



UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE ACADÊMICA

COORDENAÇÃO GERAL DE PÓS-GRADUAÇÃO

MESTRADO EM DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AMBIENTAIS

LEONARDO BANDEIRA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE UM FLOTADOR POR AR
DISSOLVIDO EM COLUNA DE ESTÁGIOS PARA
TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS**

Recife

Fevereiro / 2018

LEONARDO BANDEIRA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE UM FLOTADOR POR AR
DISSOLVIDO EM COLUNA DE ESTÁGIOS PARA
TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento em Processos Ambientais Universidade Católica de Pernambuco como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em **Desenvolvimento de Processos Ambientais**.

Área de Concentração: Desenvolvimento em Processos Ambientais

Linha de Pesquisa: Informática, Modelagem e Otimização de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos

Coorientadora: Prof^a. Dra. Leonie Asfora Sarubbo

Recife

Fevereiro / 2018

S237d	<p>Santos, Leonardo Bandeira dos</p> <p>Desenvolvimento de um flotador por ar dissolvido em coluna de estágios para tratamento de águas oleosas / Leonardo Bandeira dos Santos, 2019.</p> <p>85 f. : il.</p> <p>Orientador: Valdemir Alexandre dos Santos</p> <p>Coorientador: Leonie Asfora Sarubbo</p> <p>Mestrado (Dissertação) - Universidade Católica de Pernambuco. Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais.</p> <p>Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, 2019.</p> <p>1. Flotação. 2. Água - Purificação. I. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU 574.6</p> <p>Ficha catalográfica elaborada por Catarina Maria Drahomiro Duarte - CRB/4-463</p>
-------	--

Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas

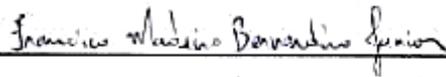
LEONARDO BANDEIRA DOS SANTOS

Comissão Examinadora



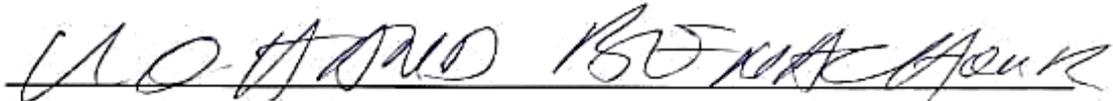
Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos (Orientador)

Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP



Prof. Dr. Francisco Madeiro Bernardino Junior

Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP



Prof. Dr. Mohand Benachour

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Defendida em 27/ 02/ 2018

Coordenadora: Profa. Dra. Galba Maria Campos Takaki

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.”

(Leonardo da Vinci)

AGRADECIMENTOS

A Deus por mais uma oportunidade de aprendizado e engrandecimento espiritual.

Aos amigos e protetores espirituais que sempre inspiram bons pensamentos.

A minha família, especialmente aos meus pais e ao meu irmão que sempre estiveram presentes nos momentos de aprendizado de minha vida, aos meus lindos filhos Bruna e Gabriel.

Ao meu Pai, Professor, Orientador e Amigo, Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos, pelo conhecimento técnico, profissional e pessoal durante todo meu Mestrado e grande parte de minha existência.

A minha Coorientadora, Prof^a. Dra. Leonie Asfora Sarubbo, pelo apoio técnico preciso, dito nas horas certas.

À Coordenadora do Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Prof^a. Dra. Galba Maria Campos Takaki, pelo apoio durante o curso.

Às professoras Dra. Clarissa Daisy, Dra. Arminda Saconi pelos conhecimentos repassados e amizade conferida.

Aos professores Dr. Carlos Alberto e Dr. Hilário Jorge pelos conhecimentos repassados e amizade conferida.

Ao Reitor da UNICAP, Pe. Pedro Rubens Ferreira de Oliveira, S. J. pela oportunidade em desenvolver este trabalho nesta Universidade.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pela concessão da bolsa de Mestrado.

Ao Instituto Avançado de Tecnologia e Inovação (IATI) pelo apoio técnico concedido.

À Centrais Elétricas da Paraíba S.A – EPASA pelo apoio técnico concedido e doação de efluentes industriais água-óleo.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE QUADROS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RESUMO

ABSTRACT

1. CAPÍTULO 1	15
1.1 INTRODUÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.1 Objetivo Geral.....	18
1.2.2 Objetivos Específicos	18
1.3 REVISÃO DE LITERATURA	19
1.3.1 Águas Oleosas	19
1.3.2 Tratamento de Águas Oleosas e Limites Permitidos.....	20
1.3.3 Flotação por Ar Dissolvido - FAD.....	21
1.3.4 FAD em Coluna.....	23
1.3.5 Cinética de Flotação.....	29
1.3.5.1 Mecanismo cinético de flotação	29
1.3.5.2 Velocidade de flotação	31
1.3.5.3 Velocidade de flotação em regime batelada.....	32
1.3.5.4 Velocidade de flotação em regime contínuo	34
1.3.6 Fluidodinâmica Computacional – CFD Aplicada a Colunas de Flotação	35
1.3.7 Tratamento Estatístico de Dados	42
1.3.8 Considerações Sobre a Revisão	46
1.4 REFERÊNCIAS.....	47
2. CAPÍTULO 2	58
2.1 RESUMO	59
2.2 ABSTRACT.....	60
2.3 INTRODUÇÃO	61
2.4 MATERIAIS E MÉTODOS	62

2.4.1 Simulação Preliminar de um Estágio da Torre em CFD	62
2.4.2 Protótipo de Bancada da Torre de Saturação Induzida - TSI	62
2.4.3 Material de Confecção da TSI	65
2.4.4 Sistema de Controle	65
2.4.5 Análise Cinética da Remoção de Óleo	66
2.4.6 Análise dos Dados Cinéticos	69
2.4.7 Tratamento Estatístico dos Dados	70
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
2.5.1 Resultado da Simulação Preliminar	71
2.5.2 Torre de Saturação Induzida – TSI	72
2.5.3 Cinética da Flotação na TSI	73
2.5.4 Diagramas de Operação da TSI	74
2.6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
2.6.1 Conclusões	76
2.6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática de uma coluna de flotação convencional, adaptado de Oliveira e Aquino (2006)	24
Figura 2	Curva de eficiência de remoção em função do tempo em uma câmara de flotação operando em regime batelada, adaptada de Yovanovic (2004)	32
Figura 3	Curva de eficiência de remoção acumulada em função do tempo em uma câmara de flotação operando em regime batelada, adaptada de Yovanovic (2004)	33
Figura 4	Gráfico com esboço da diferença entre o tempo mínimo de flotação e o tempo necessário para se atingir uma velocidade de equilíbrio entre a fase líquida (dm/dt) e a espuma (dC/dt), adaptado de Yovanovic (2004)	34
Figura 5	Estrutura de um gráfico do tipo Box-Plot para detecção de pontos <i>outliers</i> em uma amostra de dados experimentais	44

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Critérios para julgamentos de dados experimentais disponíveis	42
----------	---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

C_o	Concentração final de óleo no efluente, $M L^{-1}$
C_o^0	Concentração inicial do óleo no efluente, $M L^{-1}$
g	Constante de aceleração da gravidade, $M T^{-2}$
k	Constante cinética de velocidade de flotação, $C^{1-n} \cdot T^{-1}$
t	Tempo de flotação, T
t_m	Tempo mínimo para flotação, T
(X_∞)	Conversão de equilíbrio, %
X_o	Eficiência de remoção de óleo na flotação, %

Letras Gregas

ρ	Massa específica, $M L^{-3}$
τ	Tensão de cisalhamento, $M L^{-1} T^{-2}$
μ	Viscosidade do fluido, $M L^{-1} T^{-1}$

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFD	<i>Analytical Fluid Dynamics</i>
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
DTR	Distribuição de Tempo de Residência
EFD	<i>Experimental Fluid Dynamics</i>
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
PVC	Policloreto de Vinila
TOG	Teor de Óleos e Graxas
TSI	Torre de Saturação Induzida

RESUMO

Uma coluna de flotação por ar dissolvido – FAD utiliza comumente princípios de operação baseados no funcionamento de um leito fluidizado gás-líquido. Na presente pesquisa desenvolveu-se uma coluna de FAD em escala de bancada, composta de estágios, semelhante a uma coluna de destilação, para tratamento de águas oleosas. O protótipo de bancada foi confeccionado em acrílico transparente com tubos de Policloreto de Vinila - PVC e estrutura suporte em alumínio estrutural. O fluxo do efluente líquido passa através de uma bomba centrífuga, adaptada para induzir e saturar o líquido de microbolhas de ar. A espuma rica em óleo é drenada pela parte superior do estágio e a água oleosa residual escoar por gravidade para o estágio inferior, onde ocorre o restante da separação entre a espuma e o líquido. Esse equipamento mostrou algumas vantagens adicionais em relação às colunas convencionais de FAD, tais como: menor espaço físico horizontal; retirada de compressor e vaso de saturação; número variável de estágios conforme grau de pureza da água tratada, menor consumo de energia, operação independente das condições atmosféricas; utilização de um simples selo hidráulico para controle de nível e; analogia de funcionamento com reatores de mistura perfeita em série, facilitando a obtenção de correlações de *scale-up*. Diagramas de condições operacionais foram obtidos para o sistema que apresentou como faixa de operação uma eficiência de remoção de óleo de 89%, reduzindo $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do efluente testado para $16,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, atendendo as exigências do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Palavras-Chave: Separação água-óleo, Bomba de microbolhas, Flotação em coluna, Saturação induzida, Cinética de flotação.

ABSTRACT

A dissolved air flotation column - FAD, commonly uses principles of operation based on the operation of a gas-liquid fluidized bed. In the present research, a column scale FAD column was developed, consisting of stages, similar to a distillation column, for the treatment of oily waters. The prototype bench was made of transparent acrylic with polyvinyl chloride - PVC pipes and structural aluminum support structure. The flow of the liquid effluent is passed through a centrifugal pump, adapted to induce and saturate the air microbubble liquid. The oil-rich foam is drained from the top of the stage and the residual oily water flows by gravity to the lower stage, where the remainder of the separation between the foam and the liquid occurs. This equipment showed some additional advantages over conventional FAD columns, such as: less horizontal physical space; compressor removal and saturation vessel; variable number of stages according to the degree of purity of treated water, lower energy consumption, operation independent of atmospheric conditions; use of a simple hydraulic seal for level control; analogy of operation with reactors of perfect mixture in series, facilitating the obtaining of correlations of scale-up. Operational conditions diagrams were obtained for the system that presented an oil removal efficiency of 89%, reducing 150 mg.L⁻¹ of the tested effluent to 16.5 mg.L⁻¹, according to the requirements of the Council National Environment Organization (CONAMA).

Keywords: Water-oil separation, Microbubble pump, Column flotation, Induced saturation, Flotation Kinetic.

1. CAPITULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

Dependendo da disponibilidade hídrica, além de iniciativas para a redução do consumo de água, qualquer instalação industrial está sujeita a questões ambientais e às recentes condicionantes legais de gestão de recursos associados à cobrança pelo uso da água. Por conseguinte, as plantas industriais ficam, muitas vezes, condicionadas a reusar, na medida do possível, os seus próprios efluentes, após tratamento adequado, uma vez que os referidos custos de implantação e de operação são inferiores aos associados à captação e ao tratamento de águas de mananciais ou à compra de água oferecida por empresas de saneamento, tanto de sistemas potáveis como de sistemas de água de reuso (BIO BY DELOITTE, 2015).

O termo água de reuso passou a ser utilizado com maior frequência na década de 1980, quando as águas de abastecimento foram se tornando cada vez mais caras, onerando o produto final quando usadas em processos de fabricação. Como o preço do produto, ao lado de sua qualidade, é fator determinante para o sucesso de uma empresa, a indústria passou a procurar, dentro de suas próprias instalações, a solução para o problema, tentando reaproveitar ao máximo seus próprios efluentes (ALVES, 2016). Uma gama de processos foi desenvolvida visando à redução de custos, tendo obtido melhores resultados aqueles que utilizaram com sucesso esses métodos (EDZWALD; HAARHOFF, 2013). As tecnologias de tratamento que permitem a reutilização da água despontam em todo o mundo como uma alternativa marcante para minorar o panorama de escassez, cada vez mais evidente em diversos países (WILCOX *et al.*, 2016).

Águas residuais oleosas são uma grande fonte de poluição gerada nos estágios de produção, transporte, manutenção das instalações, bem como durante a utilização de derivados de petróleo. O descarte ou até mesmo o reuso dessas águas oleosas só é permitido após a remoção do óleo e do sólido em suspensão a níveis aceitáveis. Segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA 430/11, os efluentes descartados pelas plataformas de petróleo não deverão exceder o valor de 20 mg/L de óleos e graxas (CONAMA, 2011).

O cisalhamento causado por bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos, dispersa o óleo e a água formando emulsões, que podem apresentar-se altamente estabilizadas pela presença de sólidos finamente divididos, substâncias surfactantes naturais do petróleo e outros reagentes adicionados durante o processo de produção de óleos lubrificantes e combustíveis (BALSAMO; ERTO; LANCIA, 2017).

SANTOS, L. B. Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.

A contínua expansão da indústria de processamento de hidrocarbonetos e a extensa utilização de produtos relacionados com o petróleo aumentou a ameaça da poluição, por esse tipo de produto, ao meio ambiente. Três métodos são largamente usados para separar o óleo em suspensão e gorduras a partir de água e águas residuais: separação por gravidade (sedimentação), filtração e flotação por ar dissolvido - FAD (BERRÍO *et al.*, 2014).

No início do século XX, a técnica de flotação como processo de separação obteve aplicação na área de processamento de minérios, sendo depois expandida para a área de papel e celulose (SILVA *et al.*, 2013). Com o desenvolvimento do setor industrial, a aplicação do processo de flotação começou a ser difundida em refinarias, indústrias de curtumes, mecânicas, petroquímicas, no tratamento de águas para abastecimento, entre outros (TANSEL; PASCUAL, 2011). Neste contexto, se fez necessário o aperfeiçoamento da técnica inicial ocasionando a criação do processo de flotação por ar dissolvido (FAD). Atualmente, no setor industrial, o processo de FAD vem sendo bastante usado como pré-tratamento de efluentes industriais com grande concentração de substâncias insolúveis como gorduras, óleos e graxas. A importância desse processo tem motivado o desenvolvimento de novos equipamentos dentre os quais se destaca a coluna de flotação (ZARGARANA; MOZAFFARIB; GIDDINGSC, 2016).

Os flotadores a ar dissolvido em coluna têm provado sua importância em vários setores industriais, e implementaram modificações para aumentar a eficiência desses equipamentos. Entretanto, o funcionamento dessas colunas tem sido limitado pela forma com que esses equipamentos foram elaborados - por analogia com colunas de bolhas, dando origem a regiões de baixa eficiência de separação em sua parte superior. Nesse sentido, foi desenvolvido um novo sistema de tratamento através de um equipamento, em forma de coluna/torre com estágios, para promover a separação água-óleo utilizando a técnica de flotação por saturação induzida com microbolhas de ar.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho de pesquisa é desenvolver um equipamento em forma de coluna de estágios, por analogias com uma torre de destilação e reatores de mistura perfeita, em série, para tratamento de águas oleosas utilizando uma técnica eficiente de geração de microbolhas e reduzindo os efeitos fluidodinâmicos nocivos ao processo.

1.2.2 Objetivos Específicos

Dentre dos objetivos específicos à serem atingidos, pode-se citar:

- Simular um estágio de uma coluna de FAD em CFD (*Computational Fluid Dynamics*);
- Construir um protótipo de bancada de uma coluna de FAD, disposta em estágios;
- Quantificar a eficiência da separação água-óleo da TSI;
- Realizar testes preliminares experimentais para identificação de condições operacionais do equipamento e;
- Realizar experimentos para obtenção das constantes cinéticas do processo de flotação nos estágios da torre.

1.3 REVISÃO DE LITERATURA

1.3.1 Águas Oleosas

Segundo Oliveira (2006), o óleo pode ser encontrado nos efluentes líquidos de quatro formas: livre, disperso, dissolvido e emulsificado. Quando livre encontra-se em forma de dispersões grosseiras com diâmetro médio maior que 150 μm . Nesta forma, as partículas oleosas podem ser extraídas por um processo convencional como a decantação. O óleo disperso ocorre com tamanho de partículas num intervalo de 50 μm a 150 μm , e também pode ser extraído por processos convencionais com o auxílio de agentes surfactantes. O óleo dissolvido, de remoção extremamente difícil, requer o uso de processos químicos e biológicos. Para o óleo emulsificado, normalmente com diâmetros de suas gotículas menor que 50 μm , devem ser empregados processos como a flotação auxiliados por coletores.

Uma emulsão é um sistema heterogêneo formado por um líquido disperso no outro, sob a forma de gotículas. A emulsão é formada porque a tensão interfacial entre os dois líquidos é fraca. Isto é obtido pela adição de emulsionantes anfifílicos, ou agentes surfactante, presentes também no petróleo (BENSADOK *et al.*, 2007). Segundo Silva (2004), a emulsão da água e do óleo é decorrência do bombeamento, transporte e expansão dos fluidos produzidos.

De acordo com Manning e Thompson (1995) os parâmetros que descrevem a instabilidade da emulsão, são:

- Tensão Interfacial, a qual ocorre quando há a coalescência entre as bolhas, ou seja, quando bolhas menores colidem assumindo tamanhos maiores. Entretanto, quando se tem a ação de um agente emulsificante no meio, este impede tal ocorrência, pois diminui essa tensão interfacial;
- Envelhecimento da emulsão, quando a resistência da película interfacial da partícula emulsionada aumenta com o envelhecimento. A partir disto, a emulsão atinge sua estabilidade e, logo, é necessário rapidamente seu tratamento para evitar tal envelhecimento;
- A temperatura, com a qual a viscosidade do óleo diminui (quantidade de calor), desestabilizando a emulsão, promovendo a evaporação dos componentes mais leves, tornando o óleo mais pesado.

Devido à instabilidade de uma emulsão, tem-se dificuldade do tratamento da água oleosa. Meysami *et al.* (2005) estudaram a desestabilização de emulsões utilizando polieletrólitos. Vários estudos têm sido realizados para tratamento desta água, tais como,

processos biológicos, químicos, de oxidação, vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, flotação, centrifugação e utilização de hidrociclones (SHOKROLLAHZADEH *et al.*, 2012). Os flotadores e os hidrociclones destacam-se quando se visa o aumento da velocidade de sedimentação, pois baseiam-se na diferença de densidade entre as fases, enquanto os hidrociclones se baseiam na força de campo “*g*”, acarretando assim o aumento desta velocidade.

1.3.2 Tratamento de Águas Oleosas e Limites Permitidos

Óleos e gorduras são poluentes industriais comuns, cuja remoção é normalmente efetuada por separação gravitacional como decantação, centrifugação, flotação, entre outros. Processos complexos e com necessidade de altos investimentos têm sido adotados, mas a ideia de baratear processos clássicos parece desafiar a mente de muitos pesquisadores. Dessa forma, tecnologias para melhorar eficiências de processos considerados clássicos como a flotação que tem recebido contribuições importantes e frequentes (HAARHOFF; EDZWALD, 2013).

Quanto à legislação ambiental, independente da forma como o óleo se apresenta, o descarte da solução oleosa só é permitido depois que o óleo e os sólidos em suspensão são removidos. Referindo-se ao descarte de água produzida (água oleosa gerada na produção/exploração de petróleo), a Resolução nº 393 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA de 2007 estabelece que o descarte dessa água deva obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. A resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece que o limite permitido para efluente oleoso é de 20 mg/L” (BRASIL, 2011). Apesar dessa resolução especificar o descarte de água produzida apenas quanto ao TOG (Teor de Óleos e Graxas), esta mesma resolução, no artigo 10, sinaliza outros parâmetros de controle no futuro, a partir do monitoramento semestral de frações orgânicas solúveis, HPA (Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) (BRASIL, 2011).

Algumas técnicas como a adsorção, decantação, centrifugação, ultrafiltração e flotação são exemplos de tratamentos físico-químicos utilizados para a separação de uma mistura de óleo-água (PAINMANAKULA *et al.*, 2010). Segundo HU *et al.* (2002) os métodos tradicionais não são eficientes para separar o óleo emulsionado, principalmente quando as gotículas de óleo estão finamente dispersas e em baixas concentrações.

1.3.3 Flotação por Ar Dissolvido - FAD

A flotação é bastante utilizada na remoção de óleos e graxas e ou detergentes vindos das petroquímicas, lavanderias, termelétricas entre outras atividades, que misturam óleo e água no seu processo. Segundo Ratkovich (2014) a flotação surgiu como um eficiente processo de tratamento de efluentes oleosos, pois é uma operação unitária que permite a separação de uma fase sólida ou líquido emulsionado em uma fase líquida. É utilizada principalmente quando apenas a aplicação de sedimentação não é viável, devido à presença de partículas (sólido ou líquido) extremamente finas. A flotação é mais eficaz para a remoção de gotículas de óleo emulsionada, porque a remoção ocorre devido à ligação do óleo a pequenas bolhas de ar (YEOH; CHEUNG; TU, 2014).

Com os avanços nos estudos da flotação por ar dissolvido (FAD) tem-se empregado em indústrias petroquímicas unidades de tratamento de água e recuperação de ecossistemas aquáticos. Com o desenvolvimento das pesquisas, os parâmetros para o processo de FAD vêm sendo consolidados, tornando esse processo de separação água-óleo mais utilizado (EDZWALD; HAARHOFF, 2013).

O processo de FAD caracteriza-se basicamente pela geração e utilização de microbolhas obtidas pelo processo de sobressaturação por pressão em um tanque. Neste processo, o ar é dissolvido em água a uma pressão acima da atmosférica (3 a 5 atm.) neste tanque saturador e essa água é injetada na célula de flotação através de uma constricção redutora de pressão, causando sua liberação sob a forma de microbolhas, cujos diâmetros médios situam-se entre 50 e 100 μm (MENEZES, 2002). Como a densidade do ar é muito menor do que a densidade das partículas da substância contaminante (sólida ou líquida), as bolhas ascendem na massa líquida promovendo a ocorrência do contato (choque) bolha-partícula, formando um aglomerado denominado de floco. Este floco por possuir menor densidade que a do líquido, ascende para a superfície. Este agregado ascende na fase aquosa, constituindo-se no produto flotado, permitindo, assim, a separação. Alguns parâmetros operacionais fundamentais na FAD são o tempo de retenção, contato bolha-partícula e a taxa de reciclo (PENG *et al.*, 2009).

O tempo de contato varia muito para cada sistema, podendo ser de 3 a 30 minutos para sistemas industriais (SILVA, 2007). Contudo, o tempo de retenção pode variar de estudo para estudo. Durante o acondicionamento, ocorrem as transformações físico-químicas necessárias à adsorção dos componentes.

A flotação por ar dissolvido consiste em duas etapas: a primeira é o acondicionamento, onde os reagentes se adsorvem sobre as superfícies da partícula, somente sob agitação. A

segunda etapa é a própria flotação, iniciada pela injeção de microbolhas na emulsão, havendo a interação das partículas com as microbolhas de ar (SILVA, 2008).

No dimensionamento de sistemas contínuos, como células de flotação, é prática a utilização do tempo de residência nominal ou tempo espacial (τ) da polpa no sistema, definido pela razão entre o volume da célula (V) e a vazão volumétrica de alimentação (q_0). Em geral, as células de flotação possuem um determinado nível de agitação/mistura das fases e a análise de Distribuição de Tempos de Residência - DTR Levenspiel (1999) leva à obtenção do tempo de residência médio (t_m), que pode diferir muito do tempo de residência nominal (τ). Assim, a comparação destes parâmetros no sistema permite verificar se o escoamento é ideal (quando $\tau = t_m$), ou identificar o tipo de desvio ao escoamento ideal. Se " $t_m > \tau$ " há predominância de curto-circuito (quando elementos do fluido atravessam o sistema muito mais rapidamente que outros) e se " $t_m < \tau$ " indica a presença de zonas mortas ou de estagnação.

Para investigar a fluidodinâmica da coluna de flotação, a perturbação mais utilizada na alimentação é a do tipo impulso, em que a concentração do traçador é periodicamente monitorada na saída da coluna. Para este tipo de perturbação, a função distribuição de tempo de residência ($E(t)$), o tempo de residência médio (t_m), a variância (σ^2) e o número de tanques em série (N) para sistemas discretos podem ser encontradas na literatura específica (PIOLINE; REALI, 2015; LEVENSPIEL, 1999).

Em um sistema de tratamento, a taxa de reciclo possui geralmente um volume fixo, calculado a partir do efluente a tratar. Em um sistema contínuo, logo após o primeiro tratamento, uma parte da água ou do efluente tratado volta para o vaso de saturação onde é injetado novamente ar atmosférico, a partir do qual o processo recomeça (MENEZES; LEAL FILHO, 2004).

Um volume excessivo de água de reciclo resulta em uma desvantagem econômica do processo, principalmente quando o volume de efluente a ser tratado for alto, como por exemplo, em ecossistemas aquáticos contaminados. Dessa forma, o uso de grande volume de água no processo para se conseguir uma suposta eficiência que não significa necessariamente extração do poluente, constitui uma insustentabilidade ambiental para a sociedade e prejuízo econômico para a empresa (BARROS, 2011). O referido autor verificou que a quantidade de água em excesso não participa do processo de extração ou ascensão da partícula, logo, não apresenta um papel importante, exceto no aumento de probabilidade de colisão entre bolha e partícula quando a distância espacial entre elas é tão elevada por baixa concentração do poluente. Segundo Santana (2009) os melhores resultados utilizando taxa de reciclo ficam entre 40 e 60% no tratamento de água produzida.

A superfície da partícula em uma célula de flotação pode ser pensada como um filme muito fino, o qual constitui a interface entre dois materiais diferentes, como por exemplo, entre um líquido e um gás ou um sólido, entre dois líquidos imiscíveis, entre outros (BALL, 2006). As superfícies possuem características diferentes daquelas dos corpos dos materiais. Há uma propriedade de superfície chamada de tensão superficial, que não está presente no interior do líquido. Segundo Ball (2006) isto acontece, por que no interior do material, átomos e moléculas estão rodeados pelo mesmo material. Já na superfície, átomos e moléculas possuem as mesmas características apenas de um lado, sendo que no outro lado possuem moléculas diferentes ou nenhuma molécula.

1.3.4 FAD em Coluna

As melhorias da qualidade das características dos concentrados obtidos nas câmaras de flotação em forma de coluna, operando com diferentes tipos de minérios, somadas ao melhor desempenho metalúrgico e à economia nos custos de capital e de operação, demonstram a importância desse equipamento para a indústria metalúrgica (COUTO; MELO; MASSARANI, 2004). Tais fatores têm sido decisivos para a aplicação das colunas em processos de flotação, tanto para novos projetos, como para expansões industriais.

O sucesso das instalações industriais de colunas de flotação depende diretamente das bases consideradas no *scale-up* e do projeto do equipamento (LIU *et al.*, 2013). O primeiro passo consiste na realização de teste de flotação em uma unidade de bancada que permita definir as condições de flotação e os resultados que serão obtidos. Os parâmetros definidos nesta escala piloto são aplicados a modelos matemáticos específicos que permitem o escalonamento e projeto piloto. Esses modelos assumem simplificações que acarretam diferenças na resposta das colunas industriais, quando comparadas aos resultados dos testes no piloto. Além disso, as colunas de flotação são operadas frequentemente de forma similar às células mecânicas convencionais, sem considerar as diferenças entre esses equipamentos, principalmente no que se refere à geometria (relação altura/diâmetro efetivo), à adição de água de lavagem (metalúrgica), a ausência de agitação mecânica e ao sistema de geração de bolhas, contribuindo para obtenção de rendimentos inferiores aos esperados.

Uma representação esquemática de uma coluna de flotação convencional está apresentada na Figura 1. Na referida coluna, o efluente a ser tratado é alimentado a aproximadamente dois terços da altura total da coluna, na seção de recuperação ou coleta. As partículas do componente disperso interagem com as bolhas de ar ascendentes, introduzidas na base da coluna (OLIVEIRA; AQUINO, 2006). O agregado partícula-bolha formado é então transportado até a seção de limpeza, onde é encontrado em contracorrente

SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**

com a água de lavagem (separação de sólidos) ou descartado em forma de espuma oleosa (separação água óleo).

As colunas industriais têm um diâmetro efetivo da seção transversal variando entre 0,3 e 4,5 metros, podendo ser adotadas seções retangulares ou circulares (DOBBY; YIANATOS; FINCH, 1988). A altura total das colunas pode variar em função das características operacionais requeridas, notadamente dos tempos de residência exigidos, mas a maioria das colunas industriais tem uma altura variando entre 10 e 15 metros.

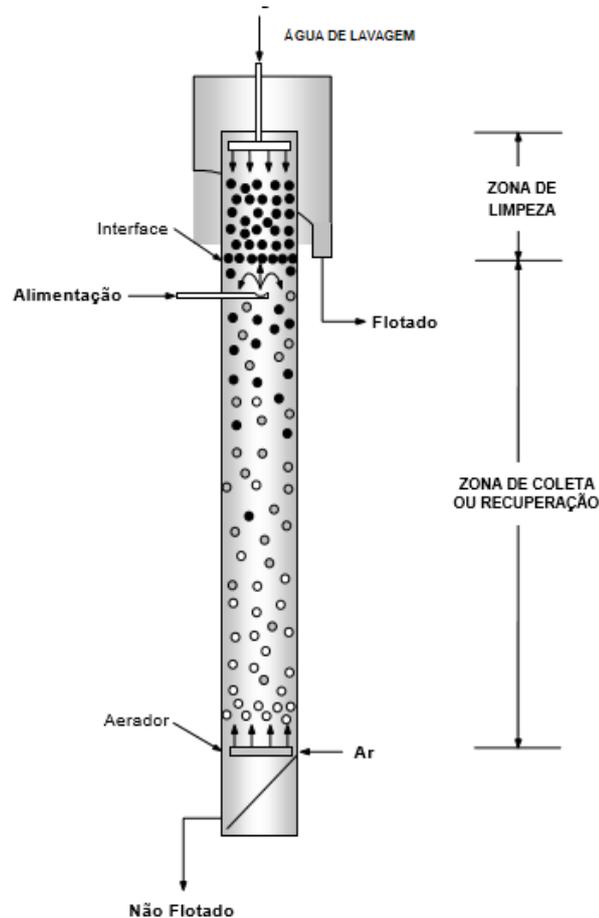


Figura 1– Representação esquemática de uma coluna de flotação convencional
Adaptado de Oliveira e Aquino (2006)

Basicamente, uma coluna é constituída das duas seguintes seções (YIANATOS *et al.*, 1995):

- **Seção de Recuperação:** compreendida entre o ponto de injeção de ar e a interface polpa-espuma. Sua função é recuperar o mineral a ser flotado, através de um contato eficiente entre as partículas minerais e as bolhas de ar;

- **Seção de Limpeza:** compreendida entre a interface polpa-espuma e o transbordo do material flotado. Nesta seção 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.

O dimensionamento das colunas industriais é geralmente baseado em estudos realizados em escala piloto. Nesses estudos são avaliados os seguintes parâmetros:

- Definição das condições de processo para obtenção dos resultados desejados;
- Teor e recuperação da substância particulada de interesse;
- Efeito do tamanho das partículas;
- Efeito do tamanho das microbolhas de ar;
- Determinação da constante cinética da eficiência de remoção;
- Capacidade de carregamento das microbolhas de ar, e;
- Capacidade de transporte.

Para o *scale-up* da coluna são mantidas as condições operacionais, o tamanho de bolhas e a velocidade superficial de ar definidos nos testes no piloto.

Embora as variáveis anteriormente mencionadas sejam mantidas constantes, a coluna industrial apresenta um desempenho inferior ao das colunas piloto principalmente no que se refere à constante cinética de coleta das partículas minerais e à recuperação na camada de espuma, resultando, frequentemente, em recuperações do mineral de interesse no concentrado inferiores às obtidos no estudo piloto. As principais causas das diferenças no desempenho das colunas industriais são comentadas a seguir (IVANOVA; RANCHEV; NISHKOV, 2017):

- **Características operacionais** - O rendimento das colunas de flotação está normalmente relacionado com seu sistema de fluxo. Enquanto as colunas piloto, com uma relação altura/diâmetro elevada, operam em regime de fluxo próximo ao chamado “pistão”, as colunas industriais operam entre o fluxo “pistão” e a mistura perfeita. A distribuição de tempo de residência de uma coluna industrial, utilizando o mesmo modelo, mostrou que a operação dessa coluna era equivalente a 1,2 a 1,9 misturadores perfeitos em série. Em função disso, a obtenção de níveis elevados de recuperação em um único estágio de flotação em coluna industrial é muito difícil.

- **Compartimentação da coluna e calhas internas** - As colunas industriais processam grandes quantidades de material e, conseqüentemente, têm dimensões significativamente superiores às das colunas de bancada e piloto. A situação ideal de *scale-up* seria a construção de “n” colunas com relações dimensionais similares às utilizadas nos testes piloto. Entretanto, essa alternativa é inviável economicamente devido aos custos de capital e de operação, principalmente considerando os custos de construção das colunas, aquisição de sistemas de instrumentação e a simplificação de circuitos (SILVA, 2008). Em função disso, as colunas industriais apresentam relações diâmetro/altura significativamente diferentes. Como consequência dessa alteração nas relações dimensionais há uma elevação na turbulência na coluna levando a uma redução na qualidade da distribuição de ar e da água de lavagem, quando se trabalha com recuperação de minério, acarretando um contato menos efetivo entre as partículas minerais e as bolhas de ar. Para prevenir essas perdas, as colunas industriais de grandes dimensões são divididas em compartimentos de 1,0 a 1,5 metros de diâmetro efetivo através da utilização de chicanas.

As colunas de flotação eram, inicialmente, compartimentadas apenas na seção de coleta, acima dos aeradores e abaixo da interface polpa espuma. A partir do modelamento da seção de espuma, observou-se a necessidade de divisão também da seção de espuma uma vez que as perdas de recuperação nessa seção eram significativas, principalmente pelo efeito da mistura que favorece a coalescência das bolhas e conseqüentemente a coleta das partículas hidrofóbicas. As colunas foram então construídas com *baffles* nas seções de recuperação e de limpeza e abertas na região dos aeradores e de alimentação de polpa. Amostragens realizadas ao longo do perímetro de transbordo desse tipo de coluna mostraram que havia diferença no teor do mineral de interesse no concentrado. Nesses testes, foi observada uma significativa diferença entre os níveis dos compartimentos. Posteriormente foram construídas colunas divididas por *baffles* em toda a sua extensão com alimentações e aeradores independentes por compartimento. Embora a compartimentação dessas colunas tenha acarretado uma significativa redução da mistura, o controle de nível entre compartimentos tornou-se desbalanceado, acarretando reduções na recuperação e aumento no consumo de reagentes (SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016).

Em ambos os casos, para prevenir as perdas de teor e recuperação em função das diferenças de pressão nos compartimentos, torna-se de fundamental importância o

balanceamento local entre as seções na região da interface polpa/espuma. Atualmente têm sido construídas colunas com grandes diâmetros sem utilização de *baffles*, aplicadas para concentração de minério de ferro. Entretanto, ainda não se tem notícia de estudos sistemáticos realizados nessas colunas (SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016).

Em grandes colunas o comprimento das calhas para o transbordo da espuma deve ser aumentado uma vez que o perímetro não cresce proporcionalmente ao aumento do volume da coluna. Em função disso a utilização de calhas internas é necessária. Essas calhas, além de serem de fundamental importância para garantir o rendimento das colunas industriais, garantem também que a maior distância horizontal a ser percorrida por uma bolha mineralizada até o seu transbordo não será maior que 1,0 metro.

A vazão de ar é outra variável importante no processo de flotação em coluna e tem um efeito significativo sobre a recuperação do material flotado. Dentro dos limites de estabilidade da coluna, a recuperação do mineral flotado é normalmente crescente com o aumento da vazão de ar até atingir o seu valor máximo, ditado pelo equilíbrio entre o teor do material de interesse na fase líquida e na espuma (SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016). Este ganho na recuperação deve-se ao aumento do número e área superficial total de bolhas introduzidas na coluna. Entretanto, um acréscimo significativo da vazão de ar pode prejudicar o processo de flotação devido à turbulência ou formação de espuma na seção de recuperação da coluna.

Os tipos de aeradores atualmente utilizados em colunas industriais de flotação consistem basicamente de lanças perfuradas alimentadas com uma mistura de água e ar sob pressão ou de lanças com um só orifício alimentado somente com ar. Estes aeradores apresentam como principais vantagens a possibilidade de remoção, inspeção e substituição dos injetores com a coluna em operação e a geração de bolhas menores e mais uniformes (HENAUTH, 2015).

Os orifícios dos aeradores pelos quais passa a mistura água-ar ou somente ar estão sujeitos a condições drásticas de operação em função da corrosão causada pela abrasão devido às elevadas velocidades. Em função disso, ocorre o desgaste da superfície levando a um aumento no seu diâmetro e conseqüentemente, do tamanho das bolhas formadas. Por outro lado, os resíduos sólidos presentes na água dos aeradores de lanças perfuradas podem acarretar a obstrução de parte dos orifícios contribuindo para uma má distribuição das bolhas de ar. Uma vez que a constante cinética de coleta das partículas está intimamente relacionada com o tamanho e a distribuição das bolhas de ar, em colunas industriais podem ocorrer perdas de recuperação por falta de manutenção desses equipamentos (XU, *et al.*, 2016).

Segundo Xu *et al.* (2016) a principal desvantagem da coluna de flotação com relação às células mecânicas convencionais é a variação dos resultados obtidos, principalmente no que se refere à recuperação. Essa variação pode ser atribuída à menor flexibilidade da coluna em relação à absorção de variações inerentes ao processo. Nos testes realizados em escala piloto, usualmente é utilizada uma amostra com características e granulometria constantes, e as taxas de fluxo de alimentação e produtos da coluna são mantidas estáveis. Além das variações normais na composição de alimentação e dos fluxos e da necessidade de manutenção periódica dos aeradores, as colunas industriais são também afetadas pelas seguintes fontes de problemas:

- Calibração e manutenção inadequada da instrumentação;
- Distribuição inadequada das bolhas de ar e da água de lavagem;
- Diferença entre a profundidade da espuma nos diversos compartimentos;
- Falta de robustez da estratégia de controle.

O objetivo básico do controle é manter a operação da coluna em condições estáveis. Isso pode ser alcançado controlando automaticamente o nível da interface polpa-espuma (XU, *et al.*, 2016). Os fluxos de ar e de água de lavagem são também controlados de forma a melhorar o desempenho das colunas. São utilizadas duas estratégias de controle. A primeira consiste no controle do nível da interface através da regulagem da taxa de fluxo da fração não flotada da coluna. A segunda estratégia consiste do controle de nível atuando sobre a vazão de água de lavagem enquanto a vazão de rejeito é regulada para manter constante a relação entre os fluxos volumétricos de rejeito e da alimentação. Essa alternativa apresenta custo mais elevado e resposta mais lenta.

Um processo recente de "coalescência-adsorção" preferencial foi desenvolvido utilizado em uma coluna de flotação para separação óleo-água, dentro de uma estrutura única. A referida coluna de flotação é alimentada pelo topo, onde um fluxo de microbolhas de ar e partículas de carvão adsorvem as gotículas de óleo na região superior da coluna. Uma estrutura ciclônica na base da coluna complementa a associação dos processos de separação conjugados. Contudo, apesar do aumento relativo com as eficiências combinadas dos dois processos, um componente adicional como partículas de carvão pode dar origem a uma parte do efluente com necessidade de novas técnicas de separação (HUANG *et al.*, 2017).

1.3.5 Cinética de Flotação

A flotação como fenômeno cinético e termodinâmico é um processo aleatório. A variável aleatória que determina o número de partículas em flotação, anexada permanentemente à superfície da bolha e, conseqüentemente, também a recuperação, dependem do tempo. Numerosos modelos de cinética de flotação foram elaborados para descrever essa dependência. Cada um desses modelos abrange de fato um aspecto separado do problema, mas eles se complementam. Mlynarczykowska e Brozek (2007) apresentaram uma análise detalhada dos modelos com base na cinética das reações químicas e no modelo de absorção química. Resultou da análise desses modelos que, no caso de flotação da alimentação que não é homogênea em relação às partículas, as propriedades do processo variam de acordo com a equação de ordem zero e, em seguida, de acordo com a equação de ordem 1/2. Com o tempo, as partículas de capacidade maiores de flotação, predominam e dão origem a um aumento da ordem cinética.

Segundo Yovanovic (2004) grande parte dos engenheiros químicos consideram que a flotação é uma técnica de separação puramente mecânica, fora da sua área de atuação. Engenheiros de minas, paradoxalmente, utilizam abordagens da Engenharia Química para tentar interpretar e até simular o processo, em analogia com as reações químicas e reatores (constantes cinéticas, distribuição de tempo de residência - RTD, etc.). Matemáticos participam com técnicas de Estatística Avançada e Programação Linear, gerando algoritmos que fazem com que qualquer modelo acabe se adaptando à realidade. Para os engenheiros mecânicos o transporte de fluxo viscoso e a hidrodinâmica nos equipamentos são outros tópicos que podem ser destacados. Engenheiros eletricitistas ou eletrônicos criam, comercializam, instalam e operam complexos sistemas de controle nos equipamentos. Também reconhecem que a condição de "arte" do processo de flotação introduzindo a lógica nebulosa ou difusa para considerar as apreciações qualitativas do operador, do tipo: "a espuma está esverdeada" ou "as bolhas arrebentam com facilidade".

Pelo exposto anteriormente e por outras razões, tem sido altamente necessário estabelecer uma nova e particular base científica para a flotação. Empresas com equipamentos simples e padronizados, de simples operação e manutenção, de baixos investimento e custo operacional, requerem também uma interpretação macroscópica simples, porém clara, deste processo.

1.3.5.1 Mecanismo cinético de flotação

A velocidade de remoção de um determinado componente do efluente a ser tratado pode ser representada da forma como é estabelecida para a velocidade de uma reação

química simples, unimolecular, de ordem n , a volume constante de reação em uma fase homogênea, da forma (SCHMAL, 2013):



A eficiência e remoção é um quociente entre a concentração da substância do nosso interesse (O) na saída e na alimentação, em uma etapa:

$$C_o = \frac{C_o^0 - C_o}{C_o^0} \quad (2)$$

A analogia com uma reação química permite expressar a velocidade em função das condições limites do fenômeno,

$$\frac{dC_o}{dt} = k \cdot C_o^n \quad (3)$$

Em que k é a constante cinética de velocidade de flotação e tem unidade de $C^{1-n} \cdot T^{-1}$.

Considere-se ainda que o produto da "reação" é criado como consequência da C_o na alimentação. Dessa forma:

$$\frac{dC_o}{dt} = -k \cdot C_o^n \quad (4)$$

De forma que:

$$\int_0^{C_o} \frac{dC_o}{C_o^n} = -k \cdot \int_0^t dt \quad (5)$$

Para n igual a 1, integrada a equação 5 entre C_o e C_o^0 tem-se:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_o^0}\right) = -k \cdot t \quad (6)$$

Mas,

$$\frac{C_o}{C_o^0} = 1 - X_o \quad (7)$$

Portanto,

$$X_o = 1 - e^{-kt} \quad (8)$$

A constante de velocidade de remoção k corresponde à tangente da reta obtida pelo gráfico de $\ln(1 - X_o)$ em função de t . Entretanto, importantes estudos têm levado a valores de n diferentes de 1, tendo-se obtido valores para n que vão de 0 a 6 (BROŽEK; MLYNARCZYKOWSKA, 2007).

1.3.5.2 Velocidade de flotação

O estudo da velocidade de flotação envolve os mecanismos de captura e de transporte de massa da fase líquida para a espuma, de acordo com a hidrofobia das partículas e das características das microbolhas de ar (tamanho e quantidade) que constituem o veículo de transporte, além de outros fatores (BROŽEK; MLYNARCZYKOWSKA, 2007). A extrapolação ou *scale-up* desse estudo leva à etapa em escala contínua, onde é efetuado o fenômeno de flotação natural e a separação inicial da espuma mineralizada (partículas metálicas) ou espuma oleosa (gotículas de óleo).

A velocidade de flotação (dX/dt) segue um comportamento que pode ser registrado pela curva cinética, a qual é traçada experimentalmente. O conhecimento real dos dados de processo, amostragens e análises físico-químicas, permitem estabelecer valores quantitativos de remoção X em função do tempo, de onde os modelos cinéticos extraem a constante cinética do processo (k). Por sua vez, os modelos fenomenológicos estabelecem balanços populacionais baseados nos procedimentos físicos dos Fenômenos de Transporte (Engenharia Química), para estabelecer sistemas dinâmicos de simulação, onde o fluxo mássico é monitorado em função do avanço pelos equipamentos de contato; esses modelos são muito mais complicados que os anteriores, chamados de empíricos (CUTTING, 1984).

A maior dificuldade do estudo cinético numa flotação está na mudança de regime batelada para o regime contínuo. O problema é que se pretende definir o perfil real de velocidade de produção de massa a ser concentrada a partir de informações obtidas no laboratório. Para essa finalidade é utilizada a constante cinética (k), em analogia com as reações químicas. Essa constante, é geralmente extrapolada para os processos contínuos, traduzindo o conceito de tempo em regime batelada para o tempo em regime contínuo. O estudo dessa passagem do tempo pode ser definido nas operações contínuas com a ajuda de traçadores químicos, cuja concentração é monitorada na descarga do equipamento, em estudos chamados Distribuição dos Tempos de Residência – DTR (FOGLER, 2012).

1.3.5.3 Velocidade de flotação em regime batelada

A velocidade de flotação varia com o tempo, em regime batelada. Dessa forma, pode-se deduzir o comportamento cinético através de um gráfico que exprime a eficiência de remoção em função do tempo de flotação. Num protótipo de laboratório é possível obter-se alíquotas de concentrado para diferentes tempos de flotação e, a partir de uma análise físico-química representar essa eficiência acumulada em função do tempo, conforme a Figura 2.

Nesta figura típica do fenômeno de flotação, Lindgren e Broman (1976) tiveram as seguintes conclusões:

- a) A curva cinética torna-se assintótica a partir de um determinado tempo;
- b) A curva é contínua (e não discreta), sendo caracterizada no início da experiência pela dosagem única de reagentes;
- c) A eficiência de remoção de equilíbrio indica um valor próximo de zero para a tangente;
- d) A velocidade de aproximação ao equilíbrio (dC/dt) possui um comportamento semelhante ao da velocidade de transferência de massa da substância base (dm/dt).

A Figura 3 ilustra um gráfico esboçando o comportamento da eficiência de remoção percentual acumulada.

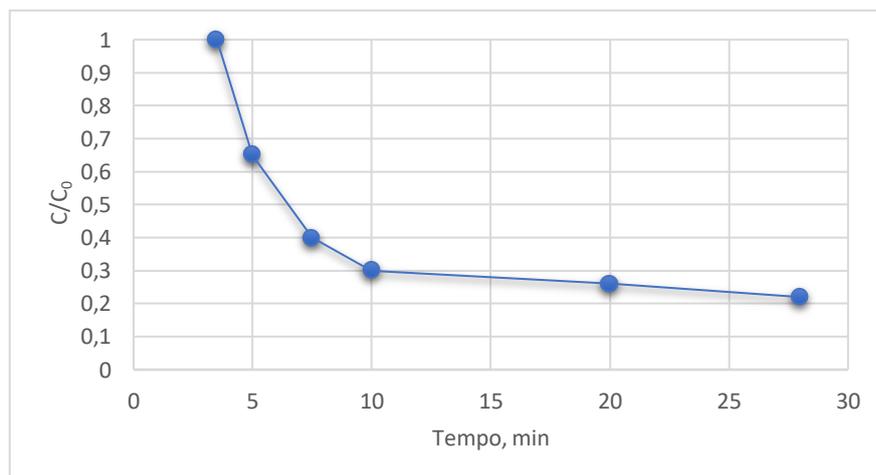


Figura 2 – Curva de eficiência de remoção em função do tempo em uma câmara de flotação operando em regime batelada, adaptada de Yovanovic (2004)

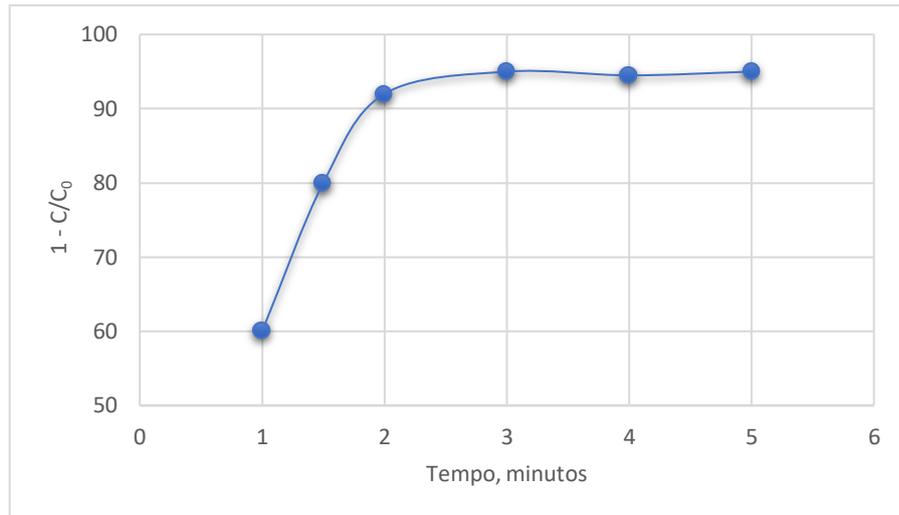


Figura 3 – Curva de eficiência de remoção acumulada em função do tempo em uma câmara de flotação operando em regime batelada, adaptada de Yovanovic (2004)

Segundo Yovanovic (2004) o tempo de flotação estabelecido no laboratório, em regime batelada, corresponde ao tempo mínimo, ou o tempo necessário para atingir a conversão de equilíbrio (X_{∞}). A determinação e a extrapolação do tempo t_m para o regime contínuo é muito importante para os custos de investimento de um equipamento de flotação, pois pode auxiliar na definição de seu volume total. O gráfico da Figura 4 esboça uma possível relação entre o tempo mínimo de flotação em regime batelada e o tempo de flotação no equilíbrio, em regime contínuo. Um valor de t_m 2 ou 3 minutos poderia significar um arraste excessivo da substância de interesse na fase líquida. Por outro lado, um tempo maior irá influenciar nos investimentos e custos de operação das instalações. Ainda nesta figura a curva mais pronunciada representa a velocidade da massa flotada (dm/dt) em regime batelada, e a curva dC/dt corresponde à velocidade de produção de espuma oleosa em regime contínuo. Valores entre 10 e 20 minutos são recomendados para um tempo espacial em uma coluna de flotação industrial (XU *et al.*, 2015).

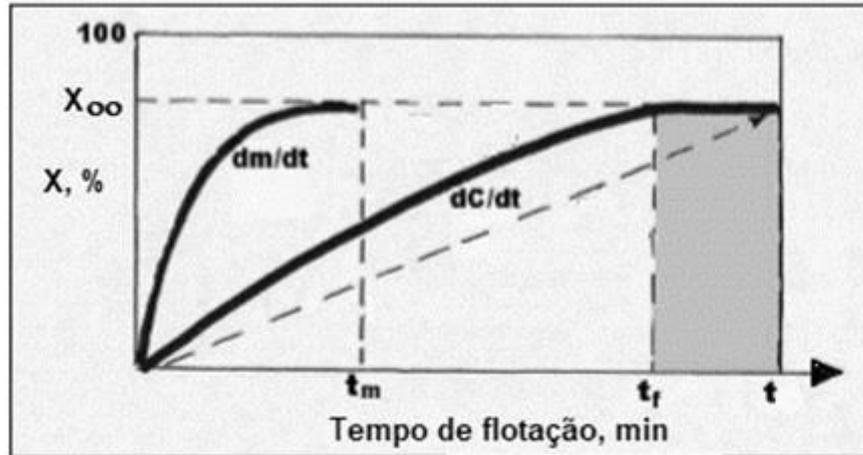


Figura 4 – Gráfico com esboço da diferença entre o tempo mínimo de flotação (t_m) e o tempo necessário para se atingir uma velocidade de equilíbrio (t_r) entre a fase líquida (dm/dt) e a espuma (dC/dt) adaptado de Yovanovic (2004)

1.3.5.4 Velocidade de flotação em regime contínuo

Diferentemente do regime batelada, no regime contínuo os produtos da flotação fluem constantemente pelo equipamento de contato, não existindo mudanças de concentração com respeito ao tempo, ou seja, o tempo não é uma variável. No sistema dinâmico o volume do equipamento é a variável a ser medida (MÉNDEZ; GÁLVEZ; STERNAS, 2009).

Teoricamente a velocidade de remoção numa flotação, num regime contínuo, deveria equivaler à mesma velocidade obtida num processo em regime de batelada, porém, o fluxo apresenta algumas ineficiências como distribuição de tempo dentro de equipamentos contínuos (“curto-circuito”, por exemplo), de modo que a velocidade geralmente precisa de outros métodos para ser definida a partir do laboratório. A distribuição do tempo de residência em regime contínuo é também prejudicada por efeitos como qualidade da agitação, velocidade de retirada da espuma, hidrodinâmica da entrada na célula, etc. Em outras palavras, a eficiência de remoção em regimes contínuos não é apenas comandada pela taxa de flotação, mas também pelo tempo de residência da fase líquida (YOVANOVIC, 1991).

1.3.6 Fluidodinâmica Computacional – CFD Aplicada a Colunas de Flotação

Colunas de bolhas são equipamentos utilizados em diversas operações unitárias na indústria química, de alimentos, têxtil, dentre outras. As colunas de flotação são exemplos de colunas de bolhas utilizadas em processos de separação. Devido às grandes interações entre as fases contínua e dispersas são equipamentos de simples operação, porém que apresentam fluidodinâmica bastante complexa. O estudo das interações fluidodinâmicas das fases de uma coluna de bolhas de geometria cilíndrica, que pode ser operada tanto por ar disperso quanto por ar dissolvido, requer estudos preliminares em CFD, antes de se chegar à estrutura do protótipo de bancada (SHI *et al.*, 2017).

Nos últimos 60 anos os trabalhos sobre colunas de bolhas podem ser divididos em 3 fases. Numa primeira etapa os fluidos eram considerados fluidos ideais que não possuem viscosidade e nas equações de momento, a contribuição da turbulência era desprezada. Inúmeras simplificações eram feitas para se obter uma solução analítica do problema. Nos estudos classificados como pertencendo à segunda fase, o principal avanço residiu na inclusão de termos simplificados para estimar a difusividade turbulenta nos modelos fluidodinâmicos. Nesses modelos assumiam-se os fluxos como unidimensionais, e não eram consideradas interações de forças entre as fases. Na terceira fase, modelos elaborados (por exemplo, $k-\epsilon$, Reynolds stress) têm sido utilizados para estimar a difusividade turbulenta. Esses modelos possibilitaram considerar a complexidade das iterações e das dissipações viscosas na formulação das equações da continuidade e momento. (GUAN; YANG, 2017).

Para os estudos de simulação numérica de colunas de bolhas, geralmente utilizam-se na modelagem das fases (líquida e gasosa) a abordagem Euleriana-Euleriana (modelagem da população de bolhas) e Euleriana-Lagrangeana (modelagem de todas as bolhas individualmente). Os problemas de simulação da fluidodinâmica desse tipo de equipamentos estão sendo estudados em três frentes, sendo elas:

- Estudo dos modelos de interações interfaciais (força de arraste, força 'lift', força de aceleração mássica (SOKOLICHIN *et al.*, 2004);
- Estudo dos modelos de viscosidade turbulenta;
- Elaboração de novas correlações baseadas nos procedimentos das médias de Reynolds Joshi *et al.* (2001) e pressão Sokolichin *et al.* (2004) onde relações constitutivas, de cunho empírico ou teórico, são necessárias a fim de satisfazer a definição correta do número de graus de liberdade do modelo final.

Quando em uma coluna de bolhas a fase dispersa contém altas frações volumétricas de gás, costuma-se usar uma abordagem Euleriana-Euleriana, pois, devido à grande complexidade, a formulação Lagrangeana é impraticável. Neste caso, a fase dispersa é considerada como um meio contínuo inter penetrante e as flutuações na densidade em ambas as fases são desconsideradas; o que transforma a fase dispersa em uma fase contínua (BHOLEA; JOSHIA; RAMKRISHNAB, 2008). Como o volume ocupado por cada fase não pode ser ocupado pela outra, surge assim o conceito de frações de volumes. Nos cálculos, essa propriedade de cada uma das fases é considerada função contínua no tempo e no espaço.

Darmana; Deen; Kuipers (2006) realizaram simulações de colunas de bolhas utilizando o modelo $k-\epsilon$ de turbulência comparando as abordagens Euleriana e Lagrangeana e notaram que não há diferenças substanciais entre elas se um esquema apropriado de discretização for empregado. Os referidos autores mostraram em seus trabalhos que para se obter uma solução pseudoperiódica e independente da malha, é necessário utilizar simulações tridimensionais. Além disso, os valores da viscosidade turbulenta se aproximam melhor dos valores reais.

Zhang *et al.* (2001) obtiveram em seus trabalhos perfis de fluxo de massa para simulação bi e tridimensionais, utilizando um sistema hexaédrico (duto de seção quadrada). Esses perfis apresentaram-se com valores muito semelhantes até 6 s de tempo simulado, depois começaram a divergir, e aos 30 s, embora apresentassem comportamentos semelhantes, a diferença entre os valores destes perfis foi de aproximadamente 60%.

Através de um modelo de arraste para fluxos heterogêneos utilizaram mais de um diâmetro de bolhas para representar a fase gasosa. Com isto eles buscavam a substituição do modelo de balanço populacional. Os perfis de velocidade e de *hold-up* (retenção) apresentaram maiores concordâncias com os valores experimentais em comparação com os perfis obtidos a partir do diâmetro médio de Sauter da fase dispersa. Os autores simularam os comportamentos dos *clusters* (aglomerados) e o percurso das bolhas, apresentou uma boa concordância com os dados experimentais para uma coluna com 9 cm de diâmetro (ANDERSON *et al.*, 2012).

Ainda num trabalho posterior, Anderson *et al.* (2012) utilizaram um modelo de coeficiente de arraste para o regime heterogêneo considerando uma situação onde há coalescência. Neste modelo, o diâmetro da bolha não foi diretamente computado neste coeficiente, pois este modelo considera uma velocidade média de ascensão da população de bolhas a baixas velocidades superficiais da fase gasosa, sendo esta velocidade obtida experimentalmente para cada condição. Com este modelo, os autores chegaram a bons resultados analisando a fração volumétrica global do sistema. Os resultados apresentados

mostram uma grande influência da parede sobre o escoamento da fase líquida, sendo observado que em coluna com diâmetro de 5,1 cm, a diferença obtida para os valores de velocidade do gás em relação à do líquido foi 100%, enquanto que na coluna com diâmetro de 1 m esta relação foi de apenas 30%.

A transferência de momento num fluido envolve o estudo do movimento do mesmo e as forças que produzem esse movimento. Da segunda lei de Newton, sabe-se que a força é diretamente relacionada com a taxa de variação do momento do sistema. Por outro lado, excluindo-se a ação das forças que atuam a distância, tal como a gravidade, as forças que atuam num fluido são devido à pressão ou ao tensor cisalhamento. Pode-se mostrar que essas forças são resultantes de uma transferência microscópica (molecular) de momento (WHITE, 2016).

A equação de Navier-Stokes é a forma diferencial da segunda lei de Newton aplicada ao movimento de um fluido incompressível, em fluxo laminar com viscosidade constante. Na sua forma mais geral, o movimento do fluido é representado pelas equações de Cauchy. A segunda lei de Newton aplicada ao movimento do fluido resulta nas equações de Cauchy (ÇENGEL; CIMBALA, 2013):

$$\rho \frac{DV_x}{Dt} = \rho g_x + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \quad (9)$$

$$\rho \frac{DV_y}{Dt} = \rho g_y + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \quad (10)$$

$$\rho \frac{DV_z}{Dt} = \rho g_z + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \quad (11)$$

Sendo:

$$\rho \frac{DV_x}{Dt} = \frac{\partial V_x}{\partial t} + V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y} + V_z \frac{\partial V_x}{\partial z} \quad (12)$$

As equações anteriores são aplicadas a qualquer fluido. Se a relação de Stokes é usada para relacionar a tensão de cisalhamento (POTTER; WIGGERT; RAMADAN, 2015), então:

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \mu \left(\frac{\partial V_x}{\partial y} + V_z \frac{\partial V_y}{\partial x} \right) \quad (13)$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = \mu \left(\frac{\partial V_y}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial y} \right) \quad (14)$$

$$\tau_{zx} = \tau_{xz} = \mu \left(\frac{\partial V_z}{\partial x} + V_z \frac{\partial V_x}{\partial z} \right) \quad (15)$$

e

$$\tau_{xx} = \mu \left(2 \frac{\partial V_x}{\partial x} - \frac{2}{3} \nabla \cdot V \right) - P \quad (16)$$

$$\tau_{yy} = \mu \left(2 \frac{\partial V_y}{\partial y} - \frac{2}{3} \nabla \cdot V \right) - P \quad (17)$$

$$\tau_{zz} = \mu \left(2 \frac{\partial V_z}{\partial z} - \frac{2}{3} \nabla \cdot V \right) - P \quad (18)$$

São obtidas as equações para o movimento do fluido que são chamadas de equações de Navier-Stokes, dadas por (POTTER; WIGGERT; RAMADAN, 2015):

$$\rho \frac{DV_x}{Dt} = \rho g_x - \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{2}{3} \mu \nabla \cdot V \right) + \nabla \cdot \left(\mu \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \nabla \cdot (\mu \nabla V_x) \quad (19)$$

$$\rho \frac{DV_y}{Dt} = \rho g_y - \frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{2}{3} \mu \nabla \cdot V \right) + \nabla \cdot \left(\mu \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \nabla \cdot (\mu \nabla V_y) \quad (20)$$

$$\rho \frac{DV_z}{Dt} = \rho g_z - \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{2}{3} \mu \nabla \cdot V \right) + \nabla \cdot \left(\mu \frac{\partial V}{\partial z} \right) + \nabla \cdot (\mu \nabla V_z) \quad (21)$$

Por outro lado, para fluidos incompressíveis tem-se que:

$$\nabla V = 0 \quad (22)$$

Com essa condição, as equações de Navier-Stokes simplificam-se para (WHITE, 2016):

$$\rho \frac{DV_x}{Dt} = \rho g_x - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 V_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V_x}{\partial z^2} \right) \quad (23)$$

$$\rho \frac{DV_y}{Dt} = \rho g_y - \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 V_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V_y}{\partial z^2} \right) \quad (24)$$

$$\rho \frac{DV_z}{Dt} = \rho g_z - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right) \quad (25)$$

Escrevendo-se essas equações numa forma vetorial fica:

$$\rho \frac{DV}{Dt} = \rho \underline{g} - \nabla P + \mu \nabla^2 V \quad (26)$$

As hipóteses assumidas na equação de Navier-Stokes são (POTTER; WIGGERT; RAMADAN, 2015):

- Fluido incompressível;
- Viscosidade constante e;
- Fluxo laminar.

A necessidade do conhecimento detalhado da fluidodinâmica abordada anteriormente, em certos tipos de sistemas da engenharia química, pode ser fundamentada na seguinte premissa: a partir do ponto de vista da engenharia química, modelos fluidodinâmicos são exigidos para uma apropriada descrição da mistura dos fluidos e formas de contato. Dessa forma, modelam o caminho pelo qual os materiais escoam através da sessão de mistura e entram em contato de modo necessário para que possa ocorrer uma separação efetiva (BENIN; BAHRAMI, 2012).

O escoamento gás-líquido é muito comum na indústria, principalmente após a formação de efluentes oleosos. Entretanto, detalhes do comportamento do escoamento não são totalmente conhecidos. Dentre eles, pode-se salientar a influência da geometria sobre o escoamento multifásico. Para isso, o pesquisador tem fundamentalmente a sua disposição três ferramentas para desenvolver, ou analisar esse tipo de problema: métodos analíticos, métodos numéricos e experimentação laboratorial. Os métodos analíticos e os métodos numéricos formam a classe de métodos teóricos, pois ambos têm o objetivo de resolver as equações diferenciais que compõem o modelo matemático abordado. A diferença entre esses métodos encontra-se na complexidade dos modelos para os quais cada método pode ser empregado (BERRÍO *et al.*, 2014).

Os métodos da AFD (*Analytical Fluid Dynamics*) são aplicáveis apenas a geometrias e condições de contorno simples, ou situações em que as hipóteses simplificativas requeridas não se desviam demasiadamente do fenômeno físico real. Algumas de suas mais importantes aplicações tornam-se então o auxílio na validação de casos limites de métodos numéricos e o desenvolvimento de métodos numéricos mais robustos. A simulação numérica, ou experimentação numérica, praticamente não apresenta restrições, podendo ser utilizada para solução de modelos complexos, definidos para geometrias também complexas e apresentando resultados dentro de intervalos de tempo muito pequenos. O tempo e o custo de um novo projeto, ou a otimização de sistemas já existentes, podem ser sensivelmente reduzidos com o uso da simulação numérica (EMANUEL, 2016).

A grande vantagem da experimentação em laboratório, ou da EFD (*Experimental Fluid Dynamics*) é lidar com a configuração real. É, entretanto, de alto custo e muitas vezes não

pode ser posta em prática por questões de segurança ou pelas dificuldades de reprodução das condições reais. Entretanto, na ausência de modelos matemáticos para geometrias muito complexas, essa é, atualmente, a única ferramenta disponível. O que deve ser praticado na Engenharia é, portanto, uma associação adequada de simulação numérica com experimentos selecionados em laboratório. Essa união resulta geralmente em projetos melhores e mais baratos (BLAZEK, 2015).

Pode-se definir a sigla CFD como um conjunto de técnicas matemáticas, numéricas e computacionais usadas para o estudo preditivo (qualitativo e quantitativo) de fenômenos que envolvem o escoamento de fluidos. Para que esse escoamento possa ser representado numericamente através de uma simulação computacional, o usuário deve fornecer informações do tipo (KUZMIN; HÄMÄLÄINEN, 2015):

- Geometria: forma e tamanho do domínio, entradas e saídas de massa do sistema, presença de obstáculos;
- Propriedades dos fluidos: temperatura, densidade, viscosidade, condutividade térmica;
- Condições iniciais (muito importante para um fenômeno dependente do tempo);
- Condições de contorno (essencial para a resolução das equações que regem a fluidodinâmica computacional – o usuário deve fornecer as especificações de entrada e saída de massa, momento e energia em uma simulação).

As equações governantes para a dinâmica dos fluidos Newtonianos e as equações de Navier-Stokes não-estacionárias têm sido investigadas por cerca de um século. Contudo, as soluções analíticas das formas reduzidas dessas equações são, ainda, uma área em exploração em plena atividade. Para a dinâmica dos fluidos não-Newtonianos, escoamento de fluidos envolvendo reações químicas e escoamentos multicomponentes, os desenvolvimentos teóricos encontram-se, ainda, em um estágio de menor desenvolvimento (IRGENS, 2014).

Existem atualmente os seguintes códigos de CFD, ou programas computacionais comercialmente disponíveis: ANSYS CFX (<http://www.ansys.com>), FLUENT (<http://www.fluent.com>), STAR-CD (<http://www.cd-adapco.com>) e FEMLAB (<http://www.comsol.com>). Encontram-se disponíveis também programas geradores de malha (Gambit, Gridgen) e de visualização de fluxo (Tecplot, FieldView). Independente das particularidades de manuseio, a metodologia utilizada no roteiro para soluções dos problemas de escoamento por cada um desses softwares pode ser sintetizada nas seguintes etapas: escolha da geometria de trabalho, identificação das condições físicas, geração de malha,

utilização do solver, interpretação das soluções obtidas a partir da visualização dos resultados e apresentação desses últimos.

1.3.7 Tratamento Estatístico de Dados

De posse de um conjunto de dados experimentais, a primeira questão a ser respondida é: O que fazer com esses dados? De modo geral, levam-se esses dados para um laboratório computacional e procura-se um programa estatístico de computador para trabalhá-los. Esquece-se, entretanto de que a tomada de decisão mais simples e urgente seria validar tais dados. E isto se pode fazer através de duas análises simples, ou seja, determinação de Coeficientes de Variação e/ou de *outliers*, saber se existem *outliers* no conjunto de dados obtidos (SCHUBERT; ZIMEK; KRIEGEL, 2014). Dessa forma, não se recomenda dar início a análises sofisticadas sem um grupo de dados preliminarmente validados.

Define-se como coeficiente de variação (CV) a razão entre o desvio padrão (s) de um conjunto de pontos (desvio-padrão da amostra) e a média desse mesmo conjunto (\bar{x}):

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \quad (27)$$

Portanto, não adianta trabalhar com métodos estatísticos sofisticado caso esta primeira sondagem não indicar um conjunto adequado de valores experimentais. Para dar prosseguimento à análise dos dados, um dos critérios a ser aplicado é apresentado no Quadro 1:

Quadro 1 – Critérios para julgamentos de dados experimentais disponíveis

Critério	Diagnóstico sobre os dados
$CV \leq 0,2$	Dados ótimos (baixa dispersão)
$0,2 < CV \leq 0,3$	Dados bons (média dispersão)
$CV > 0,3$	Dados ruins (alta dispersão)

Adaptado de Calado e Montgomery (2003)

Conforme o Quadro 1, dados com dispersão abaixo de 10% são considerados ótimos. Contudo, tais critérios sobre a validade dos dados disponíveis deverão também levar em consideração a natureza do sistema sobre observação. Um exemplo sobre esse tipo de sistema é se trabalhar com microrganismos. Neste caso, dificilmente um ser vivo, como são caracterizados, teriam as mesmas reações para reproduzirem um mesmo comportamento sob as mesmas condições experimentais. De forma semelhante existem outros sistemas, tais

como processos ambientais, produção de compósitos, entre outros, com uma variabilidade ou dispersão intrínseca que não se pode reduzir por uma simples vontade. Dados com CV médio, ou seja, entre 20% e 30%, têm como opção de redução da dispersão aumentar o tamanho da amostra (ANJO *et al.*, 2009). Contudo, nem sempre essa é uma estratégia que tem dado bons resultados. Dados com CV acima de 30% devem ser descartados, ou ter sua técnica de obtenção mais bem entendida e desenvolvida pelo analista.

Existem várias técnicas de detecção de dados conhecidos como *outliers*, os quais têm como tradução “pontos fora do conjunto de dados”. Uma maneira clássica de se detectar um ‘outlier’ é calcular o módulo da diferença entre a média (\bar{x}) e o valor do dado investigado (x_i) e dividir este resultado pelo desvio-padrão da amostra (s). O critério utilizado para descarte desse outlier é (CALADO; MONTGOMERY, 2003):

$$\frac{|x_i - \bar{x}|}{s} \leq 2 \quad (28)$$

Uma outra opção na detecção de *outliers* é o uso de gráficos do tipo *Box-Plot* (DAWSON, 2011). Observa-se na Figura 5 a estrutura desse tipo de gráfico, gerado a partir de um conjunto de um mínimo de cinco pontos, a mediana destes dados ou a média, a média/mediana menos um desvio-padrão (primeiro quartil – Q1) e a média/mediana mais um desvio-padrão (terceiro quartil – Q3). Observa-se ainda, os pontos denominados de “bigodes” ou *Whiskers* que representam a média mais ou menos 2 desvios-padrão. Qualquer ponto desta estrutura representa um outlier. O que fazer com o referido *outlier*? Recomenda-se repetir o experimento que levou ao referido *outlier*. Repetindo-se o valor, então não é um *outlier* e não se deve descartar o dado; tentar então entender a discrepância associada ao valor obtido. Muitos fenômenos de interesse foram identificados a partir de pontos inicialmente identificados como *outliers*. Não sendo reproduzido, tira-se o ponto problema do conjunto de dados para que o conjunto amostral possa representar adequadamente o fenômeno estudado (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

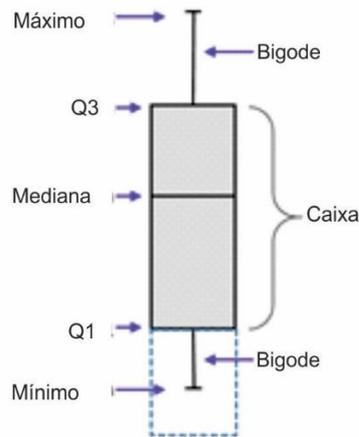


Figura 5 – Estrutura de um gráfico do tipo *Box-Plot* para detecção de pontos *outliers* em uma amostra de dados experimentais

De posse dos dados analisados preliminarmente deve-se partir para o objetivo principal da análise de dados. Pretendendo-se reduzir o número de experimentos, deve-se então planejar experimentos adequados ao que se deseja realizar e, dessa forma, tirar conclusões a respeito de variáveis independentes, ou fatores, que são estatisticamente significativos. Aqui deve-se perceber que em um planejamento experimental estatístico chega-se, de bônus, a um modelo matemático muito simples. Aqui também se deve refletir sobre a validade de um planejamento. No caso de um fenômeno não poder ser representado por um modelo matemático deste porte, o mais complexo é uma parábola, não se deve adotar um planejamento experimental para obtenção de um modelo de simulação do mesmo.

Ainda valem ser ressaltadas as recomendações de Meyers e Montgomery (2002) sobre o uso de métodos estatísticos para o planejamento experimental, que são:

- Conhecimento técnico específico, não estatístico sobre o problema deve ser usado;
- Delineamento experimental deve ser o mais simples possível;
- Reconhecimento da diferença entre o que é significativo estatisticamente e o que é significativo na prática e,
- Reconhecimento de que a experimentação é um processo iterativo.

A primeira questão a ser respondida em um teste estatístico de Análise de Variância, também denominada de ANOVA (RODRIGUES; IEMMA, 2005), é:

- a) Esses níveis são realmente diferentes entre si?

Dessa forma, deseja-se verificar então a existência de diferenças entre as respostas médias dos tratamentos. Neste caso o procedimento utilizado para se inferir sobre tais diferenças foi a Análise de Variância, também denominado de ANOVA. O referido teste estatístico baseia-se em duas hipóteses. A primeira hipótese H_0 , também chamada de hipótese de nulidade, admite que não existem diferenças significativas entre as médias:

- H_0 : as médias dos tratamentos são todas iguais.

b) A segunda hipótese, H_1 , também chamada de hipótese alternativa, considera que existem diferenças significativas entre as médias e, portanto, elas não são todas iguais.

- H_1 : as médias dos tratamentos não são todas iguais.

Usa-se o teste de “F” Box e Wetz (1973) como critério de avaliação das hipóteses sobre diferenças entre médias de tratamentos. Realiza-se a ANOVA para se poder concluir, com um certo nível de confiança (5%), que os tratamentos (resultados) são ou não são significativamente diferentes entre si.

Quando é feita a análise de variância de um experimento com apenas dois tratamentos, pode-se visualizar apenas pela média qual o melhor tratamento. Porém, quando há mais de dois tratamentos e se faz apenas o teste de “F” (teste que mostra se existe diferença entre as médias dos tratamentos) não se pode indicar qual o melhor tratamento. Neste caso, é necessário aplicar um teste de comparação de médias dos tratamentos, daí podendo concluir qual o melhor tratamento (BOX; WETZ, 1973).

Os testes de comparação de média servem como um complemento para o estudo da análise de variância. Há vários testes de comparação de médias, entre os quais pode-se citar: teste de Tukey, teste de Duncan, teste de Scheffé, teste de Dunnet e teste de Bonferroni (MEYERS; MONTGOMERY, 2002).

O teste de Tukey permite testar qualquer contraste, sempre, entre duas médias de tratamentos, ou seja, não permite comparar grupos entre si. O teste baseia-se na Diferença Mínima Significativa – DMS (Δ). A estatística do teste de Tukey é dada da seguinte forma:

$$\Delta = q \sqrt{\frac{QMRes}{r}} \quad (29)$$

em que, (q) é a amplitude total “studentizada” (ANJO *et al.*, 2009), (QMR_{es}) é o quadrado médio do resíduo, e (r) é o número de repetições. O valor de (q) depende do número de tratamentos e do número de graus de liberdade do resíduo. Também, em um teste de comparações de médias, deve-se determinar um nível de significância (α) para o teste. Normalmente, utiliza-se o nível de 5% de significância para estudos em Engenharia.

Como o teste de Tukey é, de certa forma, independente do teste F, é possível que, mesmo sendo significativo o valor de $F_{calculado}$, não se encontrem diferenças significativas entre contrastes de médias.

1.3.8 Considerações Sobre a Revisão

Na elaboração de um equipamento de FAD eficiente não se tem apenas interesse em conhecer o perfil de velocidades descrito numa curva cinética, portanto de (k) e (n) , mas também dos valores de equilíbrio (X_{∞}, t_m) . O motivo do interesse por estes últimos parâmetros é atribuído a:

- A falta de informação sobre o tempo de residência num protótipo industrial é sinal de um equipamento mal dimensionado;
- O excesso de etapas e complexidade do circuito fluidodinâmico é sinal de layout inadequado;
- A pouca aproximação às condições de equilíbrio, que se traduz em baixa eficiência das etapas e excesso de massa reciclada, é sinal de equipamento mal operado.

Necessita-se, portanto definir critérios de otimização para o projeto, a partir de estudos de laboratório – tempo espacial em regime batelada, por exemplo. Dessa forma, alguns mecanismos de melhoria para o funcionamento dos equipamentos, já em escala de bancada, seriam:

- Aumentar o contato entre a substância desejada e as microbolhas para formação dos flocos (microbolhas e gotículas de óleo);
- Desenvolver uma técnica para ajuste da retirada da espuma oleosa em estado estacionário, de forma a aumentar o valor da eficiência de separação água-óleo nas condições de equilíbrio, promovendo um consequente aumento da eficiência real do processo;
- Utilizar estágios em série para reduzir a probabilidade de ocorrer um “curto-circuito” da substância a ser removida.

1.4 REFERÊNCIAS

ABERNATHY, M. W., "Design of Gravity Settlers," Encyclopedia of chemical processing and design, J. J. McKetta, Exec. Ed., M. Dekker, Inc., Vol. 25, New York, p. 77. Also, **Hydrocarbon Processing**, Sept. 1977, p. 199, 1987.

ABYANEH S.A.; FAZAELIPOOR M.H. Evaluation of rhamnolipid (RL) as a biosurfactant for the removal of chromium from aqueous solutions by precipitate flotation. **Journal of Environmental Management**. v.1, 165, p.184-7, 2016.

AFRAM, A.; JANABI-SHARIFI, F. Effects of dead-band and set-point settings of on/off controllers on the energy consumption and equipment switching frequency of a residential HVAC system. **Journal of Process Control**, v. 47, p. 161-174, 2016.

ALBUQUERQUE, C. A.; LUNA- FINKLER, L. C.; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; MENEZES, C. T. B.; SARUBBO, L. A. Evolution of biosurfactant for removal metal ions from aqueous effluent using flotation techniques. **International Review of Chemical Engineering**, v. 4, 2012.

ALMEIDA, D.G.; SOARES DA SILVA, R.C.F.; LUNA, J.M.; RUFINO, R.D., SANTOS, V.A.; BANAT, I.M.; SARUBBO, L.A. Biosurfactants: Promising molecules for petroleum biotechnology advances. **Frontiers Microbiology**, v. 7, p. 17-18, 2016.

ALVES, W.C., **Manual para Aproveitamento Emergencial de Águas Cinza do Banho e da Máquina de Lavar** - São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 32 p, 2016.

ANDERSON JD. **Computational Fluid Dynamics**. McGraw-Hill; 1995.

ANDERSSON B, ANDERSSON R, HÅKANSSON L, MORTENSEN M, SUDIYO R. Computational fluid dynamics for engineers. **Cambridge University Press**. 2011.

ANDERSSON, B.; ANDERSSON, R.; HAKANSSON, L.; MORTENSEN, M.; SUDIYO, R.; VAN WACHEM, B.; HELLSTR, L., Computational fluid dynamics for engineers. New York: **Cambridge University Press**, ISBN 978-1-107-01895-2 H, 2012.

ANJO, A; GIOLO, S. R.; CAMARINHA FILHO, J. A.; MATUDA, N. S.; WINTER, E. M. W. **Notas de Aulas de Estatística II**. Departamento de Estatística da UFPR. Curitiba, 146 p, 2009.

ASIMIEA, O.A.; SAM-WOBO, S.O. The impact of hydrocarbon waste from brass oil terminal on the Phytoplankton and Periphyton communities of lower Brass River, Niger Delta, Nigeria. **Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences**, v. 2, p. 729-733, 2011.

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**
- ASSADI, M.; TABATABAEE, M. S. Biosurfactants and their Use in Upgrading Petroleum Vacuum Distillation Residue: A Review. **International Journal of Environmental Research**, v. 4, p. 549-572, 2010.
- AZIZI, K.; NIKAZAR, M., Characterization of chemical demulsification of oil in water emulsion: comparison between a kinetics model and laboratory experiments. **Petroleum Science and Technology**, v. 33, p. 8, 2015.
- BACHMANN, R.T.; JOHNSON, A.C.; EDYEAN, R.G.J. Biotechnology in the petroleum industry: An overview. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 86, p. 225-237, 2014.
- BALSAMO, M.; ERTO, A.; LANCIA, A., Chemical demulsification of model water-in-oil emulsions with low water content by means of ionic liquids. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 34, n. 01, p. 273-282, January-March, dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20170341s20150583, 2017.
- BANAT, I.M.; FRANZETTI, A.; GANDOLFI, I.; BESTETTI, G.; MARTINOTTI, M.G.; FRACCHIA, L.; SMYTH, T.J.; MARCHANT, R. Microbial biosurfactants production, applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 87, p. 427–444, 2010.
- BANISI S, FINCH J. Technical note reconciliation of bubble size estimation methods using drift flux analysis. **Minerals Eng.**, v. 12, n. 7, p. 1555-1559, 1994.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 2ª ed., Ed. Unicamp: Campinas, 2002.
- BARROS, F.F.C; QUADROS, C.P.; PASTORE, G.M. Propriedades emulsificantes e estabilidade do biossurfactante produzido por *Bacillus subtilis* em manipueira. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 979-985, 2008.
- BERRÍO, J. C.; LÓPEZ, J.; CRISTANCHO, P.; GALLO, J.; GUERRERO, E.; RATKOVICH, N. Evaluation of a Dissolved air flotation system for different operating conditions. **Revista de Ingeniería**, n. 41, p. 46-52, 2014.
- BHOLEA, M.R.; JOSHIA, J.B.; RAMKRISHNAB, D., CFD simulation of bubble columns incorporating population balance modeling. **Chemical Engineering Science**, n. 63, p. 2267 – 2282. doi:10.1016/j.ces.2008.01.013, 2008.
- BIO by Deloitte, Optimising water reuse in the EU – **Final Report Prepared for the European Commission (DG ENV)**, Part I. In collaboration with ICF and Cranfield University, 2015.

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**
- BOGNOLO, G. Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.152, p. 41-52, 1999.
- BOX, G. E. P.; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function.** University of Wisconsin Technical Report, Madison, n. 9, 1973.
- BOYES, W. **Instrumentation Reference Book.** Burlington: Butterworth–Heinemann, 2010.
- BROŽEK, M.; MŁYNARCZYKOWSKA, A., Analysis of kinetics models of batch flotation. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 41, p. 51-65, 2007.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C., Planejamento de experimentos usando o estatística. Rio de Janeiro: **E-paperes Serviços Editoriais**, 260 p, 2003.
- CEIVAP, Deliberação nº 15, de 04 de novembro de 2002. Dispõe sobre medidas complementares para a implantação da cobrança pelo uso de recursos hídricos na Bacia do Rio Paraíba do Sul a partir de 2002, em atendimento a Deliberação CEIVAP nº 08/2001.
- CONAMA **Conselho Nacional de Meio Ambiente.** Brasília, 2011. Resolução nº 430<www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>. Acesso em: 28 de novembro de 2016.
- CORTIS, A.; GHEZZEHEI, T. A. On the transport of emulsions in porous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 1-4, 2007.
- COSTA, A.S.; ROMÃO, L.P.; ARAÚJO, B.R.; LUCAS, S.C.; MACIEL, S.T.; WISNIEWSKI JR., A.; ALEXANDRE, M.R. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. **Bioresource Technology**, v. 105, p. 31-39, 2012.
- COUTO, H.J.B.; MELO, M.V.; MASSARANI, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. **Braz. J. Chem. Eng.** [online], v. 21, n. 1, p. 83-91. ISSN 0104-6632. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322004000100009>, 2004.
- CUTTING, G.W.D. (1984), In: Ives K. (Ed.), **The Scientific Basis of Flotation**, Londres Martinus Nijhoff Publishers, 213 p, 1984.
- DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems: distribution of residence times. **Chem. Eng. Sci.**; v. 2, p. 1-13, 1953.
- DARMANA, D.; DEEN, N.G.; KUIPERS, J.A.M., Parallelization of an Euler–Lagrange model using mixed domain decomposition and a mirror domain technique: Application to dispersed

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**
- gas–liquid two-phase flow. **Journal of Computational Physics**, v. 220, p. 216–248. doi:10.1016/j.jcp.2006.05.011, 2006.
- DAWSON, R., How Significant Is A Boxplot Outlier? **Journal of Statistics Education**, v. 19, n. 2, p. 1-13, 2011.
- DEHKORDI, P. B.; COLOMBO, L. P. M.; GUILIZZONI, M.; SOTGIA, G. CFD simulation with experimental validation of oil-water core-annular flows through Venturi and Nozzle flow meters. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, DOI: 10.1016/j.petrol.2016.10.058, 2016.
- DIAS, C. A. Técnicas Avançadas de Instrumentação e Controle de Processos Industriais: ênfase em petróleo e gás. **Technical Books Editor**, v. 2, 2012.
- DOBBY G, YIANATOS J, FINCH J. Estimation of bubble diameter in flotation columns from drift flux analysis. **Can Metall Q.**, v. 27, n. 2, p. 85-90, 1988.
- EDZWALD, J. K.; HAARHOFF, J. **Dissolved Air Flotation for Water Clarification**. New York: McGraw-Hill, 2013.
- EKOTT, E. J.; AKPABIO E. J., A review of water-in-crude oil emulsion stability, destabilization and interfacial rheology. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 5, p. 447, 2010.
- ELRAIES, K. A.; TAN, I.M. The application of a new polymeric surfactant for chemical EOR. In ROMERO-ZERÓN, L.; Introduction to enhanced oil recovery (EOR) processes and bioremediation of oil-contaminated sites. **Intech Journal**, p. 45–70, 2012.
- FINCH, J.A., DOBBY G.S. Column flotation, **Pergamon Press**, 1st Ed.; 1990.
- FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 4 ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2012.
- FULLER, S. The secret life of science in the second world war. **New Scientist**, v. 220, p. 48-49, 2013.
- GALDINO, A. R. **Estratégia de controle de um processo de flotação por ar dissolvido de separação água-óleo**, 79 p., Programa de Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais. Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2015.
- GOODALL, C.M.; O'CONNOR, C.T. Residence time distribution studies in a flotation column. Part I: The modelling of residence time distributions in a laboratory column flotation cell. **Int. J. Miner. Process.**; v. 31, p. 97-113, 1991.

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**
- GUAN, X.; YANG, N., CFD simulation of pilot-scale bubble columns with internals: Influence of interfacial forces. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 126, p. 109-122. doi.org/10.1016/j.cherd.2017.08.019, 2017.
- HAARHOFF J.; EDZWALD, J.K., Adapting dissolved air flotation for the clarification of seawater. **Desalination**, v. 311, p. 90–94. Doi.org/10.1016/j.desal.2012.10.035, 2013.
- HARMSSEN, J., **Industrial Process Scale-Up**, Amsterdam: Elsevier, 2013.
- HENAUTH, R. C. S. **Produção de microbolhas utilizando a indução de ar atmosférico para melhoria do processo de produção de flotação por ar dissolvido**, 115 p., Programa de Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais. Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2015.
- HIDALGO, M. C.; GARCIA, C. Friction compensation in control valves: Nonlinear control and usual approaches. **Control Engineering Practice**, v. 58, p. 42-53, 2017.
- HUANG, G.; XU, H.; WU, L.; LI, X.; WANG, W., Research of novel process route and scale-up based on oilwater separation flotation column, **Journal of Water Reuse and Desalination**, p. 1-12. doi: 10.2166/wrd.2017.090. 2017.
- ITYOK00UMBUL, M.T., KOSARIC, N. AND BULANI, W. Parameter estimation with simplified boundary conditions. **Chem. Eng. Sci.**; v. 43, n. 9, p. 2457-2462, 1988.
- IVANOVA, T.; RANCHEV, M.; NISHKOV, I., Column flotation machines - trends and applications. **Journal of Mining and Geological Sciences**, v. 60, n. 2, Mining, Technology and Mineral Processing, 2017.
- JAGODNIK, K.; BLANA, D.; BOGERT, A. J. D.; KIRSCH, R. F. An optimized proportional-derivative controller for the human upper extremity with gravity. **Journal of Biomechanics**, v. 48, p. 3692-3700, 2015.
- KNEESE, A. V. **The Economics of Regional Water Quality Management**. New York: RFF Press Water Policy Series, 2011.
- KUYUKINA, M.S.; IVSHINA, I.B.; GARVIN, A.Y.; PODOROZHKO, E.A.; LOZINSK, V.I.; JEFREE, C.E.; PHILIP, J.C. Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system. **Environment International**, v. 31, p. 155-161, 2005.
- LEBRERO, R.; ESTRADA, J.M.; MUÑOZ, R.; QUIJANO, G. Toluene mass transfer characterization in a biotrickling filter. **Biochemical Engineering Journal**, v. 60, p. 44-49, 2012.

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**
- LEE, S. M.; LEE, H. C.; HA, J. S.; SEONG, P. H. Development of digital device based work verification system for cooperation between main control room operators and field workers in nuclear power plants. **Nuclear Engineering and Design**, v. 307, p. 1-9, 2016.
- LEVENSPIEL, O. Part II: Flow Patterns, Contacting, and Non-Ideal Flow, In: **Chemical Reaction Engineering**. 3th Ed., John Wiley&Sons, USA, p. 257-366. 1999.
- LI, X.; HUANG, Z. J. An inverted classroom approach to educate MATLAB in chemical process control. **Education for Chemical Engineers**, v. 19, p. 1-12, 2017.
- LIMA, O.A., LEAL FILHO, L. S., SILVA, A. L., MOURA, A. J. Distribuição de tempos de residência da polpa em células mecânicas de flotação. **Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 58, n. 3, p. 213-218, 2005.
- LIN, C.W.; CHEN, L.H.; YET-POLE, I.; LAI, C.Y. Microbial communities and biodegradation in lab-scale BTEX-contaminated groundwater remediation using an oxygen-releasing reactive barrier. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 33, p. 383-391, 2010.
- LIN, M.; YUHUA, L.; WEIWEI, C.; HUI, W.; XIAOKE, H. Use of bacteria-immobilized cotton fibers to absorb and degrade crude oil. **International Biodeterioration and Biodegradation**. V. 88, p. 8–12, 2014.
- LINDGREN, E.; BROMAN, P., Aspects of Flotation Circuit Design. **Concentrates**, v. 1, n. 6, p. 23-36, 1976.
- LIU, S. H.; GUO, D.; XIE, G. X. Water film confined in a nanoscale gap: surface polarity and hydration effects. **Journal of Applied Physics**. v. 108, p. 084315–084322, 2010.
- LIU, Z.; LIU, J.; GARDNER, W. S.; SHANK, G. C.; OSTROM, N. E. The impact of Deepwater Horizon oil spill on petroleum hydrocarbons in surface waters of the northern Gulf of Mexico. **Deep-Sea Research II**, v. 129, p. 292-300, 2014.
- LOIZOU, K.; KOUTROLIS, E. Water level sensing: State of the art review and performance evaluation of a low-cost measurement system. **Measurement**, v. 89, p. 204-214, 2016.
- LONG, X.; ZHANG, G.; HAN, L.; MENG, Q. Dewatering of floated oily sludge by treatment with rhamnolipid. **Water Research**, v. 47, p. 43, 03-4311, 2013.
- LÓPEZ-SAUCEDO F, URIBE-SALAS A, PÉREZ-GARIBAY R, MAGALLANES-HERNÁNDEZ L, LARA-VALENZUELA C. Modelling of bubble size in industrial flotation columns. **Can Metall Q.**, v. 50, n. 2, p. 95-101. 2011.

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**
- MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. **Oilfield Processing.** Penn Well Publishing Company. University of Tulsa. Tulsa, Oklahoma, 1995.
- MANKOSA, M.J., LUTTRELL, G.H., ADEL, G.T. AND YOON, R.H. A study of axial mixing in column flotation. **Int. J. Miner.Process.**; v. 35, n. 1, p. 51-64, 1992.
- MARCHANT, R.; BANAT, I.M.; Microbial biosurfactants: challenges and opportunities for future exploitation. **Trends in Biotechnology**, v.11, p. 558–565, 2012.
- MATSUI, T.; NAMIHIRA, T.; MITSUTA, T.; SAEKI, H. Removal of Oil Tank Bottom Sludge by Novel Biosurfactant, JE1058BS. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 55, p. 138-141, 2012.
- MAVROS, P.; DANILIDOU, A. Mixing in flotation columns. Part II. Liquid-phase residence time distributions studies. **Miner. Eng.**, v. 6, n. 7, p. 707-719, 1993.
- MÉNDEZ, D.A.; GÁLVEZ, E.D., CISTERNAS L.A., Modeling of grinding and classification circuits as applied to the design of flotation processes. **Computers & Chemical Engineering.**, v. 33, n. 1, p. 97-111, 2009.
- MENEZES, C. T. B.; BARROS, E. C.; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; SARUBBO, L. A. Replacing synthetic with microbial surfactants as collectors in the treatment of aqueous effluent produced by acid mine drainage using the dissolved air flotation technique. **Applied Biochemistry Biotechnology**, v. 163, p. 540–546, 2011.
- MENEZES, C.T.B.; ISIDORO, G.; ROSA, J.J.; RUBIO, J.; LEAL-FILHO, L.S.; GALATTO, S.L.; SANTO, E.L. Tratamento de drenagem ácida de mina: experiência da Carbonífera Metropolitana. In: **XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, Florianópolis/SC. Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, p. 599-607. 2004.
- MENEZES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 235-240, 2012.
- MEYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; **Response surface methodology**, Wiley: New York, 2002.
- MLYNARCZYKOWSKA, A.; BROZEK, M. Analysis of kinetics models of batch flotation. **Physicochemical Problems of Mineral**, v. 41, p. 51-65, 2007.

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 3rd. ed. New York: J. Wiley & Sons, 649 p, 2001.
- MUTHUSAMY, K.; GOPALAKRISHNAN, S.; RAVI, T. K.; SIVACHIDAMBARAM, P. Biosurfactants: properties, comercial production and application. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 94, p. 736-747, 2008.
- NASCIMENTO, L. A.; SARUBBO, L. A.; MOURA, A. E.; dos SANTOS, V. A. BENACHOUR, M. Dimensionamento de Wetland construído para separação água-derivados de petróleo. **In: Rio Oil & Gas Expo and Conference 2014**, Rio de Janeiro, 2014.
- OLEGARI, P. J.; PACHECO, J. A., **Análise estatística usando o Statistica 6.0.** Departamento de Informática e Estatística do Centro de Tecnologia da UFSC, Florianópolis, 2004.
- OLIVEIRA, M.L.M.; AQUINO, J.A., Aspectos relevantes das colunas de flotação. *Holos*, v. 22, p. 44-52, 2006.
- PFEIFER, T.; BENZ, M.; ENGELMANN, B.; HAFNER, P. High precision ultrasonic on-machine measurement. *Measurement*, v. 39, p. 407-414, 2006.
- PIOLTINE, A.; REALI, M.A.P. Influência do tamanho de flocos e da concentração de ar dissolvido na eficiência da flotação. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, n. 3, p. 513-523. <https://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522015020000090030>, 2015.
- REN, C.; MA, S. Generalized proportional integral observer based control of an omnidirectional mobile robot. *Mechatronics*, v. 26, p. 36-44, 2015.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos:** uma estratégia sequencial de planejamento. 1 ed. Campinas: casa do Pão Editora, 207 p, 2005.
- RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 139-155, 2002.
- SANTOS, A.R. **Estudo do Comportamento Dinâmico de Colunas de Flotação Utilizando Técnicas Nucleares.** 134p. Dissertação (Mestrado) - CDTN/CNEN, Belo Horizonte – MG (Brasil), 2005.
- SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. *Chemosphere*, v. 144, p. 671-680, 2016.

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**
- SCHUBERT, E.; ZIMEK, A.; KRIEGEL, H.P., Generalized outlier detection with flexible kernel density estimates. **In Proceedings of the 14th SIAM International Conference on Data Mining (SDM)**, Philadelphia, PA, p. 542–550, b. doi: 10.1137/1.9781611973440.63, 2014.
- SCHWEITZER, P. A., **Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineering.** Ney York: McGrall-Hill, 346 p, 1979.
- SHARAFIAN, A.; DAN, P. C.; HUTTEMA, W.; BAHRAMI, M. Performance analysis of a novel expansion valve and control valves designed for a waste heat-driven two-adsorber bed adsorption cooling system. **Applied Thermal Engineering**, v. 100, p. 1119-1129, 2016.
- SHEN, Y.; YANAGIMACHI, K., **CFD-aided cell settler design optimization and scale-up: Effect of geometric design and operational variables on separation performance**, v. 27, Issue 5, p. 1282–1296, 2011.
- SHI W.; LI, G.; YANG, J.; ZONG, Y.; YANG, X., CFD-Pbm modelling of gas-liquid two-phase flow in bubble column reactors with an improved breakup kernel accounting for bubble shape variations. **In: 13th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics.** Portoroz – Slovenia, 17-19 July, p. 224-230, 2017.
- SHUKLA, S. C.; KUNDU, G.; MUKHERJEE, D. Study of gas holdup and pressure characteristics in a column flotation cell using coal. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 636-642, 2010.
- SILVA, N. M. P. R.; SILVA, F. C. P. R.; MOURA, A. E.; SARUBBO, L. A.; SANTOS, V. A., Dimensionamento de câmara de FAD para tratamento de água Oleosas. **In: 7º Encontro Internacional das Águas**, Recife-PE, 15 a 19 de maio, 2013.
- SILVA, N.M.P.R.; SILVA, F. C. P. R. E.; LUNA, J. M.; BENACHOUR, M.; SANTOS, V. A. ; **Sarubbo L.** Development of a centrifugal pump adapter to produce microbubbles. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, v. 57, p. 1201-1206, 2017.
- SILVA, P.K.L; NETO, A.D.D; MELO, J.L.S. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal.**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- SOUZA, E.C.; VESSONI-PENNA, T.C.; SOUZA OLIVEIRA, R.P. Biosurfactant-enhanced hydrocarbon bioremediation: An overview. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 89, p. 88-94, 2014.

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**
- TANSEL, B.; PASCUAL, B. Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use: Pilot-scale investigation for estuarine and near shore applications. **Chemosphere**, v. 85, p. 1182-1186, 2011.
- TAQVIA, S.A.; TUFAA, L.D.; MUHADIZIRA, S. Optimization and dynamics of distillation column using Aspen Plus®, **Procedia Engineering.**, v. 148, p. 978–984. doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.484, 2016.
- THOMAZINI, D.; ALBUQUERQUE, P. U. B. **Sensores Industriais: Fundamentos e Aplicações.** São Paulo: Érica, 2013.
- TIENTENBERG, T.; LEWIS, L. **Environmental and Natural Resource Economics.** 10 ed. New York: Routledg, 2015.
- VAN HAMME J.D.; SINGH A.; WARD O.P. Physiological aspects Part 1 in a series of papers devoted to surfactants in microbiology and biotechnology. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 604-620, 2006.
- VASCONCELOS, R.S; HENAUTH, R.C.S.; MOURA, E.A.; SANTOS, V.A.; SARUBBO, L.A., Strategy for a scale-up correlation in a dissolved air flotation chamber. **Chem. Eng. Technol.**, v. 38, n. 5, p. 813-818. DOI: 10.1002/ceat.201400665, 2015.
- VERSTEEG HK, MALALASEKERA W. **An introduction to computational fluid dynamics: The finite volume method.** Prentice Hall, 2007.
- WADDICOR, D. A.; FUENTES, E.; AZAR, M.; SALOM, J. Partial load efficiency degradation of a water-to-water heat pump under fixed set-point control. **Applied Thermal Engineering**, v. 106, p. 275-285, 2016.
- WAISI, B. I. H. **Produced water treatment for beneficial use: emulsified oil removal.** Tese (Doutorado). Enschede, the Netherlands: Universiteit Twente.146 p, 2016.
- WANG, H.; YANG, J.; LEI, S.; WANG, X. Comparing the effect of biosurfactant and chemical surfactant on bubble hydrodynamics in a flotation column. **Water Science & Technolog**, v. 68, p.783-790, 2013.
- WEISSENBRUNNER, A.; FIEBACH, A.; SCHMELTER, S.; BÄR, M.; THAMSEN, P. U.; LEDERER, T. Simulation-based determination of systematic errors of flow meters due to uncertain inflow conditions. **Flow Measurement and Instrumentation**, DOI: 10.1016/j.flowmeasinst.2016.07.011, p. 1-15, 2016.

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas**.
- WHITE, F.M.; CHUL, R.Y., **Fluid Mechanics**. New York: McGraw-Hill Education, 848 p, 2016.
- WILCOX, J.; NASIRI, F.; BELL, S.; RAHAMAN, M. S. Urban water reuse: A triple bottom line assessment framework and review. **Sustainable Cities and Society**, v. 27, 448-456, 2016.
- XU, B.; SU, Q.; ZHANG, J.; LU, Z. Analysis and compensation for the cascade dead-zones in the proportional control valve. **ISA Transactions**, DOI: 10.1016/j.isatra.2016.10.012, 2016.
- XU, H.; LIU, J.; WANG, Y.; DENG, X.; LI, X., Oil removing efficiency in oil–water separation flotation column, **Journal Desalination and Water Treatment**, v. 53, p. 2456-2463, <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.908413>, 2015.
- XUAN, L.; XUFENG, X.; LI, C. Excitation condition analysis of guided wave on PFA tubes for ultrasonic flow meter. **Ultrasonics**, v. 72, p. 134-142, 2016.
- YEOH, G.H.; CHEUNG, C.P.; TU, J. **Multiphase Flow Analysis Using Population Balance Modeling**. New York: Butterworth-Heinemann, 359 p. ISBN: 978-0-08-098229-8, 2014.
- YEUNG, C.W.; LAW, B.A.; MILLIGAN, T.G.; LEE, K.; WHYTE, L.G.; GREER, C.W. Analysis of bacterial diversity and metals in produced water, seawater and sediments from an offshore oil and gas production platform. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 2095-2105, 2011.
- YIANATOS J, BERGH L, SEPULVEDA C, NÚÑEZ R. Measurement of axial pressure profiles in large-size industrial flotation columns. **Minerals Eng.**, v. 8, n. 1, p. 101-109, 1995.
- YIANATOS J, FINCH J, DOBBY G, XU M. Bubble size estimation in a bubble swarm. **J Colloid Interface Sci.**, v. 126, n. 1, p. 37-44, 1988.
- YOVANOVIC, A.P.: “Uma nova abordagem à tecnologia mineral: O modelo operacional”, **Revista Minérios**, v. 167, p. 26-33, 1991.
- YOVANOVIC, A.P., **Engenharia da Concentração de Massa por Flotação: Fundamentos da Flotação**, v. 1, Belo Horizonte: Ciminelli e Salum (Eds.), 290 p, 2004.
- ZARGARANA, A.; MOZAFFARIB, E.; GIDDINGSC, D., Gas-liquid slip velocity determination in co-current column flotation. **Separation and Purification Technology**, v. 169, p. 6179–6186, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.018>, 2016.
- ZHANG, H.; FANG, S.; YE, C.; WANG, M.; CHENG, H.; WEN, H.; MENG X. Treatment of waste filtrate oil/water emulsion by combined demulsification and reverse osmosis, **Separation and Purification Technology**, v. 63, p. 264–268, China, 2008.

2. CAPÍTULO 2

CONCEPÇÃO DE UM PROTÓTIPO DE BANCADA DE UMA TORRE DE SATURAÇÃO INDUZIDA PARA SEPARAÇÃO DA MISTURA ÁGUA-ÓLEO

Leonardo Bandeira dos Santos², Rita de Cássia F. S. da Silva¹, Pedro P. Ferreira Brasileiro¹,
Leonie A. Sarubbo², Valdemir Alexandre dos Santos²

¹ Advanced Institute of Technology and Innovation (IATI), Rua Joaquim de Brito, 216, Boa Vista, Zip Code: 50070-280, Recife – Pernambuco, Brazil ;

² Centre for Sciences and Technology, Catholic University of Pernambuco, Rua do Príncipe, n. 526, Boa Vista, Zip Code: 50050-900, Recife – Pernambuco, Brazil.

2.1 RESUMO

Foi concebida e obtido um diagrama de operação com alta eficiência de separação água-óleo, uma torre de saturação induzida com estágios. Águas oleosas de diferentes origens têm constituindo-se em passivo ambiental de diferentes atividades industriais, dificultando o licenciamento ambiental dessas atividades, as quais envolvem manuseio de óleos e graxas de origem mineral ou vegetal. As estratégias utilizadas para aumentar a eficiência de remoção do óleo neste tipo de equipamento foram a saturação completa do efluente oleoso, antes da alimentação da torre, e a disposição dos estágios em série. Os corpos cilíndricos dos estágios foram confeccionados em acrílico para permitir a visualização das intensidades dos fluxos de microbolhas. Uma analogia com reatores de mistura perfeita com cinética de primeira ordem foi aplicada ao equipamento com auxílio dos dados experimentais. O valor da constante cinética k foi de $0,013 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e uma ordem do modelo cinético de 2, para uma variância explicada do ajuste por regressão não linear de 96,97%. A eficiência de separação água-óleo medida nos testes operacionais preliminares, sem o uso de coletores auxiliares para o processo de FAD foi de 89,0%. A ausência de partes móveis na composição da torre e estratégias de controle de nível por meio de selos hidráulicos deram ao equipamento maiores robustez e facilidade de operação.

Palavras-chave: Água oleosa; Protótipo de bancada; Geração de microbolhas; Separação líquido-líquido; Otimização numérica.

2.2 ABSTRACT

An operation diagram with high efficiency of water-oil separation, an induced saturation tower with stages was conceived and obtained. Oily waters of different origins have been constituted as environmental liabilities of different industrial activities, making it difficult to environmental licensing of these activities, which involve the handling of oils and greases of mineral or vegetable origin. The strategies used to increase the efficiency of oil removal in this type of equipment were the complete saturation of the oily effluent, before feeding the tower, and the arrangement of the stages in series. The cylindrical bodies of the stages were made in acrylic to allow the visualization of the intensities of microbubble fluxes. An analogy with perfect mixing reactors with first order kinetics was applied to the equipment with the help of the experimental data. The value of the kinetic constant k was $0.013 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ and an order of the kinetic model of 2, for an explained variance of the non-linear regression adjustment of 96.97%. The water-oil separation efficiency measured in the preliminary operational tests, without the use of auxiliary collectors for the FAD process was 89.0%. The absence of moving parts in the tower composition and level control strategies by means of hydraulic seals gave the equipment greater robustness and ease of operation.

Keywords: Water oily; Bench prototype; Microbubbles generation; Liquid-liquid separation; Numerical Optimization.

2.3 INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras são poluentes industriais comuns, cuja remoção é normalmente efetuada por separação gravitacional como decantação, centrifugação, flotação entre outros. Processos complexos e com necessidade de altos investimentos têm sido adotados, mas a ideia de baratear processos clássicos parece desafiar a mente de muitos pesquisadores. Dessa forma, tecnologias para melhorar eficiências de processos considerados clássicos como a flotação tem recebido contribuições importantes e frequentes (ETCHEPARE *et al.*, 2017).

Pela sua simplicidade de aplicação e alta eficiência relativa a flotação por ar dissolvido tem recebido atenção especial dos pesquisadores da área de processos de tratamento águas oleosas. Dessa forma, um processo recente de "coalescência-adsorção preferencial foi desenvolvido utilizado em uma coluna de flotação para separação óleo-água, dentro de uma estrutura única (HUANG *et al.*, 2017). A referida coluna de flotação é alimentada pelo topo, onde um fluxo de microbolhas de ar e partículas de carvão adsorvem as gotículas de óleo na região superior da coluna. Uma estrutura ciclônica na base da coluna complementa a associação dos processos de se separação conjugados. Contudo, apesar do aumento relativo com as eficiências combinadas dos dois processos, um componente adicional como partículas de carvão pode dar origem a uma parte do efluente com necessidade de novas técnicas de separação.

Apesar dos esforços de pesquisadores para implementarem flotadores com formatos mais eficientes, como os flotadores em coluna, estes equipamentos parecem não ter correspondido às expectativas de aumentar a eficiência de separação em relação ao espaço físico ocupado. Apesar do aumento do tempo de contato, devido ao comprimento da coluna, isto não tem sido traduzido em aumento de eficiência (CHI; MA; YANG, 2017). Recorrer ao auxílio de coletores especiais também parece que tem sido uma prática comum em busca de melhores desempenhos, para os flotadores por ar dissolvido. Contudo, esta estratégia parece necessitar de uma associação com uma estrutura física exaurida em relação às condições requeridas de mistura e tempo de contato. Em outras palavras, a obediência a determinada lei cinética deve permitir analogias que transformem uma simples coluna em vasos separadores dispostos em série. Com base nesta premissa e na disposição física usada em colunas de destilação, tais condições físicas foram reproduzidas neste trabalho como forma de adequar as condições de separação em um equipamento de flotação.

2.4 MATERIAIS E MÉTODOS

2.4.1 Simulação Preliminar de um Estágio da Torre em CFD

Foram iniciados os estudos de confecção de modelagem virtual (ANSYS) em 2D e testes das malhas para posterior simulação em CFD. Como o escoamento em estudo é relativamente complexo (água, óleo e microbolhas), esta etapa mostrou-se necessária para testar a implementação em uma situação preliminar.

Foi escolhida a geometria de um degrau descendente (*Backward Facing Step* - BFS), uma vez que o fenômeno abordado envolve um tipo de escoamento que apresenta regiões de recirculação, onde se encontram fortes gradientes, que geram diferentes tempos de residência para as gotículas do fluido. Estas simulações iniciais adotaram a “Abordagem Homogênea” de acoplamento. Isto implica que todas as partículas fluidas possuem o mesmo campo de velocidade e seguirão caminhos idênticos no escoamento. Esta consideração é razoavelmente aceita para partículas muito pequenas, em um escoamento do tipo microbolhas-água, com pouca diferença de velocidade, onde o arrasto é predominante (DEHKORDI *et al.*, 2016).

2.4.2 Protótipo de Bancada da Torre de Saturação Induzida - TSI

Uma torre de saturação induzida com estágios tem em princípio a função de um flotador por ar dissolvido (FAD) em coluna, mas com uma redução no espaço físico ocupado pelas câmaras de flotação convencionais. A disposição em estágios, a exemplo de uma coluna de destilação, permite dar ao equipamento o formato de uma torre, conforme o esquema do protótipo de bancada de uma torre de saturação induzida construído para estudos experimentais neste trabalho (Figura 1). A saturação do efluente com microbolhas, no protótipo, é realizada com auxílio de uma bomba centrífuga adaptada para gerar microbolhas sem a ajuda de compressor ou de tanque de saturação (HENAUTH *et al.*, 2015).

SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**

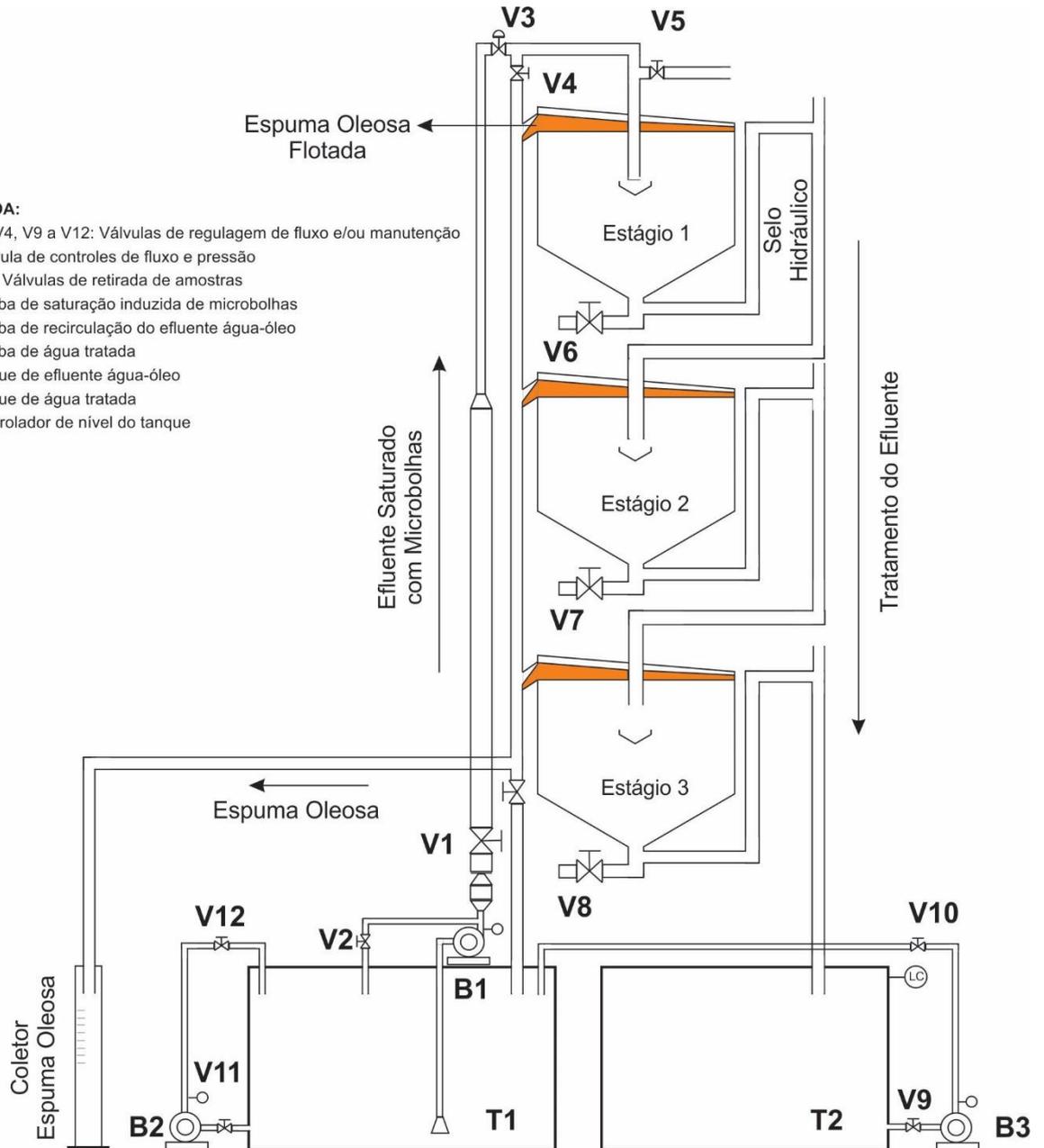


Figura 1 – Esquema com principais componentes do protótipo de bancada da torre de saturação induzida com estágios (BR 20 2017 016076 4)

Em cada estágio o fluxo afluyente, contendo microbolhas, é alimentado pelo topo. O grau de saturação da fase líquida com microbolhas diminui com o número de estágios pelo qual este líquido tenha passado. No interior do estágio parte das gotículas de óleo que foram mais rapidamente envolvidas por microbolhas (flocos), tomam a forma de uma espuma oleosa e ascendem para a superfície. Devido a esta formação de flocos mais leves que a fase líquida, esta espuma é descartada por uma saída lateral superior. Esta saída foi estrategicamente

SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**

projetada para facilitar o descarte da espuma oleosa formada em cada estágio. Adicionalmente, uma espécie de selo hidráulico mantém o nível de líquido constante no interior do estágio, permitindo a retirada de amostras na saída inferior do estágio e alimenta o estágio seguinte.

Basicamente a operação do protótipo de bancada gera dois tipos de efluentes em cada estágio (Figura 2). Um é a água tratada, com níveis de resíduo oleoso que depende das dimensões de cada estágio, isto é, do tempo espacial pouco acima de 10 minutos (COUTO; MELO; MASSARANI, 2004). O segundo é uma espuma oleosa formada na superfície livre do estágio. O formato planejado para a tampa do estágio, requeria uma redução gradativa de espaço físico para escoamento da espuma oleosa. Isto fez com que a espuma na superfície livre do estágio fosse empurrada na direção da abertura na parte lateral superior da tampa. Toda a espuma oleosa flotada deve ser enviada de volta para um decantador instalado à montante da torre, onde tanto o óleo contido na espuma pode ser recuperado por coalescência. Na base da torre um tanque de coleta retém a água tratada, a qual pode ser enviada para um reservatório de água de reuso.

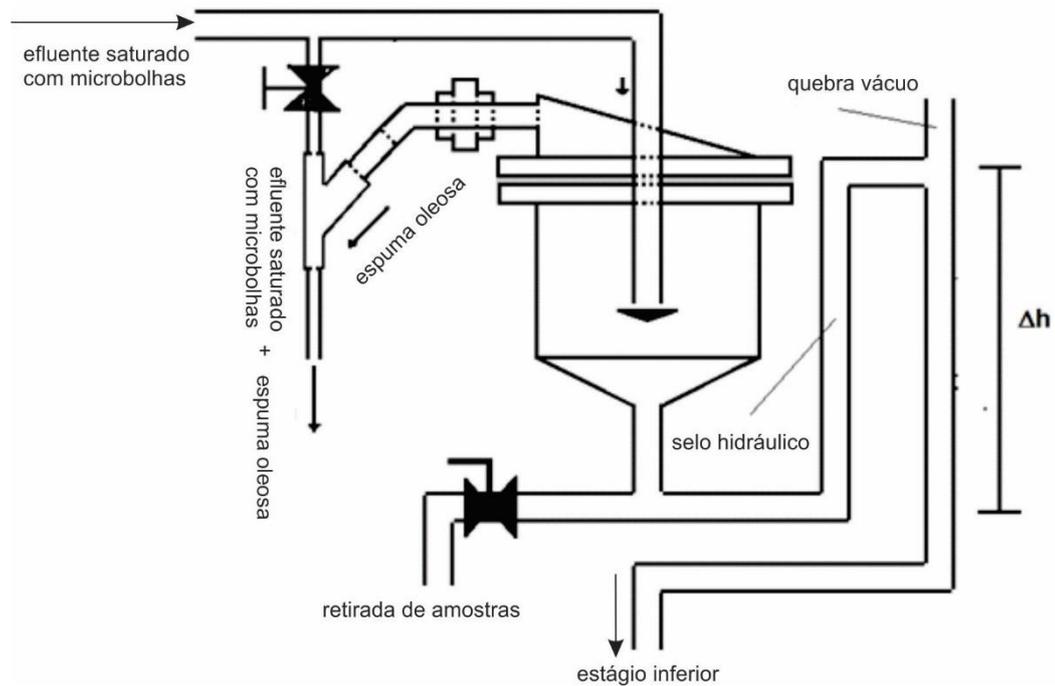


Figura 2 – Detalhes das entradas e saídas de material nos estágios do protótipo de bancada da TSI

2.4.3 Material de Confeção da TSI

Quando se trabalha com desenvolvimento experimental de equipamentos de processo, é aconselhável o desenvolvimento de protótipos em diferentes escalas. Os protótipos vão passando por transformações a medida em que certas características funcionais vão sendo definidas. Para isto, trabalha-se com materiais de fácil manuseio mecânico, mas de difícil adaptações às situações práticas. Por exemplo, o caso de se construir protótipos com materiais transparentes (vidro, acrílico, policarbonatos) dando origem a modelos físicos denominados de *cold model* (SANTOS *et al.*, 2013). Estes materiais têm a grande vantagem de facilitarem a visualização de importantíssimos fenômenos fluidodinâmicos, mas dificultam o andamento regular das tarefas por apresentarem problemas de vazamento, trincas, temperaturas e pressões reduzidas, entre outras limitações. Contudo, esses modelos a frio permitem modificações quase que totais, durante curtos períodos de observações, fato que com modelos metálicos demandariam longos períodos de tempo para implantação das referidas correções.

O protótipo de bancada deste trabalho teve seus estágios confeccionados em acrílico transparente e Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), este último utilizado para impressão em 3D. A transparência do material permitiu visualizações da intensidade e distribuições radial e axial de microbolhas. O ABS foi utilizado para a confecção dos cabeçotes dos estágios da TSI.

As tubulações foram confeccionadas em PVC rosqueável. tanto a bomba de microbolha quanto a bomba de descarga de efluente são do tipo centrífuga. Contudo, a bomba de geração de microbolhas deve ter altura manométrica para elevação de coluna de água, mínima de 50 m. Isto permite a operação da mesma em condições favoráveis à geração de microbolhas, numa faixa de 4,5 a 6,0 bar.

2.4.4 Sistema de Controle

O sistema de automação e controle do protótipo de bancada foi elaborado a partir de estratégias simples. O sistema de geração de microbolhas, constituído por um tanque pulmão, uma bomba centrífuga devidamente adaptada e tubulações de aspiração e recalque, monitorados por uma válvula de controle que mantém um fluxo adequado de microbolhas a partir do valor desejado da pressão na descarga da bomba centrífuga.

O nível de líquido no interior dos estágios é limitado a uma altura próxima da saída lateral superior, permitindo descarte apenas da espuma oleosa e retenção da fase líquida. Uma segunda estratégia para auxiliar o descarte da espuma, ainda mostrada pela Figura 2, foi a

colocação de uma trompa com uma sangria do próprio afluente, para auxiliar o arraste dessa espuma oleosa.

Uma tubulação em forma de selo hidráulico foi instalada em cada estágio para evitar acúmulo de material no interior do mesmo, direcionando o líquido para o estágio inferior. Para evitar a formação de zonas de baixa pressão, com conseqüente perturbações indesejadas ao escoamento, esta tubulação em forma de selo possui um tubo sobressalente atuando como quebra-vácuo. Para evitar a retenção de líquido no interior do estágio, a expressão de dimensionamento do diâmetro mínimo do selo hidráulico foi (HIBBELER, 2017):

$$d_{\min} = \sqrt[5]{\frac{(0,7854)^2 \cdot \left(\frac{P_0}{\gamma} - \Delta h\right) \cdot 2 \cdot g}{f \cdot L_{QV} \cdot Q_{MB}^2}} \quad (1)$$

Em que:

d_{\min} - Diâmetro interno mínimo do tubo utilizado como quebra-vácuo do nível dos estágios, m

P_0 - Pressão absoluta acima do nível do líquido, Pa

γ - Peso específico do líquido afluente, N/m³

Δh - Altura da coluna de líquido no interior do selo hidráulico, m

g - Aceleração gravitacional, m/s²

f - Coeficiente de atrito do material do tubo utilizado como selo hidráulico, -

L_{QV} - Comprimento do tubo utilizado como quebra-vácuo, m

Q_{MB} - Vazão de operação da bomba de geração de microbolhas na condição de operação do protótipo, m³/s.

2.4.5 Análise Cinética da Remoção de Óleo

Modelos fenomenológicos e por meio de Análise Dimensional têm sido desenvolvidos em busca de esclarecimentos sobre melhoras na eficiência de remoção de óleo em água (ALLIF

RADZUAN; ABIA-BITEO BELOPE; THORPE, 2016). A dependência da eficiência de remoção de partículas sólidas e/ou líquidas dispersas na água, em uma câmara de flotação por ar dissolvido (DAF) é considerada muito complexa (EDZWALD; HAARHOFF, 2012). O comportamento cinético de uma câmara de FAD, também denominada por reator de flotação (HAARHOFF; EDZWALD, 2004), é tratado fenomenologicamente em duas etapas. Numa primeira região chamada zona de contato, ou zona de reação, ocorre a interação do líquido com as microbolhas de ar formando os flocos. Numa segunda região chamada zona de separação, ou zona de clarificação ocorre a captura do floco para a camada de espuma oleosa na superfície livre do reator (BEHIN; BAHRAMI, 2012). Dessa forma, os referidos autores demonstraram uma grande preocupação com os diferentes comportamentos, propondo dois modelos cinéticos, um para cada região do reator. Contudo, com a estratégia de gerar microbolhas com a bomba de alimentação, utilizando o próprio afluyente, utilizada neste trabalho, transformou-se a câmara ou reator de flotação em um meio reacional com um mecanismo bem mais simples.

Quando se deseja uma conversão maior que aquela conseguida em um único reator de mistura, costuma-se utilizar uma bateria deste tipo de reator em série, onde o fluxo de saída do primeiro é utilizado na alimentação do segundo e assim por diante. Considerando este protótipo da torre de saturação semelhante a uma bateria com m estágios, um balanço de material leva a:

$$F_{O_{(m-1)}} = F_{O_m} + (-r_O)_m V_m \quad (2)$$

ou

$$q_{m-1} \cdot C_{O_{(m-1)}} = q_m C_{O_m} + (-r_O)_m V_m \quad (3)$$

Em que:

C - Concentração, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

F – Fluxo mássico, $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$

r – Taxa de remoção, $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

q – Vazão volumétrica, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

V – Volume, L

O – Subscrito significando óleo

Se os estágios possuem volumes iguais ($V_0 = V_{m-1} = \dots = V_m$) e uma variação desprezível de densidade ocorre no líquido,

$$q_0 = q_{m-1} = \dots = q_m \quad (4)$$

De forma que:

$$C_{O_{m-1}} = C_{O_m} + (-r_O)_m \cdot \tau_m \quad (5)$$

Ou

$$\frac{C_{O_{m-1}}}{C_{O_m}} = 1 + \frac{\tau_m}{C_{O_m}} k C_{O_m}^n \quad (6)$$

Em que τ_m é o tempo espacial do estágio ou

$$\tau_m = \frac{V_m}{q_m} \quad (7)$$

E (COUTO; MELO; MASSARANI, 2004):

$$(-r_O)_m = k \cdot C_{O_m}^n \quad (8)$$

Sendo k a constante de velocidade da FAD e n a ordem da lei cinética, podendo variar de 0 a 6 conforme Mlynarczykowska e Brozek (2007).

Considerando uma analogia da semelhança de uma TSI a uma bateria de reatores de mistura (CSTR), no caso de uma cinética de primeira ordem, tem-se para a substituição da Equação (8) na (6):

$$C_{O_m} = \frac{C_{O_0}}{(1 + k_1 \cdot \tau)^m} \quad (9)$$

E para reações de segunda ordem,

$$C_{O_m} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + k_2 \tau_m C_{O_{m-1}}}}{2 \cdot k_2 \cdot \tau_m} \quad (10)$$

Dessa forma, se o tempo espacial, a concentração inicial e o número de estágios a ordem da lei cinética e a constante de velocidade da flotação, são conhecidos, pode-se estimar a eficiência de remoção de óleos e graxas para a torre de saturação:

$$X_O = \frac{C_O - C_{O_m}}{C_O} \quad (11)$$

2.4.6 Análise dos Dados Cinéticos

Água desmineralizada contaminada com óleo lubrificante comercial, este último em concentração de 150 ppm constituíram o efluente sintético utilizado para os testes de eficiência de separação da TSI. O óleo lubrificante semissintético utilizado foi Shell HELIX-HX6, 15W-40, com aplicação em motores flex.

Os teores de óleo nas amostras foram determinados com auxílio de um espectrofotômetro UV 1800 SHIMADZU. Para isto, foi confeccionada uma curva de calibração para diferentes concentrações de óleo em n-hexano. O óleo contido em cada amostra foi extraído com n-hexano em funil de separação na proporção de 1:1, após a separação a amostra foi colocada em uma cubeta de quartzo e seu teor analisado em absorbância e corrigido na curva de calibração (VORONTSOV *et al.*, 1998). Para determinação da constante cinética da flotação foram realizados experimentos em regime de batelada, aproveitando-se as instalações de um dos estágios do protótipo de bancada da TSI. Para isto, as condições de operação da torre em estado estacionário eram iniciadas e, interrompida com simultânea parada da bomba de microbolha e fechamento das válvulas de descarga do estágio selecionado. As amostras eram retiradas a cada 3 minutos, dando origem a dados para confecção de uma curva de concentração de óleo em função do tempo.

O método utilizado para confecção da curva cinética foi o ajuste das variações de concentração no tempo, com auxílio de uma expressão polinomial de terceira ordem, do tipo:

$$C_o(t) = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3 \quad (12)$$

Em que:

$C_o(t)$ – Concentração de óleo em um tempo t , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

a , b , c e d – constantes do modelo

De posse dos valores dos coeficientes da Equação (12) pode-se derivar tal expressão e definir a ordenada da lei cinética dada pela Equação 13:

$$\frac{-dC_o}{dt} = k \cdot C_o^n \quad (13)$$

As constantes cinéticas da Equação (13) poderão então serem encontradas ajustando-se este modelo, por regressão não linear, utilizando a ferramenta *Nonlinear Estimation* existente no software Statistica 10.

2.4.7 Tratamento Estatístico dos Dados

As diferenças significativas entre os teores de óleos e graxas na entrada e saída de cada estágio da torre foram determinadas pela análise de variância unidirecional (ANOVA) usando o software Statistica V.10 (StatSoft Inc., Tulsa, EUA). Também foi aplicado o teste de Tukey - (HSD) ($p < 0,05$) na comparação quando as amostras diferiram significativamente após a realização da ANOVA.

No caso do ajuste dos dados experimentais aos modelos que testaram a lei cinética de primeira ordem para a eficiência de separação. Em busca de se encontrar a solução mais eficiente entre todas as possibilidades existentes, conforme (BURDEN; FAIRES, 2011), uma otimização numérica pela aplicação do método Quasi-newton foi a ferramenta utilizada.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1 Resultado da Simulação Preliminar

O protótipo de bancada da torre de saturação induzida em estágios foi concebido após algumas simulações virtuais (SolidWorks) e numéricas (CFD), conforme Figura 3. A referida figura mostra que devido ao formato adotado para a tampa do estágio e às diferenças das densidades entre a espuma oleosa e a fase líquida, há uma indução de saída da espuma pela extremidade superior da tampa. Dessa forma, para se obter essa configuração complexa da simulação em CFD, confeccionaram-se as tampas dos estágios com auxílio de uma impressora 3D.

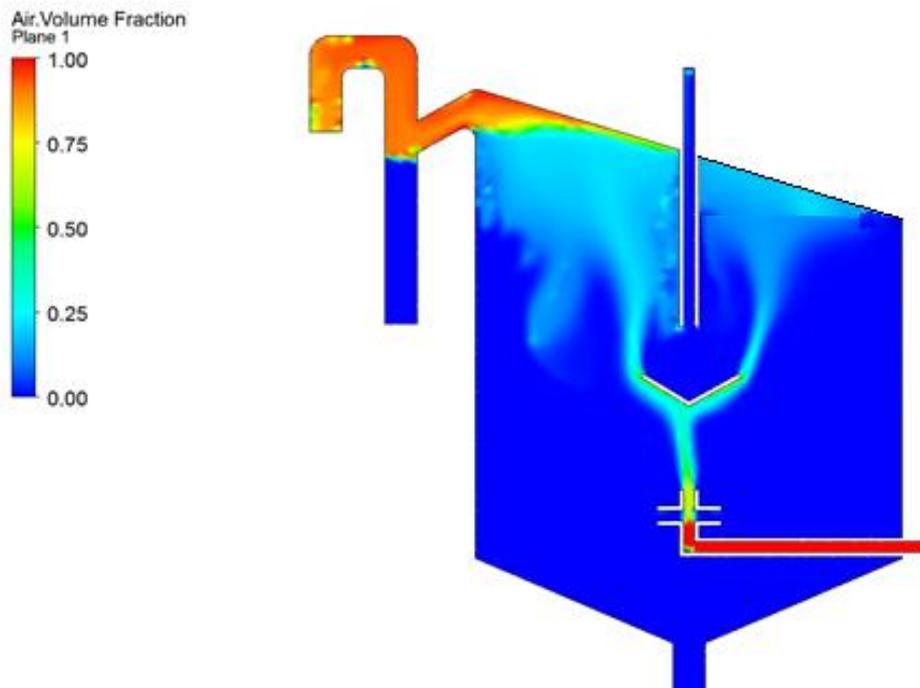


Figura 3 – Perfil bidimensional da densidade de microbolhas em um estágio da torre de saturação induzida

2.5.2 Torre de Saturação Induzida – TSI

A Figura 4 apresenta uma imagem da TSI instalada no Laboratório de Protótipos do Instituto Avançado de Tecnologia e Inovação – IATI. Após as instalações concluídas foram realizados testes experimentais preliminares para a definição das características de funcionamento da TSI, seus níveis de controle e operação básicos.



Figura 4 – Torre de saturação induzida em estágios concebida neste trabalho

Patente: BR 20 2017 016076 4

2.5.3 Cinética da Flotação na TSI

A Figura 5 apresenta a curva de concentração relativa de óleo em função do tempo ($C_O(t)$), obtida por ajuste com o software Statistica, Versão 10 da StatSoft. Os dados da referida figura apresentaram uma variância explicada de 96,97%.

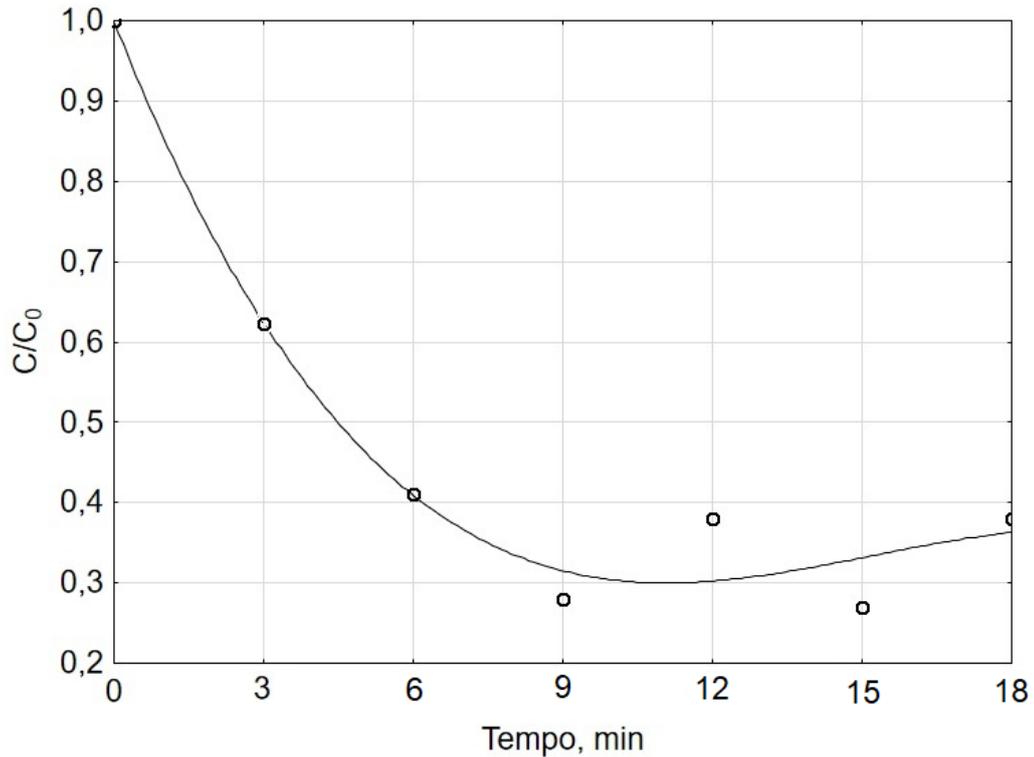


Figura 5 – Comportamento da concentração de óleo ao longo do tempo em um estágio da TSI operando em regime batelada

De posse de valores experimentais das variações de concentração de óleo em função do tempo ($-dC_O/dt$), os dados foram ajustados à lei cinética proposta pela Equação (7), dando origem a valores de $k = 0,013 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $n = 2,0$. Estes valores para as constantes cinéticas foram obtidos com auxílio do método de otimização numérica Quasi-newton, com uma variância explicada de 95,77%.

2.5.4 Diagramas de Operação da TSI

Um primeiro diagrama de operação para a TSI foi obtido confeccionando-se um gráfico do tipo dispersão (Figura 6), tendo como abscissa a pressão da bomba de microbolhas (bar) e como ordenadas a vazão do afluente sintético (L/min) e a eficiência de remoção de óleo (%) após o terceiro estágio da TSI. As condições de altura manométrica da bomba só permitiram uma pressão de, no máximo, 6,5 bar. Neste gráfico observou-se que a eficiência máxima da TSI ocorre a uma pressão na bomba geradora de microbolhas da ordem de 6 bar e uma vazão de afluente da ordem de 12 L/h. Pode-se ainda observar que a eficiência de remoção de óleo tem uma dependência direta com a pressão no recalque da bomba de microbolhas; o em outros trabalhos compara-se com a pressão do saturador (SANTOS, 2015).

Como era de se esperar, o fechamento gradual da abertura da válvula que controla a vazão de descarga da bomba, aumenta a pressão na linha de recalque, diminuindo a vazão do afluente. Esta condição operacional de eficiência máxima, cerca de 89,0%, corresponde a um tempo espacial médio em cada estágio da ordem de 19 minutos, uma vez que o volume de cada um destes componentes corresponde a aproximadamente 3,85 L.

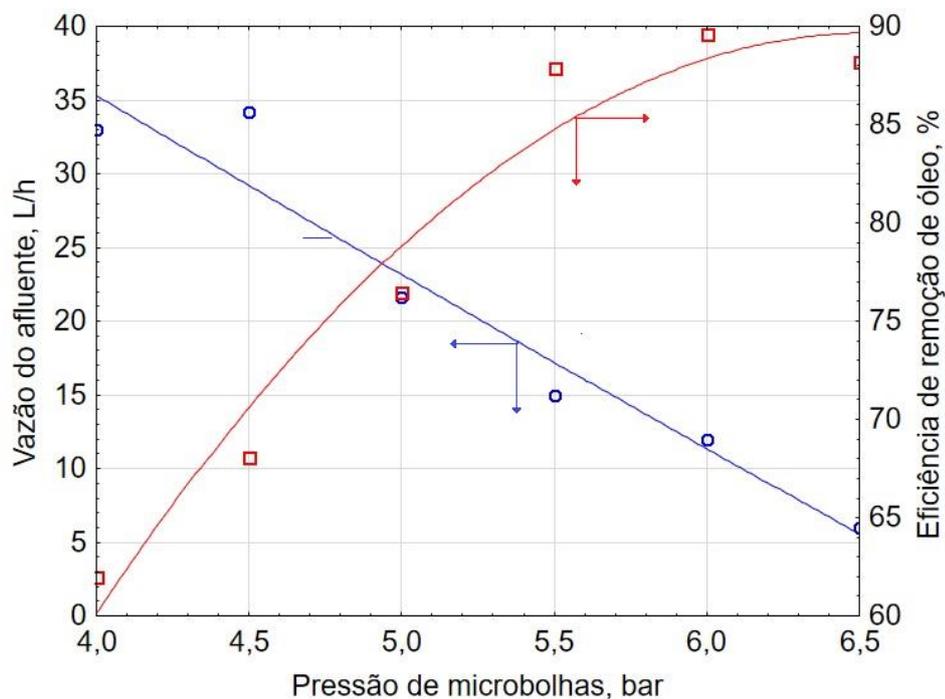


Figura 6 – Diagrama de operação da TSI relacionando vazão do afluente e eficiência de remoção do óleo em função da pressão de produção de microbolhas

Uma vez que a vazão do afluente demonstrou, durante a operação da TSI, interferir na intensidade do fluxo de microbolhas, um segundo diagrama operacional para a TSI foi necessário (Figura 7), envolvendo informações sobre este parâmetro. Dessa forma, observa-se na referida figura que a condição de maior eficiência, nestas condições preliminares de operação, em regime estacionário, ocorre a uma vazão de aproximadamente $1,4 \text{ NL.h}^{-1}$ de ar. Observa-se ainda que, simultaneamente nos referidos diagramas, um aumento da pressão permite um aumento da vazão de ar e conseqüentemente pelos aumentos do fluxo de microbolhas e da eficiência de separação óleo-água.

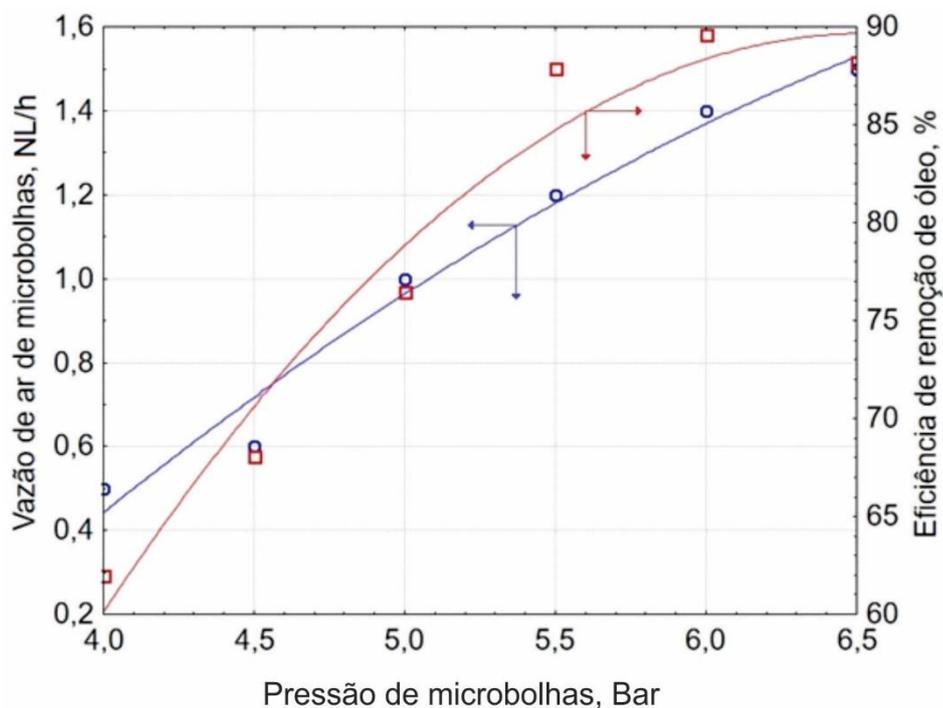


Figura 7 - Diagrama de operação da TSI relacionando vazão do ar de microbolhas e eficiência de remoção do óleo em função da pressão de produção de microbolhas

A avaliação da Equação (10), foi utilizada para uma estimativa da concentração de óleo na saída da TSI com 3 estágios. Para isto a expressão de cálculo foi:

$$C_{O_3} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k_2\tau \cdot \left(\frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k_2\tau C_{O_0}}}{2k_2\tau} \right)}}{2k_2\tau} \quad (14)$$

A resolução da Equação (14) com dados obtidos dos diagramas da TSI, nas condições de máxima eficiência de remoção de óleo. Com um valor de 19 minutos para o tempo médio espacial e de 0,013 L.mg⁻¹.min⁻¹ para a constante de velocidade, obteve-se um valor de eficiência da ordem de 92%, o que denota um desvio de 3,4% em relação ao valor experimental.

Apesar de sua altura elevada em relação a outros protótipos de bancada a TSI parece possuir uma certa dificuldade na drenagem da espuma oleosa. Apesar das correlações dimensionais, ou relação altura diâmetro (L/D) de seus estágios estarem a favor de uma estabilidade mecânica, isto pode ter influenciado num valor baixo para o tempo de equilíbrio, segundo Yovanovic (2004), mostrado no gráfico da Figura 4; fenômeno que também pode ter sido induzido pela falta de um mecanismo de drenagem de espuma com maior intensidade. Contudo, essa relação de L/D pode ser reduzida em favor de uma maior área de transferência de massa de óleo, uma vez que uma estrutura metálica externa à TSI poderá permitir tal modificação.

O aumento do número de bombas de geração de microbolhas pode ser outro parâmetro necessário à obtenção de uma melhor eficiência de remoção de óleo. O aumento do número de bombas pode, inclusive, aumentar a capacidade de cada estágio, uma vez que significa um maior volume de espuma, contribuindo para uma possível elevação do tempo de equilíbrio dentro de cada estágio.

2.6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

2.6.1 Conclusões

A metodologia de se desenvolver problemas industriais utilizando modelos físico de materiais transparentes, mais uma vez foi útil no desenvolvimento da TSI. Esta técnica de trabalho apresenta também a vantagem de baixo custo, principalmente quando os fenômenos a serem observados, ocorrem em ambientes com baixos níveis de pressão e/ou temperatura.

SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**

Foi concebido, instalado e testado preliminarmente uma torre de saturação induzida, para ser utilizada no tratamento de águas oleosas por meio da técnica de FAD modificada. O equipamento apresenta como uma de suas principais vantagens a redução da etapa de floculação na câmara de FAD, como é convencionalmente esperada (EDZWALD, 2010). Outras vantagens são as retiradas do compressor e do tanque de saturação, reduzindo o espaço físico necessário à instalação do equipamento e o gasto com energia elétrica.

A analogia de associar estágios de FAD a um conjunto de reatores de mistura, em série, possibilitou a obtenção de um modelo de equações capaz para análise do desempenho operacional de uma torre de saturação induzida. A correlação básica associa parâmetros operacionais e de processo, permitindo importantes ajustes satisfatórios na eficiência do equipamento.

A TSI apresentou uma eficiência de remoção de óleo de 89%, reduzindo $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do efluente testado para $16,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, atendendo as exigências do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

A elaboração de um digrama de operação, permitiu representar as características de funcionamento de uma torre de saturação em estágios. Além disso, tais diagramas podem ser atualizados, sempre que houver modificações em algum componente do equipamento, ou na forma de operação do mesmo, permitindo que se identifique de forma mais simples as vantagens ou desvantagens obtidas com a nova configuração.

2.6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Entre as sugestões para melhorias do sistema de flotação do tipo torre de saturação sugere-se:

- Um controle mais preciso do pH conforme demonstrado por Megid, Amer e Elsayed (2014), evitando-se efeitos indesejáveis como saponificações no meio;
- Adições e testes com coletores (biossurfactantes) auxiliares e;
- Estudo para realizar, de forma mais eficiente possível, a retirada de espuma oleosa gerada na superfície da coluna líquida em cada estágio. É que a velocidade de transferência do óleo, da fase líquida para a espuma, pode atingir o equilíbrio em tempo inferior ao tempo espacial médio, aumentando consequentemente a eficiência do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRIZZI, A.D. Análise dos Impactos Ambientais Decorrentes da Exploração e Produção de Petróleo no Brasil. **Universo do Petróleo e Gás**, v. 2, n. 4, p. 5-20, 2011.

ALLIF RADZUAN, M.R.; ABIA-BITEO BELOPE, M.A.; THORPE, R.B., Removal of fine oil droplets from oil-in-water mixtures by dissolved air flotation., **Chemical Engineering Research and Design** v. 115, p. 19-33. Doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.013, 2016.

AZIZI, A.; HASSANZADEH, A.; FADAEI, B. Investigating the first-order flotation kinetics models for Sarcheshmeh copper sulfide ore, *Int. J. Min. Sci. Technol.*, v. 25, p. 849–854, 2015.

BEHIN, J.; BAHRAMI, S., **Chemical Engineering Processing**, v. 59, p. 1-8. Doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.013, 2016.

BRASIL, N. I. do; ARAÚJO, M. A. S.; DE SOUSA, E. C. M., **Processamento Primário de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

MŁYNARCZYKOWSKA, A.; BROŽEK, M., Analysis of kinetics models of batch flotation. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 41, p. 51-65, 2007.

BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D.; **Numerical Analysis**. 9ª Ed., USA: BROOKS/COLE. ISBN-10: 0-538-73351-9, 2011.

C. NI.; G. Y. XIE.; M. G. JIN.; Y. L. PENG.; W. C. XIA. The difference in flotation kinetics of various size fractions of bituminous coal between rougher and cleaner flotation processes, **Powder Technol.**, v. 292, p. 210–216, 2016.

CHI, Y.; MA, J.; YANG, J., Improved dissolved air flotation performances using chitosan under different dosing schemes. **Pol. J. Environ. Stud.**, v. 26, n. 6, p. 2731-2737. DOI: 10.15244/pjoes/73806, 2017.

CRAWFORD, R.; RALSTON, J. The influence of particle size and contact angle in mineral flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 23, n. 1-2, p. 1-24, 1988.

DEHKORDI, P. B.; COLOMBO, L. P. M.; GUILIZZONI, M.; SOTGIA, G. CFD simulation with experimental validation of oil-water core-annular flows through Venturi and Nozzle flow meters. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, DOI: 10.1016/j.petrol.2016.10.058, 2016.

SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. **Mineração e a flotação no Brasil, uma perspectiva histórica.** MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – GOVERNO FEDERAL, (Cap. III; V e VI), 2007.

E. YALCIN.; S. KELEBEK. Flotation kinetics of a pyritic gold ore, **Int. J. Miner. Process.**, v. 98, p. 48–54, 2011.

EDZWALD, J.K. Dissolved air flotation and me. **Water Res.**, v. 44, p. 2077-2016, 2010.

EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U., Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater, **Desalination.**, v. 252, p. 106–112, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.016>, 2010.

ETCHEPARE, R.; OLIVEIRA, H.; AZEVEDO, A.; RUBIO, J., Separation of emulsified crude oil in saline water by dissolved air flotation with micro and nanobubbles. **Separation and Purification Technology**, v. 186, p. 326–332. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.007>, 2017.

FAKHRU'L-RAZI, A.; 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, **J. Hazard. Mater.**, v. 170, p. 530–551. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.044, 2009.

FINCH, J.A.; DOBBY, G.S. Column flotation. Oxford: **Pergamon Press**, 180p, 1990.

HAARHOFF, J.; EDZWALD, J.K. Modelling of floc-bubble aggregate rise rates in dissolved air flotation. **Wat. Sci. Tech.**, v. 43, n. 8, p.175-184, IWA Publishing, 2001.

HAARHOFF, J.; EDZWALD, J.K., Dissolved air flotation modelling: insights and shortcomings. **Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA**, p. 127-150, 2004.

HIBELLER, R.C. **Fluid Mechanics**, First Edition, Malaysia: Pearson Prentice Hall, 840 p. ISBN 10: 1-292-08935-0, 2017.

HUANG, G.; XU, H.; WU, L.; LI, X.; WANG, W., Research of novel process route and scale-up based on oilwater separation flotation column, **Journal of Water Reuse and Desalination** | in press | p. 1-12. doi: 10.2166/wrd.2017.090, 2017.

KWAK, D. H.; JUNG, H. J.; LEE, J. W.; KWON, S. B.; KIM, S. J.; YOO, S. J.; WON, C. H. Rise velocity verification of bubble-floc agglomerates using population balance in DAF process.

- SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**
- Proceedings In: **Flotation Conference 2007**, Seoul. Proceedings Flotation Conference 2007, 2007.
- LUKŠAN, L.; VLČEK, J., New quasi-Newton method for solving systems of nonlinear equations. **Applications of Mathematics**, April, v. 62, Issue 2, p. 121–134. DOI: 10.21136/AM.2017.0253-16, 2017.
- MEGID, M.H.A.; AMER, A.A.R.; ELSAYED, K.H., Coagulation and Dissolved Air Flotation for Treatment of Oil-Water Emulsion. **Int. j. eng. sci.**, v. 3, n. 12, December, p. 120-129. ISSN 2306-6474, 2014.
- MELO, M. V.; Sant'Anna Jr, G. L.; MASSARANI, G. Flotation techniques for oily water treatment. **Environmental Technology**, v. 24, n. 7, p. 867-876, DOI: 10.1080/09593330309385623, 2003.
- MILLS, P. J. T.; J. B. YIANATOS.; C. T. O'CONNOR. The effect of particle size on the mixing characteristics of a flotation column. **Minerals Engineering**, v. 3, n. 6, p. 567-576, 1992.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3 ed. New York, Wiley, 1998.
- SANTOS, M. C., Processo de flotação com recirculação interna aplicada à separação petróleo-água. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas**. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2015.
- SANTOS, V. A.; DANTAS, C. C.; LIMA, E. A. O.; MELO, S. B., Determination of the catalyst circulation rate in a fcc cold flow pilot unit using nuclear techniques. In.: **International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013 Recife, PE, Brazil**, November, p. 24-29, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN ISBN: 978-85-99141-05-2, 2013.
- SANTOS, V. A.; DANTAS, C. C.; LUNA, C. L.; SILVA, J. M. F.; LIMA, A. C.; MACIEIRA, R. P.; VERÇOSA, B., Simulation of the fluid dynamic parameters in a cold riser with catalyst density measured by gamma ray transmission (2007) In: **International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007 Santos, SP, Brazil**, September 30 to October 5, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN ISBN: 978-85-99141-02-1, 2007.
- SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, A. An overview of oil–water separation using gas flotation systems, **Chemosphere.**, v. 144, p. 671–680, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.087>, 2016.

SANTOS, L. B. **Desenvolvimento de Um Flotador por Ar Dissolvido em Coluna de Estágios para Tratamento de Águas Oleosas.**

SYED I. A.; SHAH L. W. K.; SUZANNE M. K. The Effects of Mixing, Reaction Rates, and Stoichiometry on Yield for Mixing Sensitive Reactions—Part I: Model Development. **International Journal of Chemical Engineering**, Article ID 750162, 16 p doi:10.1155/2012/750162, 2012.

VORONTSOV, A. M., NIKANOROVA, M. N., DOROKHOV, A. P., KATYKHIN, G. S., OBIDEÏKO, V. R., KHALATOV, A. N., SLUTSKÍĽ, V. M. Assay methods for monitoring the contaminants of natural waters by petroleum products. **J. OPT. TECHNOL.**, v. 65, n. 5, p. 335-340, 1998.

YARIN L.P. The Pi-Theorem: Applications to Fluid Mechanics and Heat and Mass Transfer., **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, XXVI, v. 306, n. 10, 1007/978-3-642-19565-5, 2012.

YOVANOVIC, A.P., **Engenharia da Concentração de Massa por Flotação: Fundamentos da Flotação**, Vol. 1. Belo Horizonte: Ciminelli e Salum (Eds.), 290 p, 2004.

ZENG J. W.; WANG B.; ZHANG Y. B.; ZHU H.; GUO Z. G. Strong amphiphobic porous films with oily self-cleaning property beyond nature. **Chemistry Letters**, v. 43, p. 1566–1568, 2014.

ZHU H.; GUO Z. G. A superhydrophobic copper mesh with microrod structure for oil-water separation inspired from ramee leaf. **Chemistry Letters**, v. 43, p. 1645–1647, 2014.

ZHU Y. Z.; WANG D.; JIANG L.; JIN J. Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation. **NPG Asia Materials**, v. 6, p. 101, 2014.