



UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AMBIENTAIS

Rafaela dos Santos Nascimento

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE
DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE
RASPADORES DE ESPUMA EM CÉLULAS DE
FLOTAÇÃO POR AR**

Recife

2019

Rafaela dos Santos Nascimento

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE
DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE
RASPADORES DE ESPUMA EM CÉLULAS DE
FLOTAÇÃO POR AR**

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: Valdemir Alexandre dos Santos

Recife

2019

Nascimento, R. S.

Desenvolvimento de uma Metodologia de Determinação da Velocidade de Raspadores de Espuma em Células de Flotação por Ar, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Católica de Pernambuco. Pró-reitoria Acadêmica. Curso de Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, 2009.

1. Água Oleosa. 2. Raspadores 3. Transferência de Massa 4. FAD Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais. Centro de Ciências

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE RASPADORES DE ESPUMA EM CÉLULAS DE FLOTAÇÃO POR AR

Rafaela dos Santos Nascimento

Examinadores:

Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos (Orientador)
Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP

Prof Dr. Marcos Antônio Barbosa de Lima (Membro Interno)
Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP

Prof Dr. Mohand Benachour (Membro Externo)
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

AGRADECIMENTOS

Durante esse dois anos do Mestrado tive apoio de familiares e amigos. Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, que durante essa caminhada me guiou nos momentos mais delicados.

Aos meus pais, Ronaldo Costa do Nascimento e Nilza Maria dos Santos Nascimento, por todo apoio que me proporcionam. Mesmo distantes em outro estado, eles sempre me incentivaram a ser uma pessoa melhor e enfrentamos juntos todas as dificuldades que apareceram.

Aos meus irmãos e familiares, por todo carinho.

A Cássio Carvalho, muito obrigada por todo esse apoio e incentivo que você me proporcionou durante esses dois anos. Foi essencial pra mim te ter ao meu lado sempre paciente e disposto a me ajudar.

Ao meu orientador, Prof.Dr. Valdemir Alexandre dos Santos, o qual tenho bastante admiração pelo seu trabalho desde da graduação. Me impressiono pela simplicidade da sua pessoa e pelo conhecimento que tem. Querido Professor, muito obrigada pelo seus ensinamentos e instruções.

Às coordenadoras do curso de Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Prof^a Dr^a Clarissa Dayse da Costa Albuquerque e Prof^a Dr^a Galba Maria de Campos Takaki.

Aos professores e amigos da 13^a turma do Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, pela convivência e amizade; em especial, Juliana Martins e Karla Villela, que juntas compartilhamos diversos momentos.

Ao CNPq, à FACEPE, à CAPES e à UNICAP pelo apoio financeiro e estrutura física para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
RESUMO	9
ABSTRACT	10
CAPÍTULO I	11
INTRODUÇÃO	12
1.2 OBJETIVOS	14
1.2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
1.3 REVISÃO DA LITERATURA	15
1.3.1 Águas Oleosas.....	15
1.3.2 Flotação por Ar Dissolvido (FAD).....	16
1.3.3 Mecanismos FAD.....	17
1.3.3.1 Interação Bolha-Ar.....	17
1.3.3.1.1. Colisão.....	17
1.3.3.1.2 Adesão.....	18
1.3.3.1.3 Separação.....	21
1.3.3.2 Tamanho das Bolhas.....	21
1.3.3.3 Transferência de massa:.....	22
1.3.3.3.1 Teoria de transferência de massa por difusão.....	24
1.3.3.3.2 Resistências de Transferência de Massa:.....	25
1.3.3.3.3 Coeficiente de transferência de massa.....	27
1.3.3.4 Modelos Cinéticos de Flotação.....	29
1.3.3.4.1 Modelos empíricos.....	29
1.3.3.4.2 Modelos Fenomenológicos.....	29
1.3.3.5 Simulação com Otimização Numérica.....	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
CAPÍTULO II	43
RESUMO	44
1. INTRODUÇÃO	45
2. MATERIAL E MÉTODOS	46
2.1 Tempo de Separação.....	46
2.2 ARRANJO EXPERIMENTAL.....	47
2.3 TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	47
2.4 ANÁLISE DA VELOCIDADE DE RASPAGEM DA ESPUMA OLEOSA.....	48
2.5 ANÁLISE DA TAXA DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL.....	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4. CONCLUSÕES	55
AGRADECIMENTOS	55
CAPÍTULO III	58
CONSIDERAÇÕES FINAIS	59

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1** - Classificação regional de subprocessos de bolha de partículas contra o efeito do tamanho de partícula, diâmetro da bolha e densidade de partículas 18
- Figura 2** - Etapas de adesão relacionada ao tamanho de bolha 19
- Figura 3** - Perfil de concentração de oxigênio dissolvido no estado estacionário nas proximidades da interface gás-líquido.....23

CAPÍTULO II

- Figura 4** - Arranjo experimental utilizado para testes47
- Figura 5** - Variação da concentração de óleo no efluente sintético em amostras coletadas do flotador em batelada50
- Figura 6** - Ajuste do Modelo Clássico de Primeira Ordem a dados experimentais ...51
- Figura 7** - Ajuste do Modelo de Rosin-Rammler a dados experimentais.....53
- Figura 8** - Ajuste do Modelo de Primeira Ordem com correção do tempo a dados experimentais.....52
- Figura 9** - Ilustração da determinação gráfica do tempo a ser utilizado no cálculo da velocidade dos raspadores com base no Modelo de Rosin-Rammler.....54

RESUMO

A água oleosa é um termo genérico usado para descrever todas as águas que apresentam quantidades variáveis de óleos e graxas, além de uma variedade de outros materiais em suspensão. O processo de geração de energia em uma usina termoelétrica (UTE) produz várias fontes de contaminação e, entre elas encontra-se a produção de água oleosa. Dessa forma, coletar, armazenar e dar uma destinação adequada faz parte das atividades operacionais em uma UTE. Existem diversos métodos de tratamentos para as águas oleosas, tais como vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, flotação por ar induzido ou dissolvido, centrifugação, utilização de hidrociclones, entre outros. Entre esses métodos alguns tratamentos vêm destacando-se como o processo de flotação por ar dissolvido (FAD). Após cuidadosa revisão da literatura, este trabalho realizou experimentos para identificação de correlações entre a cinética de FAD e a velocidade de retirada de espuma numa câmara de flotação, ou seja, da velocidade de flotação. Para isso, foram utilizados métodos estatísticos de regressão numérica não-linear, comparando-se modelos matemáticos de FAD. Foi então identificada uma correlação para a velocidade de retirada de espuma de uma câmara de flotação, cujo valor médio ficou entre 13,09m/h. Dessa forma, mostrou-se que as informações sobre os mecanismos de transferência de massa podem contribuir para redução de custos em projetos de câmaras de FAD.

Palavras-chaves: Água oleosa; FAD; Usina Termelétrica; Velocidade de raspadores; Transferência de Massa, Custos de projeto.

ABSTRACT

Oily water is a generic term used to describe all waters with varying amounts of oils and greases, as well as a variety of other materials in suspension. The process of generating energy in a thermoelectric plant (UTE) produces several sources of contamination, among them is the production of oily water. In this way, collecting, storing and giving an adequate destination is part of the operational activities in a UTE. There are several treatment methods for oily waters, such as gravitational vessels, granular filtration systems, flotation by induced or dissolved air, centrifugation, use of hydrocyclones, among others. Among these methods some treatments have been highlighted as the process of dissolved air flotation (FAD). After careful review of the literature, this work carried out experiments to identify correlations between FAD kinetics and the velocity of foam removal in a flotation chamber, i.e. flotation velocity. For this, statistical methods of non-linear numerical regression were used, comparing mathematical models of FAD. A correlation was then identified for the rate of foam removal from a flotation chamber, the mean value of which was between 13,09 m/h. Thus, it was shown that information on mass transfer mechanisms can contribute to cost reduction in FAD camera projects

Key-Words: Oily water; FAD; Thermoelectric Plant; Scraper speed; Mass Transfer, Project Costs.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Com o crescimento da industrialização dos processos fabris, a quantidade de resíduos produzidos juntamente com os produtos fins tem sido um grande problema para a sociedade em geral (VALENÇA, 2012). Frente às exigências cada vez mais rigorosas dos órgãos reguladores ambientais, o enquadramento da água oleosa gerada em diversas atividades industriais constitui-se atualmente em um dos maiores desafios à perfeita adequação ambiental de indústrias e prestadoras de serviços, que atuam nos mais variados ramos de atividade (PEREIRA, 2017).

Dentro de uma Usina Termoelétrica (UTE) a limpeza de equipamentos e pisos, lubrificação de máquinas e recepção de combustíveis são pontos de contaminação de óleo que são coletados e transferidos para um tanque de água oleosa (BORGES NETO; CARVALHO, 2012; FRANÇA, 2015). Existem diversos métodos de tratamento para as águas oleosas, tais como: vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, flotação por ar induzido ou dissolvido, centrifugação e utilização de hidrociclones (VALENÇA, 2012). A flotação por ar dissolvido (FAD) é uma técnica de separação utilizada para tratar a água poluída com partículas, gotículas ou micro-organismos numa gama de 10-100 μm . A técnica de FAD tem sido aplicada em muitas indústrias, como na preparação de água bruta em estações de tratamento, na remoção de partículas nas indústrias de mineração e processamento mineral, no pré-tratamento no processo de dessalinização, na limpeza de resíduos animais na agricultura industrial, para tratamento de resíduos em fábricas de processamento de alimentos e em refinarias de petróleo bruto (RADZUAN; BELOPE; THORPE, 2016).

A separação por flotação pode ser utilizada em diversos tipos de equipamentos, como por exemplo, em colunas de flotação ou em câmaras. As unidades de flotação possuem muitas vantagens em relação a outros equipamentos empregados pela indústria de petróleo, tais como decantadores, que são largamente utilizados e ocupam um grande espaço. Neste caso, as unidades de FAD em forma de coluna podem ser instaladas na própria área produtiva, devido ao menor espaço ocupado (VALENÇA, 2012). O princípio da flotação é basicamente utilizar bolhas de ar para capturar partículas finas (de menos de 10 μm a 500 μm) (NAGHDI; SCHENK, 2016).

Um ponto de estudo referente aos processos de flotação por ar dissolvido é a dinâmica de escoamento das fases presentes numa câmara de flotação. Lakghomi,

Lawryshyn e Hofmann (2015) e Chen, Wang e Yang (2016) aplicaram técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD), para entenderem as relações entre as microbolhas e as partículas dispersas na flotação. Lakghomi, Lawryshyn e Hofmann (2015) verificaram que o diâmetro médio das microbolhas e sua densidade no flotador afetam o tipo de escoamento, sendo que a presença de escoamento estratificado melhora a remoção das partículas. Por sua vez, Chen, Wang e Yang (2016) determinaram a relação da concentração de microbolhas na zona de separação do flotador em função da sua profundidade e do diâmetro das microbolhas, constatando que quanto menor o diâmetro médio das microbolhas, maior a concentração dessas no flotador, mesmo em flotadores com zona de separação rasa, característica favorável à remoção das partículas em um FAD. Essas informações são essenciais a um projetista de uma estação de flotação, pois auxiliam no dimensionamento da câmara de flotação.

Outros parâmetros também importantes na operação de um processo de FAD são a concentração de ar liberado na água (C_{ar}), a pressão interna da câmara de saturação (P) e a velocidade dos raspadores de espuma oleosa (v_r), sendo que esta última é apresentada pela vazão volumétrica do efluente total dividida pela área superficial do flotador (A_f), segundo Edzwald (2010).

Normalmente, os flotadores operam sem malhas de controle que regulem essas variáveis nas suas condições de projeto. É prática comum que sistemas de flotação operem apenas com o monitoramento da turbidez da água clarificada e regulação *ON-OFF* do nível de água e da pressão interna do vaso de saturação. Dessa forma, estratégias avançadas de controle não são práticas comuns em flotação, pois, embora resultem diretamente em menores custos de operação, contribuem com maior custo de projeto.

O presente trabalho visa elaborar uma forma eficiente de cálculo para a velocidade dos raspadores de espuma oleosa, ou seja, da velocidade de flotação, com base em resultados experimentais do modelo cinético adotado para o processo de flotação.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Dimensionar raspadores de espuma oleosa em uma célula de Flotação por Ar Dissolvido (FAD), com base nas condições de transferência de massa associadas à retirada de espuma oleosa – velocidade de flotação.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar modelos de flotação por ar dissolvido (FAD), no processo de separação água-óleo, para testar a velocidade de retirada de espuma oleosa;
- Realizar experimentos de separação água-óleo por meio de FAD;
- Adotar correlações de dimensionamento para retirada de espuma oleosa em câmaras de separação água-óleo por meio de FAD.

1.3 REVISÃO DA LITERATURA

1.3.1 Águas Oleosas

Águas residuais oleosas são águas residuais misturadas com óleo sob uma ampla gama de concentrações. O óleo misturado na água pode ser gorduras, hidrocarbonetos e frações de petróleo, como óleo diesel, gasolina e querosene (JAMALY; GIWA; HASAN, 2015). Muitas indústrias, como aço, alumínio, alimentos, têxteis, couro, petroquímica e acabamento de metal foram relatadas como fontes de altas concentrações de óleo em suas águas residuais (KAJITVICHYANUKUL *et al.*, 2011). A produção ou geração de águas oleosas industriais é um problema importante para muitas indústrias, já que muitos tipos de efluentes tendem a formar emulsões difíceis de serem tratadas (SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016; ROCHA E SILVA *et al.*, 2018,). A poluição por águas residuais oleosa se manifesta principalmente nos seguintes aspectos: afetando a água potável e os recursos hídricos subterrâneos, pondo em risco os recursos aquáticos; colocando em risco a saúde humana; elevando a poluição atmosférica; afetando a produção de culturas; destruindo a paisagem natural (YU; HAN; HE, 2017). A biodegradabilidade do óleo no ecossistema natural é baixa e os componentes oleosos podem dificultar por muito tempo as funções biológicas no meio ambiente. Portanto, é essencial remover o óleo das águas residuais antes do descarte (AN *et al.*, 2017).

Gotículas de óleo, em água, superior a 150 µm podem ser classificadas como óleo livre, gotículas entre 20 e 150 µm são classificadas como óleo disperso e gotículas com menos de 20 µm são classificadas como óleo emulsificado (WANG *et al.*, 2012; TETTEH *et al.*, 2017). De acordo com Jamaly, Giwa e Hasan (2015), há uma variedade de métodos de tratamento voltados para a remoção das impurezas do óleo podendo ser usada para minimizar ou evitar os efeitos adversos das águas residuais oleosas. Exemplos são tratamento eletroquímico, filtração por membranas, uso de meios biológicos, adsorção, flotação e coagulação química, tratamento utilizando partículas de ferro de nanoescala dispersas por ultra-som, dióxido de titânio, ultravioleta a vácuo e minerais naturais e tecnologias híbridas, entre outros.

Tecnologias de separação baseadas em gravidade (por exemplo, sedimentação / sedimentação e flotação de gás) são amplamente utilizadas em várias estações de tratamento de água para remover óleo (SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016).

Os autores ainda destacaram que remoção de óleo pesado livre e disperso não é viável usando métodos de sedimentação devido a pequenas diferenças de densidade entre o fluido contínuo e o óleo pesado.

1.3.2 Flotação por Ar Dissolvido (FAD)

Flotação é um processo de separação e concentração baseada na diferença das propriedades físico-químicas das interfaces (BU et al, 2016). Pode ser um processo altamente eficiente para a separação sólido-líquido de minerais, bem como para tratamento de água e efluentes e, mais recentemente, para destintagem de papel reciclado, limpeza de eletrólitos (separação de óleo), separação de plásticos entre si, remoção de contaminantes do solo (GHARAI; VENUGOPAL, 2015).

FAD ou flotação por ar dissolvido, flotação por pressão ou flotação com microbolhas é o processo mais utilizado que remove um número de poluentes, entre outros, colóides, partículas finas e ultrafinas, precipitados, íons, microrganismos, proteínas, óleos dispersos e emulsionados em água (RODRIGUES; RUBIO, 2007). Este processo depende basicamente da criação de uma interface ar / líquido / líquido, onde uma parte do “óleo” se liga a microbolhas de gás (ar), principalmente devido à hidrofobicidade de sua superfície (ROCHE E SILVA et al., 2018). O gás pressurizado é dissolvido na fase líquida, usando o saturador, antes de ser despressurizado para nuclear pequenas micro-bolhas na faixa de 10-100 µm. Como a solubilidade do gás é uma função da pressão, grandes quantidades de micro-bolhas de gás podem ser geradas pelo aumento da pressão do saturador. A água saturada de gás é então injetada na zona de contato onde ocorrem colisões e aglomerações das bolhas e gotículas. Então, os aglomerados entram na zona de separação onde a flotação ocorre (SATHTHASIVAM *et al.*, 2016). A camada de espuma que se forma no tanque de flotação é removido por raspagem mecânica (GAID; DJAFER; PASTORELLI, 2017).

Wang *et al.* (2005) relataram a seguinte comparação interessante entre uma unidade FAD e um tanque de sedimentação:

1. O requisito de espaço mínimo da FAD é de apenas 15% do tanque de sedimentação.
2. A exigência de volume da FAD é de apenas 5% do tanque de sedimentação.

3. O grau de clarificação de ambos os clarificadores é o mesmo com a mesma adição química flocculante.
4. O custo operacional do clarificador da FAD é ligeiramente superior ao do sedimentador, mas isso é compensado pelo custo de instalação consideravelmente menor e seu financiamento.
5. Os clarificadores FAD são principalmente pré-fabricados em aço inoxidável para redução de custos de montagem, controle de corrosão, melhor flexibilidade de construção e possíveis mudanças futuras, ao contrário de tanques de sedimentação de concreto pesado.

1.3.3 Mecanismos FAD

1.3.3.1 Interação Bolha-Ar

Processos de flotação podem ser estudados a partir de pontos de vista macroscópicos e microscópicos. Ao se tratar de aspectos microscópicos, os principais passos elementares individuais de flotação são: colisão de uma partícula sólida com uma bolha, fixação(adesão) de uma partícula a uma bolha e desprendimento da uma partícula de uma bolha (BRABCOVÁ et al., 2015).

1.3.3.1.1. Colisão

O encontro de partículas-bolhas (chamado de colisão) é considerado como o subprocesso mais eficaz da interação partícula-bolha, devido ao seu impacto direto significativo na constante de taxa de flotação e na recuperação da flotação (HASSANZADEH et al., 2018). Segundo Brabcová et al. (2015), o subprocesso de colisão já começa a partir da aproximação de uma partícula/ bolha que é controlado pelo fluxo líquido e o movimento relativo entre a bolha e a partícula. Ainda de acordo com os autores, trajetórias de partículas /bolhas determinam onde o encontro ocorrerá.

Na figura abaixo (Fig. 1), é demonstrado esquematicamente a contribuição de cada subprocesso no encontro partícula-bolha no intervalo de tamanho da partícula de 0 a 100 μm , diâmetro de bolha de 0 a 2 mm e densidade de partícula de 0 a 10 g/cm^3 (HASSANZADEH et al., 2018):

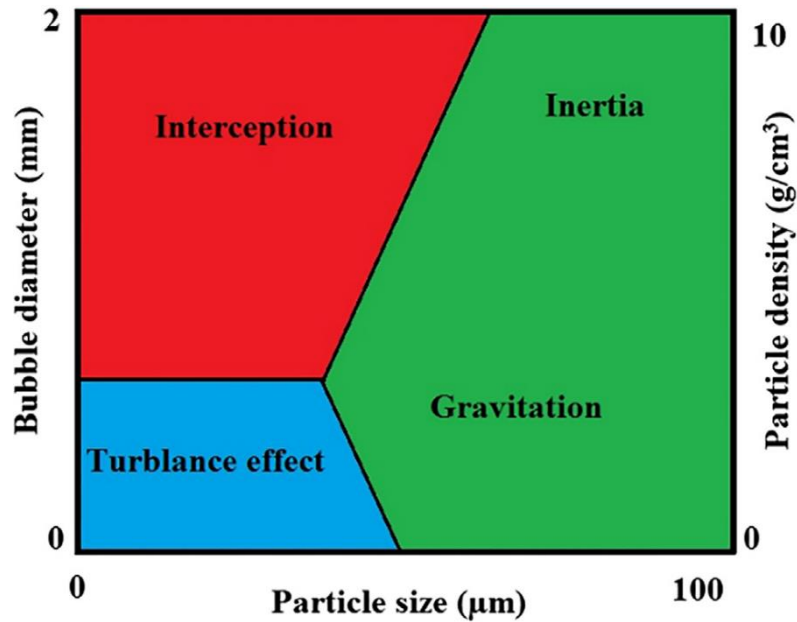


Figura 1 Classificação regional de subprocessos de bolha de partículas contra o efeito do tamanho de partícula, diâmetro da bolha e densidade de partículas (HASSANZADEH et al., 2018)

A eficiência de colisão (E_c) (também chamada de eficiência de captura) é definida como a relação entre o número de partículas encontrando uma bolha por unidade de tempo e o número de partículas se aproximando da bolha a uma longa distância em um tubo de fluxo com uma seção transversal igual à área projetada da bolha (Eq. 1) (HASSANZADEH et al., 2016):

$$E_c = \left(\frac{d_c}{d_B}\right)^N \quad (1)$$

sendo d_c e d_b os diâmetros das partículas e bolhas, respectivamente. A definição dada por Schulze (2004) especifica N como igual a dois.

1.3.3.1.2 Adesão

A adesão bolha-partícula é fortemente controlada pelas propriedades de superfície descritas em termos de forças superficiais e o afinamento e ruptura do filme de água formado quando a bolha e a partícula estão muito próximas. A interação da força de superfície entre uma partícula hidrofóbica e uma bolha de gás é significativamente contribuída pelas forças intermoleculares (van der Waals), elétrica (dupla camada) e

hidrofóbica, que são agora investigadas com tecnologias como a microscopia de força atômica (NGUYEN; EVANS, 2004).

Na Figura 2 abaixo são demonstradas as etapas de adesão relacionada ao tamanho de bolha, quando uma partícula é hidrofóbica e a outra é hidrofílica. A partícula hidrofílica colide com a bolha, mas não se fixa na interface, enquanto a partícula hidrofóbica colide e adere espontaneamente:

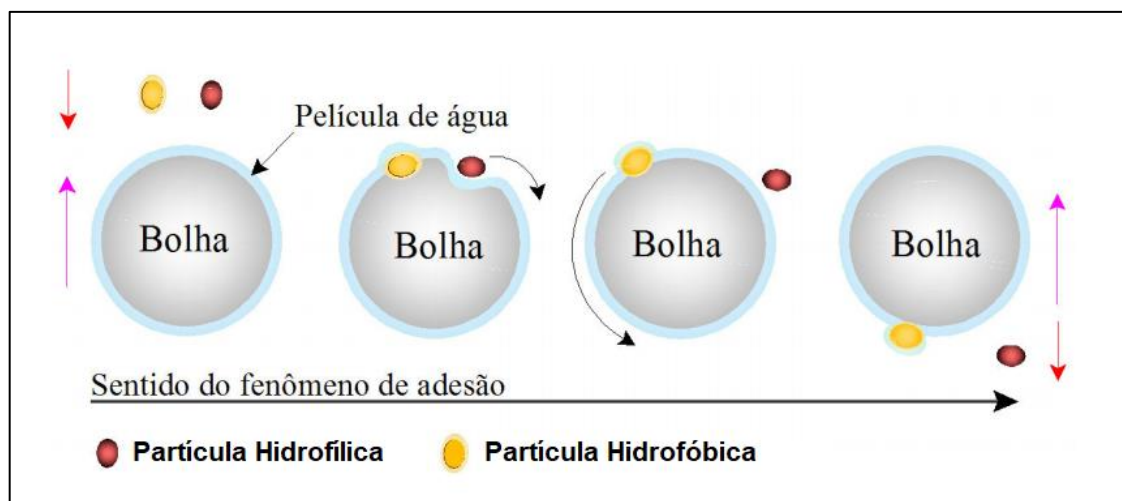


Figura 2 Etapas de adesão relacionada ao tamanho de bolha (VERAS, 2010)

O cálculo da fração de partículas que se ligam, isto é, E_A , requer um conhecimento de (DOBBY; FINCH, 1987):

- (a) a distribuição na superfície da bolha de ângulos de colisão de partículas;
- (b) o ângulo no qual as linhas de corrente de fluido começam a transportar a partícula radialmente afastada da bolha, isto é, o ângulo máximo de contato e
- c) a velocidade de deslizamento das partículas.

O modelo de adesão Dobby-Finch (1987) é usado para calcular a eficiência de fixação que é definida como a relação da área correspondente a um ângulo ϕ_A (ângulo de adesão) à área correspondente a ϕ_t (ângulo máximo de colisão). A equação básica deste modelo é expressa na Eq. (2) abaixo (DAI *et al.*, 1999):

$$E_a = \frac{\sin^2 \phi_A}{\sin^2 \phi_t} \quad (2)$$

O ângulo de adesão (ϕ_A) pode ser calculado através da Eq.(3):

$$\phi_A = 2 \arctan g \exp[-t_{ind} \frac{2(v_p + v_B) + (v_B + v_p) \left(\frac{d_B}{d_p + d_B}\right)^2}{d_p + d_B}] \quad (3)$$

sendo d_B e v_B são diâmetro e velocidade da bolha, v_p e d_p são a velocidade e o diâmetro da partícula.

Um conceito-chave na estimativa da probabilidade de adesão partícula-bolha é o tempo de indução, primeiramente articulado por Sven-Nilsson (1934) (VERRELLI; KOH; NGUYEN, 2011). O termo t_{ind} está relacionado ao tamanho de partícula, sendo descrito da seguinte forma (Eq. 4):

$$t_{ind} = A d_p^B \quad (4)$$

os parâmetros A e B são independentes do tamanho das partículas. Verificou-se que o parâmetro B é constante com um valor de 0,6 e o parâmetro A é inversamente proporcional ao ângulo de contato da partícula (KOH; SCHWARZ, 2006).

E o ângulo máximo de colisão (ϕ_t) pode ser encontrado da seguinte maneira (Eq. 5)

$$\phi_t = \arcsin(2\beta (\sqrt{1 + \beta^2} - \beta))^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

O número adimensional β é definido como (Eq. 6):

$$\beta = \frac{4d_p p_p}{3K d_B (p_p - p_f)} \quad (6)$$

sendo p_p e p_f a densidade da partícula e do líquido, respectivamente. A viscosidade do líquido é η e K é o número de Stokes que caracteriza a relação entre as forças inerciais

da partícula à resistência viscosa do fluido e é definido como (Eq. 7)(KOUACHI et al., 2017).

$$K = \frac{\rho_p v_B d_P^2}{9\eta d_B} \quad (7)$$

1.3.3.1.3 Separação

A separação das bolhas e partículas ocorrem como resultado do acúmulo de forças excessivas na superfície da bolha após a aceleração súbita do agregado de bolhas de partículas. Se a força de separação exceder um certo valor (a força de adesão máxima), as partículas que antes se fixaram à bolha se desprenderão (CHENG; HOLTHAM, 1995). A energia cinética liberada pela desaceleração e impacto na chegada na interface provoca o desprendimento das partículas (WANG et al., 2016).

Em seu trabalho, Phan et al. (2003) destacou as principais forças que operam na superfície das bolhas e que influenciam no processo de separação:

- Força capilar, F_c ;
- Força de pressão hidrostática, F_h , na área delimitada pelo contato trifásico;
- Flutuabilidade, F_b , do volume de partículas imersas na fase líquida.

A energia do desprendimento, E_{det} , corresponde ao trabalho realizado em forçar uma partícula a se mover de sua posição de equilíbrio, podendo ser descrito da seguinte forma (RALSTON, 2000):

$$E_{det} = \int_{h_{eq}(\omega)}^{h_{crit}(\omega)} \Sigma F dh(\omega) \quad (8)$$

sendo $h_{crit}(\omega)$ é a posição de equilíbrio da partícula.

1.3.3.2 Tamanho das Bolhas

A importância do tamanho de bolhas no desempenho da flotação tem sido investigada e confirmada por diversos autores (FINCH, DOBBY, 1991; YOON, LUTTRELL, 1988; MILLER, YE, 1989; YOON, LUTTRELL, 1986; DOBBY, FINCH, 1986; AHMED, JAMESON, 1985; DOBBY, 1984), além disso, também tem se apresentado como um importante indicador da eficiência da dispersão do gás. Portanto, o tamanho

de bolha é uma variável física essencial e determinante na eficiência de flotação (ZHOU *et al.*, 1993).

O tamanho das bolhas pode variar de 10-100 μm (microbolhas), 100-1000 μm (bolhas intermediárias) e 1000-4000 μm (bolhas grandes) (REIS, 2015). A variação da vazão de ar e a adição de soluções tensoativas, por exemplo, podem controlar o tamanho das bolhas (FILHO *et al.*, 2017).

1.3.3.3 Transferência de massa:

A transferência de massa é a base de muitos processos (químicos) e dos vários subjacentes processos de separação, onde um ou mais componentes migram dentro de uma fase ou de uma fase para outra através da interface (DAVID, 2014). Ainda de acordo com o autor, em operações unitárias de separação e reação química, é habitual a existência de transferência de massa entre duas fases, isto é, através de uma interface que não é mais que a fronteira entre essas fases. Nestas interfaces, que podem ser sólido-líquido (por exemplo lixiviação), líquido-líquido (por exemplo extração) e gás-líquido (por exemplo absorção gasosa, destilação, humidificação, torres de arrefecimento, etc.), os mecanismos de transferência são complexos e de difícil descrição.

A transferência de massa do gás para a fase líquida tem uma importância decisiva para a descrição de sistemas envolvendo absorção, reações químicas e fermentações. A taxa de transferência de massa é proporcional ao gradiente de concentração (NEDELTCHEV, 2017). A rota de transporte de um gás solúvel do gás para a fase líquida é esquematicamente ilustrada na Figura 3 abaixo:

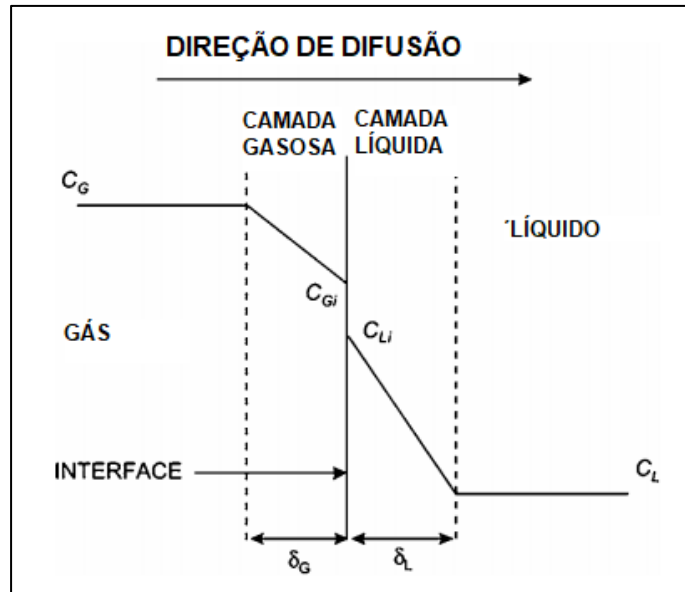


Figura 3 Perfil de concentração de oxigênio dissolvido no estado estacionário nas proximidades da interface gás-líquido. Adaptado de (CHISTI, JAUREGUI-HAZA 2002).

Sendo C_G é a concentração na fase gasosa, C_{Gi} é a concentração interfacial do componente de difusão na fase de gás, C_{Li} é a concentração interfacial do componente de difusão na fase líquida e C_L é a concentração instantânea do componente de transferência no líquido.

O fluxo de transporte (J) da espécie difusora está relacionado ao gradiente de concentração (ΔC) no filme, a difusividade (D) de um elemento A em B e à espessura do filme (δ) da seguinte forma (CHISTI, JAUREGUI-HAZA 2002):

$$J = \frac{D}{\delta} \Delta C \quad (9)$$

A constante resultante da proporcionalidade entre o fluxo de matéria e a diferença de concentração é chamada de coeficiente de transferência de massa, k .

Escrevendo $j = N/A$, temos:

$$N = kA(C_i - C) \quad (10)$$

De acordo com Pereira (2010), nesta equação k pode possuir os índices L ou G dependendo se a concentração tida em conta é do lado do líquido ou do gás, respectivamente.

1.3.3.3.1 Teoria de transferência de massa por difusão

No passado, várias abordagens teóricas para a descrição da transferência de massa em sistemas gás-líquido foram propostas, incluindo modelos baseados na teoria do filme e modelos baseados nas teorias de penetração e renovação de superfície (KIERZKOWSKA-PAWLAK, 2012).

Um modelo para transferência de massa turbulenta para ou de um limite de fase fluida foi sugerido em 1904 por Nernst, que postulou que a resistência à transferência de massa em uma determinada fase fluida turbulenta está em uma região fina e relativamente estagnada na interface, chamada filme (SEADER et al., 2011). De acordo com Dumont e Delmas (2003) a teoria do filme assume a transferência de massa apenas por difusão molecular (D) dentro de um filme de espessura (δ). Assume-se que apenas na interface existe equilíbrio das fases, e a concentração do soluto está relacionada com a sua pressão parcial através da lei de Henry. O soluto movimenta-se de ou para a interface a uma velocidade dependente do tipo de composto e das propriedades das fases líquida e gasosa (DAVID, 2014; SEADER et al., 2011). Essas velocidades são definidas como coeficientes de transferência de massa, k . Neste caso, k é dado pela equação abaixo:

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (11)$$

A maioria dos processos industriais de transferência de massa é um processo de estado instável. Nesses casos, o tempo de contato entre as fases é muito curto para atingir um estado estacionário. Este fenômeno não estacionário geralmente não é levado em conta pelo modelo do filme. O modelo de penetração, proposto por Higbie (1935), define que a transferência de massa é retratada como difusão molecular em condições de estado instável na fronteira do fluido, onde t_L é o tempo de contato entre gás e líquido. Neste caso, o coeficiente de transferência de massa local é dado por (DUMONT e DELMAS, 2003):

$$k = 2\left(\frac{D}{\pi t_L}\right)^{0,5} \quad (12)$$

Danckwert (1951) modificou a teoria da penetração de Higbie. O autor afirmou que uma parte da superfície de transferência de massa é substituída por uma nova superfície pelo movimento dos redemoinhos perto da superfície e propôs as seguintes hipóteses :

1) Os elementos líquidos na interface estão sendo trocados aleatoriamente por elementos de grandes quantidades;

2) A qualquer momento, cada um dos elementos líquidos na superfície tem o mesmo probabilidade de ser substituído por elemento novo;

3) Transferência de massa de estado instável ocorre para um elemento durante a sua estadia na interface.

A teoria da renovação de superfícies amplia a teoria da penetração e assume que o tempo de contato não é constante, mas sim uma função estatística. A interface gás-líquido é então um mosaico de elementos de superfície de diferentes tempos de exposição. Assim, é introduzido um fator médio de renovação superficial, $s = \frac{1}{t}$, em que t é o tempo médio de permanência na interface. Neste caso, k é dado pela equação:

$$k = (sD)^{0,5} \quad (13)$$

1.3.3.3.2 Resistências de Transferência de Massa:

O coeficiente de transferência de massa, k , pode possuir índices L ou G dependendo se consideramos a resistência do lado do líquido ou do gás, respectivamente (PEREIRA, 2010). De acordo com a Figura 3, podemos considerar as definições dos coeficientes parciais:

$$N_G = k_G(C_G - C_{Gi}) \quad (14)$$

$$N_L = k_L(C_{Li} - C_L) \quad (15)$$

sendo N_G é a taxa de transferência de massa em termos de pressões parciais e N_L é a taxa de transferência de massa líquida com concentrações molares.

Como o gás tem baixa solubilidade no líquido, a lei de Henry pode ser aplicada mas antes deve-se lembrar que ao trabalhar com a Lei de Henry, temos que analisar as diferentes formas que essa lei é encontrada na literatura. De acordo com Seader *et al* (2011), quando uma constante de lei de Henry, H_A , é dada sem citar a equação definidora, a equação pode ser determinada a partir das unidades da constante. Por exemplo, se a constante tiver as unidades de atm ou atm/fração molar, a lei de Henry é dada por $p_A = H_A x_A$. Se as unidades forem mol / L-mmHg, a lei de Henry é $p_A = c_A / H_A$.

No caso das equações acima, na interface, C_{Gi} e C_{Li} estão em equilíbrio. Aplicando a lei de Henry:

$$C_{Li} = H_A C_{Gi} \quad (16)$$

As computações das taxas de transferência de massa são feitas a partir do conhecimento das concentrações de volume C_G e C_L . Para obter uma expressão para N em termos de uma força motriz geral para transferência de massa que inclui ambas as fases fluidas, as equações 14 a 16 são combinadas para eliminar as concentrações interfaciais, C_{Gi} e C_{Li} (SEADER, 2011). Resolvendo a equação N_G :

$$C_{Li} = C_L - \frac{N_A}{k_L} \quad (17)$$

Resolvendo a equação N_L :

$$C_{Gi} = C_G - \frac{N_A}{k_G} \quad (18)$$

Combinando a equação N_L com $C_{Li} = H_A C_{Gi}$ para eliminar C_{Li} e combinando o resultado com N_G para eliminar C_{Gi} , teremos:

$$N = \frac{C_G H_A - C_L}{(H_A/k_G) + (1/k_L)} \quad (19)$$

Costuma-se definir $C_L^* = C_G H_A$ como concentração fase líquida em equilíbrio com a concentração de soluto na fase gasosa, C_G . Agora a equação acima é

$$N_A = \frac{K_L(C_L^* - C_L)}{(H_A/k_G) + (1/k_L)} \quad (20)$$

sendo K_L é o coeficiente global de transferência de massa baseado na fase líquida e definido por:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{H_A}{k_G} + \frac{1}{k_L} \quad (21)$$

As quantidades H_A/k_G e $1/k_L$ são medidas de resistências de transferência de massa de gás e líquido. Quando $1/k_L \gg H_A/k_G$, a resistência da fase gasosa é insignificante e a taxa de transferência de massa é controlada pela fase líquida.

A mesma análise deve ser aplicada em relação coeficiente global de transferência de massa na fase gasosa, K_G .

1.3.3.3.3 Coeficiente de transferência de massa

O desempenho de uma célula de flotação é o resultado da complexa interação entre os fenômenos nas fases de polpa e espuma (NEETHLING; BRITO-PARADA, 2018). Para uma compreensão razoável de qualquer processo, as quantidades que devem ser avaliadas podem ser divididas em três grupos: (i) métodos experimentais que determinam a velocidade do processo; (ii) efeitos das variáveis do processo; e (iii) o mecanismo ou a equação que denota a velocidade do processo (AHMED; JAMESON, 1989)

Os subprocessos que ocorrem em cada fase são coletivamente representados por um macroprocesso equivalente, caracterizado por um coeficiente de velocidade. Por exemplo, os subprocessos de colisão de bolhas de partículas, ligação de partículas a

bolhas seguidas em alguns casos por descolamento e arrastamento de polpa pela rede de bolha ascendente são todos representados coletivamente por um processo macroscópico, caracterizado por um coeficiente para a transferência de sólidos na fase de espuma (HANUMANTH; WILLIAMS, 1992). De acordo com Yianatos et al (2005), esses subprocessos envolvidos na flotação são complexos e geralmente não são bem compreendidos o suficiente para propor um modelo matemático da teoria que possa ser facilmente aplicado ao processo. Portanto, a maioria dos modelos matemáticos propostos é empírica e pode ser classificada em modelos cinéticos ou não-cinéticos, onde os modelos cinéticos, como o nome sugere, são baseados na cinética de flotação.

Os estudos de laboratório são realizados por vários motivos, como: controle de condições selecionadas devido a variabilidade do processo que pode rapidamente confundir qualquer análise de investigação; a capacidade de testar e avaliar uma variável de cada vez, mantendo as outras condições constantes para destacar os impactos; a realização de testes de laboratório é muito menos dispendioso e por último, os teste realizados para um número de variáveis é possível (HANCOCK, 2015).

Como destacado por Ahmed e Jameson (1989), cada processo deve ser analisado em três partes, começando pelos experimentos que definem a velocidade do processo, no caso da flotação, a velocidade de flotação do processo, também chamado de cinética de flotação. A Cinética de Flotação abrange o estudo da velocidade de transferência macromolecular da substância entre as fases e as variáveis que possam afetá-la, e a utilização de procedimentos de scale-up para converter o tempo de flotação medido no laboratório, em estado não estacionário, até as operações contínuas, para determinar o tamanho dos equipamentos de contato. Esses estudos são fundamentais para as etapas de pesquisa (desenvolvimento do processo) e de projeto de instalações industriais de flotação (YONAVIC, 2004). Muitas abordagens usadas para determinar a cinética de flotação podem ser facilmente encontradas na literatura; no entanto, a abordagem mais fácil e mais utilizada relaciona o processo de flotação a uma reação química. Com base nessa abordagem, o consumo de partículas pelo processo de flotação é dado pela equação abaixo (PUGET *et al.*, 2004):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -kC^n \quad (22)$$

sendo C é a concentração de partículas dentro do tanque e k é a constante cinética de flotação.

Em seus trabalhos, (BU *et al.*, 2016) e Gharai e Venugopal (2015) discutem sobre a cinética de flotação, descrevendo modelos de distribuição, caracterizando a ordem do processos entre outros assuntos importantes para compreensão da flotação. De fato, há um tópico abordando tais assuntos com mais detalhes adiante.

1.3.3.4 Modelos Cinéticos de Flotação

De acordo com Polat e Chander (2000), os modelos de micro e macro escalas têm sido frequentemente utilizados para descrever a cinética de flotação. Dentro desses modelos, o autor divide o modelo de macro escala em duas categorias: empírica e fenomenológica.

1.3.3.4.1 Modelos empíricos

Os modelos empíricos são muito específicos para o seu ambiente e, oferecem pouca capacidade preditiva além das condições usadas em sua avaliação (NGUYEN; SCHULZE, 2004). Como esses modelos não incorporam características físicas, o uso é limitado em circunstâncias em que há uma mudança nas propriedades do minério (particularmente a liberação), distribuição de tamanho ou porcentagem de sólidos da alimentação para um circuito (NEWCOMBE, 2014).

1.3.3.4.2 Modelos Fenomenológicos

Os modelos fenomenológicos são derivados da conservação das equações de massa, momento e energia. Esses modelos fornecem relacionamentos entre a causa e o efeito do processo através do uso de equações derivadas pela compreensão da física e química dos subprocessos importantes (GHARAI; VENUGOPAL, 2015). Os modelos fenomenológicos podem ser amplamente explicados em 3 grupos: equilíbrio populacional, modelos probabilísticos e cinéticos (POLAT;CHANDER, 2000).

Os modelos cinéticos são estabelecidos com base na analogia entre uma reação química (colisão de moléculas) e um importante mecanismo de flotação, isto é, a colisão

entre partículas hidrófilas ou hidrofóbicas e bolhas de ar no volume de polpa (BU *et al.*,2017).

A cinética de flotação de primeira ordem foi proposta por Zuniga (1935). Ele aplicou a equação diferencial da cinética de reação química que, em geral, pode ser escrito como (BROŽEK; MŁYNARCZYKOWSKA, 2007):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -kC^n \quad (23)$$

Em que: $C(t)$ - concentração de partículas suspensas restantes na câmara de flotação até o momento t , k - constante de taxa de flotação, n - constante caracterizando o caráter de ordem do processo (ordem de cinética de flotação).

De acordo com Bu *et al.* (2017), a recuperação de partículas no produto de flotação (R) depois do tempo de flotação (t) é definido como :

$$R(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (24)$$

$$C_0 R = C_0 - C \quad (25)$$

Sendo C_0 é a concentração de partículas flotadas que permanecem na câmara de flotação com a condição inicial ($t=0$). Geralmente, é considerado que o valor de C_0 é igual a 1, ou seja, não há produto flotado no tempo de flotação inicial ($t=0$). Conseqüentemente, no estado de equilíbrio, o valor de recuperação após um longo tempo de flotação é menor que 1 e é igual a R_∞ . Sobre essa condição ($t \rightarrow \infty$), a recuperação final pode ser expressa por:

$$R_\infty = \frac{C_0 - C_\infty}{C_0} = 1 - \frac{C_\infty}{C_0} \quad (26)$$

O desenvolvimento da equação de Recuperação, demonstrando suas integrações e derivadas se encontra no Apêndice desse trabalho. No fim, o resultado dos cálculos irão dar a equação a seguir

$$1 - \frac{R}{R_{\infty}} = e^{-kt} \quad (27)$$

Ajustando, encontra-se o modelo clássico de primeira ordem (BU *et al.*, 2016):

MODELO 1: Modelo Clássico de Primeira ordem

$$R = R_{\infty}[1 - e^{-Kt}] \quad (28)$$

onde, R_{∞} é a recuperação máxima e K constante média da taxa de flotação.

MODELO 2: Modelo Clássico de primeira ordem com correção de tempo.

Em certos casos, incorporando resultados laboratoriais e industriais, um intervalo de tempo é encontrado entre o momento em que o material entra na célula de flotação e o tempo que flutua livremente. O uso do conceito de tempo de atraso foi mostrado para ser utilizado em laboratório e em aplicação industrial e ampliar fins. Na planta, o tempo de retardamento provavelmente representa tempo insuficiente de condicionamento de reagente/lodo e/ou mistura incompleta na primeira célula. Este atraso ou tempo de indução pode ser uma medida importante (SRIPRIYA, 2003). A forma matemática do modelo é dada por:

$$R = R_{\infty}[1 - e^{-K_1(t+t_c)}] \quad (29)$$

onde t_c é a correção de tempo e k_1 é a constante de taxa do modelo clássico de primeira ordem com correção de tempo.

MODELO 3: Modelo de Primeira ordem com distribuição retangular de flotabilidade.

Este modelo foi derivado por Meyer e Klimpel (1984) e Huber-Panu *et al.* (1976) considerando a equação de taxa de primeira ordem para um componente com um único tamanho de partícula tendo uma distribuição retangular de flotabilidade (MAZUMDAR, 1994). Uma distribuição retangular é aquela em que a quantidade é constante em um intervalo fixo. Por exemplo, a constante de velocidade tem um valor fixo ou constante ao longo de uma escala limitada de propriedade. Compare isso com o modelo clássico de

primeira ordem, no qual a constante é assumida como tendo valor constante para todos os valores de propriedade (GUPTA; YAN, 2006).

$$R_{\infty} = [1 - (\frac{1}{K_R t})(1 - e^{-kt})] \quad (30)$$

Onde, K_R é taxa de coeficiente rectangular; R é a recuperação (fração) após longo tempo de flotação.

MODELO 4: Modelo Kelsall

O modelo Kelsall (1961) é uma distribuição de dados discreto que descreve as frações e a constante de velocidade de flotabilidade de materiais rápidos e lentos e as recuperações finais são considerados como 100% (BU *et al.*, 2016). A descrição matemática do modelo é dada por :

$$R = (1 - \emptyset)(1 - e^{-K_f t}) + \emptyset(1 - e^{-K_s t}) \quad (31)$$

onde \emptyset é a fração de componentes de flotação com a constante de taxa lenta, K_f e K_s são as constantes de velocidade para componentes rápidos e lentos, respectivamente. De acordo com Gupta e Yan (2006) o uso de duas constantes de velocidade foi considerado para dar uma melhor aproximação à distribuição das flotabilidades de partículas do que poderia ser obtida com uma única velocidade constante.

MODELO 5: Modelo Gamma (modelo de primeira ordem com distribuição gama de flotabilidade)

A distribuição gama com apenas dois parâmetros (a, b) é capaz de representar diferentes tipos de distribuições; de decaimento exponencial até distribuição normal (GHARAI; VENUGOPAL, 2015). A distribuição gama foi definida pela Eq. (34):

$$F(k) = \frac{b^{a+1}}{\Gamma(a+1)} * k^a * e^{-bk} \quad (32)$$

A recuperação de flotação de um processo contínuo com uma distribuição de tempo de residência conhecida $E(t)$ é dada por:

$$R = R_{\infty} * [1 - \int_0^{\infty} E(t) * \left(\frac{b}{b+t}\right)^{a+1} dt] \quad (33)$$

Já a recuperação de flotação através de um processo de batelada será encontrada através de outra equação, descrita abaixo:

$$R_{\infty} = [1 - \left(\frac{1}{1+at}\right)^p] \quad (34)$$

Onde o parâmetro de modelo p influencia a forma da distribuição gama e o parâmetro a é um parâmetro de escala, representando o propagação da função de distribuição.

MODELO 6: Modelo bimodal-gama (modelo de primeira ordem com distribuição bimodal gama de flotabilidade)

Este modelo parte do princípio de que a distribuição de partículas flutuantes está subordinada a função de distribuição bimodal-gama (BU *et al.*, 2016). A expressão pode ser vista abaixo:

$$R_{\infty} = \{\gamma_1 \left[1 - \left(\frac{1}{1+a_1t}\right)^{p_1}\right] + \gamma_2 \left[1 - \left(\frac{1}{1+a_2t}\right)^{p_2}\right]\} \quad (35)$$

Onde o parâmetro a é a constante cinética de modelo de primeira ordem, os parâmetros γ_1 e γ_2 são as frações do componente com distribuição de gama 1 e 2 e o parâmetro p é o número exponencial do modelo de primeira ordem com distribuição gama.

MODELO 7: Modelo Rosin-Rammler

Este modelo é um modelo de três parâmetros e é baseado em uma equação cinética de primeira ordem (AHMED, 2004). A forma matemática deste modelo é a seguinte:

$$R = R_{\infty}(1 - e^{-K_3 t^m}) \quad (36)$$

Onde onde m é o parâmetro exponencial do tempo de flotação e K_3 é a constante de velocidade do modelo de Rosin-Rammler.

MODELO 8: Modelo cinético de dois estágios de primeira ordem

O modelo proposto por Klimpel (Klimpel, 1984) incorpora dois termos de velocidade descrevendo a transferência de massa de um componente da polpa para a

espuma e, finalmente, para o concentrado. Assumindo que a taxa de drenagem da espuma é mínima, a forma matemática deste modelo é derivada como (SALEH, 2010):

$$R = R_{\infty} \left[\frac{K(1 - e^{-K't})}{K - K'} - \frac{K'(1 - e^{-Kt})}{K - K'} \right] \quad (37)$$

K é a taxa de transferência de polpa para espuma e K' é taxa de transferência de espuma para concentrado. Ainda de acordo com o autor, como K (taxa de transferência da polpa para a espuma) é sempre muito maior do que K' (taxa de transferência da espuma para o concentrado), a transferência da espuma para o concentrado é a etapa limitadora de velocidade.

MODELO 9: Modelo Reversível de 1º ordem.

O modelo reversível de primeira ordem descreve a transferência de um componente da fase líquida para a espuma e a drenagem subsequente de uma parte desse componente da espuma (STOICA et al., 2003). A forma matemática desse modelo é :

$$R = R_{\infty} \frac{K_5}{K_5 + K_5^*} [1 - e^{-(K_5 + K_5^*)t}] \quad (38)$$

Onde onde K_5 representa a constante de velocidade do processo de transferência do componente a partir da solução para a espuma e K_5^* é a constante de velocidade do processo de transferência do componente da espuma para a solução.

MODELO 10: Modelo de Reator misturado.

Imaizumi e Inoue (1963) mostraram que os resultados de flotação podem ser representados por uma expressão análoga à equação que descreve a concentração de tempo para uma série de reatores totalmente misturados. Esta equação foi reorganizada em termos de recuperação e tomando o número de reatores como um (BU et al., 2016). Esse recurso adiciona flexibilidade ao modelo clássico de primeira ordem (STOICA et al., 2003). A equação desse modelo está descrita abaixo:

$$R_{\infty} = \left(1 - \frac{1}{\bar{\gamma}}\right) \quad (39)$$

Onde, γ é a contante cinética do modelo de primeira ordem.

MODELO 11: Modelo de primeira ordem com três frações discretizadas

O modelo cinético de três frações discretiza o material flutuante em componentes flutuantes rápidos, médios e lentos (BU *et al.*, 2016):

$$R = R_{\infty}[(\phi_f)(1 - e^{-K_f t}) + \phi_m(1 - e^{-K_m t}) + \phi_s(1 - e^{-K_s t})] \quad (40)$$

Onde, onde K_m é a taxa de flotação da fração flutuante média e ϕ_f , ϕ_m e ϕ_s são as frações de componentes de flotação com uma constante de velocidade rápida, média e lenta, respectivamente. Pode-se falar que esse modelo é baseado no modelo de Kelsall (1961) com certas modificações, no caso, a inclusão da velocidade média de flotação.

1.3.3.5 Simulação com Otimização Numérica

A tarefa de manipular, armazenar e transmitir o conhecimento sobre qualquer assunto pode ser facilitada quando o conjunto de informações disponibilizado é organizado transformando em um modelo (VALENÇA, 2012). O modelo pode ser usado para calcular ou decidir como os sistemas irão reagir. Isso pode ser feito analiticamente, isto é, ao resolver matematicamente as equações que descrevem o sistema e estudando a resposta (LJUNG, 1994).

A maioria dos modelos de flotação incorpora um parâmetro que descreve a tendência das partículas ou classes de partículas a serem recuperadas, esse tipo de parâmetro é capturado numa taxa constante de flotação, a qual resulta de interações complexas entre partículas, interfaces sólido / líquido / ar e variáveis operacionais (VOS; STANGE; BRADSHAW, 2014). Segundo Valença (2012) alguns modelos foram trabalhos por Fichera e Chudacek (1992) e Gorains *et al.* (2000) que desenvolveram equações para o processos de flotação.

Para avaliar e comparar alguns modelos, utilizam-se técnicas estatísticas de otimização numérica por regressão não-linear. Modelos não lineares (MNL) usualmente são sustentados por alguma informação sobre a relação entre Y e x. Tal informação está vinculada à diferentes graus de conhecimento como:

- Uma análise de um diagrama de dispersão de y versus x;
- Restrições de forma da função (ser monótona, ser sigmóide);
- A solução de uma equação diferencial sustentada por algum princípio/teoria e;
- A interpretação dos seus parâmetros.

Seja qual for o grau de conhecimento, a escolha de um modelo não linear raramente é empírica (ZEVIANI; JÚNIOR; BONAT, 2013).

O modelo de regressão não linear é frequentemente utilizado por pesquisadores em diversas áreas do conhecimento, tais como, agricultura, biologia, econometria, engenharia, química, etc. Na maioria das vezes, as formulações de possíveis modelos são deduzidos a partir de suposições teóricas inerentes ao fenômeno que se tem interesse modelar, e os parâmetros resultantes são interpretáveis (MATTOS, 2013). Em diversas aplicações da visão computacional, é necessário estimar-se, em um modelo, os parâmetros que melhor se ajustam a um conjunto de dados experimentais. Nesses casos, um algoritmo de minimização pode ser utilizado (FRANÇA et al., 2009), entre esses seguem dois bem conhecidos:

- Método Quasi-Newton: método para resolver equações não-lineares ou problemas otimização não vinculada, baseado sobre o método de Newton, mas usando estimativas grosseiras da Hessianas ou Jacobianas envolvidos para redução de custo computacional. Para a maioria das aplicações, o método Quasi-Newton padrão produzirá o melhor desempenho; ou seja, é o método mais rápido para convergir. Neste método, as derivadas de segunda ordem (parcial) da perda são calculadas assintoticamente e usadas para determinar o movimento dos parâmetros da iteração para a iteração. Na medida em que as derivadas de segunda ordem da função de perda são significativas (e geralmente são), esse procedimento é mais eficiente do que qualquer outro.
- Método Rosenbrock : Uma generalização do método Runge-Kutta para solução de equações diferenciais ordinárias, também chamadas de métodos Kaps-Rentrop. Este método de estimativa não linear irá girar o espaço do parâmetro e alinhar um eixo com uma crista (este método também é chamado de método de rotação de coordenadas); Todos os outros eixos permanecerão ortogonais para este eixo. Se a função de perda é unimodal e tem cristas detectáveis apontando para o mínimo da função, esse método irá continuar com uma precisão considerável em relação ao mínimo da função.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, M.M. Discrimination of different models in the flotation of Maghara coal. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 113, n. 2, p. 103-110, 2004.
- AHMED, N.; JAMESON, G. J. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. **International Journal of Mineral Processing**, 14(3), 195–215, 1985.
- BORGES NETO, M.R.; CARVALHO, P.C.M. Geração de Energia Elétrica: fundamentos. São Paulo: Editora Érica, 2012
- BRABCOVÁ, Z.; KARAPANTSIOS, T.; KOSTOGLU, M.; BASAŘOVÁ, P.; MATIS, K. Bubble–particle collision interaction in flotation systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 473, 95–103, 2015.
- BROŽEK, M.; MŁYNARCZYKOWSKA, A. Analysis of kinetics models of batch flotation. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 41, p. 51-65, 2007.
- BU, X.; XIE, G.; CHEN, Y.; NI, C. The Order of Kinetic Models in Coal Fines Flotation. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**. 37(3), 113–123. 2016.
- CHEN, A.; WANG, Z.; YANG, J. Influence of bubble size on the fluid dynamic behavior of a daf tank: A 3d numerical investigation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 495, p. 200 – 207, 2016.
- CHENG, T.-W.; HOLTHAM, P. N. The particle detachment process in flotation. **Minerals Engineering**, v.(8), 883–891. 1995.
- CHISTI, Y.; JAUREGUI-HAZA, U. Oxygen transfer and mixing in mechanically agitated airlift bioreactors. **Biochemical Engineering Journal**, Volume 10, pp. 143-153, 2002.
- DAI, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Particle–bubble attachment in mineral flotation. **Journal of colloid and interface science**, v. 217, n. 1, p. 70-76, 1999.
- DANCKWERTS, P. V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. **Industrial & Engineering Chemistry**, 43(6), 1460–1467. 1951
- DOBBY, G.; FINCH, J. A model of particle sliding time for flotation size bubbles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 109(2), 493–498, 1986.
- DOBBY, G.S.; FINCH, J.A. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process. **Int. J. Miner. Process.**, 21: 241-260 1987.
- DUMONT, E.; DELMAS, H. Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in-water systems: a review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 42(6), 419–438, 2003

EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water Research**, v. 44, p. 2077 – 20106, 2010.

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

FILHO, A. M. R.; CAMPOS, L. L.; MARQUES, V. J. S.; REIS, A. S.; BARROZO, M. A. S.; "ESTUDO DA GERAÇÃO DE BOLHAS DE DIFERENTES TAMANHOS UTILIZANDO UM VENTURI EM COLUNA DE FLOTAÇÃO", p. 817-822 . In: **Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Pag 2446-871, São Paulo, 2017.

FINCH, J. A.; DOBBY, G. S. Column flotation: A selected review. Part I. **International Journal of Mineral Processing**, 33(1-4), 343–354, 1991.

FRANÇA, A.J. **Influência do efluente gerado por uma termoeétrica lançado em um corpo d'água- estudo de caso na ute manauara- Manaus/AM**. 2015. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Profissional e Processos Construtivos e Saneamento Urbano, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

FRANÇA, J. A. de; FRANÇA, M. B. de M.; KOYAMA, M. H.; SILVA, T. P. da. Uma implementação do algoritmo Levenberg-Marquardt dividido para aplicações em visão computacional. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, 30(1), 51. 2009

GAID, A; DJAFER, M., D; PASTORELLI, D. **Water treatment process employing dissolved air flotation to remove suspended solids**. FR nº 2017/0297924A1, 29 set. 2015, 31 mar. 2017.

GHARAI, M.; VENUGOPAL, R.: Modeling of flotation process – an overview of different approaches, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review** .2015.

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

GUPTA, A.; YAN, D. Flotation. **Mineral Processing Design And Operations**, p.689-741, 2006.

HANUMANTH, G. S.; WILLIAMS, D. J. A. A three-phase model of froth flotation. **International Journal of Mineral Processing**, 34(4), 261–273, 1992

HASSANZADEH, A.; FIROUZI, M.; ALBIJANIC, B.; CELIK, M. S. A review on determination of particle–bubble encounter using analytical, experimental and numerical methods. **Minerals Engineering**, 122, 296–311 2018.

HASSANZADEH, A.; HASSAS, B. V.; KOUACHI, S.; BRABCOVA, Z.; ÇELIK, M. S. Effect of bubble size and velocity on collision efficiency in chalcopyrite flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 498, 258–267, 2016

HUBER-PANU, I., ENE-DANALACHE, E.; COJOCARIU, D.G. **Mathematical models of batch and continuous flotation**. In: M.C. Fuerstenau (Editor), Flotation -- A.M., Vol. 2, Ch. 25, 675-724, 1976

IMAIZUMI, T.; INOUE, T. Kinetic considerations of froth flotation. **Proceedings of the 6th International Mineral Processing Congress**, Cannes: 581-593, 1963.

JAMALY, S.; GIWA, A.; HASAN, S. W. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. **Journal Of Environmental Sciences**, v. 37, p.15-30,2015.

KAJITVICHYANUKUL, P.; HUNG, Y.-T.; WANG, L. K. Membrane technologies for oil–water separation. **Membrane and desalination technologies**. p. 639-668, 2010.

KOH, P. T. L.; SCHWARZ, M. P. CFD modelling of bubble–particle attachments in flotation cells. **Minerals Engineering**, 19(6-8), 619–626, 2006.

KOUACHI, S.; VAZIRI HASSAS, B.; HASSANZADEH, A.; ÇELIK, M. S.; BOUHENGUEL, M. Effect of negative inertial forces on bubble-particle collision via implementation of Schulze collision efficiency in general flotation rate constant equation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 517, 72–83, 2017.

LAKGHOMI, B.; LAWRYSHYN, Y.; HOFMANN, R. A model of particle removal in a dissolved air flotation tank: Importance of stratified flow and bubble size. **Water Research**, v. 68, p. 262 – 272, 2015.

LAKGHOMI, B.; LAWRYSHYN, Y.; HOFMANN, R. Evaluation of flow hydrodynamics in a pilot-scale dissolved air flotation tank: a comparison between CFD and experimental measurements. **Water Science and Technology**, 72(7), 2015

LJUNG, L.; TORDEL, G. "**Modeling of dynamic systems**." 1994.

LUTTRELL, G. H.; YOON, R. H. Determination of the probability of bubble-particle adhesion using induction time measurements. **Production and Processing of Fine Particles**, 159–167, 1988

MATTOS, T. B. **Modelos Não Lineares e suas Aplicações**. 2013. 58 f. TCC (Graduação) - Curso de Estatística, Departamento de Estatística, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.

MAZUMDAR, M. Statistical discrimination of flotation models based on batch flotation data. **Int. J. Min. Proc.** 42, 53–73, 1994.

NAGHDI, F.G.; SCHENK, P. M. Dissolved air flotation and centrifugation as methods for oil recovery from ruptured microalgal cells. **Bioresource Technology**, v. 218, p.428-435, 2016

NEDELTCHEV, S. Theoretical prediction of mass transfer coefficients in both gas–liquid and slurry bubble columns. **Chemical Engineering Science**, 157, 169–181, 2017

NEETHLING, S.J.; BRITO-PARADA, P.R. Predicting flotation behaviour – The interaction between froth stability and performance. **Minerals Engineering**, v. 120, p.60-65, maio 2018.

NEWCOMBE, B. A phenomenological model for an industrial flash flotation cell. **Minerals Engineering**, 64, 51–62, 2014.

NGUYEN, A.V.; EVANS, G.M.: Attachment interaction between air bubbles and particles in froth flotation. **Experimental Thermal and Fluid Science** 28, p. 381–385, 2004.

PEREIRA, Diego Xavier. **Tratamento de águas oleosas nas indústrias**. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAASIoAH/tratamento-aguas-oleosas-nas-industrias>>. Acesso em: 21 jun. 2017.

POLAT, M.; CHANDER, S. First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants. **International Journal of Mineral Processing**, 58(1-4), 145–166, 2000.

PUGET, F. P., MELO, M. V., MASSARANI, G. Modelling of the dispersed air flotation process applied to dairy wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 21(2), 229–237, 2004

RADZUAN, M.R.A.; BELOPE, M.A. ABIA-BITEO; 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, 2016

RALSTON, J. FLOTATION | Bubble – Particle Capture. **Encyclopedia of Separation Science**, 1464–1471, 2000.

REIS, A. S. **Estudo de Geração de Bolhas de Diversos Tamanhos em Coluna de Flotação**- MG, Brasil. 2015.

ROCHA E SILVA, F. C. P., ROCHA E SILVA, N. M. P., DA SILVA, I. A., FERREIRA BRASILEIRO, P. P., LUNA, J. M., RUFINO, R. D., SANTOS, V.A.... SARUBBO, L. A. Oil removal efficiency forecast of a Dissolved Air Flotation (DAF) reduced scale prototype using the dimensionless number of Damköhler. *Journal of Water Process Engineering*, 23, 45–49 2018.

RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. DAF–dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. **International Journal Of Mineral Processing**. v. 82, n. 1, p.1-13, 2007

SALEH, A. M. A study on the performance of second order models and two phase models in iron ore flotation. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 44, n. 1, p. 215, 2010.

SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. **Chemosphere**, v. 144, p.671-680, 2016.

SEADER, J. D.; HENLEY, E.J.; ROPER, D.K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations**, 2011.

SRIPRIYA, R; RAO, P.V.T; CHOUDHURY, B.R. Optimisation of operating variables of fine coal flotation using a combination of modified flotation parameters and statistical techniques. **International Journal Of Mineral Processing**, v. 68, n. 1-4, p.109-127, 2003.

STOICA, L., OPROIU, G. C., COSMELEATA, R., DINCULESCU, M. Kinetics of Cu²⁺Separation by Flotation. **Separation Science and Technology**, 38(3), 613–632 ,2003.

TETTEH, E.K.; RATHILAL, S.; ROBINSON, K. 2017. Treatment of industrial mineral oil wastewater – effects of coagulant type and dosage. **Water Practice and Technology**. 12(1): 139-145.

VALENÇA, R. D. **Modelagem de transferência de massa na remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna com uso de tensoativos de origem vegetal**- Natal, 2012.

VERAS, M. M. Influência do tipo de espumante nas características de espuma produzida na flotação, 2010.

VERRELLI, D. I.; KOH, P. T.I.; NGUYEN, A. V. Particle–bubble interaction and attachment in flotation. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 23, p.5910-5921, 2011.

VOS, C. F.; STANGE, W.; BRADSHAW, D. J. A new small-scale test to determine flotation performance – Part 1: Overall performance. **Minerals Engineering**, v. 66-68, p.62-67, nov. 2014.

WANG, G.; NGUYEN, A. V.; MITRA, S.; JOSHI, J. B.; JAMESON, G. J.; EVANS, G. M. A review of the mechanisms and models of bubble-particle detachment in froth flotation. **Separation and Purification Technology**, 170, 155–172 2016.

WANG, L. K.; HUNG, Y.-t.; SHAMMAS, N. K. **Physicochemical Treatment Processes: Handbook of Environmental Engineering**. 3. ed. Totowa, 2005.

WANG, L. K.; SHAMMAS, N. K.; SELKE, W. A. **Flotation Technology: HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**. 12. ed. New York: Humana Press, 2012.

YE, Y.; MILLER, J. D. The significance of bubble/particle contact time during collision in the analysis of flotation phenomena. **International Journal of Mineral Processing**, 25(3-4), 199–219, 1989

YIANATOS, J.; BUCAREY, R.; LARENAS, J.; HENRÍQUEZ, F.; TORRES, L. Collection zone kinetic model for industrial flotation columns. **Minerals Engineering**, 18(15), 1373–1377, 2005.

YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. **Arabian Journal Of Chemistry**, v. 10, p.1913-1922, 2017.

ZEVIANI, W.M.; RIBEIRO JR, P.J.; BONAT, W.H. Modelos de regressão para respostas no intervalo unitário: especificação, estimação e comparação. 2013.

ZHOU, Z. A.; EGIEBOR, N. O.; PLITT, L. R. Frother effects on bubble size estimation in a flotation column. **Minerals engineering**, v. 6, n. 1, p. 55-67, 1993.

CAPÍTULO II

DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DOS RASPADORES A PARTIR DE TESTES DE
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO EM BATELADA

Rafaela S. Nascimento^{*a}, Leonardo B. Santos^b

Valdemir A. Santos,^c

^aCentro de Ciências e Tecnologia, Universidade Católica de Pernambuco, Rua do Príncipe, n. 526, Boa Vista, CEP: 50050-900, Recife, Pernambuco, Brasil

^bPadrao Gypsum, Araripina, Pernambuco, Brasil

^cInstituto Avançado de Tecnologia e Inovação (IATI)-Brasil

RESUMO

A água oleosa é um termo genérico usado para descrever todas as águas que apresentam quantidades variáveis de óleos e graxas, além de uma variedade de outros materiais em suspensão. O processo de geração de energia em uma usina termoeletrica (UTE) tem várias fontes de contaminação e, entre elas encontra-se a produção de água oleosa. Dessa forma, coletar, armazenar e dar uma destinação adequada faz parte das atividades operacionais em uma UTE. Existem diversos métodos de tratamentos para as águas oleosas, tais como vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, flotação por ar induzido ou dissolvido, centrifugação, utilização de hidrociclones, entre outros. Entre esses métodos alguns tratamentos vêm se destacando, como o processo de flotação por ar dissolvido (FAD). Sendo assim, este trabalho realizou experimentos para identificação de correlações entre a cinética de FAD e a velocidade de retirada de espuma numa câmara de flotação, ou seja, da velocidade de flotação. Para isso foram utilizados métodos estatísticos de regressão numérica não-linear, comparando-se modelos matemáticos de FAD. Foi então identificada uma correlação para a velocidade de retirada de espuma da câmara de flotação, cujo valor médio ficou entre 13,09m/h .

Dessa forma, mostrou-se que as informações sobre os mecanismos de transferência de massa podem contribuir para redução de custos em projetos de câmaras de FAD.

Palavras-Chaves: Água Oleosa, Custo de Projeto, FAD, Transferência de Massa, Usina Termelétrica, Velocidade dos raspadores.

1.INTRODUÇÃO

A geração de energia de uma usina termoelétrica (UTE) tem várias fontes de contaminação de óleo que são coletadas e transferidas para um tanque de água oleosa (FRANÇA, 2015). Dos processos que se utilizam para tratar as águas oleosas, os sistemas de flotação por ar dissolvido (FAD) têm se destacado em relação a outros métodos tradicionais devido a certas vantagens como: i) menor tempo de retenção e maior taxa de carregamento; ii) maior eficiência de separação na remoção de partículas menores e mais leves e; iii) maior qualidade do efluente na presença de produtos químicos (coagulantes e floculantes) (Saththasivam et al., 2016).

O processo de FAD é um dos processos comuns de tratamento de águas oleosas e usa as microbolhas dispersas ou nucleadas para aumentar a diferença de densidade entre o óleo e a água. As bolhas geradas podem anexar-se a gotas de óleo e formar agregados que são maiores e menos densos que a água e, portanto, mais fáceis de remover (Dudek; Ye, 2018).

A configuração dos fluxos de material estabelecidos numa câmara de flotação é um parâmetro de suma importância para a aplicação de altas taxas de separação dos flocos (Edzwald, 2010). Vasconcelos e colaboradores (2015) observaram, em uma câmara confeccionada em acrílico transparente, que o fluxo estratificado de retirada dos flocos, denominados como espuma oleosa, percorre toda a extensão superficial da câmara até o coletor no final da parede. Este fluxo estratificado, constituído essencialmente de líquido, retorna em sentido contrário e dá origem a um terceiro fluxo descendente. O fluxo estratificado na zona superior de separação é um fator chave na remoção das partículas dispersas do óleo, associadas às micro/nano bolhas de ar.

De acordo com Calijuri (2013) o critério básico para estabelecimento das dimensões de uma planta da câmara de flotação é a taxa de escoamento superficial, por vezes

impropriamente chamada carga ou taxa de aplicação de um tanque de flotação natural, geralmente expressa em metros cúbicos por metros quadrados por dia. A dimensão física, entretanto, é de velocidade (Gniper, 2008).

A quantidade de espuma oleosa a ser coletada diariamente pode ser estimada com auxílio de dados referentes às características da alimentação (GARCÍA-MARTÍNEZ et al., 2012). Contudo, trabalhos com modelos cinéticos de flotação, de primeira ordem e de primeira ordem com derivações (BU et al., 2016; GUARAI: VENUGOPAL, 2015; BROZEK; MLYNARCZYKOWSKA, 2007; SRIPRAIYA, 2003; KLIMPEL, 1984; KELSALL, 1961) demonstram a importância de se determinar uma forma simples do tempo em que se atinge um equilíbrio, ou seja, não haverá transferência das gotículas de óleo dispersas na fase líquida para a espuma oleosa. Dessa forma, a velocidade de retirada ou raspagem da espuma oleosa, pode apresentar uma relação diferente do valor unitário em relação à Taxa de Aplicação Superficial (TAS) na Zona de Separação. Neste trabalho foram realizados experimentos com este propósito.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Tempo de Separação

Os flotores por ar dissolvido industriais que operam continuamente, são geralmente construídos de duas zonas características: i) zona de reação ou zona de contato entre microbolhas de ar e gotículas de óleo para formação de flocos e; ii) zona de separação ou zona de clarificação, onde as condições de escoamento favorecem a manutenção da ligação entre microbolha e gotícula de óleo, culminando com a ascensão dos flocos. Na parte superior do equipamento há um vertedouro, por onde é coletada, com auxílio de raspadores a espuma oleosa, favorecendo a separação desta da parte clarificada (Edzwald, 2010).

Para executar uma separação eficiente, o projeto da câmara de flotação contínua está basicamente relacionada ao cálculo da velocidade dos raspadores, uma vez que estes deverão ser responsáveis pela coleta em tempo hábil, da espuma oleosa. Na escolha de um tempo adequado de velocidade dos raspadores, deve-se ter um modelo cinético também adequado de flotação. Para isto, utilizou-se diferentes modelos pesquisados na literatura (Kelsall, 1961; Imaizumi; Inoue, 1963; Huber-Panu et al., 1976; Klimpel, 1984;

Polat; Chander, 2000; Sripraiya, 2003; Stoica et al., 2003; Ahmed, 2004; Brozek; Mlynarczykowska, 2007; Gharai; Venugopal, 2015; Bu et al., 2016).

2.2 ARRANJO EXPERIMENTAL

Para determinação da constante cinética da flotação foram realizados experimentos em regime de batelada. Um protótipo contínuo de FAD em escala de bancada foi utilizado para gerar o fluxo de afluyente saturado, contendo a mistura de microbolhas e gotículas de óleo. A saturação do afluyente sintético, com 500 mg.L^{-1} de óleo lubrificante, foi realizada com auxílio de uma bomba centrífuga adaptada por Henauth e colaboradores (2015). O fluxo deste material foi acondicionado em uma câmara de separação em batelada (Figura 1). A referida câmara foi confeccionada em acrílico transparente para possibilitar uma inspeção visual do material saturado. As amostras foram coletadas a cada 3 minutos, dando origem a dados para confecção de uma curva de concentração de óleo em função do tempo.

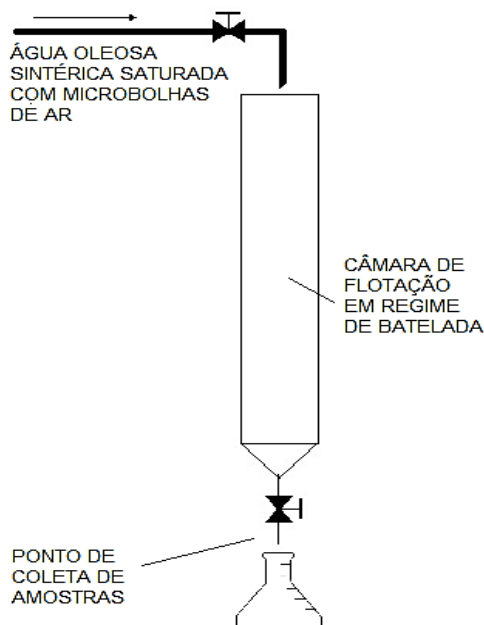


Figura 1. Arranjo experimental utilizado para testes

2.3 TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

O método utilizado para confecções das curvas cinéticas que indicaram o melhor modelo e, conseqüentemente, melhor tempo de separação, para o cálculo da velocidade dos raspadores, foi o ajuste das variações de concentração no tempo, com auxílio de uma expressão polinomial de terceira ordem, do tipo Eq(1):

$$C_0 = a + b * t + c * t^2 + d * t^3$$

Em que:

C_0 – Concentração de óleo, mg.L⁻¹

t – Tempo, min

a, b, c e d – constantes do modelo

Os pontos adotados para representarem a curva cinética de cada modelo foi resultante da média de cinco valores. De posse dos valores dos coeficientes da Equação (1) pôde-se derivar tal expressão e definir a ordenada das leis cinéticas dos modelos cinéticos selecionados. Utilizou-se a ferramenta *Nonlinear Estimation* existente no software *Statistica da StatSoft.®, Versão 12*. No caso do ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais foram testadas as leis cinéticas, em busca de se encontrar a solução mais eficiente entre todas as possibilidades existentes. Conforme Burden e Faires (2011) foram utilizadas otimizações numéricas pelas aplicações dos métodos constantes no *Statistica*.

2.4 ANÁLISE DA VELOCIDADE DE RASPAGEM DA ESPUMA OLEOSA

De acordo com Calijuri (2013), os valores de velocidade de retirada de espuma/raspagem variam entre 8,33 m/h e 14,16 m/h. Baseado nesse intervalo, o valor de velocidade encontrado através do tempo ideal determinado pelo modelo cinético poderá ser comparado com tais valores. Através da Equação 2 abaixo, pode-se calcular a velocidade de raspagem dividindo o comprimento do flotor pelo tempo de raspagem.

$$V = x/t$$

Em que:

V é a velocidade de remoção (m/h),

x é o comprimento do flotor (m) e,

t é o tempo de raspagem (min)

2.5 ANÁLISE DA TAXA DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL

Para encontrar o valor da taxa de escoamento superficial, também conhecida como taxa de aplicação superficial (TAS), é necessário dividir a vazão do efluente no tanque de flotação pela área do flotador. Com base nos dados de Da Rocha e Silva (2014), as dimensões do flotador são 0,8 m de altura e 2,4 m de comprimento, envolvendo dois tanques de flotação, cada uma com 1,2 m de comprimento e a vazão do efluente no tanque de flotação é 4,5 m³/h.

O cálculo do taxa de escoamento superficial é encontrado através da equação(3) abaixo:

$$TAS = Q / A$$

Em que

TAS é a taxa de aplicação superficial (m/h)

Q é a vazão em m³/h,

A é a área do flotador (m²)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1: Resultados de remoção do óleo em função do tempo de flotação

Tempo (min)	Concentração do óleo (mg.L⁻¹)	Remoção (%)
0	500,0±0,9	0
3	315,3±0,8	0,37
6	205,2±0,8	0,59
9	165,5±0,9	0,67
12	175,0±0,8	0,65
15	160,8±0,8	0,68
18	165,7±0,7	0,67

Apenas três modelos foram selecionados (Kelsall, 1961; Sripriya, 2003; Bu et al., 2016) para serem testados, uma vez que os demais modelos só envolviam o cálculo da eficiência máxima, impedindo a aplicação dos métodos de otimização numérica. Os dados experimentais foram obtidos na câmara de flotação em regime de batelada.

Foram realizados experimentos para determinação do polinômio do tipo $C(t)$. A Figura 2 apresenta o gráfico do comportamento da concentração de óleo no efluente sintético à saída da câmara de flotação de bancada. A equação polinomial de terceira ordem

também é apresentada no referido gráfico e os valores das constantes dos modelos cinéticos testados foram obtidos a partir da aplicação dos métodos de otimização numérica.

A Figura 3 mostra o ajuste do Modelo Clássico de Primeira Ordem aos dados experimentais. Neste caso a variância explicada do modelo foi de 99,23%. O valor de k foi de $0,29999 \text{ min}^{-1}$. O valor da remoção máxima calculada para a realização deste teste foi de 0,68. A Figura 4 apresenta o ajuste do Modelo de Ronin-Rammler aos dados experimentais. Neste caso o valor da variância explicada foi um pouco maior, sendo de 99,83%. Os valores das constantes deste modelo foi de $k_r = 0,1636$ e $t_c = 1,44$. Na Figura 5 o modelo é o de Primeira Ordem com correção do tempo. Para este modelo o ajuste aos dados experimentais forneceu uma constante de velocidade de flotação de $k_{tc} = 0,08525$, uma correção do tempo de $t_c = 1,2847$ e uma variância explicada de 83,66%:

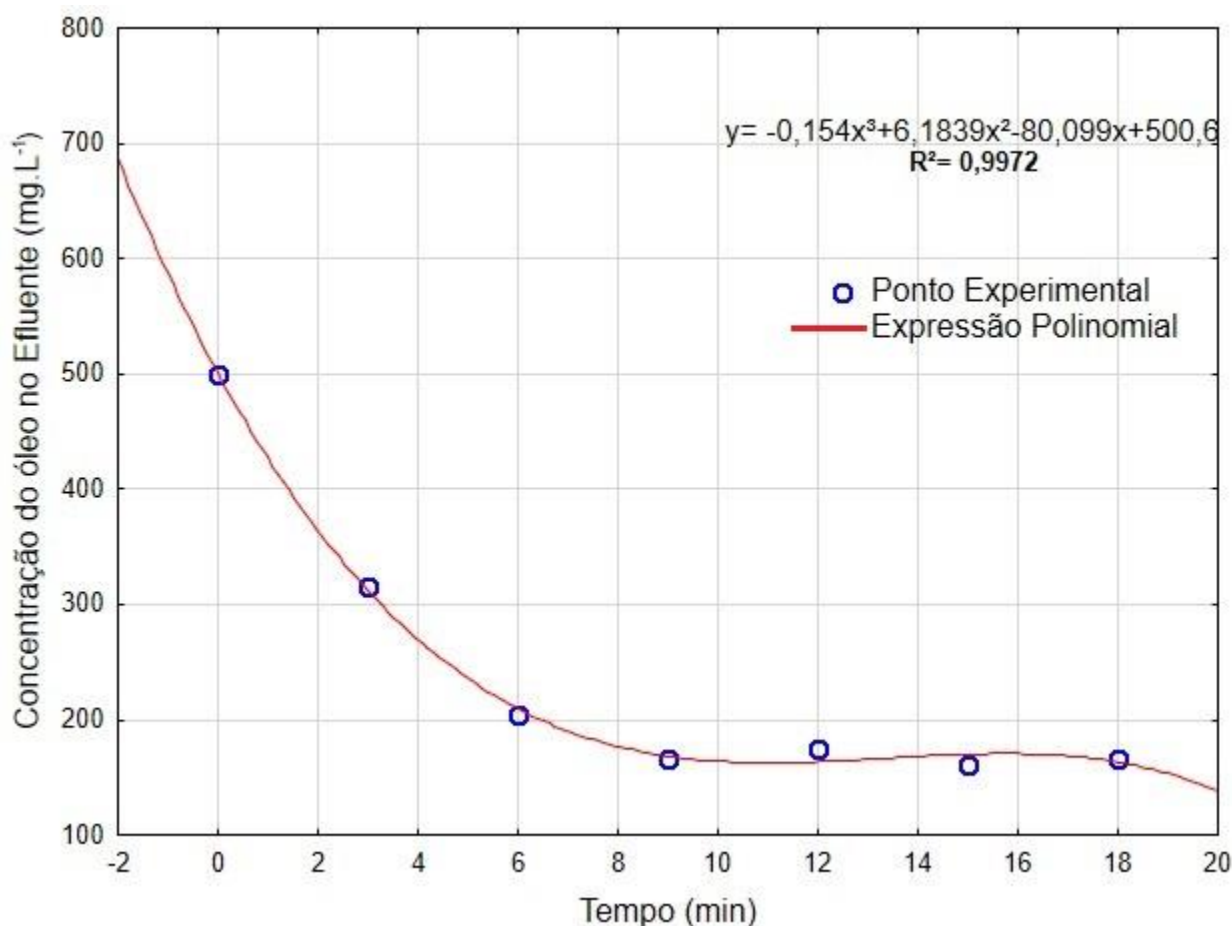


Figura 2. Variação da concentração de óleo no efluente sintético em amostras coletadas do flotor em batelada

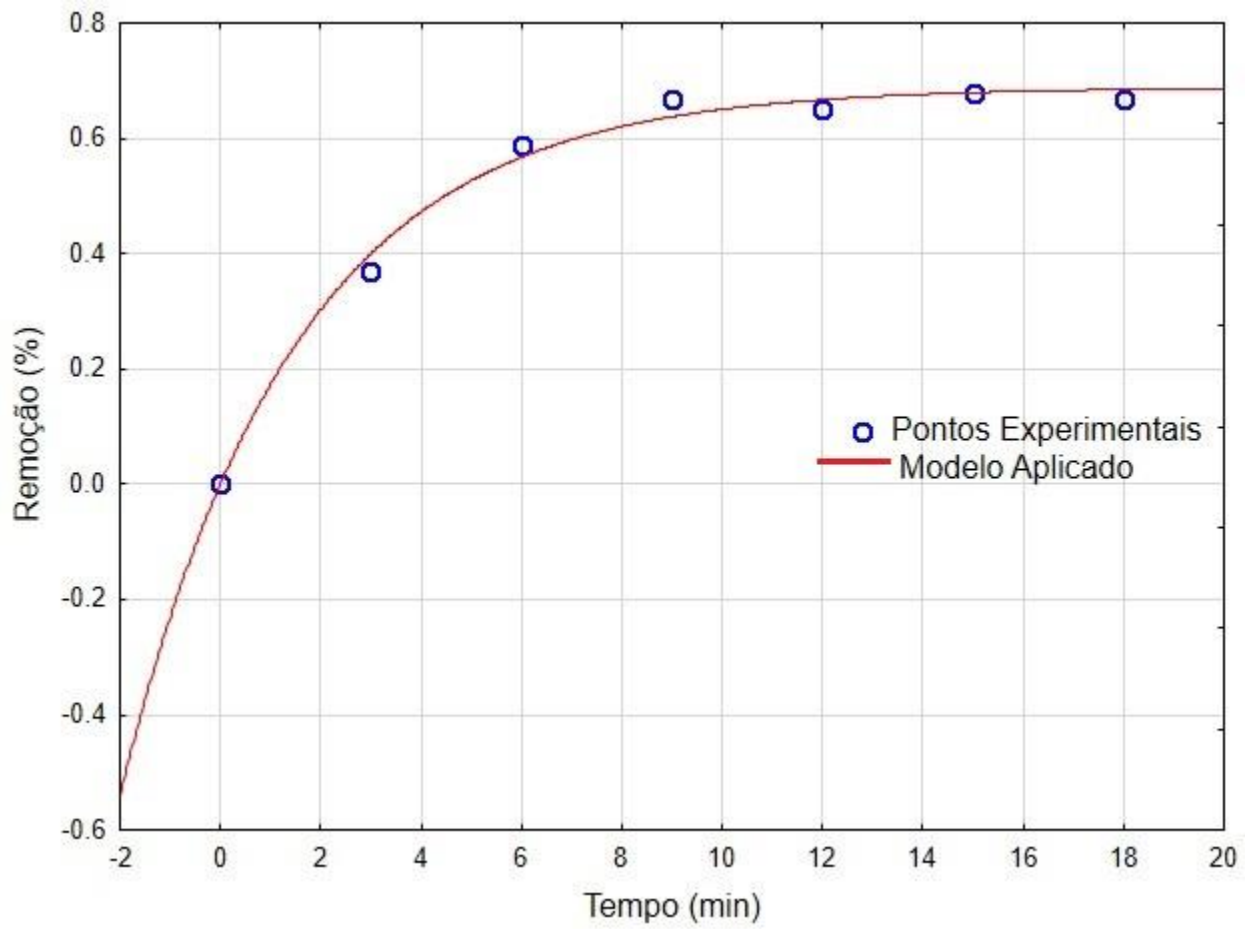


Figura 3. Ajuste do Modelo Clássico de Primeira Ordem a dados experimentais

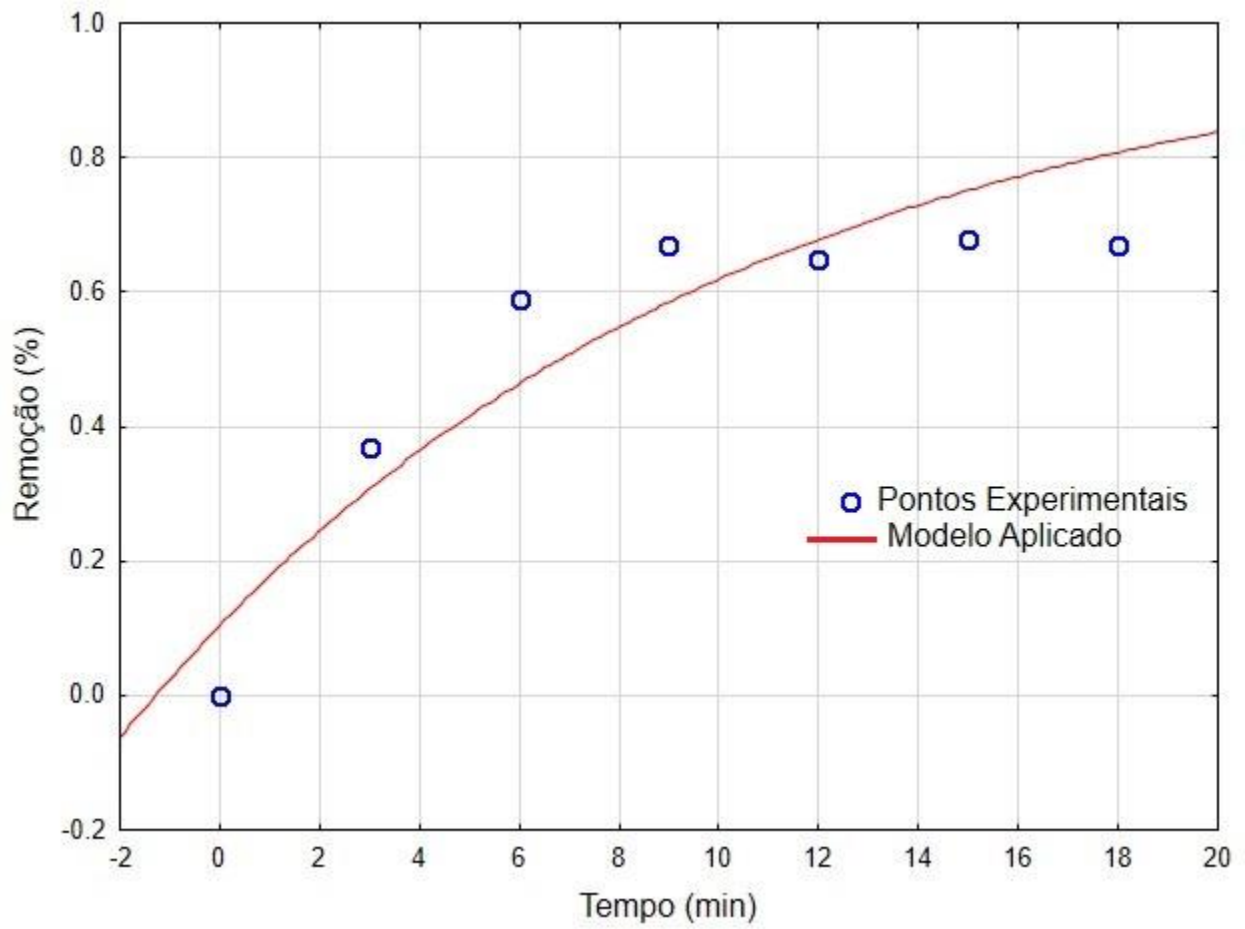


Figura 4. Ajuste do Modelo de Primeira Ordem com correção do tempo a dados experimentais

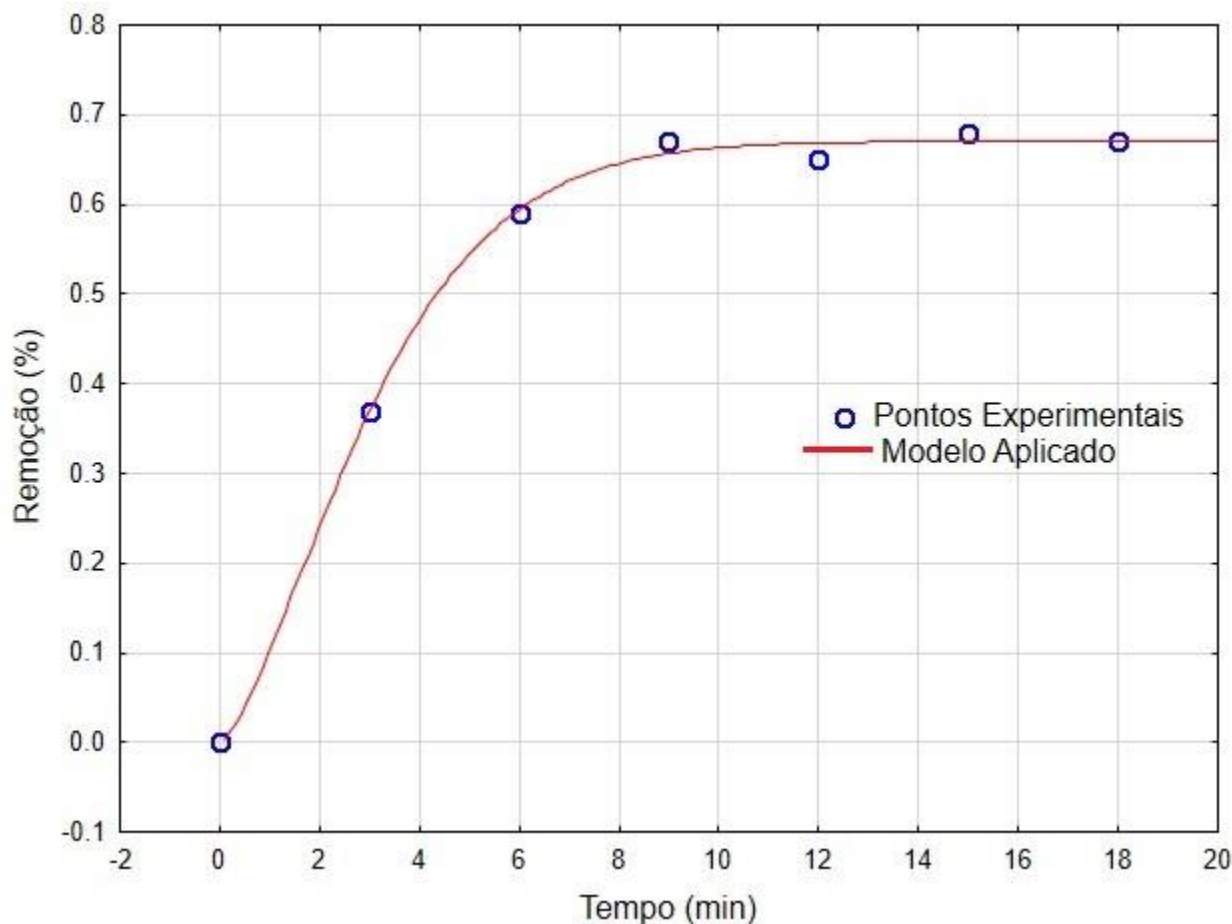


Figura 5. Ajuste do Modelo de Rosin-Rammler a dados experimentais

Tabela 2 – Relação de modelos cinéticos testados experimentalmente com respectivas variâncias explicadas

Modelo	Autoria	Expressão de Cálculo	R ²
Primeira Ordem	Bu et al. (2016)	$R = R_{m\acute{a}x}(1 - e^{-k*t})$	0,9923
Primeira Ordem com correção do tempo	Sripriya (2003)	$R = 1 - e^{-k(t+t_c)}$	0,8366
Rosin-Rammler	Ahmed (2004)	$R = R_{m\acute{a}x}(1 - e^{-k*t^m})$	0,9983

R é a remoção do material flotado em um tempo *t*, *R*_{máx} é a remoção máxima do material flotado, *k* é a constante de velocidade do modelo, *t*_c é o tempo de correção e *m* é o parâmetro exponencial do tempo de flotação

Entre os modelos cinéticos testado o de Rosin-Rammler foi o de maior variância explicada. Dessa forma este modelo foi o escolhido para a obtenção do tempo necessário para o cálculo da velocidade dos raspadores. A Figura 6 ilustra a obtenção deste tempo em 11 minutos.

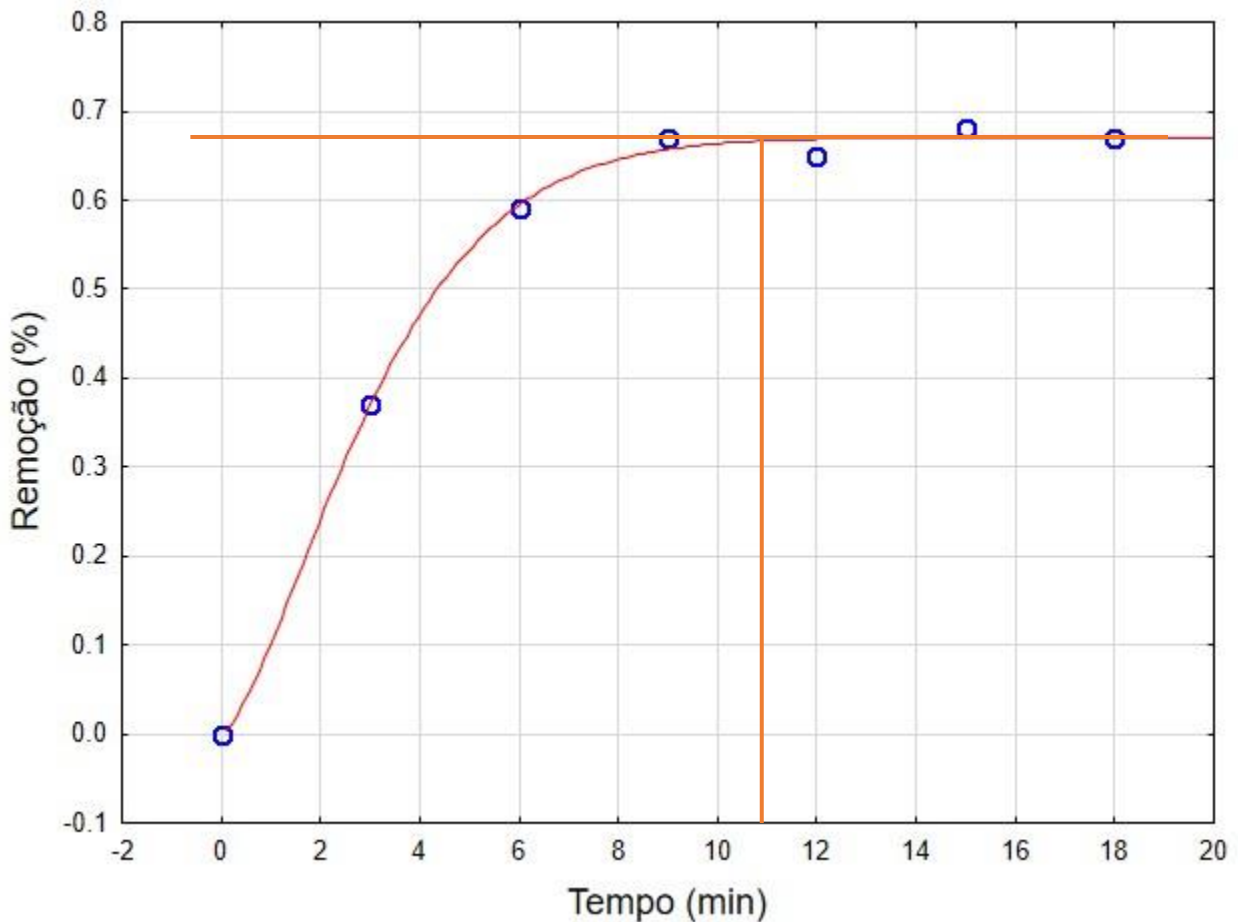


Figura 6. Determinação gráfica do tempo a ser utilizado no cálculo da velocidade dos raspadores com base no Modelo de Rosin-Rammler

O cálculo da taxa de escoamento superficial baseado no dimensionamento do tanque de flotação foi

$$TAS = 4,5 / 1,92$$

Encontrando uma velocidade de raspagem da espuma oleosa de 2,34 m/h.

A velocidade de retirada de espuma baseada no tempo ideal encontrado pelo modelo cinético de Rosin-Rammler será encontrada da seguinte forma:

$$V = 2,4/11$$

Onde o valor da velocidade de raspagem encontrada foi de 13,09 m/h.

4.CONCLUSÕES

A velocidade encontrada através da taxa de escoamento superficial é bem menor comparada com a velocidade encontrada através da aplicação do tempo ideal encontrada pelo modelo de Rosin-Rammler. Ao retirar a espuma oleosa com uma velocidade abaixo do tempo ideal, ou seja, antes que o equilíbrio aconteça teremos um remoção de óleo baixa, comparada a remoção retirada no tempo ideal (11min).

O tempo de 11 minutos encontrado pelo modelo cinético de Rosin-Rammler nos informar que a partir desse tempo a transferência de massa irá cessar, entrando em equilíbrio. Ao ajustarmos a velocidade de remoção da espuma a esse tempo, iremos recuperar um maior valor de óleo e reduzir os custos do processo devido a raspagem ser feita no momento certo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado, à Fundação para o Apoio da Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) e à Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP).

5.REFERÊNCIAS

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

Bu, X. et al., 2016. The Order of Kinetic Models in Coal Fines Flotation. *International Journal Of Coal Preparation And Utilization*. 37, 113-123.

<https://doi.org/10.1080/19392699.2016.1140150>

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

Calijuri, M.C. et al., 2013. Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão. ISBN 978-85-352-5954-4

Edzwald, J. K., 2010. Dissolved air flotation and me. Water Research, 44, 2077 – 20106. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.040>

França, A.J. 2015. **Influência do efluente gerado por uma termoelétrica lançado em um corpo d'água- estudo de caso na ute manauara- Manaus/AM.** 2015. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Profissional e Processos Construtivos e Saneamento Urbano, Universidade Federal do Pará, Belém.

García-martínez, F.J. et al., 2012. Manual de operación y mantenimiento de EDARs en pequeñas poblaciones. KLEIN, ISBN, 978-84-615-7343.

Gharai, M., & Venugopal, R. (2015). Modeling of flotation process – an overview of different approaches. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1115991>

Henauth, R.C.S., Vasconcelos, R.S., Moura, A.E., Sarubbo, L.A., Santos, V.A., 2016. Microbubbles generation with aid of a centrifugal pump. Chemical Engineering and Technology. 138-144. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500301>

Huber-Panu, I., Ene-Danalache, E. and Cojocariu, D.G., 1976. Mathematical models of batch and continuous flotation. In: M.C. Fuerstenau (Editor), Flotation -- A.M., Vol. 2, Ch. 25, 675-724.

Imaizumi, T. and Inoue, T., 1963. Kinetic consideration of froth flotation. Proc. Sixth Int. Congr. Miner. Process., Cannes. 581--593.

Kelsall D.F., 1961. Application of probability assessment of flotation systems. Bull. Inst. Min. Metall. 70, 191-204.

Klimpel, R.R., 1984, "The effect of chemical reagents on the flotation recovery of minerals" chemical Engineering, Vol. 91, nº 18.

Gnipper, S.F 2008. Avaliação da eficiência das caixas retentoras de gordura prescritas pela NBR 8160:1999 como tanques de flotação natural v.8, nº 2, 119-132.

Polat, M., & Chander, S. (2000). First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants. International Journal of Mineral Processing, 58(1-4), 145–166. [https://doi.org/10.1016/s0301-7516\(99\)00069-1](https://doi.org/10.1016/s0301-7516(99)00069-1)

Saththasivam, J.; Loganathan, K.; Sarp, S., 2016. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. Chemosphere.144, 671-680. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.087>

Sripriya, R.; Rao, P.V.T.; Choudhury, B.R., 2003. Optimisation of operating variables of fine coal flotation using a combination of modified flotation parameters and statistical techniques. *International Journal Of Mineral Processing*. 68, 109-127.

[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00063-7](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00063-7)

Stoica, L., Oproiu, G. C., Cosmeleata, R., & Dinculescu, M., 2003. Kinetics of Cu²⁺ Separation by Flotation. *Separation Science and Technology*, 38(3), 613–632. <https://doi.org/10.1081/ss-120016654>

Vasconcelos, R.S.; Henauth, R. C. S.; Moura, A.E.; Santos, V.A.; Sarubbo, L.A., 2015. Strategy for a scale-up correlation in a dissolved air flotation chamber. *Chem. Eng. Technol.* 38, 813-818. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400665>

Ahmed, M. M. (2004). Discrimination of different models in the flotation of Maghara coal. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 113(2), 103–110. <https://doi.org/10.1179/037195504225006074>

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em termos de qualidade, quanto mais padronizado um processo, maior a garantia de que o produto não se encontre fora da especificação. No caso de tratamento de água em um flotor por ar dissolvido este princípio também deverá ser válido. E uma forma de se obter padronização na qualidade da água tratada foi seguir as etapas:

- Selecionou-se um modelo cinético simples, mas que descrevesse fielmente a cinética do processo na Zona de Separação;
- Testou-se o referido Modelo de Rosin-Rammler em um arranjo experimental relativamente simples, que pode ser repetido a cada mudança de condições de operação do FAD, para levar informações operacionais a serem adotadas, do Laboratório à Produção, sobre as condições de raspagem do lodo, periodicamente.

Dessa forma, conclui-se ainda que:

- Este trabalho realizou uma nova linha de pesquisa no Laboratório para reduzir os custos no projeto do sistema de controle e automação da unidade de FAD;
- A metodologia proposta é simples e mantém uma rotina científica de trabalhos que caracteriza a unidade de FAD como um processo que pode oferecer um alto nível de eficiência;
- O laboratório de uma indústria pode ter participações como esta, mudando a participação atual de apenas verificação de níveis de especificações;
- O diferencial da estratégia de rotina desenvolvido foi a manutenção de condições específicas pré-definidas de clarificação da água;
- Mostrou-se como pode reduzir o consumo energético da unidade de FAD;
- A malha de controle da unidade de FAD continuou do tipo tradicionalmente projetada, mas as informações esperadas do Laboratório deverão manter a produção de água tratada dentro de altos padrões de especificação, com os periódicos ajustes da velocidade dos raspadores.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar um estudo de análise de sensibilidade para implantação da rotina de acompanhamento proposta;
- Aplicar um Estudo de Viabilidade Técnica, Econômica e Ambiental (EVTEA) para rotina de trabalhos proposta em uma unidade de FAD

APÊNDICE:

Desenvolvimento da Equação 26

$$C = C_0(1 - R) \quad (26.1)$$

$$C_\infty = C_0(1 - R_\infty) \quad (26.2)$$

Derivando a equação (25) e incluindo ela na equação (23), encontraremos:

$$C_0 \frac{dR}{dt} = -k(C - C_\infty)^n \quad (27)$$

$$C_0 \frac{dR}{dt} = -k(C_0(1 - R) - C_0(1 - R_\infty))^n$$

$$\frac{dR}{dt} = kC_0^{n-1}(R_\infty - R)^n \quad (27.1)$$

Integrando a equação (27.1), caso $n=1$:

$$\int_0^R \frac{dR}{R_\infty - R} = \int_0^t -k dt \quad (28)$$

$$\ln(R_\infty - R)]_0^R = -kt$$

$$\ln\left(\frac{R_\infty - R}{R_\infty}\right) = -kt$$

$$\frac{R_\infty - R}{R_\infty} = e^{-kt}$$