a preparação da amostra para leitura do TOC. Por conseguinte, os resultados obtidos da fotodegradação de efluentes oleosos, contendo óleo disperso e emulsionado, mascaram outros fenômenos presentes que também contribuem para a remoção do óleo.

Em virtude do cenário apresentado, optou-se por trabalhar com um efluente modelo preparado a partir de um componente representativo da água produzida, levando em consideração que o petróleo é composto por inúmeros hidrocarbonetos, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno (NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e fenóis. No entanto, estes grupos apresentam diferentes níveis de solubilidade em água. Por exemplo, os hidrocarbonetos são amplamente insolúveis em água e, portanto, constituem o "disperso" da água produzida. Por outro lado, o grupo BTEX e os fenóis são os mais solúveis em água e, portanto, quando se fala de fase dissolvida do óleo, se trata destes constituintes na maioria das vezes. Os HPA e alguns alquilfenóis, por possuírem solubilidade inferior ao BTEX, estão presentes em maior parte na fase dispersa (Ekins, Vanner & Firebrace, 2007).

Um dos objetivos propostos nesta dissertação é o emprego do processo foto-Fenton para degradação da carga orgânica presente na água produzida. Como este processo é adequado para meio homogêneo é necessário que todo contaminante esteja dissolvido no meio reacional. Desta maneira, tomando a solubilidade em água como critério, o grupo BTEX é o mais adequado. Por outro lado, comparando as pressões de vapor dos componentes deste grupo, o mais volátil apresenta pressão de vapor cerca de 30 vezes maior que o menor volátil (Tabela 5.1). Alta pressão de vapor é desfavorável neste estudo, pois facilita a transferência de massa por stripping durante a flotação e pode ocasionar perdas por evaporação durante o manuseio e armazenamento das amostras. Portanto, considerando os parâmetros solubilidade e pressão de vapor a escolha pelo xileno se apresenta como a mais adequada.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta pesquisa divididos nos seguintes tópicos: a influência da remoção de ferro na preparação de amostras para o TOC, a determinação da CMC para a série de tensoativos utilizados, testes

preliminares para avaliar a reprodutibilidade dos resultados e efeito da decantação durante a flotação, a remoção do xileno por flotação, a contribuição do stripping durante a flotação do xileno, a fotodegradação do EO 23 e a aplicação do processo foto-Fenton para degradação do xileno.

Tabela 5.1. Propriedades termodinâmicas do grupo BTEX.

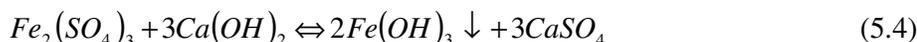
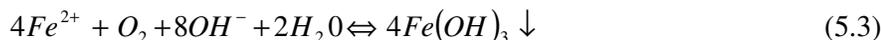
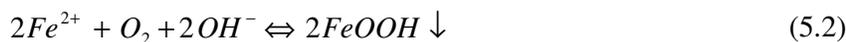
Componente	Solubilidade em água a 25 °C (ppm)	Temperatura de bolha a 1 atm (°C)	Pressão de vapor a 20°C (mmHg)
Água	-	100,0	17,53
Etilbenzeno	161,5	136,1	4,53
Benzeno	1785,5	80,0	95,20
m-xileno	161,5	139,1	8,30
o-xileno	171,5	144,5	6,60
p-xileno	181,6	138,3	3,10
Tolueno	532,6	110,6	28,4

Fonte: Smith, Van Ness & Abbott (2000); Farhadian et al. (2008).

5.1 – Influência da remoção de ferro na preparação de amostra para TOC

A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura mostra que o índice de remoção da carga poluente é quantificado pelo TOC (Carbono Orgânico Total) mediante leitura direta da amostra em fase aquosa (Arslan-Alaton, Tureli & Olmez-Hanci, 2009; Lucas & Peres, 2009). Entretanto, os equipamentos de TOC possuem restrição quanto à presença de ferro, o que torna necessária a remoção destes íons do meio reacional.

Como pode ser visto pelas Equações (2.9) e (2.18) durante a reação de fotodegradação estarão presentes íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} que devem ser removidos da amostra por provocarem danos ao equipamento de TOC. A retirada deste metal ocorre através de precipitação química como mostrado nas Equações (5.1) a (5.4).



Na degradação de efluentes oleosos por processo foto-Fenton, o efeito da formação deste hidróxido deve ser considerado durante a etapa de preparação de amostra para análise de TOC. Alguns cuidados devem ser tomados quanto à presença de óleo disperso e emulsionado. Ensaios foram realizados para avaliar a influência da remoção do ferro, na preparação de amostras para análise de TOC em experimentos de fotodegradação da água de produção, em presença de sais de sulfato ferroso e férrico e dos cloretos de cálcio e sódio com o intuito de quantificar a influência de cada metal neste processo. A Figura 5.1 mostra a seqüência realizada.

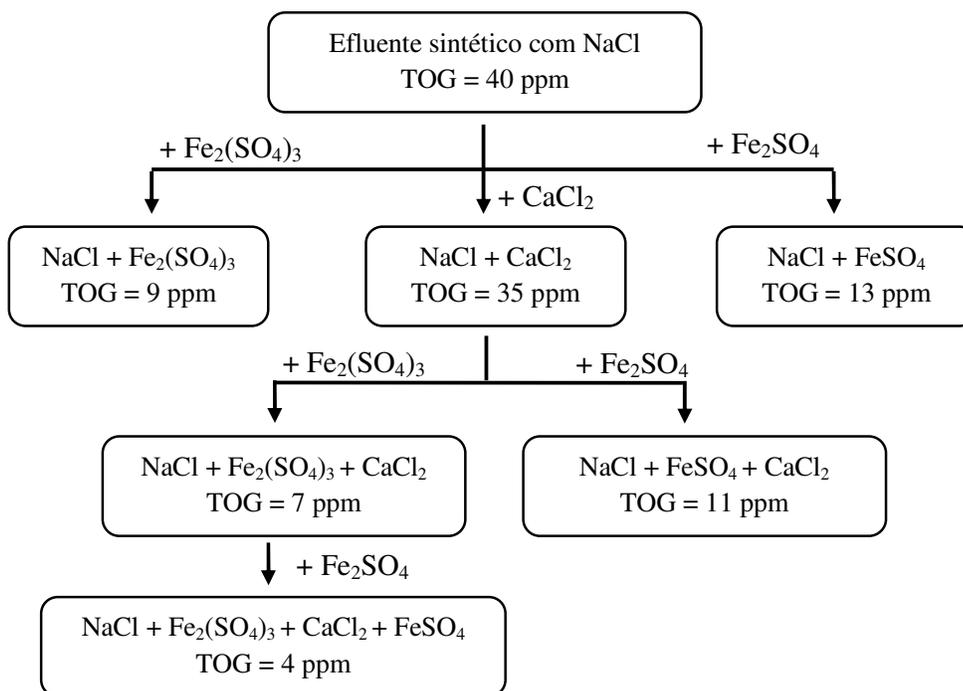


Figura 5.1. Fluxograma de blocos do TOG em função do sal adicionado.

Os resultados indicaram que durante a remoção do ferro ocorre também remoção do óleo disperso e parte do emulsionado. Sabe-se que um dos coagulantes metálicos mais empregados na remoção de impurezas de águas são os sais de ferro. Segundo Leme (1990), estes compostos em meio alcalino, normalmente, reagem com as impurezas presentes formando um floco gelatinoso insolúvel do hidróxido correspondente. E neste caso em particular, quando o meio é alcalinizado para promover a formação do hidróxido de ferro, o óleo é adsorvido ao floco, sendo arrastado junto com o mesmo.

Na ausência de oxigênio e pH elevado, os íons ferrosos são convertidos em hidróxido ferroso que é insolúvel ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Enquanto que na presença de oxigênio e em pH alcalino, os íons ferrosos são convertidos em goetita (FeOOH) ou hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Li *et al.*, 2008). A Figura 5.2 apresenta a remoção do óleo da água de produção sintetizada antes e após a adição dos sais de ferro.

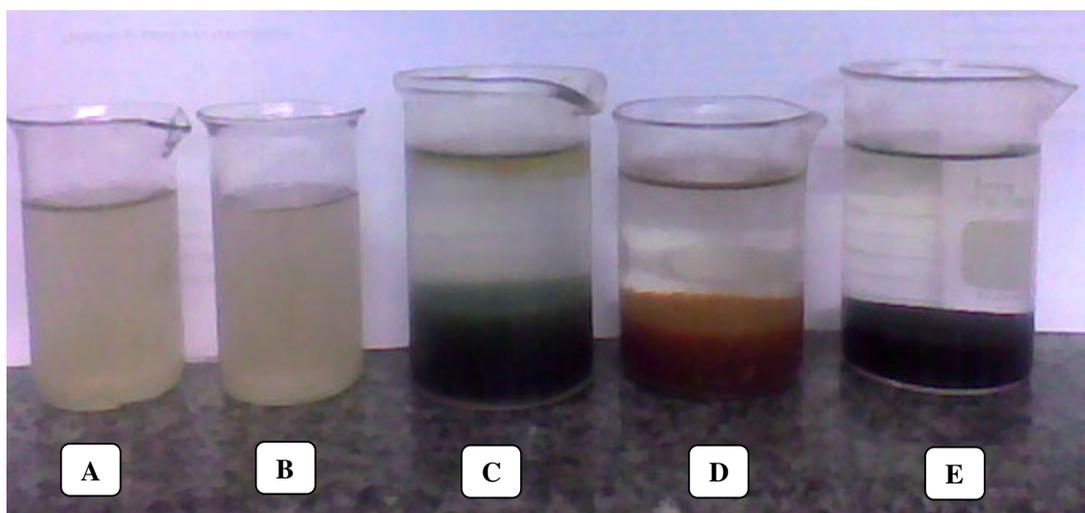


Figura 5.2. Remoção do ferro da água de produção sintética por precipitação química. (a) água de produção + NaCl; (b) água de produção + NaCl + CaCl₂; (c) água de produção + NaCl + CaCl₂ + FeSO₄; (d) água de produção + NaCl + CaCl₂ + Fe₂(SO₄)₃; (e) água de produção + NaCl + CaCl₂ + FeSO₄ + Fe₂(SO₄)₃.

É possível observar na Figura 5.2, que apenas a adição de CaCl₂ não é capaz de promover redução significativa do teor de óleo. Diferentemente do que ocorre quando são adicionados os sais de ferro. Este efeito pode ser explicado pela forte atuação dos íons ferrosos e férricos como agentes coagulantes. A amostra (E) apresenta visivelmente a maior redução de turbidez além de 90% de redução do TOG. Isto se deve ao efeito combinado dos

hidróxidos ferroso e férrico presentes no meio confirmando a existência dos mecanismos de coagulação/floculação.

A presença simultaneamente dos íons ferrosos e férricos deve ser considerada tendo em vista que durante o processo de fotodegradação ocorre à oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} (Equação 2.9), e o íon ferroso é regenerado através da incidência de luz conforme Equação 2.18.

Neste caso o TOC ou TOG medidos não representam com exatidão a matéria orgânica remanescente do processo fotodegradativo, mas aquela resultante do processo oxidativo reduzida da parcela que decantou juntamente com os flocos de ferro.

5.2 – Determinação da CMC

De acordo com Schick (1966) e Holmberg *et al.* (2007), o valor da CMC aumenta com o comprimento da cadeia do grupo etóxi para uma cadeia hidrofóbica de comprimento constante. O método da placa foi utilizado para medir a tensão superficial para os cinco tensoativos utilizados. A Figura 5.3 mostra o comportamento da tensão superficial em função de cada um dos surfatantes utilizados nesta pesquisa. Os valores de CMC encontrados aumentaram com o crescimento do grau de etoxilação para a série estudada corroborando com o encontrado por outros autores (Prak *et al.*, 2000; Chao *et al.*, 2008).

A Tabela 5.2 apresenta os valores da CMC calculadas a partir das informações da Figura 5.3. É possível observar que os valores de CMC encontrados apresentam uma variação pouco significativa entre os tensoativos EO 7, 8 e 10 visto que entre eles há uma pequena diferença no número de grupos etóxi. Estes resultados estão de acordo com o apresentado por Holmberg *et al.* (2007) que afirmam que a CMC depende mais fortemente do tamanho da cadeia hidrocarbônica do que da etoxilação. Uma diferença mais acentuada é observada quando comparados o EO 23 e o EO 7, visto que o primeiro possui o grau de etoxilação 3 vezes maior que o EO 7.

O EO 9 apresentou CMC fora da tendência de comportamento demonstrada pelos demais tensoativos. Isto se deve a falta de uniformidade na composição dos reagentes já que nesta pesquisa foram empregados os tensoativos comerciais.

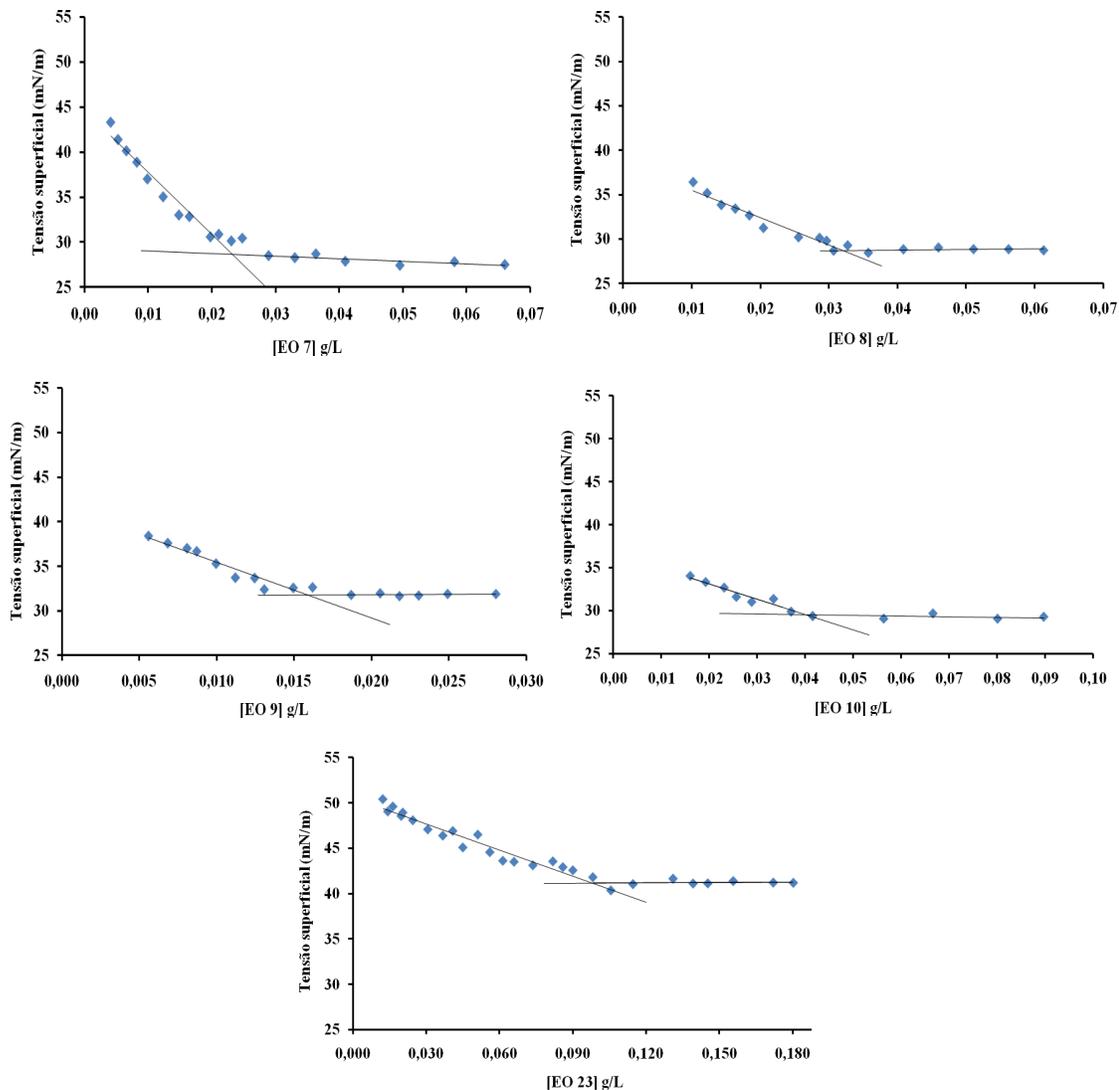


Figura 5.3. Tensão superficial versus a concentração de EO 7, 8, 9, 10 e 23.

Tabela 5.2 Relação de tensoativos e suas respectivas CMC.

Tensoativo	CMC (g.L ⁻¹)	CMC (M)	Valor da literatura(M)
EO 7	0,0272	5,51 E-05	5,0 E -05*
EO 8	0,0321	5,96 E-05	7,1 E-05**
EO 9	0,0159	2,75 E-05	-
EO 10	0,0400	6,40 E-05	-
EO 23	0,0978	8,16 E-05	9,0 E -05*

* Schick (1966); ** Holmberg *et al.* (2007).

5.3 – Testes preliminares

Inicialmente foram realizados testes para verificar se a remoção do xileno se dava unicamente pelo processo de flotação ou se havia contribuição da decantação na separação de fases. Na Figura 5.4, é possível observar que não houve separação na ausência de tensoativo e de aeração, portanto, o efeito da decantação mostrou-se nulo para o caso em estudo. Na mesma figura, dois experimentos realizados utilizando 0,008 g.L⁻¹ de EO 7 mostram a reprodutibilidade dos resultados.

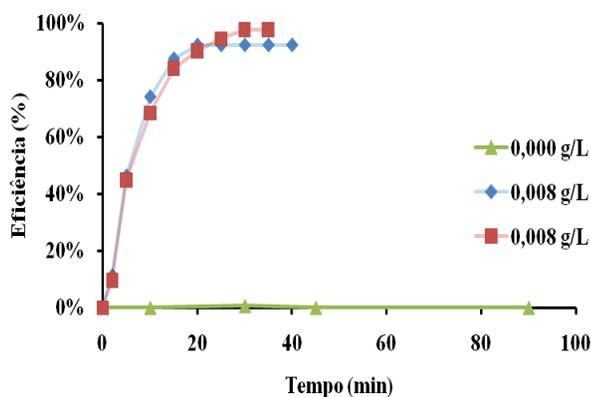


Figura 5.4. Eficiência da remoção de xileno por decantação e reprodutibilidade dos resultados.

5.4 – Remoção do xileno por flotação

Os experimentos de flotação foram realizados com o intuito de entender a influência da concentração e do BHL do surfatante na maior eficiência do processo de flotação (Equação 5.5). No entanto, em todos os experimentos realizados para um mesmo tensoativo, em diferentes concentrações, os resultados mostraram semelhantes eficiências de remoção no final do experimento.

$$E(\%) = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (5.5)$$

Onde: C_0 = Concentração inicial de xileno

C = Concentração de xileno no tempo t

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram as eficiências de separação em função da concentração de cada um dos tensoativos utilizados.

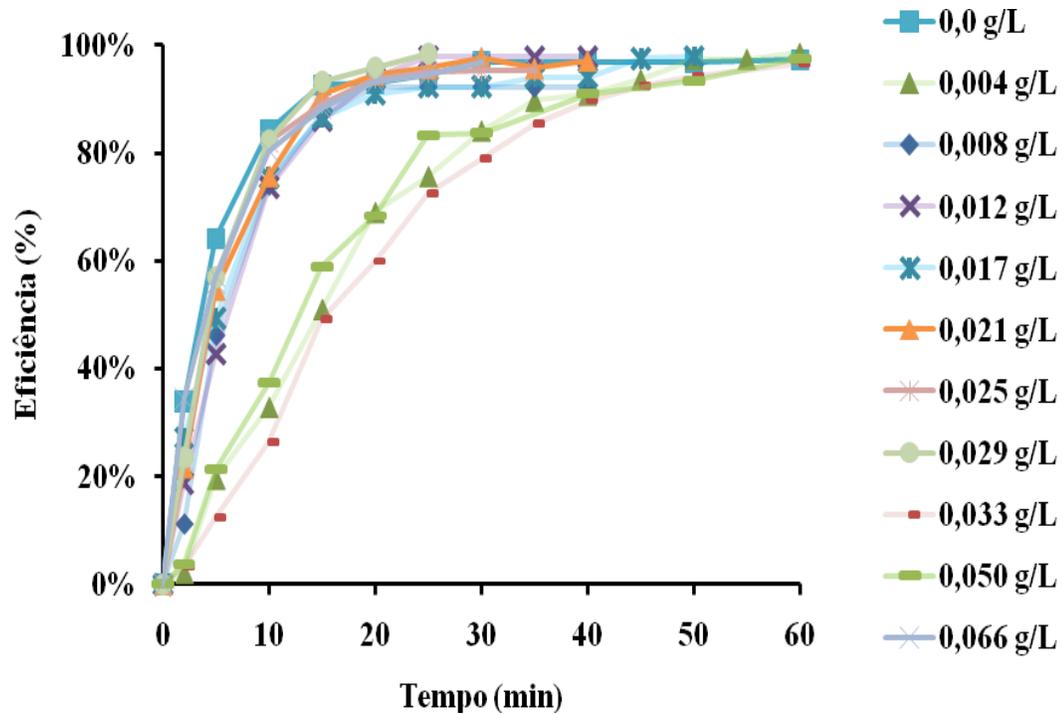


Figura 5.5. Eficiência de remoção do xileno utilizando EO 7.

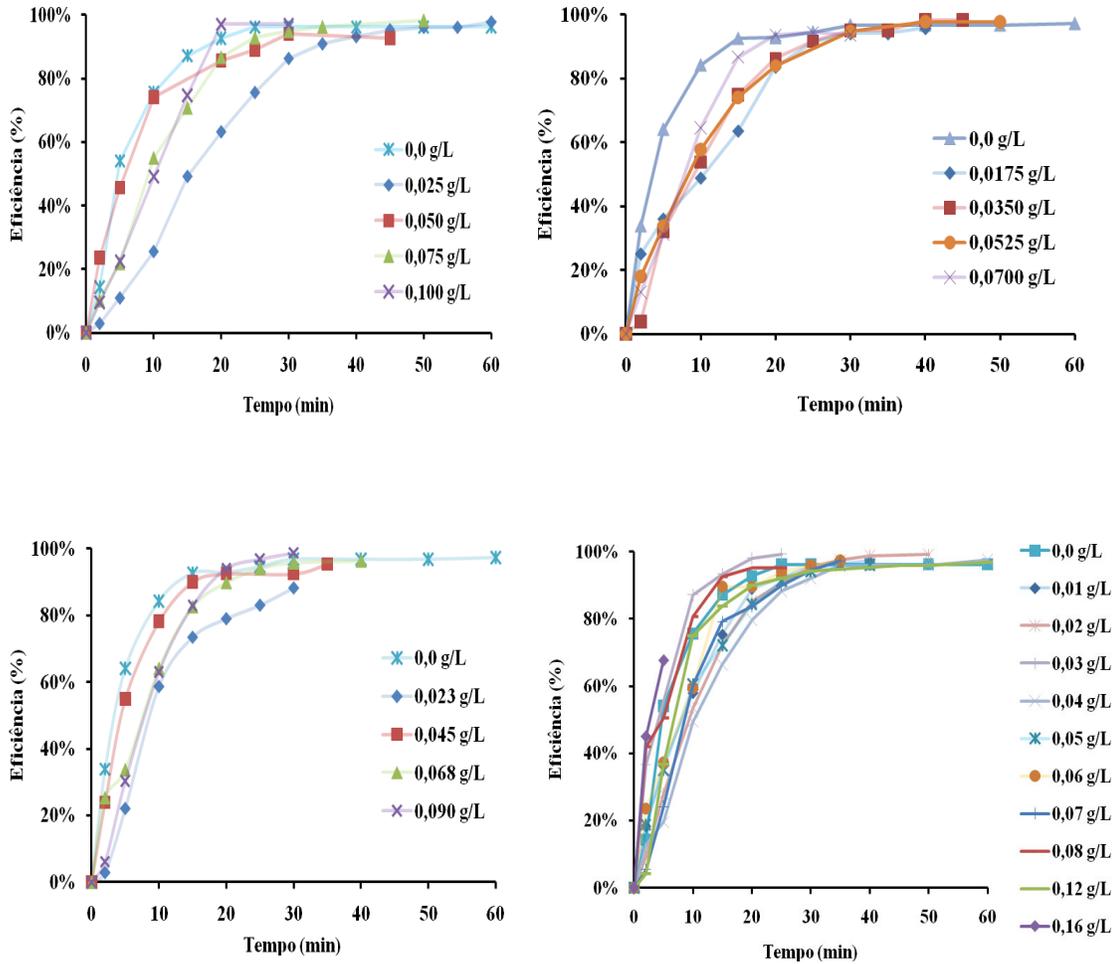


Figura 5.6. Eficiência de remoção do xileno utilizando EO 8, 9, 10 e 23, respectivamente.

É possível observar que em todas as curvas de eficiência mostradas nas Figuras 5.5 e 5.6 houve uma elevada taxa de remoção nos primeiros 15 minutos de corrida, e logo após, há uma tendência a estabilização. Descrever a variação na concentração de xileno como função do tempo é fundamental para entender o mecanismo de remoção por bolhas de ar. De forma análoga ao reator químico, o decréscimo da concentração de xileno com o tempo pode ser descrito pela Equação (5.6) mantida constantes a temperatura, vazão de ar, diâmetro das bolhas e volume na coluna.

$$\frac{dC_{xileno}}{dt} = -k \cdot C_{xileno}^n \quad (5.6)$$

Onde: C_{xileno} = Concentração de xileno na fase aquosa (g.L^{-1})

k = Constante cinética (min^{-1})

t = Tempo de flotação (min)

n = Ordem da cinética do processo de remoção

A constante k na Equação (5.6) engloba a aeração, concentração de reagente, tamanho da partícula, tratamento prévio e tamanho da partícula, designer da célula, entre outros. A constante é determinada tendo em conta a ordem da equação. Fazendo $n = 1$ e integrando a Equação (5.6) tem-se:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k.t \quad (5.7)$$

Onde: C_0 = Concentração de xileno na fase aquosa no tempo zero (g.L^{-1})

C_t = Concentração de xileno na fase aquosa no tempo t (g.L^{-1})

Integrando a Equação (5.6) para $n = 2$, tem-se:

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + C_0 k.t \quad (5.8)$$

A cinética de primeira ordem é baseada nos pressupostos que a taxa de colisão bolha-partícula é de primeira ordem com relação ao número de partículas e que a concentração de bolha permanece constante ao longo do tempo (Polat & Chander, 2000). Os dados experimentais foram plotados $\ln(C_0/C)$ versus o tempo para verificar o comportamento cinético da remoção do xileno. A Figura 5.7 mostra as linearizações realizadas para os 15 minutos iniciais da flotação utilizando o EO 7.

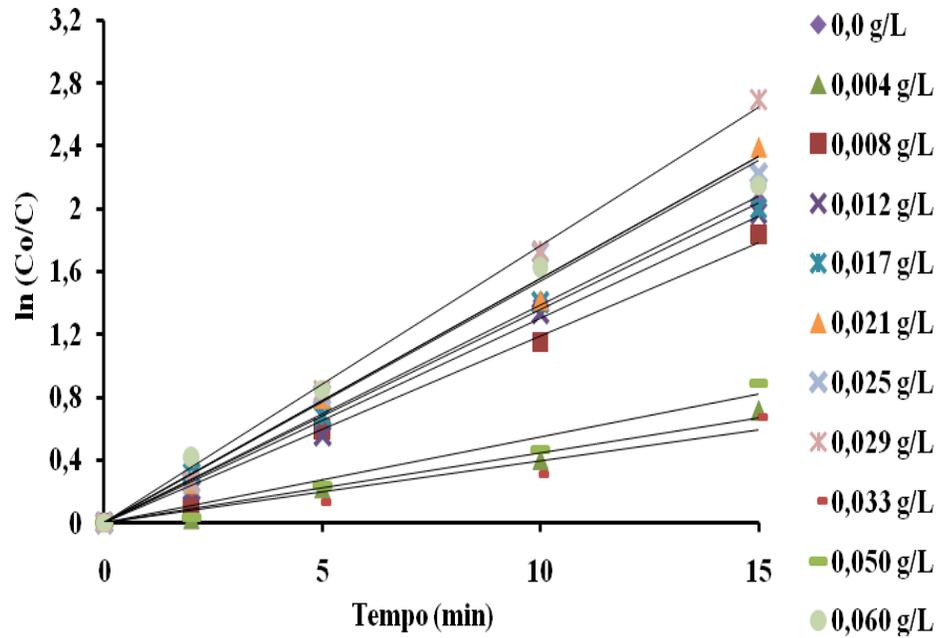


Figura 5.7. Cinética de remoção do xileno utilizando EO 7.

O mesmo procedimento foi repetido para os demais tensoativos não iônicos da série estudada EO 8, EO 9, EO 10 e EO 23. A Tabela 5.3 apresenta as constantes cinéticas obtidas para cada uma das concentrações dos tensoativos empregadas na flotação.

Tabela 5.3. Constantes de velocidade (min^{-1}) em função do tensoativo e da concentração utilizada (g.L^{-1}).

EO 7			EO 8			EO 9			EO 10			EO 23		
C_t	R^2	k	C_t	R^2	k	C_t	R^2	k	C_t	R^2	k	C_t	R^2	k
0,000	0,9922	0,1388	0,000	0,9922	0,1388	0,0000	0,9922	0,1388	0,0000	0,9922	0,1388	0,00	0,9922	0,1388
0,004	0,9748	0,0448	0,025	0,9162	0,0389	0,0175	0,9421	0,0697	0,0225	0,9605	0,0848	0,01	0,9860	0,0809
0,008	0,9902	0,1193	0,050	0,9966	0,1325	0,0350	0,9735	0,0860	0,0450	0,9994	0,1531	0,02	0,9860	0,0809
0,012	0,9952	0,1303	0,075	0,9753	0,0789	0,0525	0,9981	0,0884	0,0675	0,9798	0,1101	0,03	0,9920	0,0904
0,017	0,9979	0,1361	0,100	0,9453	0,0814	0,0700	0,9514	0,1210	0,0900	0,9620	0,1084	0,04	0,9763	0,0692
0,021	0,9928	0,1539	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,9950	0,0876
0,025	0,9881	0,1559	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	0,9094	0,1295
0,029	0,9975	0,1765	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	0,9567	0,0968
0,033	0,9315	0,0394	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,9837	0,1699
0,050	0,9678	0,0545	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	0,9661	0,1227
0,066	0,998	0,1559	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16	0,9713	0,2365

A Tabela 5.3 também mostra que o aumento na concentração de tensoativo leva ao aumento da constante cinética até um ponto máximo de concentração. Depois deste valor ótimo ele cai e torna a crescer novamente. O aumento da concentração de surfatante torna a superfície da gota de xileno coberta por estes, tornando possível a coalescência, aumentando o valor de K até certo ponto onde é encontrada a eficiência máxima alcançada. Isto é facilmente verificado em valores abaixo da CMC. Em 2007, Ramaswamy, Kar & De observaram o mesmo comportamento quando utilizaram tensoativo comercial para recuperação de óleo em célula de flotação.

A Figura 5.8 mostra a eficiência de separação do EO 7 em função da concentração de tensoativos para 15 minutos de flotação. A eficiência cresce até alcançar a CMC, em seguida ocorre a estabilização das gotas reduzindo a eficiência.

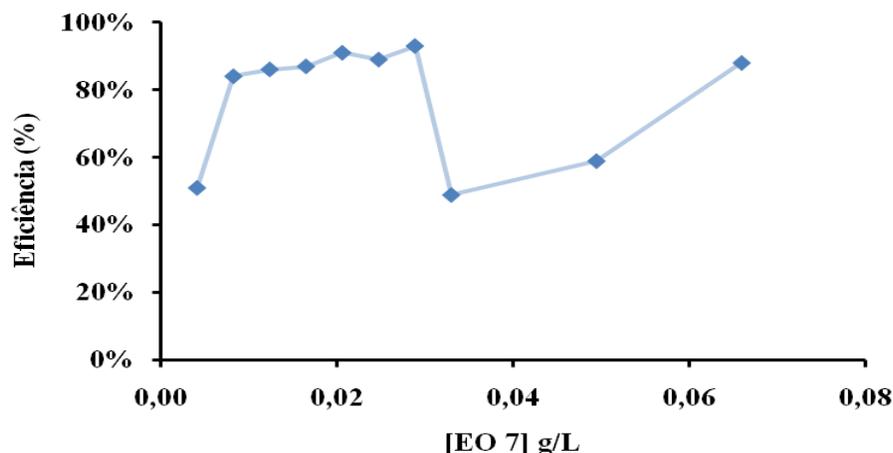


Figura 5.8. Remoção de xileno em função da concentração de EO 7.

Os seguintes comportamentos explicam a oscilação da eficiência: quando o surfatante adsorve na superfície da gota de xileno, abaixo da saturação, torna possível a coalescência através da redução da tensão interfacial, conseqüentemente, resultando no melhor contato e arraste pelas bolhas de ar até o topo da coluna. Outro aspecto é devido ao aumento na concentração dos monômeros adsorvidos na superfície xileno-água, alterando a superfície e evitando a coalescência das gotas de xileno.

Na Figura 5.9 são apresentadas as variações da eficiência em função das concentrações dos tensoativos EO 8, 9, 10 e 23 para 15 minutos de flotação. Aqui é observado o mesmo comportamento mencionado anteriormente.

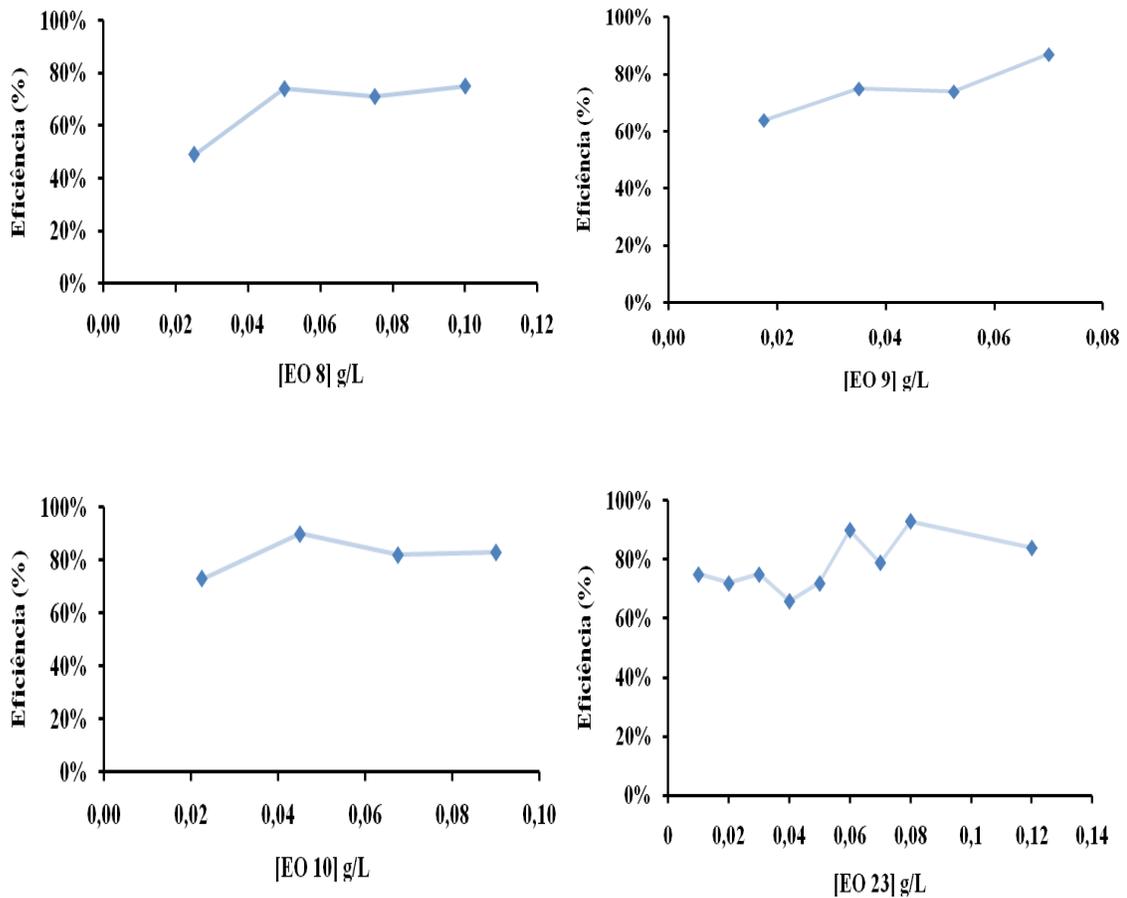


Figura 5.9. Remoção de xileno em função da concentração de EO 8, 9, 10 e 23.

Na Tabela 5.4 são comparadas as cinéticas de remoção entre os vários tensoativos estudados tomando como base a concentração molar. As concentrações abaixo da CMC mostraram o aumento da constante cinética com o grau de etoxilação do tensoativo. Para valores ligeiramente acima da CMC, o aumento do grau de etoxilação torna a cinética mais lenta. Para concentrações muito acima da CMC ocorre a repetição do primeiro efeito.

Tabela 5.4. Comparativo entre os diversos tensoativos e as concentrações.

Intervalo de concentração (M)	Tensoativo	Concentração (M)	Constante cinética (min ⁻¹)	% CMC
0,00	Sem tensoativo	0,00E+00	0,1388	-
7,9 E-06 – 8,7 E-06	EO 7	7,89E-06	0,0448	14
	EO 23	8,72E-06	0,0915	11
1,7 E-05 – 1,9 E-05	EO 7	1,74E-05	0,1351	32
	EO 8	1,88E-04	0,0814	312
	EO 23	1,75E-05	0,0287	21
3,0 E-05 – 3,4 E-05	EO 7	3,41E-05	0,1361	62
	EO 9	3,05E-05	0,0697	111
	EO 23	3,36E-05	0,0692	41
4,8 E-05 – 5,0 E-05	EO 7	5,03E-05	0,1559	91
	EO 8	4,81E-05	0,0389	80
	EO 23	5,05E-05	0,0923	62
6,7 E-05 – 7,0 E-05	EO 7	6,67E-05	0,0394	121
	EO 10	7,18E-05	0,1531	112
	EO 23	6,68E-05	0,1699	82
1,0 E-04 – 1,4 E-04	EO 7	1,00E-04	0,0544	181
	EO 9	1,21E-04	0,0697	440
	EO 10	1,44E-04	0,0848	225
	EO 23	1,00E-04	0,1227	122

5.4.1 – Stripping simultâneo a flotação

Outro aspecto importante que deve ser considerado é a coexistência do stripping de gás durante a flotação. A emissão de Carbono Orgânico Volátil (COV) ao meio ambiente nas Estações de Tratamento de Efluente (ETE) tem despertado o interesse da comunidade científica para os efeitos tóxicos na saúde humana (Chao *et al.*, 2008). Segundo Pouloupoulos *et al.* (2005), alguns constituintes das águas residuais oleosas apresentam coeficiente de atividade muito elevado e, mesmo com baixa pressão de vapor, permite a remoção efetiva de tais compostos por stripping (Pouloupoulos *et al.*, 2005). Durante a flotação, por exemplo, o

COV pode ser emitido pela liberação de bolhas que arrastam os contaminantes, através da vaporização da espuma e da própria água na superfície do tanque de flotação (Parker & Monteith, 1996).

A Figura 5.10 mostra os experimentos realizados com xileno em diferentes concentrações iniciais para avaliar a contribuição do stripping durante a flotação. Para o stripping, a concentração inicial de xileno no efluente foi abaixo do limite de saturação (109 ppm), enquanto que na flotação, o excesso foi utilizado para garantir a presença de xileno disperso na fase aquosa. Para ambos os casos atingiu-se uma elevada taxa de remoção nos primeiros 15 min de aeração, sendo a remoção máxima alcançada em 25 min. onde se obteve 10 ppm como concentração residual de xileno.

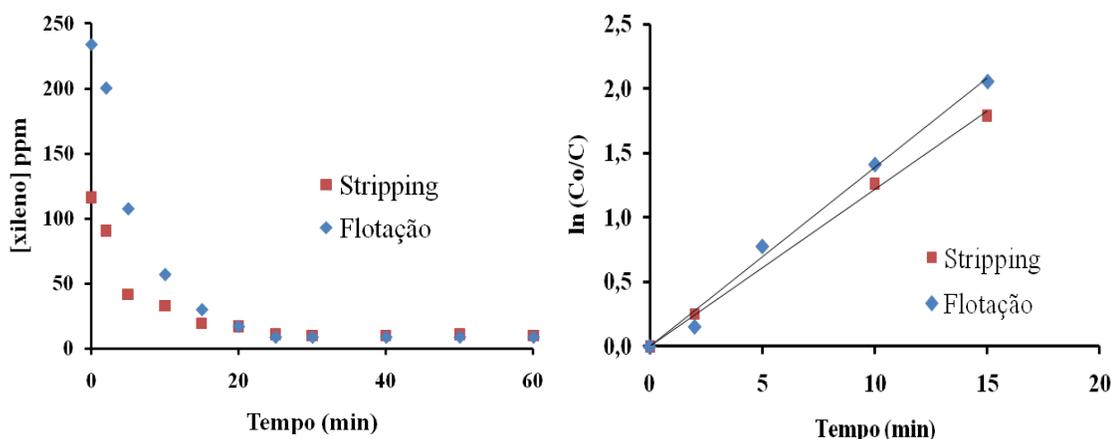


Figura 5.10. Perfil e cinética de remoção do xileno da fase aquosa por flotação e stripping.

Pela Figura 5.10 é possível observar ainda uma cinética de primeira ordem nos primeiros 15 min. Após linearização dos primeiros pontos, foram encontradas as constantes cinéticas iguais a 0,1388 ($R^2 = 0,9922$) e 0,1216 ($R^2 = 0,9985$) min^{-1} para a flotação e o stripping, respectivamente. Portanto, os resultados mostraram a contribuição significativa do stripping na ausência de tensoativo, porém sua constante de velocidade de remoção é inferior ao da flotação.

Em geral, a existência de tensoativos na solução pode aumentar a solubilidade micelar dos compostos orgânicos e, por sua vez, inibir a emissão de COV. Dois experimentos de stripping foram realizados utilizando 0,004 g.L^{-1} e 0,021 g.L^{-1} de EO 7 (Figura 5.11). Foi observada a redução das constantes cinéticas quando comparado ao stripping na ausência de

tensoativos. Para a concentração de $0,004 \text{ g.L}^{-1}$, obteve-se a constante igual $0,0919 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9353$) e $0,0956 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9458$) para a maior concentração. Isto pode ser explicado pela capacidade de adsorção dos tensoativos de se agregarem na interface gás-líquido dificultando a volatilização de solutos orgânicos aliado ao aumento da solubilidade micelar pela presença de tensoativos (Chao *et al.*, 2008).

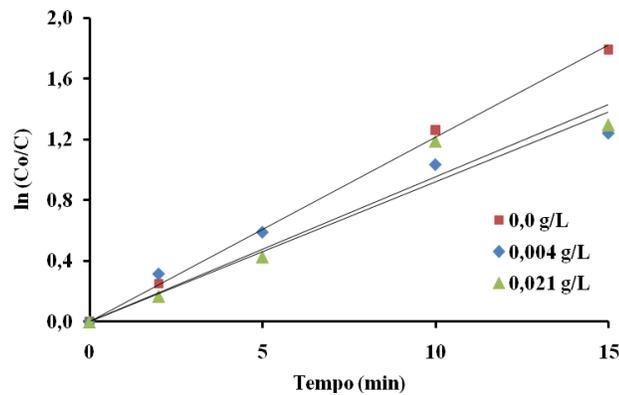


Figura 5.11. Cinética de remoção do xileno da fase aquosa stripping com e sem o uso de tensoativos.

Nas últimas décadas, muitos pesquisadores têm desenvolvido uma série de modelos para prever o comportamento da transferência de massa de COV nas ETE levando em consideração as taxas de volatilização destes compostos. Chern & Yu (1999) apresentam o modelo baseado na ASCE (*American Society of Civil Engineers*) para a remoção de p-xileno de meio aquoso utilizando stripping de gás em estado não estacionário (Equação 5.9).

$$C_{\text{cov}} = C_{\text{cov},0} \exp\left(-\frac{Q_G H_C}{V_L} S_D * t\right) \quad (5.9)$$

Onde: $C_{\text{cov},0}$ = Concentração de COV inicial

C_{cov} = Concentração de COV no tempo t

Q_G = Vazão de gás

H_C = Constante de Henry

t = Tempo

V_L = Volume de líquido no tanque de aeração

Sendo S_D , o grau de saturação do COV calculado pela Equação (5.10).

$$S_D = 1 - \exp\left(\frac{-K_L a_{\text{cov}} V_L}{Q_G H_C}\right) \quad (5.10)$$

Onde: $K_L a_{\text{cov}}$ = Coeficiente volumétrico de transferência de massa.

O modelo foi aplicado aos dados experimentais e apresentou um ajuste adequado nos minutos iniciais, porém a predição teve um considerável afastamento a partir de 15 min.. A Figura 5.12 mostra a curva de stripping e a predição do modelo para remoção de xileno por stripping de gás.

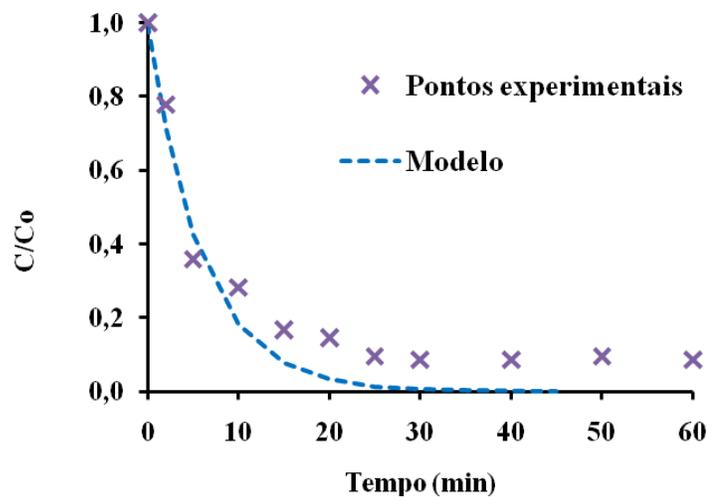


Figura 5.12. Remoção de xileno por stripping: dados experimentais e modelo matemático.

5.5 – Experimentos preliminares de fotodegradação do xileno

Os experimentos preliminares foram realizados para melhor definir o planejamento experimental e quantificar as possíveis perdas de xileno por evaporação. Em todos os experimentos realizados com xileno o sistema foi mantido fechado para evitar perdas do soluto por evaporação. Estes ensaios iniciais foram realizados na USP devido a disponibilidade analítica dos equipamentos de TOC e CG-MS, via “head-space”, que analisa na prática, a fase vapor com ajuda de uma membrana adsorvente. No primeiro experimento, foram coletadas amostras das fases líquida e vapor (adsorvido na membrana) para análise em TOC e CG-MS, respectivamente, para determinação da concentração de xileno (Figura 5.13).

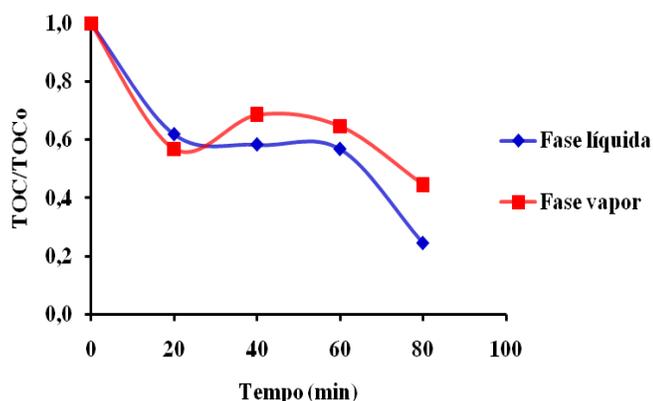


Figura 5.13. Fotodegradação do xileno em meio aquoso utilizando 300 mM H₂O₂ e 1 mM Fe²⁺.

Como as fases líquida e vapor estão em equilíbrio termodinâmico, a concentração do poluente pode ser acompanhada através de ambas as fases. As curvas apresentadas na Figura 5.13 mostram que o perfil de redução da concentração de xileno é igual para as fases líquida e vapor. Desta forma, fica claro que não houve vaporização, mas realmente a mineralização do soluto inicial já que a concentração na fase vapor também sofreu redução.

A Figura 5.14 apresenta os perfis de degradação da carga orgânica nos experimentos preliminares via processo foto-Fenton utilizando reator lâmpada anular. O percentual de degradação máximo obtido nesta bateria foi de 76%. A causa deste efeito, possivelmente, se deve a elevada concentração de peróxido de hidrogênio que levou ao ataque do radical hidroxila ao próprio peróxido de hidrogênio, conforme Equação 2.16.

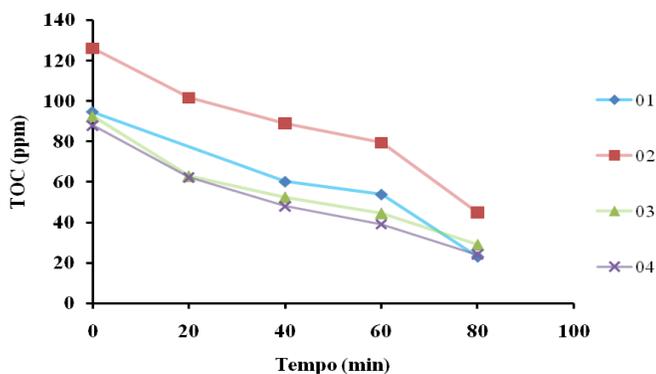


Figura 5.14. Fotodegradação do xileno em meio aquoso utilizando: 01 (300 mM H_2O_2 e 1 mM Fe^{2+}), 02 (100 mM H_2O_2 e 1 mM Fe^{2+}), 03 (300 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+}) e 04 (100 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+}).

5.6 – Fotodegradação de tensoativo

Dentre os tensoativos utilizados na flotação, optou-se por avaliar a fotodegradação do EO 23 por este apresentar a maior cadeia de carbonos. Os experimentos de degradação por processo foto-Fenton deste tensoativo foram realizados nas mesmas condições dos ensaios preliminares com xileno, porém utilizando lâmpada de 250 W (Figura 5.15).

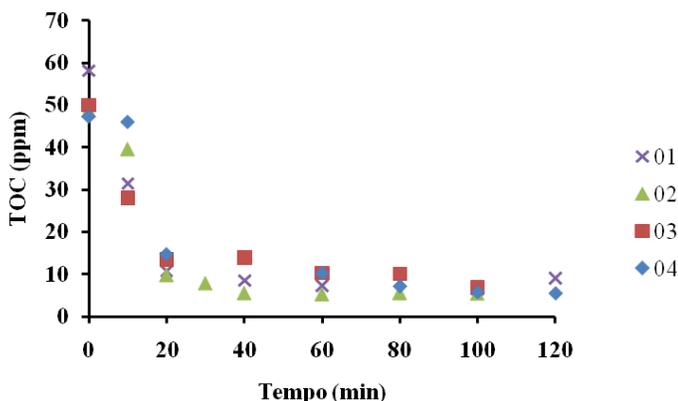


Figura 5.15. Degradação foto-Fenton do EO 23: Experimentos preliminares: 01 (300 mM H_2O_2 e 1 mM Fe^{2+}), 02 (100 mM H_2O_2 e 1 mM Fe^{2+}), 03 (300 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+}), 04 (100 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+}).

Estudos de degradação dos surfatantes são relativamente recentes. Os resultados preliminares obtidos nesta pesquisa mostraram eficiência de 89% para as concentrações de 1

mM de Fe^{2+} e 100 mM de H_2O_2 . Estes valores estão dentro dos limites estudados por KITIS, ADAMS & DAIGGER (1999), que encontraram eficiência de 50% do processo Fenton no tratamento de efluentes contendo surfactantes etoxilados. Mais tarde, Tabrizi & Mehrvar (2006), estudaram a aplicação de POA na degradação do Sulfonato linear alquilbenzeno obtendo 95% de mineralização.

5.7 – Resultados do planejamento experimental

As eficiências finais para todos os ensaios se mostraram bastante semelhantes variando desde 90% até a total mineralização da carga orgânica (100%). Para garantir que nestes experimentos a redução do TOC é resultado exclusivamente da oxidação e não de perdas por evaporação, foi realizado um experimento em branco (Figura 5.16 – curva 0). Os resultados mostraram constância da concentração de xileno ao longo do tempo e, portanto, comprova-se que não há perda do soluto por evaporação ou por qualquer outro mecanismo indesejável.

Devido aos diferentes perfis das curvas de remoção de TOC, é possível observar que em 20 min de corrida há diferença significativa na eficiência. A Figura 5.16 mostra os perfis de degradação do xileno por processo foto-Fenton em reator anular com lâmpada de 400W.

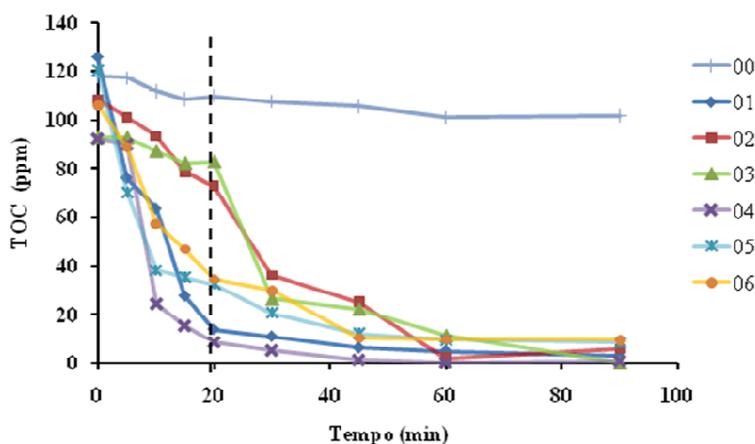


Figura 5.16. Degradação do xileno em meio aquoso: 0 (0 mM H_2O_2 e 0 mM Fe^{2+}), 01 (150 mM H_2O_2 e 0,26 mM Fe^{2+}), 02 (40 mM H_2O_2 e 0,26 mM Fe^{2+}), 03 (40 mM H_2O_2 e 1 mM Fe^{2+}), 04 (150 mM H_2O_2 e 1 mM Fe^{2+}), 05 (95 mM H_2O_2 e 0,63 mM Fe^{2+}) e 06 (95 mM H_2O_2 e 0,63 mM Fe^{2+}).

Após 20 min. de corrida, 90,5% de remoção é alcançado utilizando 1 mM de Fe^{2+} e 150 mM H_2O_2 (curva 04). No entanto, uma eficiência um pouco menor, 89%, é obtida para o mesmo tempo de residência no reator utilizando 0,26 mM de Fe^{2+} e 150 mM H_2O_2 (curva 01). Do ponto de vista econômico e ambiental, esta é a melhor opção considerando que o limite de ferro para descarte é de 0,27 mM. Operando nesta última condição, o efluente respeita este quesito da legislação e dispensando, desta forma, o custo para remoção do referido metal. Utilizando a concentração mínima dos reagentes de Fenton, a eficiência alcançada ao término da corrida foi de 94,5%. No entanto, para alcançar este percentual foi necessário um tempo de residência três vezes maior que o encontrado nas condições da curva 01. Este fator é fundamental, pois quanto maior o tempo de residência, maiores são necessárias maiores áreas e, por conseguinte, aumento dos custos indiretos como aumento do volume/capacidade dos equipamentos da ETE.

A superfície de resposta encontrada com o auxílio do software STATISTICA (7.0) mostra que a região ótima ocorre com os valores máximos de concentração de peróxido e quase independente da concentração de Fe^{2+} . Entretanto, pelos motivos ambientais e econômicos já mencionados deve-se trabalhar no valor mínimo de ferro (Figura 5.17).

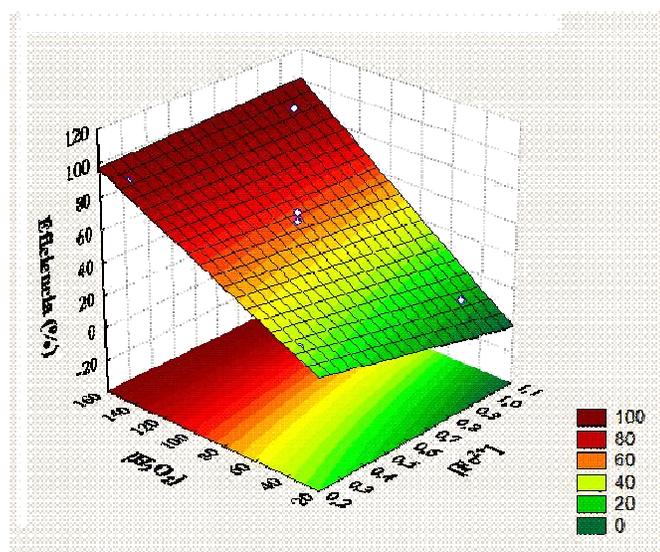


Figura 5.17. Superfície de resposta do planejamento fatorial 2^2 .

O gráfico de Pareto (Figura 5.18) evidencia que a variável de maior influencia neste processo é a concentração de peróxido e que Fe^{2+} pouco influencia nas concentrações estudadas.

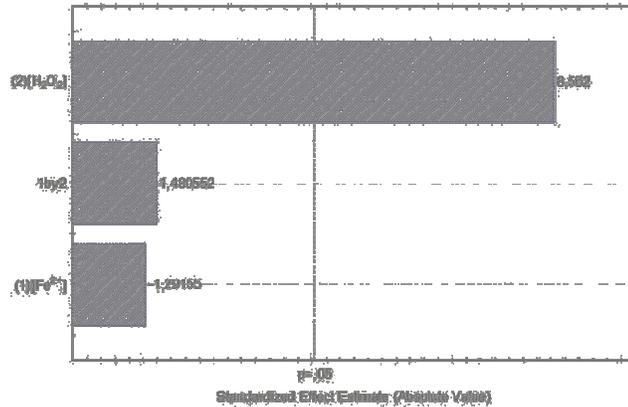


Figura 5.18. Gráfico de Pareto.

Outras técnicas do POA foram testadas: fotólise, UV/ H_2O_2 e Fenton. A Figura 5.19 mostra os rendimentos destes processos na mineralização do xileno. Os excelentes resultados obtidos no processo UV/ H_2O_2 mostram a importante contribuição do peróxido como oxidante na eficiência global do foto-Fenton. Por outro lado, o processo Fenton apresentou eficiência de mineralização de 2,5%. A fotólise, por sua vez, não apresentou redução do TOC ao longo do tempo. Neste último ensaio, as amostras foram coletadas e analisadas em TOC e varredura no espectrofotômetro para identificação da presença de xileno.

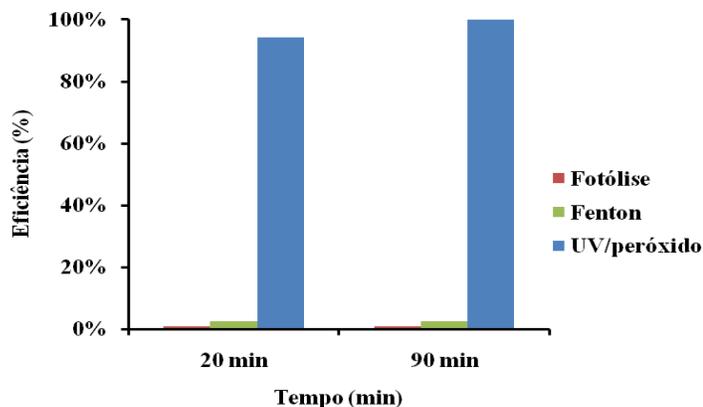


Figura 5.19. Eficiência de POA na mineralização do xileno.

A Figura 5.20 mostra as varreduras realizadas no espectrofotômetro de absorção molecular das amostras nos tempos de 0, 10, 20, 60 e 90 minutos do experimento de fotólise. Como pode ser observado, no tempo igual a 0 min., apenas um pico aparece na varredura, $\lambda =$ em 262 nm, indicando unicamente a presença de xileno no meio (Henderson *et al.*, 1999). Com o andamento do processo, a amplitude do pico é reduzida sugerindo a formação de produtos intermediários da fotólise. Como a leitura do TOC mede a matéria orgânica global, o efeito da fotólise pareceu ser nulo, mas como mostrado na Figura 5.20, houve sim a degradação do xileno. No entanto, para a identificação destes compostos se faz necessário o uso de outras técnicas, como Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC), por exemplo.

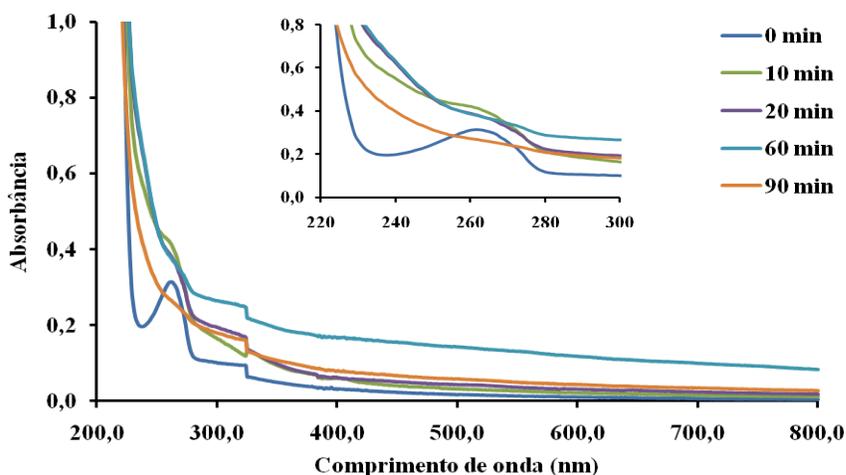


Figura 5.20. Eficiência da fotólise na degradação do xileno.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

Os objetivos estabelecidos inicialmente foram alcançados satisfatoriamente. A seguir estão listados os aspectos mais relevantes obtidos ao longo desta dissertação:

- ✓ Nos experimentos e análises de efluentes sintéticos preparados a partir da dispersão de petróleo em água foram observadas perdas de óleo por adsorção e coagulação que mascaram os resultados;
- ✓ A remoção de sais de ferro de amostras oleosas interfere na medida do TOC;
- ✓ A utilização do xileno como poluente modelo demonstrou ser apropriada para os estudos experimentais dos processos de tratamento;
- ✓ Os dados experimentais obtidos da flotação em coluna apresentaram comportamento cinético de 1ª ordem;
- ✓ O aumento na concentração do tensoativo não é o fator preponderante para aumentar a cinética de remoção do xileno;
- ✓ Comparando as curvas cinéticas de remoção do xileno para a série de tensoativos, foi observado que a constante cinética aumenta com o aumento do grau de etoxilação do tensoativo para concentrações inferiores a CMC. Para valores ligeiramente acima da CMC, o aumento do grau de etoxilação torna a cinética mais lenta. Para concentrações muito acima da CMC ocorre a repetição do primeiro efeito;
- ✓ Para as concentrações estudadas, as melhores condições encontradas foram 0,029 g. L⁻¹ para o EO 7, 0,05 g. L⁻¹ para o EO 8, 0,07 g. L⁻¹ para o EO 9, 0,045 g. L⁻¹ para o EO 10 e 0,08 g.L⁻¹ para o EO 23 com as seguintes constantes de velocidade 0,1765, 0,1325, 0,1210, 0,1531, 0,1699 min⁻¹, respectivamente;
- ✓ O tensoativo mais adequado neste caso foi o EO 7 dado o menor consumo de reagente e maiores taxa de remoção e de eficiência (98%);
- ✓ De forma similar a flotação, o processo foto-Fenton demonstrou ser eficiente para a remoção do xileno. A vantagem deste processo em relação ao anterior é a eliminação do poluente ao invés da transferência entre fases;

- ✓ Eficiências iguais a 90,5% e 89% foram alcançadas utilizando 1 mM de Fe^{2+} e 150 mM H_2O_2 e 0,26 mM de Fe^{2+} e 150 mM H_2O_2 , respectivamente, em 20 minutos de experimento foto-Fenton. Sob o ponto de vista econômico e ambiental, a melhor condição é a que emprega a menor concentração de Fe^{2+} ;
- ✓ No final do experimento, 90 min., pode ser atingida a mineralização total da carga orgânica (100%).

Estudos mais detalhados devem ser realizados com óleo, e em seguida, com água produzida a fim de possibilitar a presença de compostos com diferentes graus de solubilidade e assim tornar possível o estudo da integração dos processos aqui abordados.

Capítulo 7
Referências Bibliográficas

7. Referências bibliográficas

AHMADUM, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.170, p. 530-551, 2009.

ARSLAN-ALATON, I.; TURELI, G; OLMEZ-HANCI, T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, n.202, p.142–153, 2009.

BALTAR, C. A. M. *Flotação no Tratamento de minérios*. Recife: Departamento de Engenharia de Minas/UFPE, 2008.

BANDALA, E. R.; PELÁEZ, M. A.; SALGADO, M. J.; TORRES, L. Degradation of sodium dodecyl sulphate in water using solar driven Fenton-like advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, n.151, p.578–584, 2008.

BOUCHARD, J.; DESBIENS, A.; VILLAR, R. D.; NUNEZ, E. Column flotation simulation and control: An overview. *Minerals Engineering*. v.22, p.519–529, 2009.

BRUIN, S.; HUDSON, J. E.; MORGAN JR., A. Continuous nonfoaming adsorptive bubble fractionation. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. v.11, n.2, p.175-181, 1972.

CHAO, H-P.; LEE, J-F.; LEE, C-K.; HUANG, F-C.; ANNADURAI, G. Volatilization reduction of monoaromatic compounds in nonionic surfactant solutions. *Chemical Engineering Journal*, v.142, p.161–167, 2008.

CHERN, J-M.; YU, C-F. Volatile Organic Compound Emission from Diffused Aeration Systems: Experiment and Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*,v.38, p.2156-2159, 1999.

COELHO, A.; CASTRO, A. V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR., G.L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v.137, p.178–184, 2006.

DARTON, R. C.; SUPINO, S.; SWEETING, K. J. Development of a multistaged foam fractionation column. *Chemical Engineering and Processing*.v.43, p.477–482, 2004.

DERISZADEH, A.; HARDING, T. G.; HUSEIN, M. M. Role of naphthenic acid contaminants in the removal of p-xylene from synthetic produced water by MEUF. *Process safety and environment protection*, v.86, p.244-251, 2008.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*. v.15, p.1302-1315, 2007.

FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review. *Water research*, v.42, p.1325 – 1341, 2008.

FERNANDES JUNIOR, W. E. *Projeto e Operação em Escala Semi-Industrial de um Equipamento de Águas Produzidas na Indústria do Petróleo Utilizando Nova Tecnologia: Misturador-decantador à Inversão de Fases (MDIF)*. 2006. 197 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GAI, K. Anodic oxidation with platinum electrodes for degradation of p-xylene in aqueous solution. *Journal of Electrostatics*. v.67, p.554–557, 2009.

GALVÃO, S. A. O.; MOTA, A. L. N.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE-FILHO, O. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Science of the Total Environment*, v.367, p.42-49, 2006.

GAROMA, T.; GUROL, M. D.; OSIBODU, O. THOTAKURA, L. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. *Chemosphere*, v.73, p.825–831, 2008.

GUTIÉRREZ, E.; CALDERA, Y.; FERNÁNDEZ, N.; BLANCO, E.; PAZ, N.; MÁR MOL, Z. Biodegradabilidad anaerobia termofílica de aguas de producción de petróleo en reactores por carga. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*. v.30, n.2, p.111 - 117, 2007

HACIFAZLIOGLU, H.; SUTCU, H. Optimization of some parameters in column flotation and a comparison of conventional cell and column cell in terms of flotation performance. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, v. 38, p.287–293, 2007.

HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D. Potential Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms. *Marine Pollution Bulletin*, v.38, n.12, p.1141-1151, 1999.

HOLMBERG, K; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2ed. John Wiley & Sons: West Sussex, 2007.

HU, Q.; ZHANG, C.; WANG, Z.; CHEN, Y.; MAO, K.; ZHANG, X.; XIONG, Y.; ZHU, M. Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, v.154, p.795–803, 2008.

KITIS, M.; ADAMS, C. D.; DAIGGER, G. T. The effects of fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Water research*, v.33, n.11, p.2561-2568, 1999.

LAKE, L. W. Editor chefe. *Petroleum Engineering Handbook*. 2006.

LEME, F. P. *Teoria e Técnicas de Tratamento de Águas*. 2ª Ed. Rio de Janeiro, ABES, 1990.

LI, F.; WU, J.; XU, X.; WU, X.; MA, S. Iron removal from oilfield produced water by chemical precipitation and filtration. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOINFORMATICS AND BIOMEDICAL ENGINEERING, 2, 2008, Shanghai. **Trabalho técnico.**

LIMA, O. A.; LEAL FILHO, L. S.; BARBOSA, F. S. Caracterização hidrodinâmica de células mecânicas de flotação: capacidade de bombeamento de célula Denver de laboratório. *Revista Escola de Minas*, v.59, n.4, p.415-419, 2006.

LIMA, L. M. O.; SILVA, J. H.; PATRICIO, A. A. R.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, M. C. P. A. Oily Wastewater Treatment through a Separation Process Using Bubbles without Froth Formation. *Petroleum Science and Technology*, v.26, n.9, p.994-1004, 2008.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v.168, p.1253-1259, 2009.

MACIEL, R.; SANT'ANNA JR., G. L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, v. 57, p.711-719, 2004.

MATIOLO, E.; RUBIO, J. *Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas*. In: Prêmio Jovem Cientista: Água Fonte da Vida, 19, 2003.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007.

MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; SILVA, D. N.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C. A. O. Utilization of solar energy in the photodegradation of gasoline in water and of oil-field-produced water. *Environmental Science Technology*, v.38, p.3746-3751, 2004.

MORAES, N. A. *Estudo da Hidrodinâmica de um Novo Separador Líquido-Líquido: Aplicação ao Sistema Óleo-bruto/Água Produzida*. 2005. 108f. 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.

MOTA, A. L. N.; ALBUQUERQUE, L. F.; BELTRAME, L. T. C.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK JR., A.; NASCIMENTO, C. A. O. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v.2, n.3, p.122-142, 2008.

MOWLA, D.; KARIMI, G.; OSTADNEZHAD, K. Removal of hematite from silica sand ore by reverse flotation technique. *Separation and Purification Technology*, v.58, p.419–423, 2008.

MYERS, D. *Surfactant science and technology*. 3ed. John Wiley & Sons: New Jersey, 2006.

NADTOCHENKO, V.; KIWI, J. P. Photoinduced Mineralization of Xylidine by the Fenton Reagent. 2. Implications of the Precursors Formed in the Dark. *Environmental Science Technology*, v.32, p.3282-3285, 1998.

NAHUI, F. N. B.; NASCIMENTO, M. R.; CAVALCANTI, E. B.; VILAR, E. O. Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with a full factorial design. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.25, n.3, p.435 - 442, 2008.

NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J. *Colloidal Science of flotation*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2004.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

OGP (International Association of Oil and Gas Producers). Aromatics in produced Water: Occurrence, Fate and Effects and Treatment. Report n.1.20/324, p.1 – 17, 2002.

OLIVEIRA, M. L. M.; AQUINO, J. A. Aspectos Relevantes das Colunas de Flotação. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME), 22, 2006, Natal.

PARKER, W. J.; MONTEITH, H. D. Stripping of VOC's From Dissolved Air Flotation. *Environmental Progress*, v.15, n. 2, p.73-81, 1996.

PATRÍCIO, A. A. R. *Estudo de parâmetros hidrodinâmicos de uma coluna de flotação utilizada para o tratamento de águas produzidas de petróleo*. 2006. 94f. Monografia (Graduação) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos 14 da Agência Nacional de Petróleo (PRH – 14/ANP), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PAPIĆ, S.; VUJEVIĆ, D.; KOPRIVANAC, N.; SINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, v.164, p.1137–1145, 2009.

PARIA, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.138, p.24–58, 2008.

PECINA, E. T.; RODRÍGUEZ, M.; CASTILLO, P.; DÍAZ, V.; ORRANTIA, E. Effect of *Leptospirillum ferrooxidans* on the flotation kinetics of sulphide ores. *Minerals Engineering*, v. 22, p.462–46, 2009.

PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G. Photo-assisted oxidation of oily wastewater using hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Material*, v.98, p. 201-210, 2003.

POULOPOULOS, S. G.; VOUSAS, E. C.; GRIGOROPOULOUA, H. P.; PHILIPPOPOULOS, C. J.; Stripping as a pretreatment process of industrial oily wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v.B117, p.135–139, 2005.

PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe^{3+} - Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental Science Technology*, v.26, p.944-951, 1992

POLAT, H.; ERDOGAN, D. Heavy metal removal from wastewaters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*, v.148, p. 267–273, 2002.

POLAT, M.; CHANDER, S. First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants. *Int. J. Miner. Process.* v.58, p.145–166, 2000.

PRAK, D. J. L.; ABRIOLA, L. M.; WEBER JR, W. J.; BOCSKAY, A. K. Solubilization Rates of *n*-Alkanes in Micellar Solutions of Nonionic Surfactants. *Environ. Sci. Technol*, v.34, p. 476-482, 2000.

PRUDICH, M. E.; CHEN, H.; GU, T.; GUPTA, R. B.; JOHNSTON, K. P.; LUTZ, H.; MA, G.; SU, Z. *Perry's chemical engineers' handbook: processos de separação alternativos*. 8. ed. 2008.

QUEIRÓS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS B. D.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. T. Materiais Poliméricos para Tratamento de Água Oleosa: Utilização, Saturação e Regeneração. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, n.3, p.224-229, 2006.

RAMASWAMY, B.; KAR, D. D.; DE, S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *Journal of Environmental Management*, v.85, p.150–154, 2007.

ROSA J. J.; RUBIO, J. Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de águas oleosas - processo FF. *XIX Prêmio Jovem Cientista*, 2003.

ROSA, J. J.; RUBIO, J. The FF (flocculation-flotation) process. *Mineral Engineering*. v. 18, p.701-707, 2005.

ROSEN, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New York: John Wiley & Sons; 2004.

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

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, v.31, n. 4, p. 787-798, 1997.

SAITOH, T.; MATSUSHIMA, S.; HIRAIDE, M. Flotation of polycyclic aromatic hydrocarbons coprecipitated with aluminum hydroxide containing sodium dodecyl sulfate and magnesium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. n.299, p.88-92, 2007.

SANTOS, A. R. *Estudo do comportamento dinâmico de colunas de flotação utilizando técnicas nucleares*. 2005. 153f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Energia Nuclear, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte.

SANTOS, F. K. G.; Barros Neto, E. L.; Moura, M. C. P. A.; Dantas, T. N.; Dantas Neto, A. D. Molecular behavior of ionic and nonionic surfactants in saline medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. n.333, p.156-162, 2009.

SCHICK, M. J. Organizador: *Nonionic Surfactant*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1966, p.478-491.

SCHMIT, T. M. *Analysis of surfactants*. 2 ed. NEW YORK: MARCEL DEKKER, 2001.

SCHULUTER, H. E. P. *Caracterização e amostragem da água produzida do campo de fazenda Belém, bacia potiguar, em níveis de potabilidade*. 2007. 177f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – COPPE, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SCHULZ, C. K. *Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas*. 2005. 164f. Tese (Doutor em Engenharia Civil) – COPPE, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SHAH, G. N.; LEMLICH, R. Separation of Dyes in Nonfoaming Adsorptive Bubble Columns. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. v.9, n.3, p.350-355, 1970.

SHEN, H.; PUGH, R. J.; FORSSBERG, E. Floatability, selectivity and flotation separation of plastics by using a surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.196, p.63–70, 2002.

SILVA, P. K. L. *Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal*. 2008.105f. 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.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M.M. *Introdução a termodinâmica da engenharia química*. 5 Ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000, p. 608.

SOUZA, A. L. S.; FURTADO, C. J. A. Reinjeção de água produzida na Petrobrás: perspectivas e desafios. *Boletim técnico da produção de petróleo*, v.1, n2, p.215-231, 2006.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, .M. Pilot-plant study for the photochemical treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate. *Separation and Purification Technology*, v.49, p.115–121, 2006.

THOMA, G.J.; BOWEN, M.L.; HOLLENSWORTH, D. Dissolved air precipitation/solvent sublation for oil-field produced water treatment. *Separation and Purification Technology*. n.16, p.101–107, 1999.

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

YOON, R. H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble–particle interaction. *Int. J. Miner. Process*. n.58, p.129-143, 2000.

XIAO-BING, L.; JIONG-TIAN, L.; YONG-TIAN, W.; CUN-YING, W.; XIAO-HUA, Z. Separation of Oil from Wastewater by Column Flotation. *Journal of China University of Mining & Technology*, v.17, n.4, p.546 – 551, 2007.

ZDZIENNICKA, A.; JANCZUK, B. Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and propanol mixtures with regard to wettability of polytetrafluoroethylene: I. Adsorption at aqueous solution–air interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.317, p.44–53, 2008.