



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA - RENORBIO
DOUTORADO EM BIOTECNOLOGIA

LEONARDO BANDEIRA DOS SANTOS

UTILIZAÇÃO DE BIOSSURFACTANTE NO *SCALE-UP* DE UMA TORRE DE PRÉ-SATURAÇÃO INDUZIDA PARA SEPARAÇÃO ÁGUA-ÓLEO

Recife- PE

2022

LEONARDO BANDEIRA DOS SANTOS

**UTILIZAÇÃO DE BIODISSURFACTANTE NO SCALE-UP DE UMA TORRE
DE PRÉ-SATURAÇÃO INDUZIDA PARA SEPARAÇÃO ÁGUA-ÓLEO**

Qualificação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia da Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) do Ponto Focal de Pernambuco da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia

Orientador: Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Rita de Cássia Soares Freire da Silva

Recife- PE

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S237u Santos, Leonardo Bandeira
Utilização de biossurfactante no scale-up de uma torre de pré-saturação induzida para separação água
óleo / Leonardo Bandeira Santos. - 2022.
110 f. : il.
- Orientador: Valdemir Alexandre dos Santos.
Coorientadora: Rita de Cassia Soares Freire da Silva.
Inclui referências e apêndice(s).
- Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Doutorado em
Biotecnologia – Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO), Recife, 2022.
1. Torre pré-saturação induzida. 2. Biossurfactante. 3. Óleo-água. 4. Separação líquido-líquido. 5.
Microbolhas. I. Santos, Valdemir Alexandre dos, orient. II. Silva, Rita de Cassia Soares Freire da, coorient. III.
Título

TERMO DE APROVAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA RENORBIO
TESE DE DOUTORADO ELABORADA POR:
LEONARDO BANDEIRA DOS SANTOS

**Utilização de biossurfactante no *scale-up* de uma torre de pré-saturação induzida
para separação água-óleo**

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora em: 24 de fevereiro de 2022.

Banca examinadora:

Orientador:

Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos (UNICAP)

Examinadores:

Prof. Dr. Mohand Benachour (UFPE)

Profa. Dra. Ana Lúcia Figueiredo Porto (UFRPE)

Profa. Dra. Galba Maria de Campos Takaki (UNICAP)

Dra. Yana Batista Brandão (UFRPE)

AGRADECIMENTOS

A Deus, como o ser maior do universo, guiou meus passos, iluminou meus pensamentos, deu-me saúde, tenacidade e sabedoria para discernir o que foi imposto a mim durante esta jornada. A Ele, o meu incomensurável agradecimento;

A Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) pela oportunidade de participar do Programa;

A Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) por possibilitar o desenvolvimento desta tese;

Ao Instituto Avançado de Tecnologia e Inovação (IATI);

Ao Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos, meu orientador e amigo, pela amizade, confiança e orientação no desenvolvimento deste trabalho e por ser um exemplo de competência e profissionalismo;

Ao Prof. Dr. Carlos Costa Dantas, meus eternos agradecimentos pelos grandes ensinamentos na confecção deste trabalho e pela alegria de tê-lo com grande amigo de nossa família;

A secretária do RENORBIO, Sandra Morgado, pela boa vontade, paciência e auxílio com as documentações inerentes ao Doutorado;

Aos companheiros de laboratório, por ajudarem na execução dos experimentos do meu Doutorado;

À minha família:

Ao meu querido pai Valdemir Alexandre dos Santos que sempre esteve ao meu lado repassando ensinamentos e respeito ao próximo;

A minha querida mãe Lêda Maria Bandeira dos Santos, pela opção, dedicação e amor em criar seus filhos;

A minha esposa e parceira Andrezza Valentina Almeida da Costa que esteve sempre ao meu lado dando apoio e torcendo desde o mestrado e durante toda essa etapa da minha vida;

Ao meu irmão caçula Bruno Alexandre dos Santos que me apoiou e esteve ao meu lado desde que nasceu;

Aos meus filhotes Bruna, Gabriel e Thor que são as minhas fontes de energia.

Aos meus amigos pelo suporte, carinho e apoio;

Por fim, a todos que de alguma forma tornaram este caminho mais fácil de ser percorrido.

RESUMO

A preocupação com a qualidade da água que sai de instalações industriais contaminadas por óleo resulta em padrões extremamente rígidos de controle de qualidade, para a descarga desse efluente industrial oleoso em mananciais hídricos ou para reuso. No ambiente de uma Usina Termoeletrica (UTE) deve-se manter as instalações de acordo com as normas impostas pelos órgãos ambientais, para garantir condições de atendimento ao Operador Nacional do Sistema Elétrico (ONS). Nesta pesquisa foi utilizado um biossurfactante como coletor auxiliar de flotação para embasar critério de *scale-up* na construção de uma torre de pré-saturação induzida (TPSI) em escala semi-industrial. Preliminarmente foi construído um protótipo em escala de bancada. Nesta etapa foram realizadas análises cinéticas e hidráulicas utilizando-se o número adimensional de Damköhler e um biossurfactante produzido pela bactéria *Pseudomonas cepacia* CCT 6659, elevando-se a eficiência de separação água-óleo do equipamento de bancada construído, de 92% devido à limitação da automação para 97%. A TPSI semi-industrial foi desenvolvida para separar água-óleo por flotação utilizando 03 estágios dispostos verticalmente, em série. Na alimentação de cada estágio o efluente é pré-saturado com auxílio de microbolhas de ar geradas por bombas centrífugas multiestágios modificadas. A obtenção dos resultados do protótipo de bancada levou a um equipamento com capacidade de tratamento nominal de $1200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e que ocupou um espaço de 4 metros de altura por 2 metros de largura por 5 metros de comprimento, confeccionado em aço inox e elevado grau de automação. A TPSI foi montada nas instalações industriais das Centrais Elétricas da Paraíba S.A – EPASA – João Pessoa - PB - Brasil. As correlações entre os parâmetros operacionais e a eficiência foram indicadas pela Análise de Componentes Principais (ACP). A definição dos fatores estatísticos mais relevantes foi obtida com o auxílio de um planejamento fatorial fracionário. A busca por condições operacionais otimizadas foi investigada por um delineamento composto central rotacional (DCCR). A aplicação da ferramenta “função de desejabilidade” definiu como condições de otimização global de 95% as variáveis independentes: Vazão de reciclo (Q_{rec}) – $450 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, Velocidade média dos raspadores de espuma oleosa (V_{rasp}) – 80 rpm, Pressão média das bombas de microbolhas (P_{MB}) – 11 bar e Temperatura do efluente de alimentação (T_A) – 38 °C. Os resultados obtidos validaram o uso de um biossurfactante como coletor auxiliar de impacto positivo ambiental e a correlação de Damköhler como ferramenta de *scale-up* para câmaras de flotação com pré-saturação, dispostas em série.

Palavras-chave: TPSI, Biossurfactante, Água oleosa, Damköhler, Fatorial fracionário, DCCR.

ABSTRACT

The concern with the quality of the water that leaves industrial facilities contaminated by oil results in extremely strict quality control standards for the discharge of this oily industrial effluent into springs or for its reuse. In the environment of a Thermoelectric Plant (TP), the installations must be maintained in accordance with the standards imposed by environmental agencies, to ensure conditions of service to the National Electric System Operator (NESO). In this research, a biosurfactant was used as an auxiliary flotation collector to support a scale-up criterion in the construction of an induced presaturation tower (IPST) in a semi-industrial scale. The semi-industrial IPST was developed to separate water-oil by flotation using 03 stages arranged vertically, in series. When feeding each stage, the effluent is pre-saturated with the aid of air microbubbles generated by modified multistage centrifugal pumps. Obtaining the results of the bench prototype led to equipment with a nominal treatment capacity of $1200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, which occupied a space of 4 meters high by 2 meters wide and 5 meters long, made of stainless steel and a high degree of automation. IPST was set up in the industrial facilities of Centrais Elétricas da Paraíba SA – EPASA – João Pessoa - PB - Brazil. Correlations between operating parameters and efficiency were indicated by Principal Component Analysis (PCA). The definition of the most relevant statistical factors was obtained with the aid of a fractional factorial design. The search for optimized operating conditions was investigated by a Central Composite Rotational Design (CCRD). The application of the “desirability function” tool defined the independent variables as global optimization conditions of 95%: Recycle flow (Q_{rec}) – $450 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, Average speed of the oily foam scrapers (V_{rasp}) – 80 rpm, Average pressure microbubble pumps (P_{MB}) – 11 bar and effluent feed temperature (T_A) – $38 \text{ }^\circ\text{C}$. The results obtained validated the use of a biosurfactant as an auxiliary collector of positive environmental impact and Damköhler correlation as a scale-up tool for municipal flotation chambers with pre-saturation, arranged in series.

Keywords: TPSI, Biosurfactant, Oily water, Damköhler, Fractional factorial, DCCR.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
CAPÍTULO I.....	14
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	15
3.1 Referencial Teórico	15
3.1.1 Flotação	15
3.1.2 Tipos mais comuns de flotação utilizando microbolhas de gás	16
3.1.3 Geração de microbolhas	19
3.1.4 Flotação por ar dissolvido em coluna	23
3.1.5 Eficiência de reatores de mistura em série	25
3.1.6 Biossurfactantes como coletores auxiliares	29
3.2 Levantamento Bibliográfico	34
CAPÍTULO II.....	63
Artigo publicado Biotechnology Reports	63
1. INTRODUCTION	65
2. MATERIALS AND METHODS	67
2.1 Experimental setup	67
2.2 Material for construction of induced saturation tower	68
2.3 Control of IPST	69
2.4 Preparation of biosurfactant	70
2.4.1 Bacteria and culture.....	70
2.4.2 Determination of surface tension	70
2.4.3 Purification and isolation	70
2.5 Kinetic models for oil removal	71
2.6 Analysis of kinetic data	74
2.7 Statistical treatment of data	75
3. RESULTS AND DISCUSSION	75
3.1 Continuous IPST prototype.....	75
3.2 Kinetic analysis of oil removal.....	76
3.3 IPST operation diagrams.....	78
4. CONCLUSIONS.....	80
CAPÍTULO III.....	87
Artigo a Ser Enviado para Journal of Cleaner Production.....	87
1. INTRODUCTION.....	89
2. MATERIAL AND METHODS	90
3. RESULTS AND DISCUSSION	99
4. CONCLUSIONS.....	109
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	117
Apêndice	119

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 – Diagrama esquemático com componentes básicos em flotação por ar dissolvido (FAD) Adaptado de: Edzwald (2010)	17
Figura 2 – Princípio da flotação por ar induzido (FAI) através do efeito Venturi	18
Figura 3 - Gerador de microbolhas do tipo rotatório	21
Figura 4 - (a) Gerador de microbolhas tipo Venturi; (b) Gerador de microbolhas tipo ejetor	21
Figura 5 - Imagem do rotor de uma bomba multifásica utilizada na geração de microbolhas ...	22
Figura 6 - Componentes básicos do sistema de geração de microbolhas utilizando bombas centrífugas convencionais.	23
Figura 7 - Representação esquemática de uma coluna de flotação convencional.....	25
Figura 8 - Método de medição de retenção de gás.....	44

CAPÍTULO 2

Figure 1. Schematic of main components of bench-scale prototype of induced pre-saturation tower with different stages	67
Figure 2. Experimental batch arrangement for determination of kinetic flotation laws with and without addition of biosurfactant	72
Figure 3. Bench-scale induced pre-saturation tower with different stages, author photo	76
Figure 4. Oil removal efficiency in bench-scale batch-fed flotation chamber as function of time with and without addition of biosurfactant	77
Figure 5. IPST operation diagram without addition of biosurfactant.....	79
Figure 6. IPST operation diagram with addition of biosurfactant.....	79

CAPÍTULO 3

Figura 1 – Schematic diagram of the main components of the IPST-CS.....	95
Figura 2 – (a) IPST isometric drawing; (b) IPST installed in an industrial environment, author's photograph.....	97
Figura 3 - Scree plot for main components.....	101
Figura 4 – Biplot: (a) CP1 × CP2; (b) CP1 x CP3.....	102
Figura 5 – Response surfaces for: (a) PMB-QREC; (b) TA-QREC; (c) VRASP-PMB; (d)PMB-TA; (e) VRASO-QREC.....	107
Figura 6 – Individual and global desirability profiles of the conditions established for the experiments performed in the semi-industrial IPST analysis.....	108
Figura 7 - Flowchart of IPST downstream of a free oil recovery centrifuge in an industrial sector for the treatment of oily effluents.....	109

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO I

Quadro 1 - Principais classes de biossurfactantes e micro-organismos produtores	33
---	----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Table 1 - Parameter estimates by polynomial fit ($R = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3$) with aid of quasi-Newton numerical method	78
---	----

CAPÍTULO 3

Table 1 - Kinetic variables estimated by Santos et al. (2021).....	91
Table 2 - ANOVA table of semi-industrial IPST fractional factorial planning.....	103
Table 3 - Coded and actual values of factors for CCRD application semi-industrial IPST.....	104
Table 4 - Design matrix (DCCR) with values of the response variable.....	105
Table 5 - Significant coefficients at a 95% confidence level.....	106

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACP	Análise de Componentes Principais
ANVISA	Agência Nacional da Vigilância Sanitária
CONAMA	CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
TOG	Teores de Óleos e Graxas
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
FAI	Flotação por Ar Induzido
FADC	Flotação por Ar Dissolvido em Coluna
TPSI	Torre de Pré-Saturação Induzida
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional

1. INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento industrial e o aumento no uso de hidrocarbonetos para lubrificação de equipamentos, vários desenvolvimentos tecnológicos foram empreendidos para fazerem face às necessidades de estratégias para proteção do meio ambiente. O tratamento de águas residuais oleosas cresceu, visto que o refino de petróleo, o armazenamento de óleo, o transporte de derivados de petróleo e produtos oriundos das petroquímicas geram grandes lotes de águas residuais oleosas (BÜRGER et al., 2020). Essa poluição de águas residuais oleosas manifesta-se, principalmente, nos seguintes aspectos: (i) Afeta a água potável e os recursos hídricos subterrâneos; (ii) Coloca em risco a saúde humana; (iii) Polui a atmosfera do Planeta; (iv) Afeta a produção agrícola. Segundo o CONAMA (2005), diante da problemática de poluição de águas residuais oleosas, a emissão máxima permitida em teores de óleos e graxas (TOG) nas águas residuais industriais é de 20 mg.L⁻¹. O tratamento de águas residuais oleosas é extremamente importante no cenário atual de problemas ambientais.

A flotação é uma técnica de separação de misturas que atua sobre a água na forma de microbolhas, as quais aderem às partículas sólidas e gotículas de óleo suspensas na água, formando flocos, reduzindo a densidade desses novos componentes do efluente a ser tratado dando origem à formação de uma camada de espuma que pode ser separada da água (FANAIE; KHIADANI, 2020). Uma vez que a capacidade de processamento do dispositivo de flotação, produz menos lodo e tem vantagens na eficiência da separação, o tratamento de efluentes oleosos vem apresentando um crescente potencial de aplicação. Atualmente, o método de flotação mais usado é a flotação por ar dissolvido (FAD) convencional. Para melhorar a eficiência de um processo de FAD, agentes de flotação ou coletores auxiliares (polímeros iônicos, surfactantes químicos, biosurfactantes, entre outros) devem ser adicionados (KYZAS; MATIS, 2020). Além disso, o dispositivo original associado fisicamente ao mecanismo de flotação pode ser melhorado, como é o caso de equipamentos de FAD em forma de coluna. Por exemplo, LI et al. (2007) aplicaram a FAD convencional associada a um equipamento em coluna, para melhorar a eficiência de separação óleo-água.

Na FAD em coluna (FADC), um fluxo de espuma estável é injetado no topo do equipamento. Isso pode ser utilizado na remoção de íons metálicos de águas residuais

(PENG et al., 2018), remoção de óleo emulsionado de águas residuais (CHAVADEJ et al., 2004), ou recuperação de riboflavina de águas residuais (QIAN et al. 2009). Outra aplicação é o processamento de minerais, em que substâncias valiosas tornam-se hidrofóbicas, se fixam nas bolhas e, assim, formam agregados crescentes, enquanto a ganga hidrofílica se assenta e é removida como rejeito (BÜRGER et al., 2020). No processo de espessamento com FAD nenhuma camada de espuma estável é necessária; entretanto, enquanto os flocos flutuam, a areia e outras substâncias mais densas podem ser depositadas simultaneamente (WANG et al. 2007). Em outras aplicações, gotículas de óleo hidrofóbico muito pequenas se fixam nas bolhas de ar, enquanto a areia se assenta. O processo simultâneo de flotação-sedimentação significa que três fases estão envolvidas: líquido, agregados flutuantes e sólido em sedimentação.

O potencial de sustentabilidade em técnicas de separação de água e óleo tem sido analisado, sendo obrigatório em todo o mundo encontrar métodos para obter técnicas de reuso de águas. Foi dito que existem vários ganhos importantes na compreensão, percepção, capacidade e eficiência relacionados aos processos de separação como forma de beneficiar e reforçar os processos produtivos sustentáveis (ABUHASEL et al., 2021).

Huang et al. (2017) afirmaram que os flotadores tipo FADC têm provado sua importância em vários setores industriais, e implementaram modificações para aumentar a eficiência desses equipamentos. Entretanto, o funcionamento desses equipamentos apresenta um grande problema pela forma como foram elaborados - por analogia com colunas de bolhas, dando origem a regiões de baixa eficiência de separação em sua parte superior. Nesse sentido, faz-se necessário o desenvolvimento tecnológico de novos sistemas de separação água-óleo, baseados em critérios hidráulicos e leis cinéticas associadas ao uso de coletores auxiliares de flotação, mais especificamente um biossurfactante, o qual pode promover melhorias no processo de separação água-óleo de forma ambientalmente amigável.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Utilizar um biossurfactante para promover condições melhoradas de eficiência de flotação, permitindo a aplicação de estratégias de *scale-up* no projeto e construção de uma torre de pré-saturação induzida (TPSI), de separação água-óleo em escala semi-industrial.

2.2 Objetivos Específicos

- Selecionar e produzir um biossurfactante a partir de substratos de baixo custo que tenha características favoráveis à separação água-óleo;
- Construir um protótipo de uma torre de pré-saturação induzida (TPSI) em escala de bancada;
- Identificar possibilidades de melhorar a eficiência de remoção de óleos e graxas, ainda em escala de bancada, utilizando biossurfactante como coletor auxiliar de flotação;
- Construir uma TPSI em escala semi-industrial, com base em critérios elaborados com auxílio de resultados experimentais do protótipo de bancada;
- Identificar as correlações entre as variáveis independentes e dentre estas as variáveis da TPSI semi-industrial, utilizando planejamentos fatoriais fracionário e completo;
- Determinar as condições operacionais otimizadas globais para a TPSI, operando nas instalações industriais de uma termoelétrica.

CAPÍTULO I

REVISÃO DA LITERATURA

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Referencial Teórico

3.1.1 Flotação

As emulsões óleo/água são uma das maiores ameaças ao meio ambiente atualmente (AL-DULAIMI; AL-YAQOOBI, 2021). Ocorrem em muitas fases da produção e tratamento do petróleo bruto e ambientes industriais petroquímicos, produtores de energia termoelétrica, entre outros. O processo de recuperação de petróleo adotado dependerá de como o óleo está presente na corrente de água (ZOLFAGHARI et al., 2016). Para se conseguir uma boa separação líquido-líquido usando microbolhas de um gás recomenda-se uma etapa de mistura de coletores auxiliares, anterior à câmara de flotação, onde se produz o contato das gotículas/partículas com as microbolhas para formar agregados microbolha-gotícula/partícula. A ideia principal da câmara de flotação é fazer as gotículas/partículas flutuarem com gravidade específica menor que a massa específica da água. E isso deve ser realizado usando um sistema de baixa densidade (microbolhas de gás), geralmente ar. As microbolhas de ar aderem às gotículas/partículas e reduzem a gravidade específica para $<1,0$, induzindo estes agregados a flutuarem até a superfície do recipiente utilizado como câmara de flotação (BENNETT; SHAMMAS, 2010).

No meio industrial de manuseio de petróleo e seus derivados a flotação tem se apresentado como uma importante ferramenta de recuperação e reuso de água produzida ou água oleosa (YAN et al., 2020). processo de fixação da gota de óleo na bolha de gás foi descrito em detalhes. Os referidos autores realizaram estudos teórico-experimentais sobre mecanismos de interação entre microbolhas e gotículas de óleo. Para isto um arranjo experimental foi projetado e construído para registrar as mudanças topológicas que ocorrem durante todo o processo de fixação. Foi observado, nos resultados experimentais, a duração do período das gotas de óleo com alta viscosidade variou de 2 a 6 vezes a de gotículas de óleo com baixa viscosidade, na mesma razão dos diâmetros. Portanto, o efeito da viscosidade da gota de óleo no processo de drenagem do filme não pode ser ignorado.

Foram realizados estudos sobre o efeito de materiais auxiliares sobre a flotação de águas oleosas. Recentemente, os efeitos da adição de partículas de grafeno (GNP) no processo de flotação, para aumentar a eficiência de recuperação de óleo em areia contaminada com óleo, foram investigados por Maria, Lim e Von Lau (2021). Uma eficiência máxima de recuperação de óleo de 70,4% foi alcançada nas condições ótimas de operação de pH 7, 0,1% em peso de GNP e temperatura do sistema de 80°C. Coerentemente, as medições de potencial zeta com GNP e microbolhas mostraram que a fixação ótima de grafeno-microbolhas ocorreria em pH 6 a 7. Isso sugere que existe uma fixação preferencial de GNP-microbolhas que incentiva a fixação óleo-GNP-microbolhas durante a flotação. A tensão interfacial foi mais baixa em 0,1% em peso do PIB, onde a recuperação máxima de óleo foi registrada.

3.1.2 Tipos mais comuns de flotação utilizando microbolhas de gás

Flotação por ar dissolvido (FAD) é um processo de separação que pode ser usado como pré-tratamento para remover partículas em plantas que trabalham com membranas de ultrafiltração ou osmose reversa, ou em plantas do tipo convencional usando filtração de leito granular conforme pode ser observado na parte superior da Figura 1. Este último é o tipo mais comum de aplicação da FAD e é o foco principal da maioria das aplicações com efluentes oleosas (EDZWALD, 2010). Um flotador tipo FAD é dividido em duas zonas conforme indicado na parte inferior da Figura 1. A extremidade frontal é chamada de zona de contato. Um defletor o separa da zona de separação. O propósito dessa zona de contato é fornecer oportunidade para colisões e fixação entre partículas de flocos e microbolhas de ar. Blocos e microbolhas de ar anexadas são chamados de agregados de flocos-microbolha. A água transportando a suspensão de agregados flocos-microbolha, microbolhas livres e flocos soltos fluem para a segunda parte do flotador, para a zona de separação. Aí, microbolhas, flocos livres e agregados de flocos-microbolhas podem subir para a superfície do tanque, dando origem à chamada espuma oleosa. O efluente tratado desce para ser descartado pelo processo, podendo parte desse efluente residual retornar através de um tanque, sendo saturado por meio de um gás (normalmente ar atmosférico), antes de retornar ao flotador.

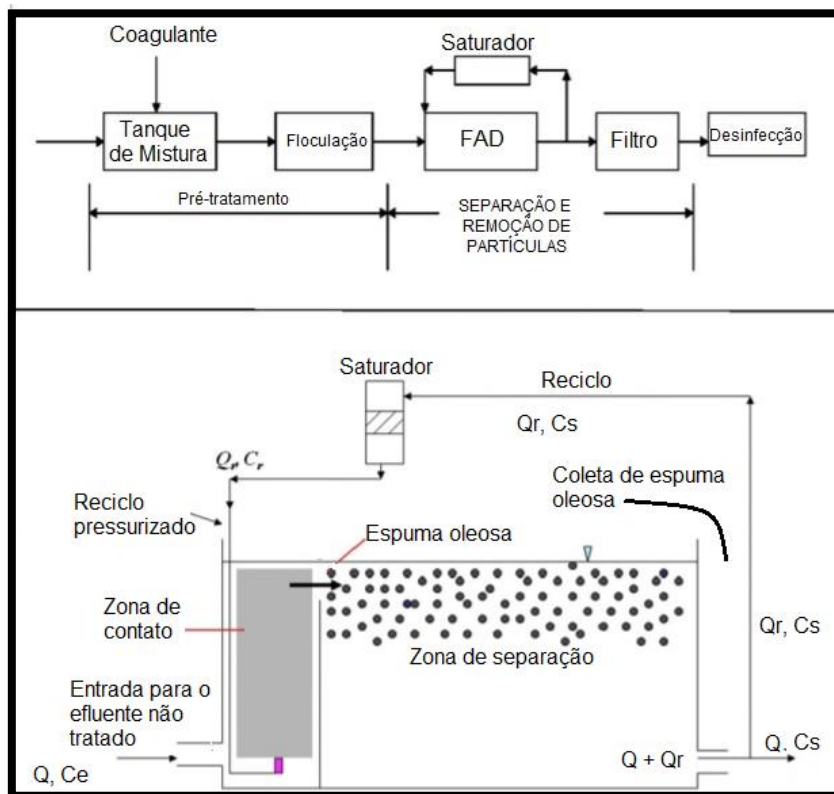


Figura 1 – Diagrama esquemático com componentes básicos em flotação por ar dissolvido (FAD) Adaptado de: Edzwald (2010)

Muitos fatores influenciam o processo de FAD e os mais importantes são: retenção de ar, distribuição e arraste do tamanho das microbolhas, grau de agitação, tempo de residência das microbolhas, teor de partículas/gotículas de óleo, tamanho e gravidade das partículas/gotículas, forma das partículas/gotículas, coletores auxiliares, entre outras (WANG; LIU, 2021). A flotação oferece vantagens de processo em relação à sedimentação, incluindo melhor qualidade da água tratada, inicialização rápida, operação de alta taxa e lodos mais espessos. Na flotação por ar dissolvido a água saturada de ar sob pressão (> 3 atmosferas) passa por um bocal onde as microbolhas são formadas e chegam à câmara de flotação, que está à pressão atmosférica. O ar fica supersaturado e precipita da solução na forma de microbolhas. Em escala industrial, a água supersaturada é forçada através de válvulas agulha ou orifícios especiais, e nuvens de microbolhas com 0,01-0,15 mm de diâmetro são produzidas logo a jusante da constricção.

Uma mistura pressurizada, em comparação com a liberação de pressão em pressão atmosférica normal, produz microbolhas de gás que mantêm as partículas

sólidas em suspensão, arrastando-as posteriormente para a superfície da coluna líquida. Quando essas microbolhas são induzidas por mecanismos semelhante ao efeito Venturi a técnica de flotação é identificada como flotação por ar induzido – FAI (SHAMMAS; BENNETT, 2010). Por ser uma técnica considerada mais simples que a FAD, a flotação por ar induzido é escolhida como alternativa para tratamento de emulsão oleosa. Posteriormente o fluxo de efluente recebe produto químico para auxiliar na floculação e a mistura é descarregada em uma câmara de flotação, onde as microbolhas são formadas pela despressurização do fluxo (Figura 2). A grande desvantagem desta técnica é a irregularidade de tamanho de bolhas que, pela despressurização sem mecanismo de controle, forma estruturas de grandes diâmetros (maiores que na FAD) e promove um gasto elevado de produtos químicos (CHAWALOESPHONSIYA et al., 2019). Foi investigado os efeitos da hidrodinâmica e mistura das microbolhas no desempenho de separação de diferentes efluentes oleosos estáveis, incluindo óleo de corte, óleo lubrificante e óleo de palma. Os resultados sugeriram a necessidade de coagulação para uma melhor eficiência de separação dessas emulsões. Diferentes concentrações de alúmen eram necessárias para uma boa separação devido à variação da concentração de óleo. As eficiências máximas de 85% foram alcançadas. Uma boa relação foi obtida entre dados experimentais e a modelagem matemática em que se identificou uma correlação entre a eficiência do tratamento e fatores-chave com um erro médio de 14%.

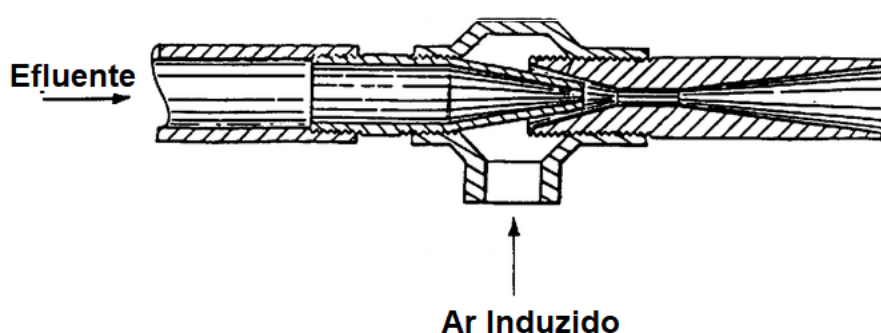


Figura 2 – Princípio da flotação por ar induzido (FAI) através do efeito Venturi
Adaptado de: Shammass e Bennett (2010)

3.1.3 Geração de microbolhas

Uma microbolha é uma pequena bolha de ar com um diâmetro entre 5 e 200 μm . As microbolhas têm uma grande superfície de contato que ajuda a reter substâncias em suspensão num líquido. Em comparação com as bolhas que têm um diâmetro maior que o nível do micrômetro, as microbolhas têm uma força de flotação menor, o que diminui sua velocidade de flutuação. Lee et al. (2019) estudaram o tamanho de microbolhas criadas a partir de um bocal de Venturi com vários ângulos de entrada e saída. Os referidos autores ajustaram dois ângulos em cinco ângulos – 15°, 22°, 30°, 38° e 45° – para encontrar o tamanho da microbolha em cada ângulo. A vazão de água utilizada variou de 140 a 300 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ para estudar a vazão de ar, a queda de pressão e o tamanho da microbolha. Os resultados revelaram que os ângulos de entrada e saída eram variáveis significativas. O ângulo de entrada não teve efeito no tamanho das microbolhas, mas afetou diretamente a sucção do ar no Venturi. Por outro lado, o ângulo de saída foi um fator importante nas mudanças no tamanho das microbolhas. Foi descoberto ainda que o diâmetro da microbolha diminuiu quando o ângulo de saída aumentou para mais de 30°. Quando a vazão de água estava na faixa de 260–300 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e o ângulo de saída era superior a 30° o diâmetro da microbolha diminuía. Assim, concluíram que 30° era o melhor ângulo de saída para o Venturi em termos de queda de pressão e vazão de ar.

As microbolhas são convencionalmente produzidas em um líquido, seguindo técnicas de (ARUMUGAM, 2015):

- i. Dissolução de um gás no líquido e forçando a mistura gás-líquido a um estado de turbulência quer por meios mecânicos/hidráulicos para gerar microbolhas;
- ii. Injeção de gás em uma determinada taxa de fluxo no líquido escoando em condições estacionárias.

Quatro tecnologias fundamentais podem ser identificadas como a base para a geração de microbolhas e outras tecnologias modernas são vistas como modificações estruturais de uma das quatro:

- I. Dissolução pressurizada (AGARWAL; NG; LIU, 2011)

Este sistema de geração de microbolhas baseia sua estratégia na conhecida Lei de Henry que relaciona a concentração de um gás à sua pressão parcial. A lei de Henry afirma que mais gás pode ser dissolvido em

uma solução a uma pressão mais alta. Esta prática empírica é utilizada em um gerador de microbolhas de dissolução pressurizada, onde o ar pressurizado é introduzido em um tanque de água (saturador). Devido à queda drástica subsequente na pressão do ar supersaturado, o ar é expelido como microbolhas para o fluxo de água.

II. Dispositivo tipo Venturi (PARMAR; MAJUMDE, 2013)

Um sistema de geração de microbolhas baseado em Venturi faz uso da famosa Equação da Continuidade Evangelio, Campos-Cortes e Gordillo (2015) que afirma sobre a conservação da massa. A taxa de fluxo de massa antes e depois de qualquer sistema deve ser igual, a menos que haja uma descarga de energia no meio do caminho, injeção de um produto químico ou vazamento. O tubo de Venturi com suas três seções exclusivas como entrada convergente, garganta de sucção e a saída divergente constituem o referido sistema. A água é alimentada através da entrada e como a seção converge para uma área mínima na garganta, uma zona de baixa pressão é criada e o gás (ar) é aspirado através de um bocal de sucção. O fluxo bifásico da água junto com o gás atravessa a seção restante do tubo, onde as microbolhas são geradas devido ao cisalhamento das forças encontradas na parte divergente. No entanto, este método só é eficaz na produção de bolhas da ordem de milímetros e não bolhas de tamanho micro ou nano.

III. Fluxo de líquido em espiral (OHNARI, 2009)

Tecnologia comumente usada e patenteada entre os pesquisadores orientais. O princípio é simples, a água é alimentada em um tanque cilíndrico e direcionada para fluir em um padrão espiral atravessando a circunferência interna do cilindro. Um núcleo central de pressão reduzida é criado semelhante a um redemoinho. O gás (ar) é sugado por uma abertura no fundo do tanque. A água junto com o ar que é sugado é parcialmente liberada no topo, produzindo microbolhas. Uma representação esquemática do princípio é mostrada na Figura 3.

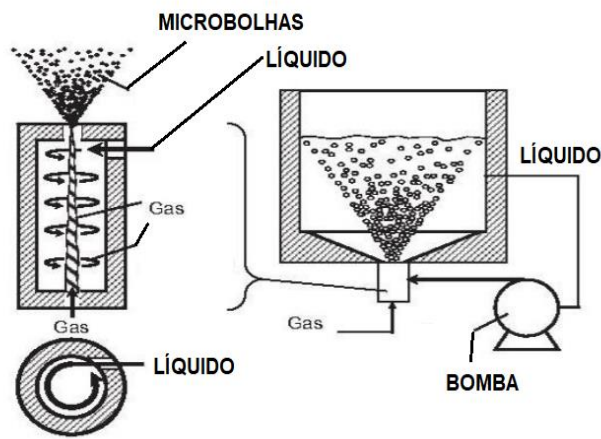


Figura 3 - Gerador de microbolhas do tipo rotatório
Adaptada de: Arumugam (2015)

IV. Gerador de microbolhas do tipo ejetor (TERASAKA et al., 2011)

Esse gerador de microbolhas é predominantemente semelhante ao do tipo Venturi, com exceção de seções retangulares. Mas o princípio regente da proporcionalidade inversa entre a pressão e a velocidade são as mesmas. Embora não seja a primeira escolha, esse tipo de ejetor foi usado em várias comparações. A Figura 4 apresenta os dois tipos de mecanismos permitindo uma comparação visual entre os equipamentos.

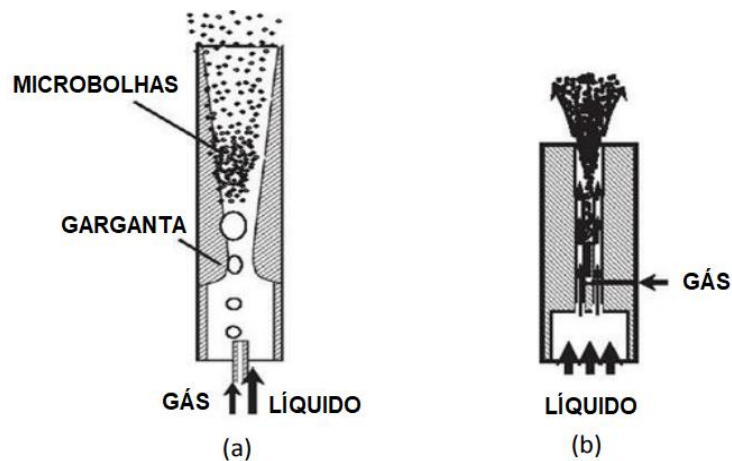


Figura 4 - (a) Gerador de microbolhas tipo Venturi; (b) Gerador de microbolhas tipo ejetor

V. Geração de microbolhas por bombas multifásicas (ETCHEPARE et al., 2017)

Nessa técnica o ar é injetado na linha de sucção da bomba e sofre o efeito de cisalhamento causado pelos rotores, aumentando a área superficial de contato gás-líquido. Em altas pressões (5 - 10 bar) na região de descarga ocorre saturação do ar em água. O grande número de espaços existentes nos rotores dessas bombas reduz o efeito de possíveis cavitações, responsáveis pela presença de gases na eficiência de transporte da quantidade de movimento entre o rotor e o líquido recalçado. A grande desvantagem dessa técnica é o alto custo dessas bombas. A Figura 5, apresenta uma representação do rotor das bombas multifásicas.



Figura 5 - Imagem do rotor de uma bomba multifásica utilizada na geração de microbolhas

VI. Geração de microbolhas com bombas centrífugas adaptadas

De custo bastante reduzido, esse tipo de mecanismo foi utilizado pela primeira vez em 2016 (HENAUTH, 2016). Uma bomba centrífuga com auxílio de uma válvula de retenção e um rotâmetro (Figura 6) pode produzir microbolhas sob pressões absolutas acima de 4,5 bar com auxílio de uma válvula reguladora da pressão na linha de descarga da referida bomba. Estrategicamente a válvula de retenção regula a entrada de ar no rotor da bomba, evitando que a cavitação resultante reduza a eficiência da bomba. Dessa forma, bombas centrífugas convencionais, de baixo custo em relação às bombas multifásicas, podem ser utilizadas como técnica eficiente de geração de microbolhas.

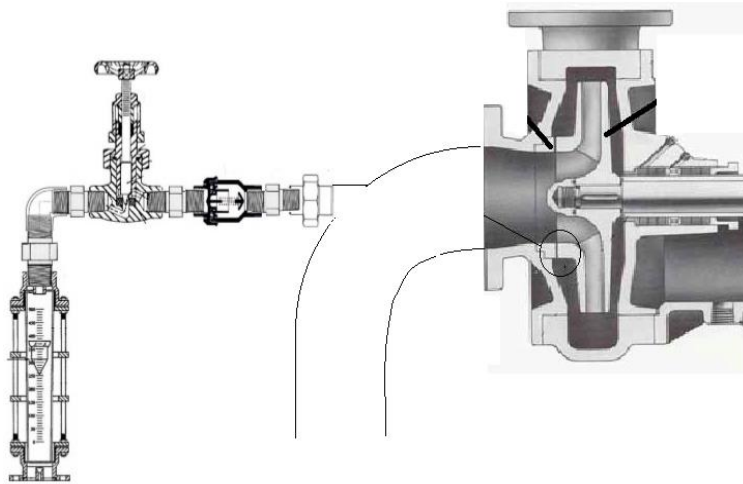


Figura 6 - Componentes básicos do sistema de geração de microbolhas utilizando bombas centrífugas convencionais.

Adaptado de: Henauth et al. (2017)

3.1.4 Flotação por ar dissolvido em coluna

A dificuldade de separar o óleo da água depende da origem e características do óleo misturado na água. O óleo derramado pode ser separado das águas oleosas usando-se separadores gravitacionais, enquanto o óleo dissolvido poder ser removido. Dessa forma, óleo disperso e emulsificado, em forma de suspensão coloidal apresenta dificuldades por causa do pequeno tamanho médio das gotículas estabilizadas de óleo (BÜRGER et al., 2020). A técnica de flotação em coluna, desenvolvida por Feng, Wu e Wang (1994), tem provado ser econômica e altamente eficiente para o tratamento de águas residuais oleosas, com eficiência de remoção de óleos e graxas chegando a 90% (MESA; BRITO-PARADA, 2019).

As melhorias das características dos efluentes obtidos nas câmaras de flotação em forma de coluna, operando com diferentes tipos de substâncias dispersas (óleo, minério, partículas e outros), somadas ao melhor desempenho e à economia nos custos de capital e de operação, demonstram a importância desse equipamento para o desenvolvimento de novas tecnologias (AL-DULAIMI; AL-YAQOUBI, 2021). Tais fatores têm sido decisivos para a aplicação das colunas em processos de flotação, tanto para novos projetos, como para expansões industriais.

Uma representação esquemática de uma coluna de flotação convencional está apresentada na Figura 7. 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 (YIANATOS; FINCH; LAPLANTE, 1988). O agregado partícula-bolha formado é então transportado até a seção de limpeza, onde é contatado em contracorrente com a água de lavagem (separação de sólidos) ou descartada em forma de espuma oleosa (separação água óleo). Essas colunas de flotação industriais têm um diâmetro efetivo da seção transversal variando entre 0,3 e 4,5 metros, podendo ser adotadas seções retangulares ou circulares (RYBACHUK; JODŁOWSKI, 2019). 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.

Uma coluna cilíndrica de vidro de 2 m de altura e 0,05 m de diâmetro, foi usada como dispositivo de flotação para separação da mistura água-óleo (XIAO-BING et al., 2007). A flotação da referida coluna baseou-se no princípio da contracorrente de gás-líquido. A água tratada é pressurizada, saturada com ar atmosférico e recirculada para entrar pela base da coluna. Um gerador de microbolha contribui com um fluxo auxiliar de microbolhas de ar, juntamente com a água tratada saturada. Substâncias auxiliares de floculação são dosados no topo da coluna. No interior dos estágios, dos quais a coluna é composta, bolhas de ar são liberadas com a despressurização rápida da água e do ar dissolvido, como ultra microbolhas. Apesar da analogia com uma torre de destilação, apresentada neste dispositivo, algumas das dificuldades apresentadas pelos flotadores convencionais em coluna permaneceram, tais como o sistema de saturação e a baixa eficiência de mistura entre líquido e gás no interior da coluna.

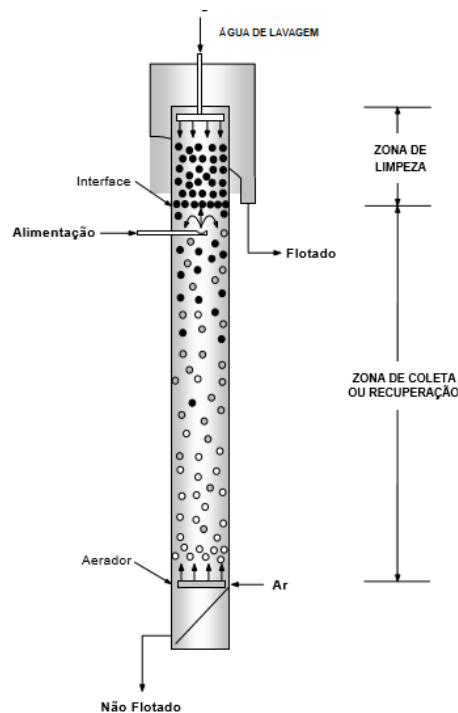


Figura 7 - Representação esquemática de uma coluna de flotação convencional
Adaptada de: Yianatos, Finch e Laplante (1988)

3.1.5 Eficiência de reatores de mistura em série

Dados da literatura mostram que a cinética de flotação é geralmente abordada por analogia com a cinética química, levando-se em conta as particularidades do processo de flotação. A verificação para tais afirmativas baseia-se em dados experimentais com simulações em modelos semiempíricos de flotação. Esses modelos geralmente correspondem a cinéticas de primeira ou segunda ordem, com diferentes ajustes, de acordo com as interações específicas entre partículas hidrofóbicas e microbolhas de gás (PUGET; MELO; MASSARANI, 2004; STOICA; OPROIU, 2004). Com base nestas premissas, Stoica et al. (2008) utilizou um flotador tipo FAD descontínuo, para investigar a cinética do processo de otimização da separação de arsênio por flotação de ar dissolvido. Um modelo cinético clássico de primeira ordem descreveu macroscopicamente a flotação de partículas hidrofóbicas, obtendo o comportamento da remoção percentual das partículas em função do tempo. O ajuste dos dados modificou a equação cinética de primeira ordem introduzindo um parâmetro de tempo zero (fator de correção – t^*). A correção do tempo foi imposta pelas dificuldades de se estabelecer um tempo zero ($t^* < 0$ - para espumas estáveis; $t^* > 0$ – para as partículas com hidrofobia acentuada – que flutuavam mais rápido).

Com base numa analogia entre as semelhanças cinéticas entre flutuadores e reatores químicos (Rulyov, 2020), uma bateria de flutuadores pode ser modelada como uma bateria de reatores de mistura em série. Dessa forma pode-se iniciar a referida análise lembrando-se a disposição dos componentes de uma bateria de reatores de mistura em série conforme mostrada pela Figura 8 (HANESIAN; HUSSAIN, 1981):

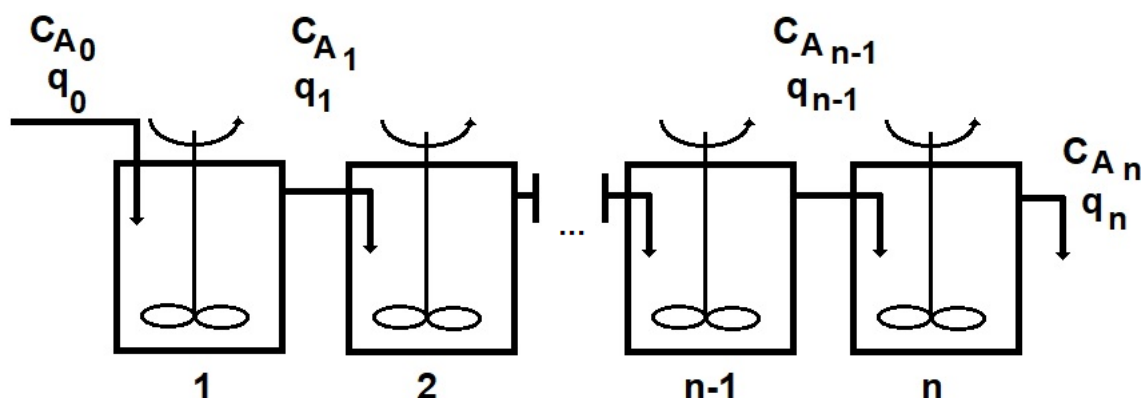


Figura 8 – Diagrama esquemático de uma bateria de reatores de mistura em série
Adaptado de: Hanesian e Hussain (1981)

Considerando que o sistema seja contínuo, a reação ocorra em fase líquida e os reatores possuam volumes iguais, o balanço de material pode ser expresso conforme Fogler (2012):

$$F_{A(n-1)} = F_{An} + (-r_A)_n V_n \quad (1)$$

Em que:

F_A – Vazão molar do componente A, $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$

$(-r_A)$ – Taxa de reação do componente A, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

V – Volume do reator, L

ou, como $F_A = qC_A$,

$$q_{n-1} C_{A(n-1)} = q_n C_{An} + (-r_A)_n V_n \quad (2)$$

Lembrando que $\tau = V/q$, chega-se a:

$$C_{A(n-1)} = C_{An} + (-r_A)_n \tau \quad (3)$$

ou

$$\frac{C_{A(n-1)}}{C_{An}} = 1 + \frac{(-r_A)_n \tau}{C_{An}} \quad (4)$$

Para uma reação de 1ª ordem,

$$(-r_A)_n = k_1 C_{An} \quad (5)$$

Em que k_1 é a constante de velocidade para a reação de primeira ordem (1/h).

Quando se substitui (5) em (4), obtém-se:

$$C_{A(n-1)}/C_{An} = 1 + k_1 \tau \quad (6)$$

ou

$$C_{An} = \frac{C_{A(n-1)}}{1 + k_1 \tau} \quad (7)$$

Identificando-se o termo $k_1 \tau$, denominado de número adimensional de Damköhler para uma reação de 1ª ordem (REHAGE; KIND, 2021). Este adimensional é utilizado na previsão de conversões em reatores contínuos. Para o primeiro estágio de uma bateria de reatores a Equação (7) é reescrita como:

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau} \quad (8)$$

Para o segundo estágio,

$$C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + k_1 \tau} = \frac{C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)^2} \quad (9)$$

Para o terceiro estágio,

$$C_{A3} = \frac{C_{A2}}{1+k_1\tau} = \frac{C_{A0}}{(1+k_1\tau)^3} \quad (10)$$

E assim, para o n-ésimo reator:

$$C_{An} = \frac{C_{A0}}{(1+k_1\tau)^n} \quad (11)$$

Dessa forma, conhecendo-se o tempo espacial, o número de estágio, a concentração inicial e a constante de velocidade, a conversão global da bateria de reatores pode ser estimada.

No caso de reações de segunda ordem.

$$(-r_A)_n = k_2 C_{A0}^2 \quad (12)$$

Em que k_2 é a constante de velocidade para a reação de primeira ordem ($L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$).

Substituindo a Equação (12) na Equação (4),

$$C_{A(n-1)}/C_{An} = 1 + k_2 C_{An} \tau \quad (13)$$

ou

$$k_2 C_{An} \tau + C_{An} + C_{A(n-1)} = 0 \quad (14)$$

Identificando-se na Equação (13) o termo $k_2 C_{An} \tau$, denominado de número adimensional de Damköhler para uma reação de 2ª ordem. A equação (14), reconhecidamente quadrática, tem como solução:

$$C_{An} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k_2 \tau C_{A(n-1)}}}{2k_2 \tau} \quad (15)$$

Para o primeiro estágio de uma bateria de reatores de mistura em série, com reações de segunda ordem:

$$C_{A1} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k_2\tau C_{A0}}}{2k_2\tau} \quad (16)$$

Para o segundo estágio,

$$C_{A2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k_2\tau C_{A1}}}{2k_2\tau} \quad (17)$$

Substituindo C_{A1} na Equação (17),

$$C_{A2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k_2\tau \left(\frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k_2\tau}}{2k_2\tau} \right)}}{2k_2\tau} \quad (18)$$

E assim para o terceiro e demais estágios.

3.1.6 Biossurfactantes como coletores auxiliares

A biotecnologia quando aplicada ao petróleo tornou-se uma tecnologia emergente que visa à implementação de processos biológicos nas etapas de exploração, produção, transformação e refino de petróleo, bem como na geração de subprodutos de maior valor agregado, além de auxiliar na diminuição e gerenciamento de efluentes industriais do petróleo, ajudando na redução final da poluição (ALMEIDA et al., 2016). Os avanços das tecnologias sustentáveis têm impulsionado a busca por compostos naturais e biodegradáveis para tratar locais contaminados por hidrocarbonetos. Isto levou à descoberta de surfactantes de origem natural, obtidos a partir de organismos vivos, tais como saponinas, produzidas por plantas, sais biliares produzidos por animais e glicolipídios produzidos por micro-organismos. Todos estes compostos com propriedades surfactantes são denominados biossurfactantes (SOUZA et al., 2014).

A versatilidade de micro-organismos, bem como a capacidade intrínseca de seus metabólitos para mediar a transformação de matérias-primas complexas em condições ambientais adversas, tais como alta salinidade, temperaturas extremas, pH, pressão e hidrofobicidade, facilita o desenvolvimento destas tecnologias (SILVA et al., 2014).

Biossurfactantes são moléculas anfipáticas, com porções hidrofóbicas e hidrofílicas que atuam entre fluidos com diferentes polaridades (óleo/água), permitindo acesso aos substratos hidrofóbicos e causando uma redução da tensão superficial, um aumento na área de contato de compostos insolúveis e um aumento da mobilidade, biodisponibilidade e biodegradação de tais substratos (SANTOS et al., 2016). A porção hidrofóbica pode ser uma proteína ou um peptídeo com uma porcentagem elevada de aminoácidos contendo cadeias laterais hidrofóbicas ou uma cadeia de hidrocarboneto de um ácido graxo com 10 a 18 átomos de carbono, embora ácidos graxos com peso molecular mais elevado também já tenham sido relatados. A porção hidrofílica pode ser um éster, um grupo hidroxila, fosfato, grupo carboxílico ou açúcar (CAMPOS et al., 2013). Estas características permitem aos biossurfactantes reduzir a tensão superficial e interfacial e formar micro emulsões onde os hidrocarbonetos possam se solubilizar em água ou onde a água possa se solubilizar em hidrocarbonetos. Tais propriedades possibilitam uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases (SARUBBO et al., 2015).

Biossurfactantes são geralmente classificados de acordo com a natureza bioquímica ou com a espécie microbiana produtora. Quanto à estrutura, podem ser agrupados em moléculas de baixo peso molecular, mais eficientes na redução das tensões superficiais e interfaciais; e compostos de alto peso molecular, que são mais eficazes como agentes de estabilização de emulsões. As principais classes de biossurfactantes de baixo peso molecular são os glicolipídeos, cujo grau de polaridade depende dos hidrocarbonetos utilizados como substratos; lipopeptídeos, um dos biossurfactantes mais efetivos já relatados na literatura; e fosfolipídeos, estruturas comuns a muitos microrganismos, como o biossurfactante de *Corynebacterium lepus*; ao passo que os de alto peso molecular incluem os biossurfactantes poliméricos, como os lipossacarídeos, os quais normalmente são solúveis em água, como o conhecido Emulsan, emulsificante extracelular produzido por hidrocarbonetos a partir da bactéria *Acinetobacter calcoaceticus*, e os biossurfactantes particulados (KAPADIA; YAGNIK, 2013).

Com relação à carga iônica, a maioria dos biossurfactantes é aniônica ou neutra. Apenas alguns são catiônicos, como os que contêm grupamentos amina. A parte

hidrofóbica é caracterizada por ácidos graxos de cadeia longa, enquanto a porção hidrofílica pode ser um carboidrato, um aminoácido, um peptídeo cíclico, fosfato, um ácido carboxílico ou um álcool (BOGNOLO, 1999). Os surfactantes sintéticos, por outro lado, são classificados de acordo com a carga iônica que reside na parte polar da molécula. Em função da presença ou ausência de cargas elétricas, podem ser aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou anfotéricos (SANTOS et al., 2016; SILVA et al., 2014).

As propriedades físicas e químicas dos biossurfactantes, como redução da tensão superficial, capacidade espumante, capacidade emulsificante e estabilizante, concentrações micelares críticas baixas, solubilidade e poder detergente são muito importantes na avaliação de seu desempenho e na seleção de matérias-primas com potencial de produção destes agentes (DELEU; PAQUOT, 2004). Apesar da diversidade de composição química e das propriedades, algumas características são comuns à maioria dos biossurfactantes. Muitas dessas características representam uma série de vantagens sobre os surfactantes químicos convencionais Nitschke et al. (2007), tais como a biodegradabilidade (os biossurfactantes são mais facilmente degradados na água e no solo, o que os torna adequados para aplicações na biorremediação e tratamento de resíduos); compatibilidade com o ambiente e toxicidade reduzida, oferecendo mais segurança à população, sem os efeitos alérgicos apresentados pelos produtos artificiais, o que permite seus usos na indústria de cosméticos, farmacêutica e de alimentos; elevada seletividade devido à presença de grupos funcionais específicos, permitindo especificidade na desintoxicação de poluentes específicos; e atividade estável em condições extremas de temperaturas, pH e salinidade. Outra vantagem dos biossurfactantes reside no fato de não serem compostos derivados do petróleo, fator importante à medida que os preços do petróleo aumentam. Além disso, a estrutura química e as propriedades físicas dos biossurfactantes podem ser modificadas através de manipulações genéticas, biológicas ou químicas, permitindo o desenvolvimento de produtos para necessidades específicas (NITSCHKE et al., 2007).

A propriedade de maior importância para avaliar as atividades dos biossurfactantes é a medida de alterações nas tensões superficial e interfacial, bem como da estabilização ou desestabilização de emulsões e do balanço hidrofílico/lipofílico. Tensão superficial é a força de atração existente entre as

moléculas dos líquidos (PACWA-PŁOCINICZAK et al., 2011). Define-se como superfície o limite entre um líquido e o ar e como interface o limite entre dois líquidos. Dessa forma, as tensões existentes entre as fases ar/água e óleo/água são conhecidas como tensão superficial e tensão interfacial, respectivamente (BANAT et al., 2010). A tensão superficial é facilmente medida quantitativamente por um tensiômetro. Esta medição é a base da maior parte das avaliações iniciais para identificar a presença de um biossurfactante no meio. A tensão superficial ar/água para a água destilada é de aproximadamente 72 mN.m^{-1} e a tensão interfacial para a água destilada contra n-hexadecano é de aproximadamente 40 mN.m^{-1} . Tipicamente, biossurfactantes podem diminuir esses valores para cerca de $30\text{-}40 \text{ mN.m}^{-1}$ e 1 mN.m^{-1} , respectivamente (BANAT et al., 2010).

A tensão superficial diminui quando a concentração de biossurfactante no meio aquoso aumenta, ocorrendo a formação de micelas, que são moléculas anfipáticas agregadas com as porções hidrofílicas posicionadas para a parte externa da molécula e as porções hidrofóbicas para a parte interna. A concentração dessas micelas forma a Concentração Micelar Crítica (CMC). Esta concentração corresponde à mínima concentração de surfactante necessária para que a tensão superficial seja reduzida ao máximo. Quando a CMC é atingida, várias micelas são formadas (CORTIS; GHEZZEHEI, 2007; VAN et al., 2006). A eficiência e a efetividade são características básicas essenciais que determinam um bom surfactante. A eficiência é medida através da CMC, enquanto a efetividade está relacionada com as tensões superficiais e interfaciais (BARROS et al., 2008). Essas características contribuem para a aplicabilidade de biossurfactantes em diferentes indústrias (KAPADIA; YAGNIK, 2013; ŁAWNICZAK et al., 2013; SANTOS et al., 2013).

Os biossurfactantes são produzidos principalmente por micro-organismos aeróbicos tais como fungos, leveduras e bactérias cultivados em substratos insolúveis (resíduos oleosos e hidrocarbonetos) e solúveis (carboidratos) em meio aquoso (SILVA et al., 2014; FREITAS et al., 2016). Estas biomoléculas são secretadas no meio para aumentar a biodisponibilidade de substratos hidrofóbicos imiscíveis facilitando a translocação através das membranas celulares dos micro-organismos e auxiliando no crescimento em condições de baixa umidade (CAMPOS et al., 2013).

Biossurfactantes produzidos por leveduras vêm sendo estudados com mais ênfase na última década, sendo as leveduras do gênero *Candida* as mais utilizadas para a produção de biossurfactantes (LUNA et al., 2015; SILVA et al., 2014). Dentre as bactérias, *Bacillus subtilis* é um micro-organismo amplamente estudado com relação à produção de biossurfactantes, bem conhecido por sua eficiência na produção de um lipopeptídeo denominado surfactina. As bactérias do gênero *Pseudomonas* também são amplamente conhecidas por sua capacidade de degradar hidrocarbonetos e de metabolizar vários compostos orgânicos complexos. Este gênero produz grandes quantidades de biossurfactantes do tipo raminolipídeos, classificados como glicolipídeos, e apresentam diversas aplicações biotecnológicas, em especial na indústria de petróleo (CHANDRAN, 2011; SARUBBO et al., 2015).

Segue abaixo Quadro 1 com as classes de biossurfactantes.

Quadro 1 - Principais classes de biossurfactantes e micro-organismos produtores
Adaptado de: Pacwa–Plociniczak et al., 2011; Sobrinho et al., 2013.

Classe/Tipo de biossurfactante	Micro-organismos produtores
Glicolipídeos	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Torulopsis bombicola</i> , <i>T. apicola</i> <i>Rhodococcus erythropolis</i> , <i>Mycobacterium sp.</i>
Raminolipídeos Soforolipídeos Trealolipídeos	
Lipopeptídeos e lipoproteínas	
Peptídeo-lipídeo Viscosina Serrawetina Surfactina Subtilisina	<i>Bacillus licheniformis</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Serratia marcescens</i> <i>Bacillus subtilis</i> <i>Bacillus subtilis</i>
Ácidos graxos, lipídeos neutros e fosfolipídeos	<i>Corynebacterium lepus</i> <i>Nocardia erythropolis</i> <i>Thiobacillus thiooxidans</i>
Ácidos graxos Lipídeos neutros Fosfolipídeos	
Surfactantes poliméricos	
Emulsan Biodispersan Liposan Carboidrato-lipídeo-proteína Manana-lipídeo-proteína	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> <i>Candida lipolytica</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Candida tropicalis</i>
Surfactantes particulados	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> Várias bactérias
Vesículas Células	

Devido às diversas estruturas e propriedades, os biossurfactantes apresentam aplicação em vários processos industriais, além da possibilidade de novas aplicações para estas biomoléculas. Acredita-se que os biossurfactantes ficarão conhecidos como os “materiais multifuncionais” do novo século (MARCHANT; BANAT, 2012; MUTHUSAMY et al., 2008).

Os biossurfactantes têm se tornado, cada vez mais, uma excelente opção aos coletores sintéticos, reduzindo o impacto ambiental deste tipo de atividade e dando uma maior credibilidade à flotação como método de separação (VECINO et al., 2013; SILVA, 2013; SANTOS et al., 2016). Menezes et al. (2012) demonstraram, em uma operação por FAD para surfactantes sintéticos e biológicos testados nas mesmas condições, que o biossurfactante produzido por *Candida lipolytica* apresentou resultado superior frente ao oleato de sódio, um surfactante químico, para a remoção de metais pesados. Albuquerque et al., (2012) também obtiveram resultados semelhantes para dois biossurfactantes em comparação ao oleato de sódio na remoção de metais pesados.

Recentemente, a utilização de biossurfactante obtido a partir do micro-organismo *Candida sphaerica* potencializou a eficiência de separação de material oleoso de um sistema FAD em escala piloto, de 80,0% para 95,0%, demonstrando que o processo foi eficaz com o uso deste biotensioativo, tornando a técnica de flotação uma tecnologia mais limpa e eficaz na separação de óleo-água (ROCHA e SILVA et al., 2013). Neste sentido, demonstra-se o potencial de utilização desses agentes biotecnológicos para aumentar a eficiência dos processos de separação de poluentes orgânicos e inorgânicos gerados nas indústrias.

3.2 Levantamento Bibliográfico

Basicamente, um flotador em coluna, segundo Yanatos et al. (1988) deve ser constituída das duas seguintes seções:

- I. **Seção de Recuperação:** compreendida entre o ponto de injeção de ar e a interface polpa-espuma. Sua função é recuperar o material a ser flotado, através de um contato eficiente entre as partículas/gotículas e as microbolhas de ar;
- II. **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.

Segundo Huang et al. (2017) 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/gotículas de fase dispersa;
- 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 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 remoção e à recuperação na camada de espuma, resultando, frequentemente, em recuperações do material de interesse inferior às obtidos no estudo em escala piloto (HUANG et al., 2017).

As principais causas das diferenças no desempenho das colunas industriais são comentadas a seguir (MOHAMMED; ALBARAZANJE, 2019; IVANOVA; RANCHEV; NISHKOV, 2017):

- I. **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 (LOTE; VINOD; PATWARDHAN, 2018). 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.

- II. **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. 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 (SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016).
- III. **Compartimentação das calhas internas** - 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 (del VILLAR et al., 2010).
- IV. **A vazão de ar** - 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. Este ganho na recuperação deve-se ao aumento do número e área superficial total de microbolhas introduzidas na coluna de flotação. 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. A velocidade superficial do ar (J_g) é definida como sendo a relação entre a vazão de ar (Q_g) em CNTP e a área da seção transversal da coluna (A_c). Para condições típicas de operação a velocidade superficial do ar situa-se entre 1 e 3 cm/s (KYZAS et al., 2021).

Um gerador de bolhas eficiente é aquele capaz de gerar bolhas de 0,5 a 2,0 mm de diâmetro, com a velocidade superficial de ar entre 1,0 e 3,0 cm/s e *hold-up* do ar de 15 a 20%. Além disso, deve ter manutenção mecânica e operação fácil e ser construído com materiais resistentes ao desgaste (HENAUTH, 2015). Os tipos de aeradores atualmente utilizados em colunas industriais de flotação consistem basicamente em 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 (ETCHEPARE et al., 2017).

Os orifícios dos aeradores pelos quais passa a mistura água-ar ou somente ar estão sujeitos a condições severas 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 menor 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., 2015).

Ainda conforme Xu et al (2015) 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:

- Falta de calibração e manutenção da instrumentação;
- Distribuição deficiente das bolhas de ar e da água de lavagem;
- Diferença entre níveis da espuma nos diversos compartimentos e;
- Falta de equipamentos na 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 (BERGH; YIANATOS, 1993). 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:

- I. A primeira consiste no controle do nível da interface através da regulação da taxa de fluxo da fração não flotada da coluna.
- II. A segunda estratégia consiste no 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 (BERGH; YIANATOS, 1993).

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 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.

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;

MŁYNARCZYKOWSKA, 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 $\frac{dX}{dt}$ 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 (NGUYEN, 2007).

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 de RTD - *Residence Time Distribution* (FOGLER, 2012).

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. Bu et al. (2017) fizeram as seguintes observações:

- a. A curva cinética torna-se assintótica a partir de um determinado tempo;

- b. A curva é contínua (e não discreta) o que, sendo caracterizada pela dosagem única de reagentes, no início da experiência;
- c. A eficiência de remoção de equilíbrio indica um valor próximo de zero para a tangente;
- d. A velocidade de aproximação ao equilíbrio $\frac{dO}{dt}$ possui um comportamento semelhante ao da velocidade de transferência de massa da substância base $\frac{dm}{dt}$.

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 uma variável a ser medida (KYZAS, 2019).

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).

A superfície 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. 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. Isso acontece, porque no interior do material, átomos e moléculas estão rodeados pelo mesmo material. Considerando as superfícies expostas a diferentes meios, os átomos e moléculas possuem características distintas, fazendo com que essas condições superficiais sejam as mesmas apenas de um lado do material em questão. Tendo vista a importância da tensão superficial, principalmente no tocante ao comportamento dos

líquidos, as mais variadas superfícies podem, ou não, lidar com determinados reagentes. Provocando assim a aceleração da velocidade ou catálise de algumas reações químicas (TRISMAWATI et al., 2017). 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. A tensão superficial é uma característica única da superfície, e a mesma é muito importante no que diz respeito ao comportamento dos líquidos. As superfícies podem reagir com certos reagentes, o que causa a aceleração da velocidade, ou catálise, de algumas reações químicas.

Dispersão de gás é o termo coletivo que engloba três parâmetros na flotação: a velocidade superficial do gás (ou simplesmente a taxa de gás), a retenção de gás e o tamanho da bolha. A velocidade superficial do gás é definida como caudal volumétrica do gás dividido pela área transversal da coluna e medido em cm/s (NAKHAEI; IRANNAJAD; MOHAMMADNEJAD, 2019). A taxa de flotação depende da disponibilidade da superfície da bolha na coluna. No entanto, a superfície da bolha é controlada pela velocidade superficial do gás. Foi observado que o desempenho da coluna de flotação diminui quando a velocidade superficial do gás é aumentada. A identificação dessa velocidade máxima superficial de gás é, portanto, necessária para Nakhaei, Irannajad e Mohammadnejad (2019) no dimensionamento e operação efetiva de colunas de flotação. Segundo ainda a interação entre o tamanho das bolhas e as velocidades superficiais de gás e líquido, juntamente com seu efeito coletivo, representam a taxa de coleta de partículas em uma coluna. Eles demonstraram que a velocidade superficial máxima do gás dependia do tamanho da bolha e da velocidade superficial do líquido. Foi observado que a velocidade superficial máxima do gás diminui à medida que o tamanho da bolha também diminui.

A velocidade máxima do gás também diminui com o aumento da velocidade superficial do líquido. A velocidade máxima do gás diminui com o aumento da concentração de espuma (ou diminuição do tamanho das bolhas). Portanto, são 3 fenômenos que podem ser utilizados para caracterizar a velocidade superficial máxima do gás: perda de fluxo borbulhante, perda de interface e perda de viés positivo. Estes fenômenos podem, portanto, ser usados como um critério para determinar a velocidade superficial máxima do gás (XU et al., 1991).

Dois tipos de fluxo foram distinguidos em colunas de flotação, o regime de fluxo borbulhante caracterizado por fluxo uniforme de bolhas de tamanho uniforme e o regime

de fluxo turbulento caracterizado por aumento rápido de grandes bolhas causando circulação de líquido na zona de coleta (NAKHAEI; IRANNAJAD; MOHAMMADNEJAD, 2019).

Em pequenas colunas de diâmetro inferior a 0,1 m as grandes bolhas podem preencher a secção transversal da coluna dando origem a um regime de fluxo de lascas. O regime de fluxo, seja o regime de fluxo borbulhante ou o regime de fluxo turbulento, depende da velocidade do gás superficial ou taxa de gás (NAKHAEI; IRANNAJAD; MOHAMMADNEJAD, 2019).

As colunas de flotação são normalmente operadas no regime de fluxo borbulhante, que é a condição ideal para o desempenho da coluna. A velocidade excessiva do gás ou a velocidade superficial do gás pode também causar perda da interface da zona de coleta / zona de espuma, resultando na perda do efeito de limpeza da zona da espuma. À medida que a velocidade do gás aumenta, a retenção de gás na zona de coleta aumenta enquanto a retenção de gás na zona da espuma diminui. A diminuição observada na retenção de gás na zona da espuma é como resultado de um aumento da água arrastada que está a ser transferida da zona de coleta através da interface para a zona da espuma à medida que a velocidade do gás aumenta. Perda de interface ocorre quando o aumento de gás na zona de coleta é igual ao aumento de gás na zona de espuma (NAKHAEI; MOSAVI; SAM, 2013). As colunas de flotação são normalmente operadas com um fluxo positivo (polarização positiva) do líquido da espuma para a zona de coleta. Contudo, a velocidade superficial excessiva do gás pode resultar em perda de viés positivo e afetar negativamente o desempenho da coluna. O papel do viés positivo é minimizar o arraste de forma a maximizar o grau de concentração. Por conseguinte, a perda de viés positivo provocará uma diminuição da concentração.

Segundo Ityokumbul (1993) a dependência da velocidade máxima do gás no tamanho ou diâmetro da coluna de flotação deriva de uma expressão para a velocidade máxima do gás para condições de fluxo borbulhante na coluna, incluindo o efeito do diâmetro da coluna. O primeiro passo é determinar o número de Froude crítico para condições de fluxo borbulhante. A velocidade máxima do gás para a transição do regime de fluxo borbulhante foi então relacionada com o diâmetro da coluna de acordo com a seguinte equação:

$$U_{g,\max} = 0,109 \cdot D_c^{0,5} \quad (19)$$

A retenção de gás é definida como a fração volumétrica (ou porcentagem) ocupada pelo gás em qualquer ponto da coluna (FINCH; DOBBY, 1990) é um dos parâmetros mais importantes que afetam o desempenho dessas colunas. Nesse sentido, alguns estudos relataram que o reabastecimento de gás afetou tanto a recuperação como o grau de concentração em colunas de flotação em escala industrial e piloto (LEICHTLE, 1998; LÓPEZ et al., 2012). Estes estudos relataram uma relação linear entre retenção de gás e recuperação.

Observou-se que a retenção de gás tem uma relação linear tanto com a taxa de flotação como com o fluxo da superfície da bolha. No entanto, o aumento da retenção de gás pode também diminuir o grau de concentração porque o aumento na área de superfície da bolha também favorecerá a coleta de partículas não liberadas, quer por flotação ou por arrastamento. Alguns estudos sugerem que a retenção de gás poderia ser usada para fins de controle na coluna de flotação (LEICHTLE, 1998; MASSINAEI et al., 2009; LÓPEZ et al., 2012).

Além do seu potencial de controle, a retenção de gás também tem aplicações de diagnóstico. Por exemplo, mudanças rápidas na retenção de gás podem indicar a transição do fluxo borbulhante para as condições de fluxo turbulento na coluna. Outro exemplo é a súbita queda de retenção de gás que ocorre quando um injetor está em mal funcionamento (DOBBY; AMELUNXEN; FINCH, 1985).

O método de diferença de pressão, conforme Figura 8, é o método mais comumente utilizado, no qual a retenção de gás é medida num intervalo entre duas posições ao longo da altura da coluna como:

$$\varepsilon_g = 1 - \frac{\Delta P}{\rho_l g \cdot \Delta L} \quad (20)$$

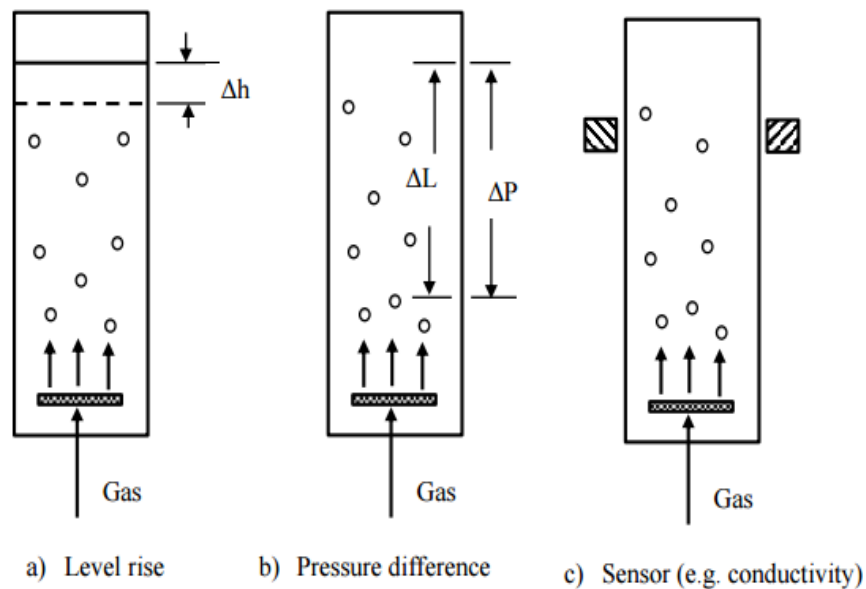


Figura 8 - Método de medição de retenção de gás

Adaptada de: Dobby, Amelunxen e Finch (1985).

Onde ΔP é a diferença de pressão, ρ_l é a densidade do líquido, e ΔL é a distância entre as duas posições de medição de pressão. Ao tomar medições de pressão em diferentes locais ao longo da coluna, o método pode ser usado para determinar o perfil axial de retenção de gás. O método de sensor de retenção de gás, tal como o sensor de condutividade, pode também ser utilizado para obter medições de retenção de gás axial na coluna. Por outro lado, o método de aumento de nível é impraticável em colunas de flotação onde a fase de espuma ocupa a parte superior da coluna (FIGUEIREDO et al., 2020).

Constatou-se que a retenção de gás varia com a altura ao longo da zona de coleta da coluna de flotação - aumentando quase 100% da parte inferior para a parte superior da coluna. O aumento de retenção de gás com altura foi atribuído à expansão hidrostática de bolhas de ar resultante da diminuição da pressão hidrostática com o aumento da altura ao longo da coluna. Apresentou-se um método de equilíbrio de forças que descreve as mudanças de gás retido com a altura da coluna. Foi observada a existência de uma relação exponencial entre a retenção de gás e a altura da coluna. Também mediu-se as variações de retenção de gás em uma coluna de laboratório e uma coluna de flotação em escala piloto operada somente com água e ar. Obtiveram-se perfis de retenção de gases axiais nos quais a retenção de gás dobrou aproximadamente em uma distância de 8 a 10 m. Os perfis de retenção de gás não eram lineares e tinham um gradiente que aumentava para o topo da zona de coleta (FIGUEIREDO et al., 2020).

A circulação de líquidos e os perfis de retenção de gases radiais não uniformes nas colunas de bolha/flotação estão intimamente relacionados. A diferença de densidade produzida por perfis de retenção de gás radiais não uniformes proporciona a força motriz para a circulação de líquido na coluna. Um determinado padrão de circulação de líquido conhecido como "fluxo de golfo", no qual o líquido flui para cima no centro da coluna e desce próximo das paredes, tem sido relatado por vários autores. No entanto, também foi proposto um padrão de circulação inversa que está associado a perfis de retenção de gases radiais em forma de sela (ROUX; CRAIG, 2019).

O tamanho da bolha é um dos parâmetros mais importantes que afetam o desempenho de uma coluna de flotação. Segundo Al-Dulaimi e Al-Yaqoobi (2021), os resultados de experimentos com flotação em coluna demonstraram que a eficiência de remoção obtida pela flotação de microbolhas foi maior pelo fator de 1,72 em comparação com o obtido com microbolhas finas. A eficiência de remoção de gotas de óleo aumentou com o aumento do tempo de flotação e da concentração inicial de óleo. A taxa de colisão bolha-partícula aumenta com a diminuição do tamanho das bolhas. A coleta de partículas é, portanto, uma função do tamanho da bolha. Por conseguinte, é importante ter um processo de flotação no qual o sistema de geração de bolhas produz bolhas muito pequenas para aumentar a probabilidade de colisão de partículas de bolhas. Se forem produzidas grandes bolhas, a recuperação será dificultada porque haverá menos bolhas, menor área de superfície e maior velocidade das bolhas. Os tamanhos de bolhas típicos nas colunas de flutuação estão na gama de 0,5 - 2 mm (WHEELER, 1985).

O diâmetro da bolha pode ser estimado a partir da análise do fluxo de deriva. O método de estimar o diâmetro das bolhas por análise do fluxo de deriva foi descrito em várias publicações, incluindo (DOBBY; YIANATOS; FINCH, 1988; YIANATOS et al., 1988; BANISI; FINCH, 1994; LÓPEZ-SAUCEDO et al., 2011). Na análise do fluxo de deriva, a velocidade de deslizamento ou velocidade relativa (U_{sb}) entre o aglomerado da bolha e o líquido (ou suspensão) depende da velocidade superficial do gás (J_g), da taxa de lama J_t e da retenção de gás (ϵ_g) de acordo com:

$$U_{sb} = \frac{J_g}{\epsilon_g} \pm \frac{J_t}{(1-\epsilon_g)} \quad (21)$$

Onde os sinais +/- denotam fluxo em contracorrente/concorrente, respectivamente.

A velocidade de deslizamento é então relacionada com a velocidade de subida do terminal de bolha (U_t) e retenção de gás (ε_g) de acordo com a seguinte relação:

$$U_{sb} = U_t(1 - \varepsilon_g)^{m-1} \quad (22)$$

Onde "m" é uma função do número de Reynolds.

Segundo (BANISI; FINCH, 1994) determinou-se que "m = 3" se ajusta às condições encontradas na flotação. A velocidade terminal (U_t) estimada a partir da equação 18 é usada para calcular o diâmetro da bolha (d_B) como:

$$d_B = \left[\frac{18\mu_{sl}U_t}{g(\rho_{sl} - \rho_b)} \left(1 + 0.15 \text{Re}_s^{0.687} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

Sendo μ_{sl} é a viscosidade da pasta, Re_s é o número de Reynold do enxame de bolha, e ρ_{sl} e ρ_b são a densidade de pasta e densidade de bolha, respectivamente.

Em resumo, o método de estimar o tamanho das bolhas usando a análise do fluxo de deriva envolve o uso de medições experimentais de J_g e ε_g para encontrar o valor de d_B no qual o U_{sb} calculado a partir da equação 23 acima é igual ao U_{sb} calculado a partir da seguinte equação 24:

$$U_{sb} = \frac{gd_B^2(1-\varepsilon_g)^2(\rho_{sl}-\rho_b)}{18\mu_{sl}(1+0.15 \text{Re}_s^{0.687})} \quad (24)$$

Segundo (LÓPEZ-SAUCEDO et al., 2011) os resultados de um extenso programa para testar o modelo de fluxo de deriva na escala industrial. Com um erro relativo de aproximadamente 15%, verificou-se que o tamanho da bolha estimado em colunas de flotação industriais na faixa de 1,3 - 2,7 mm estava em boa concordância com o tamanho de bolha determinado experimentalmente. Até então, o modelo de fluxo de deriva só tinha sido validado em laboratório e em escala piloto.

A transferência de momento em um 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 a pressão ou ao tensor cisalhamento. Pode-se mostrar que essas forças são resultantes de uma transferência microscópica (molecular) de momento. 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.

As hipóteses assumidas na equação de Navier-Stokes são (WHITE, 2016):

- Fluido incompressível;
- Viscosidade constante μ ;
- 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 (WHITE, 2016).

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. 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 (CROWE et al., 2012).

A grande vantagem da experimentação em laboratório, ou da EFD (*Experimental Fluid Dynamics*) é lidar com a configuração real. É, entretanto, de altíssimo 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 (CROWE et al., 2012).

REFERÊNCIAS

ABUHASEL, K.; KCHAOU, M.; ALQURASHI, M.; MUNUSAMY, Y.; JENG, Y.T. Oily Wastewater Treatment: Overview of Conventional and Modern Methods, Challenges, and Future Opportunities. **Water**, 13, 980. <https://doi.org/10.3390/w13070980>, 2021.

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.

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.

AL-DULAIMI, S.L.; AL-YAQOOBI, A.M. Separation of oil/water emulsions by microbubble air flotation In: IOP Conf. Ser.: **Mater. Sci. Eng.** 1076 012030, 2021.

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.

AMATO, T.; WICKS, J. The practical application of computational fluid dynamics to dissolved air flotation, water treatment plant operation, design and development. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua** 58, (1): 65–73. <https://doi.org/10.2166/aqua.2009.003>, 2009.

ARUMUGAM, P. Understanding the Fundamental Mechanisms of a Dynamic Microbubble Generator for Water Processing and Cleaning Applications. Dissertação (79 p) Graduate Department of Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto, 2015.

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.

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.

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.

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.** 12;7(12):1555-9, 1994.

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, 46-52, 2014.

BERGH, L. G.; YIANATOS, J. B. Control alternatives for flotation columns. **Minerals Engineering**, v. 6, n. 6, p. 631-642, 1993.

BLAZEK, Jiri. Computational fluid dynamics: principles and applications. Butterworth-Heinemann, 2015.

BOGNOLO, G. Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.152, p. 41-52, 1999.

BOUTIN, P.; TREMBLAY, R., Canadian Patents N° 610576 and 610654, 1962.

BU, X.; XIE, G.; PENG, Y.; GE, L.; NI, C. Kinetics of flotation. Order of process, rate constant distribution and ultimate recovery. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 53(1), 342–365; <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp170128>, 2017.

BÜRGER, R.; DIEHL, S.; MARTÍ, M.C.; VÁSQUEZ, Y. Simulation and control of dissolved air flotation and column froth flotation with simultaneous sedimentation. **Water Sci Technol** 81 (8): 1723–1732. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.258>, 2020.

CAMPOS, J.M.; STAMFORD, T.L.M.; SARUBBO, L.A.; LUNA, J.M.; RUFINO, R.D.; BANAT, I.M. Microbial Biosurfactants as Additives for Food Industries. **Biotechnology Progress**, v. 29, p. 1097–1108, 2013.

CAMPOS, J.M.; STAMFORD, T.L.M.; SARUBBO, L.A.; LUNA, J.M.; RUFINO, R.D.; BANAT, I.M. Microbial Biosurfactants as Additives for Food Industries. **Biotechnology Progress**, v. 29, p. 1097–1108, 2013.

ÇENGEL, A.Y.; CIMBALA, J.M. **Mecânica dos Fluidos**: fundamentos e aplicações. 3ª Ed. Porto Alegre: AMGH, 2015.

CERÓN-CAMACHO, R.; MARTÍNEZ-PALOU, R.; CHÁVEZ-GÓMEZ, B.; CUÉLLAR, CHANDRAN, P.; DAS, N. Characterization of sophorolipid biosurfactant Produced by yeast species grown on diesel oil. *International Journal of Sciences and Nature*, n. 1, v. 2, p. 63-71, 2011.

CHAWALOESPHONSIYA, N.; WONGWAILIKHIT¹, K.; BUN, S.; PAINMANAKUL, P. STABILIZED OILY-EMULSION Separation Using Modified Induced Air Flotation (MIAF): Factor Analysis and Mathematical Modeling. **ENGINEERING JOURNAL** Volume 23 Issue 5. DOI:10.4186/ej.2019.23.5.29, 2019.

CHANDRAN, P.; DAS, N. Characterization of sophorolipid biosurfactant Produced by yeast species grown on diesel oil. **International Journal of Sciences and Nature**, n. 1, v. 2, p. 63-71, 2011.

CHAVADEJ S. PHOOCHINDA W. YANATATSANEEJIT U. SCAMEHORN J. F. Clean-up of oily wastewater by froth flotation: effect of microemulsion formation III: use of anionic/nonionic surfactant mixtures and effect of relative volumes of dissimilar phases. *Sep. Sci. Technol.* 39 (13), 3097–3112, 2004.

CONAMA **Conselho Nacional de Meio Ambiente**. Brasília, Resolução nº 357 <www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>. Acesso em: 28 de novembro de 2016, 2005.

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.

CROWE, C. T.; SCHWARZKOPF, J. D.; SOMMERFELD, M.; TSUJI, Y., **Multiphase flows with droplets and particles**. CRC Press. 2ª edição. 2012.

del VILLAR, A, R.; MALDONADO, D.M.; BOUCHARD, J. Automatic control of flotation columns. In book: *Advanced Control and Supervision of Mineral Processing Plants* (pp.249-286). August 2010; DOI:10.1007/978-1-84996-106-6_6, 2010.

DELEU, M.; PAQUOT, M. From renewable vegetables resources to microorganisms: new trends in surfactants. **Computers Rendus Chemie**, v. 7, p. 641-646, 2004.

DIAB, A.; EL DIN, S.G. Application of the biosurfactants produced by *Bacillus* spp. (SH 20 and SH 26) and *Pseudomonas aeruginosa* SH 29 isolated from the rhizosphere soil

of an Egyptian salt marsh plant for the cleaning of oil - Contaminated vessels and enhancing the biodegradation of oily sludge. **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 7, p. 671-679, 2013.

EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water Research** 44 (2010) 2077–2106. doi:10.1016/j.watres.2009.12.040, 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.

EMANOEL, G. **Analytical Fluid Dynamics**. Third Edition, New York: CRC Press, 2016.

ETCHEPARE, R.; OLIVEIRA, H; NICKNIG, M.; AZEVEDO, A.; RUBIO, J. Nanobubbles: Generation using a multiphase pump, properties and features in flotation. **Minerals Engineering** 112, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.0.020>, 2017.

EVANGELIO, ALVARO; CAMPO-CORTES, FRANCISCO; GORDILLO, JOSE MANUEL. Pressure gradient induced generation of microbubbles. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 778, p. 653-668, 2015.

FANAIE, V. R.; KHIADANI, M. Effect of salinity on air dissolution, size distribution of microbubbles, and hydrodynamics of a dissolved air flotation (DAF) system. **Colloids Surf., A**, 591, 124547, 2020.

FANAIE, VAHID REZA; KHIADANI, MEHDI. Effect of salinity on air dissolution, size distribution of microbubbles, and hydrodynamics of a dissolved air flotation (DAF) system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 591, p. 124547, 2020.

FENG, P.B.; WU, F.Y.; WANG, J.L. A research into the flotation column used in treating oil field re-injection water. **Oil-Gas Field Environment Protection**, 4(1): 1–7, 1994.

FIGUEIREDO, A.C.L.; PERES, A.E.C.; SILVA, G.R. Dimensional design of the barometric leg of a flotation column: a key to operational stability. *REM, Int. Eng. J.*, Ouro Preto, v. 73, n. 1, p. 127-133, Mar. 2020.

FINCH, J. A., DOBBY S.G. Column flotation: A selected review. Part I. **International Journal of Mineral Processing**. Vol. 33, Pp. 343-354, 1991.

FINCH, J.A.; DOBBY, G.S. **Column Flotation, Pergamon Press**, 1ª 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.

FREITAS, B. G.; BRITO, J. G. M.; BRASILEIRO, P. P. F.; RUFINO, R. D.; LU-NA, J. M.; SANTOS V. A. SARUBBO, L. A. Formulation of a commercial biosurfactant for application as a dispersant of petroleum and by-products spilled in oceans. **Frontiers Microbiology**, v. 7, p. 1646, 2016.

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.

HANESIAN, D.; HUSSAIN, S.Z. **Mixed Flow Reactors**, . In: CRYNES, B.L.; FOGLER, H.S. (eds) Reactors and Rate Data, vol 2. AIChEMI, New York. ISBN 0.8169-0180-5, 1981.

HENAUH, R.C.S.; VASCONCELOS, R.S.; MOURA, A.E.; SARUBBO, L.A.; SANTOS, V.A. Geração de microbolhas com o auxílio de uma bomba centrífuga. **Chemical Engineering Technology**. 40, 138-144. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500301>, 2017.

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

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.

ITYOKUMBUL, M. T. Maximum gas velocity in column flotation. **Minerals engineering**, v. 6, n. 12, p. 1279-1286, 1993.

KAPADIA, S.G.; YAGNIK B.N. Current Trend and Potential for Microbial Biosurfactants. **Asian Journal of Experimental Biological Sciences**, v.4, p. 1 – 8, 2013.

KONDU, P.K.; COHEN, I.M.; DOWLING, D.R. **Fluid Mechanics**, 5 ed., San Diego: Academic Press, 2011.

KUZMIN, Dmitri; HÄMÄLÄINEN, Jari. Finite element methods for computational fluid dynamics: a practical guide. *SIAM Rev*, v. 57, n. 4, p. 642, 2015.

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.

KYZAS, G.Z.; MATIS, K.A. The Flotation Process Can Go Green. **Processes** 7(3):138 March 2019. DOI:10.3390/pr7030138, 2019.

KYZAS, GEORGE Z.; MITROPOULOS, ATHANASIOS C.; MATIS, KOSTAS A. From Microbubbles to Nanobubbles: Effect on Flotation. **Processes**, v. 9, n. 8, p. 1287, 2021.

LAWNICZAK, L.; MARECIK, R.; CHRZANOWSKI, L. Contributions of biosurfactants to natural or induced bioremediation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 2327–2339, 2013.

ŁAWNICZAK, L.; MARECIK, R.; CHRZANOWSKI, L. Contributions of biosurfactants to natural or induced bioremediation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 2327–2339, 2013.

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.

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, HENGZHEN et al. Subsurface transport behavior of micro-nano bubbles and potential applications for groundwater remediation. **International journal of environmental research and public health**, v. 11, n. 1, p. 473-486, 2014.

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.

LI, X.B.; LIU, J.T.; WANG, Y.T.; WANG, C.Y.; ZHOU, X.H. Separation of Oil from Wastewater by Column Flotation. **Journal of China University of Mining and Technology**, Volume 17, Issue 4, December 2007, Pages 546-551, 577.

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, 58 (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.

LONG, X.; ZHANG, G.; HAN, L.; MENG, Q. Dewatering of floated oily sludge by treatment with rhamnolipid. **Water Research**, v. 47, p. 4303 - 4313, 2013.

LOTE, D.A.; VINOD, V.; PATWARDHAN, A.W. Comparison of models for drag and non-drag forces for gas-liquid two-phase bubbly flow. **Multiphase Science and Technology**, v. 30(01), <https://doi.org/10.1615/MultScienTechn.2018025983>, 2018.

LUNA, J.M.; RUFINO, R.D.; JARA, A. M.A.T.; BRASILEIRO, P.P.F.; SARUBBO, L.A. Environmental applications of the biosurfactant produced by *Candida sphaerica* cultivated in low-cost substrates. **Colloids And Surfaces A: Physico-chemistry Engineering Aspects**, v. 480 p. 413–418, 2015.

MACIEL-SOUZA, M.C.; MACRAE, A.; VOLPON, A.G.T.; FERREIRA, P.S.; MENDONÇA-HAGLER, L.C. Chemical and Microbiological Characterization of Mangrove Sediments After a Large Oil-Spill In Guanabara Bay. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 37, p. 262-266, 2006.

MARCHANT, R.; BANAT, I.M.; Microbial biosurfactants: challenges and opportunities for future exploitation. **Trends in Biotechnology**, v.11, p. 558–565, 2012.

MARIA, IAN DARYL STA; LIM, MEE WEI; VON LAU, EE. Multiple roles of graphene nanoparticles (GNP) in microbubble flotation for crude oil recovery from sand. **Results in Engineering**, v. 11, p. 100271, 2021.

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. In: 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.

MESA, DIEGO; BRITO-PARADA, PABLO R. Scale-up in froth flotation: A state-of-the-art review. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 950-962, 2019.

MOHAMMED, T.J.; ALBARAZANJE, M.G. Study the Performance of Dissolved Air Flotation as Industrial Wastewater Treatment Method, **Engineering and Technology Journal**, Vol. 37, Part C, No. 3, pp. 333-337, 2019.

MOUKALLED F., MANGANI L., DARWISH M. Introduction. In: The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics. **Fluid Mechanics and Its Applications**, vol 113. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16874-6_1, 2016.

MUTHUSAMY, K.; GOPALAKRISHNAN, S.; RAVI, T. K.; SIVACHIDAMBA-RAM, P. Biosurfactants: properties, comercial production and application. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 94, p. 736-747, 2008.

NAKATAKE Y, WATANABE T, EGUCHI T. Characteristic of the minute air bubbles into the gas oil and mileage reduction of the diesel engine e comparison of an ejector type and pressurized dissolution-type, Latest Technology 2 of Micro and Nano-Bubbles; 2(2):124-8, 2010.

NAKHAEI, F., MOSAVI, M. R., SAM, A., 2013. Recovery and grade prediction of pilot plant flotation column concentrate by a hybrid neural genetic algorithm, **International Journal of Mining Science and Technology** 23, 69–77.

NAKHAEI, F.; IRANNAJAD, M.; MOHAMMADNEJAD, S. Evaluation of column flotation froth behaviour by image analysis: effects of operational factors. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects** 40 (19), 1-21. 2018.

NAKHAEI, F.; IRANNAJAD, MOHAMMADNEJAD, S. Column flotation performance prediction: PCA, ANN and image analysis-based approaches. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 5(55), 1298-1310; DOI: 10.5277/ppmp19054. 2019.

NGUYEN, A.V. Froth Flotation. **Encyclopedia of Separation Science**, Pages 1-27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.04401-2>, 2007.

NITSCHKE M., COSTA, S.G.V.A.O. Biosurfactants in food industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 252-259, 2007.

NOPENS, INGMAR et al. Water and wastewater CFD and validation: are we losing the balance? **Water Science and Technology**, v. 81, n. 8, p. 1636-1645, 2020.

OESP, O Estado de São Paulo. ISSN: 1516-294-X. Diário, São Paulo, SP. 2000.

OHNARI, H. Swirling Type Microbubble Generating System, United States Patent, Patent No.: US 7,472,893 B2, Date of Patent: Jan. 6, 2009.

OKOLIEGBE, I.N.; AGARRY, O.O. Application of microbial surfactant (a review). **Scholarly Journal Biotechnology**, v. 1, p. 15 - 23, 2012.

PACWA–PLOCINICZAK, M.; PLAZA, G.A.; PIOTROWSKA–SEGET, Z.; CA-MEOTRA, S.S. Environmental applications of biosurfactants: Recent advances. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, p. 633–654, 2011.

PARMAR, R.; MAJUMDER, S.K. Microbubble generation and microbubble-aided transport process intensification—A state-of-the-art report. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* Volume 64, February, Pages 79-97. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.12.002>, 2013.

PENG W. HAN G. CAO Y. SUN K. SONG S. Efficiently removing Pb(II) from wastewater by graphene oxide using foam flotation. **Colloids Surf. A** 556, 266–272, 2018.

PERFUMO, A.; RANCICH, I.; BANAT, I.M. Possibilities and Challenges for Biosurfactants Use in Petroleum Industry. In: **Biosurfactants Advances in Experimental Medicine and Biology**, COHEN, I.R., LAJTHA, A., PAOLETTI, R., LAMBRIS, J.D. v. 672, p. 135-145, 2010.

PUGET F.P.; MELO, M.V.; MASSARANI, G. Modelling of the dispersed air printed in Brazil flotation process applied to dairy wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** Vol. 21, No. 02, pp. 229 - 237, April - June. DOI:10.1590/S0104-66322004000200012, 2004.

QIAN S. WU W. ZHENG H. GENG Y. Study on riboflavin recovery from wastewater by a batch foam separation process. Sep. **Sci. Technol.** 44 (11), 2681–2694, 2009.

RATNAYAKA, D.D.; BRANDTK, M.J.; JOHNSON, M. Storage, Clarification and Chemical Treatment. **Water Supply** (Sixth Edition), Pages 267-314; <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6843-9.00015-9>, 2009.

REHAGE, H.; KIND, M. The first Damköhler number and its importance for characterizing the influence of mixing on competitive chemical reactions. *Chemical Engineering Science* Volume 229, 16 January. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116007>, 2021.

ROCHA E SILVA, N.M.P.; RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; SANTOS, V.A.; SARUBBO, L.A. Screening of *Pseudomonas* species for biosurfactant production using low-cost substrates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**. v.3, p.132–139, 2013.

ROUX, J.D.; CRAIG, I.K. State controllability of a froth flotation cell. **IFAC Papers** 52-14; 54–59. 2019.

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

RYBACHUK, Y., JODŁOWSKI, A. Mathematical model of dissolved air flotation (DAF) based on impulse conservation law. **SN Appl. Sci.** 1, 541. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0560-y>, 2019.

SAAGI, RAMESH; RAMIN, ELHAM; CHEN, XUEMING. Modelling and integrated assessment of urban water systems. 2020.

SANTOS, A.R. **Estudo do Comportamento Dinâmico de Colunas de Flotação Utilizando Técnicas Nucleares**. Dissertação (Mestrado) - CDTN/CNEN, Belo Horizonte – MG (Brasil)., 134 p., 2005.

SANTOS, D. K. F.; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; SANTOS, V. A.; SARUBBO, L. A. Biosurfactants: multifunctional biomolecules of the 21st century. **International Journal of Molecular Sciences**, v.17, p. 401, 2016.

SANTOS, D.K.F.; RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; SANTOS, V.A.; SALGUEIRO, A.A.; SARUBBO, L.A. Synthesis and evaluation of biosurfactant produced by *Candida lipolytica* using animal fat and corn steep liquor. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.105, p. 43–50, 2013.

SARAFZADEH, P.; NIAZI, A.; OBOODI, V.; RAVANBAKHS, M.; HEZAVE, A.Z.; SHAHAB AYATOLLAHI, S. SONA RAEISSI. Investigating the efficiency of MEOR processes using *Enterobacter cloacae* and *Bacillus stearothermophilus* SUCPM#14 (biosurfactant-producing strains) in carbonated reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 113, p. 46–53, 2014.

SHAMMAS N.K.; BENNETT G.F. **Principles of Air Flotation Technology**. In: WANG L.; SHAMMAS, N.; SELKE, W.; AULENBACH, D. (eds) *Flotation Technology. Handbook of Environmental Engineering*, vol 12. Humana Press, Totowa, NJ. https://doi.org/10.1007/978-1-60327-133-2_1, 2010.

SARUBBO, L.A.; LUNA, J.M.; RUFINO, R.D. Application of a biosurfactant produced in low-cost substrates in the removal of hydrophobic contaminants. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 295–300, 2015.

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

SHARMA, A. **Introduction to Computational Fluid Dynamics: Development, Application and Analysis**. New York: Willey, Print ISBN:9781119002994, 2016.

SILVA, R.C.F.S.; RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; FARIAS, C.B.B.; FILHO, H.J.B.; SANTOS, V.A.; SARUBBO, L.A. Enhancement of Biosurfactant Production from *Pseudomonas*

capacia CCT6659 Through Optimisation of Nutritional Parameters Using Response Surface Methodology. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 50, p. 137-142, 2013.

SING, A.; VAN-HAMME, J.D.; WARD, O.P. Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 99-121, 2007.

SOBRINHO, H.B.; LUNA, J.M.; RUFINO R.D.; PORTO, A.L.F.; SARUBBO, L.A. Biosurfactants: Classification, Properties and Environmental Applications. In **Recent Developments in Biotechnology**, 1st ed.; Studium Press LLC: Texas, USA, V. 11, p. 1–29, 2013.

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.

STOICA, L.; IRIMIA, A.; OPROIU, G.C.; ORDEANU, V. Kinetic Modelling of As (V) Separation by Dissolved Air Flotation. **Revista de Chimie – Bucharest - Original Edition** –59(4):379-383. DOI:10.37358/RC.08.4.1791, 2008.

STOICA, L. AND OPROIU, G.C., Cu(II) recovery from aqueous systems by flotation, **Sep. Sci. Technol.**, 39(4), pp.893-909, 2004.

TERASAKA, K., A. HIRABAYASHI, et al. "Development of microbubble aerator for waste water treatment using aerobic activated sludge." *Chemical Engineering Science* 66: 3172- 3179, 2011.

TRISMAWATI, T.; WARDANA, I.N.G.; HAMIDI, N.; SASONGKO, M.N. Seed oil of *Morinda citrifolia* L. as a surfactante for deinking flotation. **Int. J. Chem. Eng.** 2017, 8962781, 2017.

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.

VECINO, X.; DEVESA-REY, R.; CRUZ, J. M.; MOLDES, A. B.; Evaluation of biosurfactant obtained from *Lactobacillus poentosus* as foaming agent in froth flotation. **Journal of Environmental Managem**, v. 128, p. 665-660, 2013.

VERSTEEG HK, MALALASEKERA W. **An introduction to computational fluid dynamics: The finite volume method**. New York: Prentice Hall, 2007.

WNAG, D.; LIU, Q. Hydrodynamics of froth flotation and its effects on fine and ultrafine mineral particle flotation: A literature review. **Minerals Engineering** 173: DOI:10.1016/j.mineng.2021.107220, 2021.

WANG L. K. SHAMMAS N. K. SELKE W. A. AULENBACH D. B. Flotation thickening. **In: Biosolids Treatment Processes**. Handbook of Environmental Engineering, Vol. 6 (Wang L. K. Shammass N. K. Hung Y. T., eds). Humana Press, Totowa, NJ, USA, 2007.

WANG, XINYAN et al. Performance comparison of swirl-venturi bubble generator and conventional venturi bubble generator. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 154, p. 108022, 2020.

WANG, YONG et al. Interactions between flocs and bubbles in the separation zone of dissolved air flotation system. **Science of The Total Environment**, v. 761, p. 143222, 2021.

WILCOX, D. C. Turbulence modeling for CFD. D C W Industries. 3ª edição. 2006.

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.

YAN, S.; YANG, X.; BAI, Z.; XU, X.; WANG, H. Drop attachment behavior of oil droplet-gas bubble interactions during flotation. **Chemical Engineering Science**, v. 223, p. 115740, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115740>, 2020.

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.B., J.A. FINCH AND A.R. LAPLANTE. Selcctivity in column tlotation froths. **Int. Journal of Mineral Processing**, 23, 279-292, 1988.

YOVANOVIC, A.P. (1991): “Uma Nova Abordagem à Tecnologia Mineral: O Modelo Operacional”, **Revista Minérios**, 167, 1991, 26-33.

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

ZOLFAGHARI, R.; FAKHRU’L-RAZI, A.; ABDULLAH, L.C.; ELNASHAIE, S.S.E.H.; PENDASHTEH, A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry **Sep. Purif. Technol.** 170 377–407, 2016.

CAPÍTULO II

Artigo publicado Biotechnology Reports

Biotechnology Reports 30 (2021) e00638



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Biotechnology Reports

journal homepage: www.elsevier.com/locate/btre



Oily water treatment in a multistage tower operated under a novel induced pre-saturation process in the presence of a biosurfactant as collector



Leonardo Bandeira dos Santos^{a,b,*}, Rita de Cássia Freire Soares da Silva^{a,c},
Pedro Pinto Ferreira Brasileiro^{a,d}, Rodrigo Dias Baldo^e, Leonie Asfora Sarubbo^{a,b,c},
Valdemir A. dos Santos^{a,b,c}

^aAdvanced Institute of Technology and Innovation (IATI), Potira 31, Prado, 50751-310, Recife, Pernambuco, Brazil

^bNortheast Biotechnology Network, Federal Rural University of Pernambuco, Rua Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, 52171-900, Recife, Pernambuco, Brazil

^cCentre for Sciences and Technology, Catholic University of Pernambuco, Rua do Príncipe, n. 526, Boa Vista, 50050-900, Recife, Pernambuco, Brazil

^dDepartment of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco, Av. dos Economistas, s/n, CEP 50740-590, Recife, Brazil

^eCentrais Elétricas de Paraíba – EPASA, Brazil

OILY WATER TREATMENT IN A MULTISTAGE TOWER OPERATED UNDER A NOVEL INDUCED PRE-SATURATION PROCESS IN THE PRESENCE OF A BIOSURFACTANT AS COLLECTOR

Leonardo Bandeira dos Santos^{1,2*}, Rita de Cássia Freire Soares da Silva^{1,2}, Pedro Pinto Ferreira Brasileiro^{1,4}, Rodrigo Dias Baldo⁵, Leonie Asfora Sarubbo^{1,2,3}, Valdemir A. dos Santos^{1,2,3}

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

²Northeast Biotechnology Network, Federal Rural University of Pernambuco, Recife, Rua Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, Zip Code: 52171-900, Recife – Pernambuco, Brazil

³Centre for Sciences and Technology, Catholic University of Pernambuco, Rua do Príncipe, n. 526, Boa Vista, Zip Code: 50050-900, Recife – Pernambuco, Brazil

⁴Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Av. dos Economistas, s/n, CEP 50740-590, Recife, Brazil

⁵Centrais Elétricas da Paraíba – EPASA

ABSTRACT

In the present study, we found an increase in water-oil separation efficiency as a function of biosurfactant concentration in a novel process of induced pre-saturation tower (IPST) with stages. The pre-saturation of the effluent in a new IPST prior to its entrance in each stage enabled enhancing the effect of the biosurfactant on the flocculation of oil droplets due to the close contact with the air during the formation of microbubbles inside a centrifuge pump. This change of a conventional dissolved-air flotation device enabled each stage to serve as a final flocculation chamber and flotation separator. The initial flocculation step occurred nearly entirely within the centrifugation pump adapted for the generation of microbubbles. Experimental tests in a bench-scale prototype of an IPST enabled drafting two operation diagrams based on the absence and presence of the biosurfactant produced by *Pseudomonas cepacia* CCT 6659. We used an effluent composed of water and semi-synthetic motor oil (Shell HELIX-HX6, 15W-40) at $500 \pm 13 \text{ mg.L}^{-1}$. The oil removal efficiency was estimated with the aid of Damköhler numbers applied under the analogy of considering the IPST to be a set of perfect-mixture tanks. To quantify the increase in efficiency achieved with the addition of the biosurfactant, we identified the kinetic laws corresponding to the addition and non-addition of the biosurfactant. The addition of the biosurfactant led to an increase in the oil removal rate in the IPST from 92.5% to 97.0%.

Keywords: Oily water; Biosurfactant, New IPST; Liquid-liquid separation; Operation diagram, Laboratorial prototype.

1. INTRODUCTION

Oils and fats are common industrial pollutants, the removal of which is normally achieved through gravitational separation, such as decantation, centrifugation, flotation, etc. Complex processes requiring high investments have been adopted and minimizing the costs of classic processes seems to be a challenge for many researchers. Therefore, important contributions have been made to technologies aimed at improving classic processes, such as flotation (Etchepare et al., 2017).

Due to its operating simplicity, dissolved-air flotation (DAF) has received particular attention from researchers in the field of oily water treatment. A preferential coalescence-adsorption process was recently developed using a cyclonic flotation column in a single structure for the separation of oil from water (Huang et al., 2017). This flotation column is fed from the top. A flow of air microbubbles and coal particles adsorb to the oil droplets in the upper portion of the column. Although a relative increase in the oil removal rate is achieved by the combination of the two processes, the additional component of coal particles may give rise to an effluent that requires new separation methods.

Researchers have dedicated efforts toward the implementation of more efficient flotation equipment, such as column flotation cells. However, such equipment does not seem to meet the expectations of enhancing separation efficiency in relation to the physical space occupied. Despite the increase in contact time due to the increase in the length of the column, this has not translated into enhanced efficiency (CHI; MA; YANG, 2017). Turning to the aid of special collectors has also been a common practice in the quest for better performance for DAF devices. However, this strategy requires a large physical structure for the required mixing conditions and contact time. In other words, obedience to a given kinetic law should allow analogies that transform a simple column into a set of separating chambers. Based on this premise and the physical arrangement used in distillation columns, such physical conditions were reproduced in the present study to adjust separation conditions in flotation equipment.

Biosurfactants are compounds obtained from microorganisms that are capable of altering the surface and interfacial properties of liquids. These natural products are biodegradable biodegradants with numerous industrial applications, especially in processes that involve petroleum products, such as the treatment of oil-contaminated soil,

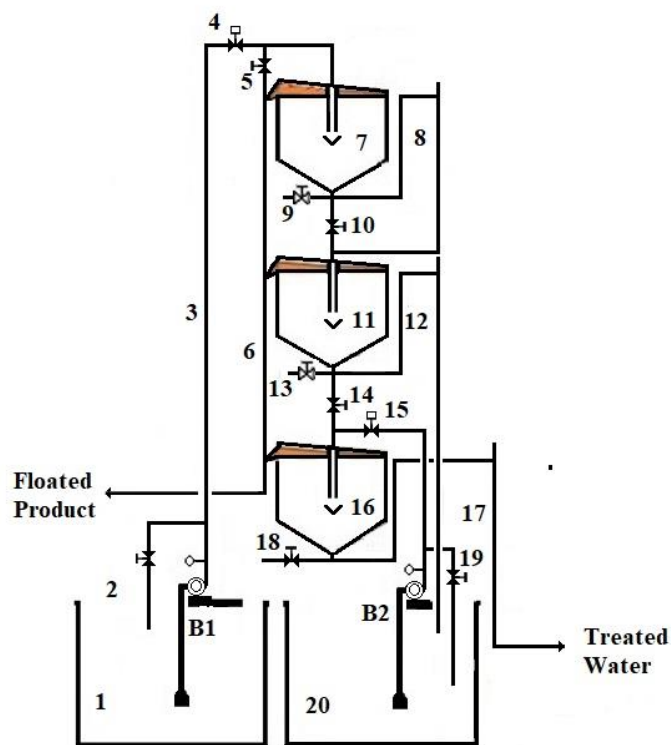
the treatment of oily water as well as the cleaning of heavy oil from pipes and storage tanks (CÂMARA et al., 2019). Biosurfactants are initially produced in small-volume flasks.

To investigate the use of a biosurfactant in the field, it is necessary to perform tests in laboratory prototypes with similar operational characteristics as those used on a pilot scale (SHE et al., 2019). Such prototypes must ensure the adequate prediction of the effect caused by the addition of these alternative collectors in situations that simulate difficulties found on a larger scale. In this work, the action of a biosurfactant was tested in a bench-scale of a new induced pre-saturation tower (IPST) with different stages. While an IPST performs better than conventional flotation devices, the prototype was used to investigate a possible further increase in the removal of oil from water.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Experimental setup

An induced saturation tower with different stages has the same function as column DAF equipment but with modifications and adjustments to the steps of the process. Such modifications enable a reduction in the physical space occupied by the flotation chambers in comparison to conventional DAF (Rodrigues; Rubio, 2007). The arrangement in different stages, as occurs in a distillation column, gives an IPST the format shown in the schematic displayed in Figure 1. The pre-saturation of the effluent with atmospheric air microbubbles is achieved with the aid of a centrifuge pump adapted to generate microbubbles without the aid of a compressor or saturation tank (Henauth et al., 2016).



1 – Feed tank of upper stage; 2 – return valve of Pump 1; 3 – discharge line for Pump 1; 4 – microbubble flow control valve of Pump 1; 5 – flow valve for oily foam suction tube; 6 – oily foam collection pipe; 7 – flotation chamber of upper stage; 8 – hydraulic seal of upper stage; 9 – sample collection valve of upper stage; 10 – discharge valve of upper stage; 11 – flotation chamber of intermediate stage; 12 – hydraulic seal of intermediate stage; 13 – sample collection valve of intermediate stage; 14 – discharge valve of intermediate stage; 15 – microbubble flow control valve of Pump 2; 16 – lower flotation chamber; 17 – hydraulic seal of lower flotation chamber; 18 – sample collection valve of lower flotation chamber; 19 – valve of return pipe of Pump 2; 20 – feed tank of lower stage.

Figure 1. Schematic of main components of bench-scale prototype of induced pre-saturation tower with different stages

In an IPST, the saturation stages of the water-oil mixture and the onset of floc formation with or without the addition of an auxiliary collector, such as a biosurfactant, are performed simultaneously during the passage of this mixture through the microbubble pump. Air and the effluent to be treated enter the aspiration line of the centrifuge pump, completing pre-saturation within the discharge line of the microbubble generation pump (Rocha e Silva, 2018a).

The chambers of the IPST are cylindrical and have a conical base. In each stage, the affluent flow containing the liquid saturated with air microbubbles is fed through the top and dispersed at half the height from the base. Within the stage or flocculation-separation chamber, the oil droplets are submitted to flotation, creating an oily foam that rises to the upper portion of the chamber. This foam is removed through an upper outlet located on the side of the lid of the chamber connected to a pipe. This occurs simultaneously in all stages. The outlet was strategically designed to serve as a convergent-divergent diffusor (Zhang, 2017) through the shape of the lid of the chamber to facilitate the removal of the oily foam. Moreover, a hydraulic seal maintains the level of the liquid constant in the interior of the stage, enabling the removal of samples from the lower outlet of the stage and the feeding of the following stage. The degree of saturation of this effluent in each stage can be recomposed with an additional saturation before the liquid is sent to the next stage.

The treated water that exits each stage of the IPST has a level of residual oil that depends on the number of stages through which it has already gone (the spatial time to which it was submitted) (COUTO; MELO; MASSARANI, 2004). The second type of effluent of each stage is an oily foam formed on the surface of the separation-flocculation chamber. The shape of the lip causes a gradual reduction in the physical space for the outflow of the oily foam, which should not accumulate at the top of the chamber. Thus, the foam on the surface of the chamber is aspirated toward the opening on the upper side of the lid. At the base of the tower, water treated in the final stage is collected in a treated-water tank.

2.2 Material for construction of induced saturation tower

When working with the experimental development of equipment, it is advisable to develop prototypes on different scales, which will undergo transformations as the functional characteristics are defined (CAMBURN et al., 2017). Thus, one works with

materials that are easy to handle but difficult to adapt to certain practical situations, such as high resistance to mechanical forces and high temperatures. For instance, constructing prototypes with transparent materials (glass, acrylic or polycarbonate) gives rise to physical models denominated cold models (CHAPRÃO et al., 2018; HENAUTH et al., 2017; VASCONCELOS et al., 2015; SANTOS et al., 2013). Such materials enable visualizing important fluid dynamics (Santos; Dantas, 2004), but also have leakage problems, cracks, low tolerance to high temperatures and other limitations. However, cold models enable modifications within a short observation period, whereas metal models require long periods of time for the implementation of the necessary corrections.

The stages of the bench-scale TSPI prototype used in this study were constructed in transparent acrylic, PVC, acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and aluminum, the latter of which was used as the framework. The lids of the chambers had a more complex shape than the other components and were made in ABS with the aid of a 3D printer (Ramya; Vanapalli, 2016). The pipes were made of PVC. The microbubble pumps were centrifuge pumps equipped with devices to eliminate the occurrence of cavitation during the operation of the tower (ROCHA E SILVA, 2018b). The pumps should have manometric heights for the elevation of the water column a minimum of 50 m to enable the operation of the tower under conditions greater than those recommended by (Han et al., 2002) for the generation of microbubbles.

2.3 Control of IPST

The automation and control system for the IPST continuous prototype was designed based on simple strategies according to Galdino et al (2015). The microbubble generation system consisted of a tank and duly adapted centrifuge pump. The flow of the saturated affluent to the chamber was controlled by a valve to adjust the pressure of the discharge line of the pump, which is necessary for adequate microbubble flow.

The level of the liquid in the chambers was limited by a liquid column that forms a hydraulic seal at a height near the upper side outlet. This outlet only allows the exiting of the oily foam while retaining the purely liquid phase. A second strategy for assisting in the removal of the foam was the placement of a tube (Yan et al., 2012) with bleeding of the affluent to assist in drawing the oily foam. To avoid the formation of low-pressure zones and the consequent disturbance of the flow through the flotation chamber, the tubing had an additional piece serving as a vacuum breaker (HIBELLER, 2017).

2.4 Preparation of biosurfactant

2.4.1 Bacteria and culture

The biosurfactant used in the experiments was produced by the bacterium *Pseudomonas cepacia* CCT 6659, which was acquired from the culture bank of the André Tosello Research and Technology Foundation (Campinas, SP, Brazil). Young cultures of the bacteria were transferred to an Erlenmeyer flask containing 50 mL of brain heart infusion (BHI) and kept under stirring at 150 rpm for 12 hours at 28°C to obtain an optical density of 0.7 (corresponding to an inoculum of 107 colony-forming units/mL) at 600 nm.

The culture medium specified by (Rocha e Silva et al., 2015) was used (g.L⁻¹): 0.5 of KH₂PO₄, 1.0 of K₂HPO₄, 0.5 of MgSO₄.7H₂O, 0.1 of KCl, 0.01 of FeSO₄.7H₂O, supplemented with 2.0% waste canola frying oil and 3.0% corn steep liquor. The initial pH was adjusted to 7.0. The culture was performed with an inoculum of 1.5% with stirring at 250 rpm for 60 hours at 28°C.

2.4.2 Determination of surface tension

The surface tension of the liquid was measured at 25°C using Sigma 700 tensiometer (KSV Instruments Ltd., Helsinki, Finland) equipped with a du Noüy ring (Chapirão et al., 2018). The tension of the surfactant solutions was calculated using the Langmuir method (Langmuir, 1917): $\gamma_0 = \gamma (n/n_0)$, in which γ_0 and γ are respectively the surface tensions of the reference solvent ($\gamma_0 = 73.49$ dine/cm² for water) and surfactant solution and n_0 and n are respectively the number of drops of the reference solvent and surfactant solution.

2.4.3 Purification and isolation

For the isolation of the biosurfactant, the cells were removed from the culture medium after fermentation by centrifugation at 5000 rpm for 30 min. The pH of the filtered supernatant was adjusted to 2.0 with HCl 6.0 M and the addition of an equal volume of CHCl₃/CH₃OH (2:1, v/v). The mixture was shaken vigorously for 15 minutes and set to rest for the separation of the phases. The organic phase was removed and the operation was repeated three times. The organic phase was concentrated using a rotary evaporator.

A viscous yellowish product was obtained, dissolved in methanol and concentrated again by evaporation of the solvent at 45°C (Rocha e Silva et al., 2014). After extraction, the product was treated with a base and crystallized for the maximal removal of impurities. The critical micelle concentration (CMC) of the isolated biosurfactant was determined using a tensiometer and compared using the gradual addition of water to the surfactant until reaching a constant surface tension value.

The biosurfactant produced by *Pseudomonas cepacia* CCT 6659 (Silva et al., 2018) could reduce the surface tension of the medium from 65 mN.m⁻¹ to 26 mN.m⁻¹ to reduce the static Sauter diameters, increasing the efficiency of microbubbles production (BRASILEIRO et al., 2021).

2.5 Kinetic models for oil removal

Phenomenological models involving dimensional analysis have been developed to predict the efficiency of oil removal from water (RADZUAN; BELOPE; THORPE, 2016). The determination of the removal efficiency of oil droplets dispersed in water in a DAF chamber is considered complex (HAARHOFF; EDZWALD, 2001). The kinetic behavior of a DAF chamber, which is also denominated a flotation reactor (Haarhoff; Edzwald, 2004), is treated phenomenologically in two steps. In a first region, known as the contact zone, the liquid interacts with air microbubbles, forming flocs. In a second region, known as the separation zone or clarification zone, the flocs are sent to the oily foam layer on the surface of the liquid in the chamber (BEHIN; BAHRAMI, 2012). The authors cited proposed two kinetic models for the different behaviors of each region of the reactor. However, the strategy of generating microbubbles with a feed pump using the effluent itself transforms the floatation chamber into a means of oil droplet removal with a much simpler mechanism.

For the experimental studies of the flotation kinetics with the pre-saturated affluent, the batch chamber shown in the schematic in Figure 2 can be used. The flotation kinetics can be monitored with the aid of measures of the reduction in the concentration of oil in the oily load of the chamber as a function of time by collecting samples from the base of the column and employing Equation (1):

$$-\frac{dC_O}{dt} = k' C_O^n \quad (1)$$

in which:

C_O = concentration of oil

k' = kinetic oil removal constant

n = kinetic order of removal

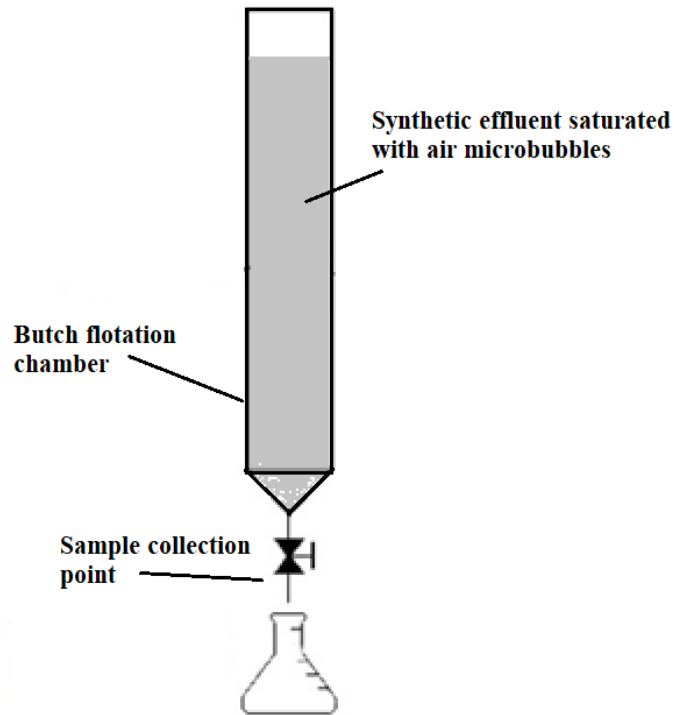


Figure 2. Experimental batch arrangement for determination of kinetic flotation laws

Fractional oil removal (R) in relation to the oil mass in the effluent of the flotation chamber is given by:

$$R = \frac{C_{O_0} - C_O}{C_{O_0}} = 1 - \frac{C_O}{C_{O_0}} \quad (2)$$

in which C_{O_0} is the concentration of oil in the effluent of the batch-fed flotation chamber.

Working algebraically to Equation (3),

$$C_O = C_{O_0}(1 - R) \quad (3)$$

and introducing Equation (3) into Equation (1):

$$\frac{dR}{dt} = k' C_{O_0}^{n-1} (1 - R)^n \quad (4)$$

Assuming a constant k in place of the term $k' C_{O_0}^{n-1}$, have a kinetic model (Equation 5) for the flotation of the pre-saturated effluent through the experimental determination of k and n :

$$\frac{dR}{dt} = k(1 - R)^n \quad (5)$$

Considering the similarity of an IPST to a battery of m mixture tanks, for removal kinetics of the order n , we have first-order oil removal kinetics ($n = 1$):

$$C_{O_m} = \frac{C_{O_0}}{(1+k_1 \cdot \tau)^m} \quad (6)$$

in which:

C_{O_0} = concentration of oil in effluent to be treated, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

C_{O_m} = concentration of oil in chamber m , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

k_1 = kinetic oil removal constant for $n = 1$ order, min^{-1}

τ = mean fluid retention time of IPST, min

The product $k_1 \tau$ is identified as a dimensionless Damköhler number for first-order kinetics (ROCHA E SILVA et al., 2018). For second-order removal kinetics ($n = 2$), the calculation of the concentration at the output of chamber 2 gives:

$$C_{O_2} = \frac{C_{O_0} \pm \sqrt{1 + 4 \cdot k_2 \cdot \tau \cdot \left(\sqrt{\frac{-1 + 4 \cdot k_2 \cdot \tau \cdot C_{O_0}}{2 \cdot k_2 \cdot \tau}} \right)}}{2 \cdot k_2 \cdot \tau} \quad (7)$$

in which:

C_{O_m} = concentration of oil in chamber $m = 2$, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

k_2 = kinetic oil removal constant for $n = 1$ order, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

τ = mean fluid retention time of IPST, min

In this case, the Damköhler number is represented by the product $\tau\cdot k_2\cdot C_0$.

For $n > 2$, it is not possible to use a general analytical expression (Crynes; Fogler, 1981) and the concentration at the output of each stage must be estimated stage by stage. Thus, if the spatial time, initial concentration, number of stages and constant of the kinetic oil removal law are known, it is possible to estimate removal efficiency of a set of m floatation chambers operating with induced pre-saturation.

2.6 Analysis of kinetic data

For the determination of the kinetic constant of the flotation, batch-fed experiments were performed using the installations of one of the stages of the bench-scale prototype (Figure 3). For such, the steady-state operating conditions of the tower were initiated and interrupted with the simultaneous stopping of the microbubble pump and closure of the discharge valves of the selected chamber. Samples were removed every three minutes, giving rise to data for the creation of an oil concentration curve as a function of time.

The method for the creation of the kinetic curve was the adjustment of the variation in concentration over time with the aid of a third-degree polynomial, as follows:

$$C_o = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3 \quad (8)$$

in which

C_o = concentration of oil, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

t = time, min

a , b , c and d = constants of model

With the coefficients from Equation (8), one can derive the expression and define the order of the kinetic law given by Equation 9:

$$\frac{-dC_o}{dt} = k \cdot C_o^n \quad (9)$$

The kinetic constants of Equation (9) can be estimated by adjusting the model through regression using the *Nonlinear Estimation* tool of Statistica (StatSoft®).

2.7 Statistical treatment of data

Significant differences between the oil and grease contents at the input and output of each stage of the tower were determined using one-way analysis of variance (ANOVA) with the aid of Statistica V.10 (StatSoft Inc., Tulsa, USA). Tukey's HSD test ($p < 0.05$) was used for comparisons when ANOVA revealed significant differences between samples (OSTERTAGOVÁ; OSTERTAG, 2013). Regarding the goodness of fit of the models that tested the first-order kinetic law for removal efficiency, the quasi-Newton method was used as the numerical optimization in the regression of the data to find the most efficient.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Phenomenological models involving dimensional analysis have been developed to predict the efficiency of oil removal from water (RADZUAN et al., 2016). The determination of the removal efficiency of oil droplets dispersed in water in a DAF chamber is considered complex (HAARHOFF; EDZWALD, 2001). The kinetic behavior of a DAF chamber, which is also denominated a flotation reactor, is treated phenomenologically in two steps (HAARHOFF; EDZWALD, 2001). In a first region, known as the contact zone, the liquid interacts with air microbubbles, forming flocs. In a second region, known as the separation zone or clarification zone, the flocs are sent to the oily foam layer on the surface of the liquid in the chamber (BEHIN; BAHRAMI, 2012). The authors cited proposed two kinetic models for the different behaviors of each region of the reactor. However, the strategy of generating microbubbles with a feed pump using the effluent itself transforms the floatation chamber into a means of oil droplet removal with a much simpler mechanism (BRASILEIRO et al., 2020; HENAUTH et al., 2017).

3.1 Continuous IPST prototype

Figure 3 is a photograph of the bench-scale IPST continuous prototype installed at the Prototype Lab of the Advanced Institute of Technology and Innovation (IATI, Recife, PE Brazil). The individual volume of each chamber was standardized at 3.4 L. After the installation of the equipment, preliminary experimental tests were performed for the definition of the operating characteristics of the IPST, using a synthetic effluent with a

volumetric flow ranging from 0 to 0.040 m³/h. The flow values for the pumps were adjusted with the aid of valves on the return pipes to the tanks.



Figure 3. Bench-scale induced pre-saturation tower with different stages, author photo

Patent number: BR 20 2017 016076 4

3.2 Kinetic analysis of oil removal

The synthetic effluent used in the experiments consisted of water with motor oil (500 ± 13) mg.L⁻¹. The motor oil was semi-synthetic (Shell HELIX-HX6, 15W-40) for use in flex engines. The homogenization of the oil in the effluent was achieved using the procedures described by (ROCHA e SILVA et al., 2015). The emulsion containing the water and motor oil was stabilized with 0.05% sodium chlorite (NaCl) and 0.0025%

sodium lauryl sulfate (SLS). The effluent with biosurfactant contained the same components with the same concentrations plus the biosurfactant (0.25%) from *Pseudomonas cepacia* CCT 6659. Both synthetic effluents were prepared using a vortex shaker at 2800 rpm for approximately ten minutes.

The oil content in the samples was determined using a spectrophotometer following the methods described by CIRNE et al. (2016). For such, a calibration curve was created for different concentrations of oil in n-hexane. The oil in each sample was extracted with n-hexane. An aliquot was placed in a cuvette and the content was analyzed.

Experiments were performed with and without the biosurfactant. Following the recommendations of Dhanarajan et al. (2018), preliminary tests were performed using doses ranging from 250 mg.L⁻¹ to 500 mg.L⁻¹, which determined that a content higher than 300 mg.L⁻¹ was not promising either technically or economically.

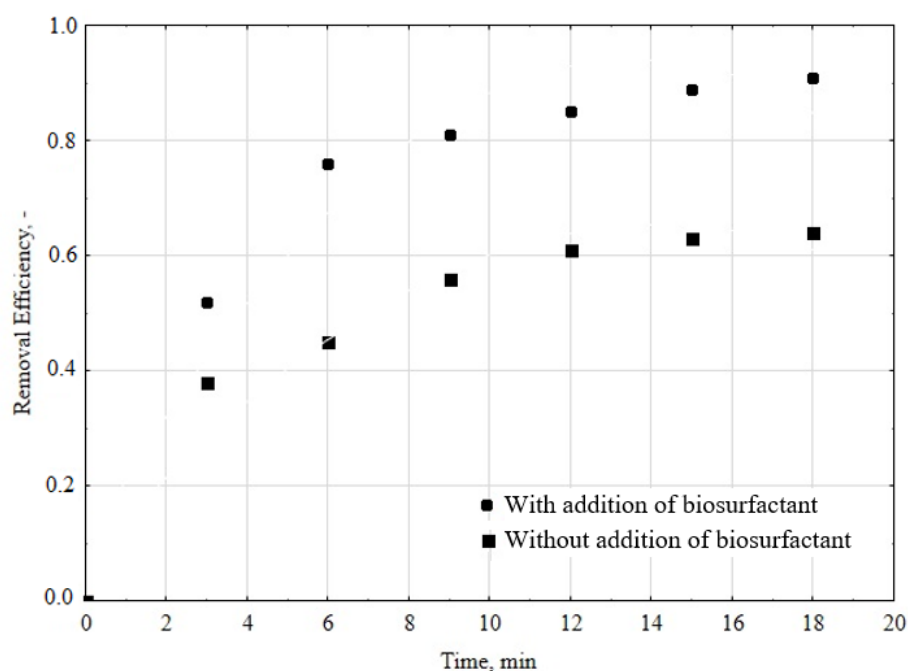


Figure 4. Oil removal efficiency in bench-scale batch-fed flotation chamber as function of time with and without addition of biosurfactant

Table 1 - Parameter estimates by polynomial fit ($R = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3$) with aid of quasi-Newton numerical method

Condition	a	b	c	d	Variance explained (%)
With biosurfactant	0.011	0.210	-0.017	0.463e-3	99.5
Without biosurfactant	0.020	0.126	-0.009	0.237e-3	99.0

The $R(t)$ polynomials were used to estimate the $\frac{dR}{dt}$ values and the quasi-Newton numeric method was again used for the estimates of k and n in Equation (5). Table 3 presents the kinetic constants found for Equation (5) applied to the conditions of the addition and non-addition of the biosurfactant during the batch-fed tests.

Table 2. Kinetic variables estimated with aid of nonlinear estimation using quasi-Newton method

Condition	k	n	Variance explained (%)
With biosurfactant	0.022 min ⁻¹	1	95.6
Without biosurfactant	0.131 L.g ⁻¹ .min ⁻¹	2	95.0

3.3 IPST operation diagrams

Two operation diagrams were obtained for the IPST by plotting dispersion graphs (Figures 5 and 6), with the flow of the synthetic effluent (L.h⁻¹) as the abscissa and microbubble flow (NL.h⁻¹) and oil removal (%) as the ordinate. The continuous IPST prototype operated with three stages with and without the addition of the biosurfactant. The manometric height of the pumps was set at 6 bar, based on (DASSEY; THEEGALA, 2012). The pressure values were obtained by maintaining the pumps of each stage arranged in a series.

The two diagrams show the variation in oil removal under the operational conditions without (Fig. 5) and with (Fig. 6) the addition of the biosurfactant. The theoretical model for a battery of perfect-mixture reactors based on the kinetic analogy proposed by Walas (1989) fit the experimental data, explaining more than 98% of the

variance. The behavior of the pre-saturation tower confirmed the increase in removal efficiency with the reduction in the flow and consequent increase in fluid retention time, that is, it was like the behavior of the oil–water separation flotation columns developed by Wang et al. (2019), Xu et al. (2015) and Gu and Chiang (1999). The highest removal efficiency values (97.0% and 92.5% for use and non-use of the biosurfactant, respectively) were achieved at approximately 10.2 minutes per stage according to Wang et al. (2019).

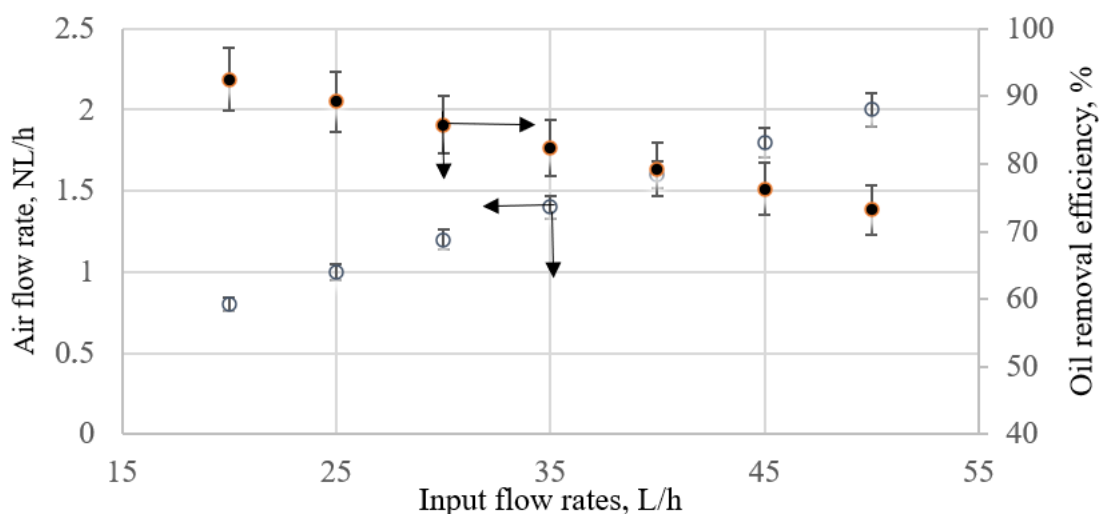


Figure 5. IPST operation diagram without addition of biosurfactant

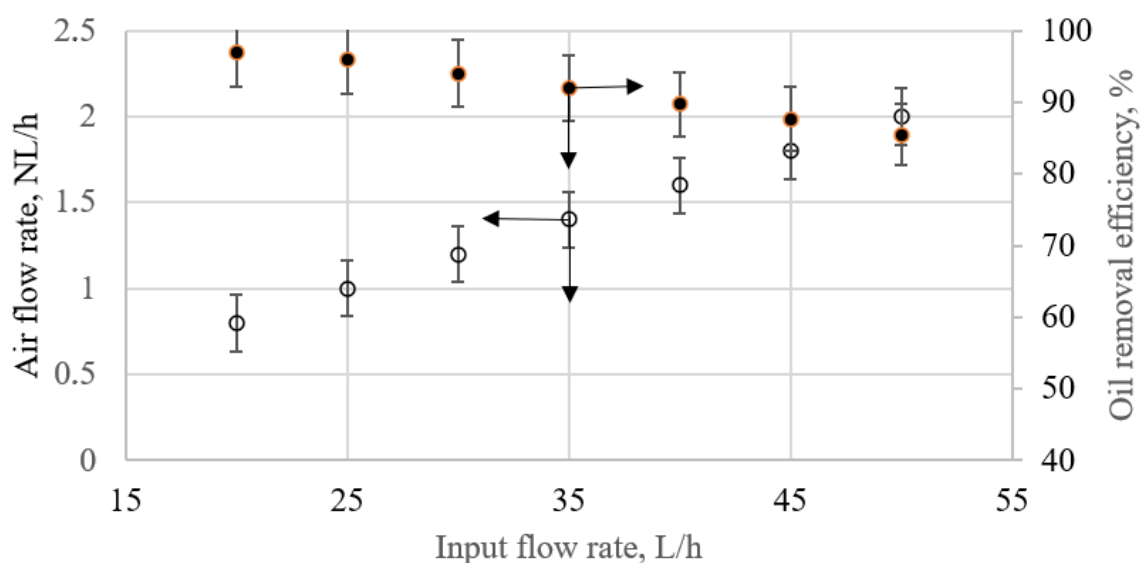


Figure 6. IPST operation diagram with addition of biosurfactant

4. CONCLUSIONS

The solving of technological problems using physical models made with transparent materials was useful for the development of a novel process in an IPST continuous prototype. This prototyping method also has the advantage of being inexpensive, especially when the phenomena investigated occur in environments with low pressures and/or temperatures.

The novel process of the IPST with stages was conceived by modifying the sequence of the saturation steps of the effluent and the flocculation of the oil droplets. One of the main advantages of the prototype was the increase in efficiency in terms of the space occupied by conventional DAF equipment. Besides the good operational efficiency, the prototype was adequate for testing the effect of biosurfactants, as it enabled separating the effects of the collector from other physicochemical effects that could mask this type of analysis.

The analogy of combining flotation stages in a series of perfect-mixture reactors enabled the determination of important correlations in the analysis of the operational performance of an IPST. The use of Damköhler numbers revealed correlations between operational and process parameters, enabling important adjustments to enhance the efficiency of the equipment.

The operation diagrams enabled the representation of the operating characteristics of an IPST with different stages. Moreover, these diagrams could be updated whenever a change is made to any component of the equipment or its form of operation, enabling the fast identification of the advantages and disadvantages of the new configuration of the flotation device.

The investigation of the mode of operation of the IPST indicated the need for the development of strategies to achieve an increase in efficiency, such as an oily foam removal mechanism to replace the current hydraulic tube mechanism. The velocity of the transference of mass involving oil droplets from the liquid to the oily foam requires a more efficient control, as this step depends on the time necessary for the establishment of a possible equilibrium between these two media. Another operational strategy that needs to be improved is the use of a number of microbubbles generating pumps equal to the

stages to ensure that each stage has the most efficient possible mixture level for the application of kinetic models involving a set of perfect-mixture tanks. A third strategy could involve the use of frequency inverters for the adaptation of the capacities of the pumps to the nominal capacities of the equipment. As stated above, the microbubble flows were achieved by returning part of the flow to the aspiration tank. Such maneuvers reduce the flow of the air microbubbles generated for the corresponding stage and inject a considerable amount of these microbubbles into the aspiration tank itself. In other words, improvements in the degree of automatization and control of the IPST are suggested.

Acknowledgments

This study was funded by the Research and Development Programme of the National Agency of Electrical Energy (ANEEL) and Thermolectric EPASA (Centrais Elétricas da Paraíba), the Foundation for the Support of Science and Technology of the State of Pernambuco (FACEPE), the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), and the Coordination for the Advancement of Higher Education Personnel (CAPES). The authors are grateful to the Centre of Sciences and Technology of the Catholic University of Pernambuco and to the Advanced Institute of Technology and Innovation (IATI), Brazil.

REFERENCES

1

AGARWAL, A.; NG, W.J.; LIU, Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. **Chemosphere** 84: 1175-1180. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.05.054, 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** 115, 19-33. Doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.013, 2016.

BEHIN, J.; BAHRAMI, S., **Chemical Engineering Processing** 59, 1-8. Doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.013, 2012.

BENNETT, G.F.; SHAMMAS, N. Separation of Oil from Wastewater by Air Flotation. 2010 **Flotation Technology** (pp.85-119). DOI:10.1007/978-1-60327-133-2_3.

BRASILEIRO, P.P.F., SOARES DA SILVA, R.C.F., ROQUE, B.A.S., SANTOS, V.A., SARUBBO, L.A., BENACHOUR, M. Efficiency of microbubble production using surfactants for the treatment of oily water by flotation. **Chemical Engineering Research and Design** 168 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.02.015>, 2021.

BRASILEIRO, P.P.F., SANTOS, L.B., CHAPRÃO, M.J., ALMEIDAD, D.G., SOARES DA SILVAD, R.C.F., ROQUE, B.A.S., SANTOS, V.A., SARUBBO, L.A., BENACHOUR, M. Construction of a microbubble generation and measurement unit for use in flotation systems. **Chemical Engineering Research and Design** 153 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.10.028>, 2020.

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

CÂMARA, J.M.; SOUSA, M.A.; NETO, E.B.; OLIVEIRA, M.C. Application of rhamnolipid biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* in microbial-enhanced oil recovery (MEOR). **J. Petrol. Explor. Prod. Technol.** 1, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0633-x>, 2019.

CAMBURN, V.; VISWANATHAM, V.; LINSEV, J.; ANDERSON, D.; JANSEN, D.; CRAWFORD, R.; WOOD, K. Design prototyping methods: state of the art in strategies, techniques, and guidelines. **Des. Sci.**, vol. 3, 1-33, DOI: 10.1017/dsj.2017.10, 2017.

CHAPRÃO, M.J., SOARES DA SILVA, R.C.F., RUFINO, R.D., LUNA, J.L., SANTOS, V.A., SARUBBO, L.A., Formulation and application of a biosurfactant from *Bacillus methylotrophicus* as collector in the flotation of oily water in industrial environment. **Revista de Biotecnologia** Volume 285, 10 novembro, Páginas 15-22. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2018.08.016>, 2018.

CHI, Y.; MA, J.; YANG, J., Improved Dissolved Air Flotation Performances Using Chitosan under Different Dosing Schemes. **Pol. J. Environ. Stud.** Vol. 26, No. 6 2731-2737, DOI: 10.15244/pjoes/73806, 2017.

CIRNE, I.; BOAVENTURA, J.; GUEDES, Y.; LUCAS, E. Methods for determination of oil and grease contents in wastewater from the petroleum industry. **Chemistry & Chemical Technology**, Vol. 10, No. 4, 2016.

COUTO, H.J.B.; MELO, M.V.; MASSARANI, G. Treatment of Milk Industry Effluent by Dissolved Air Flotation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** Vol. 21, No. 01, pp. 83 - 91, January - March 2004. ISSN 0104-6632, 2004.

CRYNES, B.L.; FOGLER, H.S., AICHEMI moduat instruction: series E, kinetics - Rate of reaction, sensitivity, and chemical equilibrium, New York: AICHE, 94 p, 1981.

DASSEY, A.; THEEGALA, C. Optimizing the Air Dissolution Parameters in an Unpacked Dissolved Air Flotation System. **Water**, 4, 1-11; doi:10.3390/w4010001, 2012.

DHANARAJANA, G.; PERVEENA, P.; ROYB, A.; DEB, S.; SENA, R., Performance evaluation of biosurfactant stabilized microbubbles in enhanced oil recovery. Disponível em: <https://www.biorxiv.org/content/10.1101/504431v1.full.pdf>, acesso em 21/10/2019. 2018.

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**, 186, 326–332. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.007>, 2017.

GALDINO, R.A., MOURA, A.E., SANTOS, V.A., SARUBBO, L.A. Strategy for Controlling the Level in a Dissolved Air Flotation Chamber. *J. Chem. Chem. Eng.* 9 344-352 doi: 10.17265/1934-7375/2015.05.006, 2015.

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

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, DOI: 10.2166/wst.2001.0492, 2001.

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

HAN, M.; PARK, Y.; LEE, J.; SHIM, J. Effect of pressure on bubble size in dissolved air flotation. **Water Supply** 2 (5-6): 41–46. <https://doi.org/10.2166/ws.2002.0148>, 2002.

HENAUTH, R.C.S.; VASCONCELOS, R.S.; MOURA, A.E.; SARUBBO, L.A.; SANTOS, V.A. Microbubbles generation with aid of a centrifugal pump, **Chemical Engineering & Technology**, p. 1-9, <https://doi.org/10.1002/ceat.201500301>, 2016.

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 |, pp. 1-12. doi: 10.2166/wrd.2017.090.journals.cambridge.org/dsj, 2017.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 39, p. 1848-1906, <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>. 1917.

OSTERTAGOVÁ, E.; OSTERTAG, O. Methodology and Application of One-way ANOVA. **American Journal of Mechanical Engineering**, Vol. 1, No. 7, 256-261. DOI:10.12691/ajme-1-7-21, 2013.

RAMYA, A.; VANAPALLI, S. 3d Printing Technologies In Various Applications. **International Journal of Mechanical Engineering and Technology**, 7(3), pp. 396–409. <http://www.iaeme.com/currentissue.asp?JType=IJMET&VType=7&IType=3>, 2016.

ROCHA E SILVA, F. C. P. ROCHA E SILVA, N. M. P., SILVA, I. A., BRASILEIRO, P. P. F., 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. **J. Water Process Eng.** 23, 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.019>, 2018.

ROCHA E SILVA, F. C. P. ROCHA E SILVA, N. M. P., SILVA, I. A., LUNA, J. M., RUFINO, R. D., SANTOS, V. A., SARUBBO, L. A. Dissolved air flotation combined to biosurfactants: a clean and efficient alternative to treat industrial oily water. *Reviews in Environ. Science and Bio/Technol.* 17 (4), 591–602. <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9477-y>, 2018.

RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. DAF – Dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. *Int. J. Miner. Process.* 82, 1 -13. doi: 10.1016/j.minipro.2006.07.019, 2007.

SANTOS, V. A.; DANTAS, C. C. Transit time and RTD measurements by radioactive tracer to assess the riser flow pattern. *Powder Technology*, n.140, 116-121, DOI: 10.1016/j.powtec.2004.01.005, 2004.

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 24-29, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN ISBN: 978-85-99141-05-2, 2013.

SHE, H.; KONG, D.; LI, Y.; HU, Z.; GUO, H. Recent Advance of Microbial Enhanced Oil Recovery (MEOR) in China. *Geofluids*, 1871392, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2019/1871392>, 2019.

SILVA, L.S.F.; BIBIANO, D.S.; FIGUEIREDO, M.K.K.; COSTA-FELIX, R.P. B. Development of an ultrasonic technique to assess oil and grease contents in biofuel wastewater. *Quím. Nova* [online]. 2015, vol.38, n.10 [cited 2020-04-27], pp.1339-1344. Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015001001339&lng=en&nrm=iso>. <https://doi.org/10.5935/0100-042.20150153>.

SIMPSON, A.; RANADE, V.V. Modeling hydrodynamic cavitation in venturi: Influence of venturi configuration on inception and extent of cavitation. *AIChE J.* 2019, 65, 421–433. <https://doi.org/10.1002/aic.16411>.

VASCONCELOS, R.S., HENAUTH, R.C.S., MOURA, A.E., SANTOS, V.A., SARUBBO, L.A., Strategy for a Scale-up Correlation in a Dissolved Air Flotation Chamber. *Chem. Eng. Technol.* 38, Nº. 5, 813–818. DOI: 10.1002/ceat.201400665, 2015.

XU, H., LIU, J., WANG, Y., CHENG, G., DENG, X., LI, X., Oil removing efficiency in oil–water separation flotation column. **Desalination and Water Treatment** 53 2456–2463. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.908413>, 2015.

WALAS, S.M., Reaction Kinetics for Chemical Engineers. Boston, Butterworth, 1989.

WANG, C., WANG, Z., WEI, X., LI, X. A numerical study and flotation experiments of bicyclone column flotation for treating of produced water from ASP flooding. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100972>, 2019.

YAN, H.J., CHEN, Y., CHU, X.Y., CHU, Y., Effect of structural optimization on performance of Venturi injector. *Earth Environ. Sci.* 15, 1-8. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/15/7/072014>, 2012.

ZHANG, J.X., Analysis on the effect of venturi tube structural parameters on fluid flow. *Aip Advances* 7, 065315. <https://doi.org/10.1063/1.4991441>, 2017.

CAPÍTULO III

Artigo a Ser Enviado para Journal of Cleaner Production



ELSEVIER

[About Elsevier](#)

[Products & Solutions](#)

[Home](#) > [Journals](#) > [Journal of Cleaner Production](#)



ISSN: 0959-6526

Journal of Cleaner Production

This is a [Transformative Journal](#).

Publishing options: [OA](#) Open Access ↗ [S](#) Subscription ↗

[↗ Guide for authors](#) [Track your paper](#) ∨ [Order journal](#) ∨

INDUCED PRE-SATURATION TOWER: A Technological Innovation for Oily Water Treatment Separation

Leonardo Bandeira dos Santos^{1,2}, Rita de Cássia Freire Soares da Silva^{1,2}, Leonildo P. Pedrosa Júnior¹, Gleice Paula de Araújo¹, Rodrigo Dias Baldo⁴, Leonie Asfora Sarubbo^{1,2,3}, Valdemir Alexandre dos Santos^{1,2,3}

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

² Northeast Biotechnology Network, Federal Rural University of Pernambuco, Recife, Rua. Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, Zip Code: 52171-900, Recife – Pernambuco, Brazil;

³ Centre for Sciences and Technology, Catholic University of Pernambuco, Rua do Príncipe, n. 526, Boa Vista, Zip Code: 50050-900, Recife – Pernambuco, Brazil

⁴Centrais Elétricas da Paraíba – EPASA, Rua Projetada, S/Nº, Engenho Triunfo - Estrada do Aterro Sanitário, Km 1 , Zip Code: 58.000-000, Distrito Industrial – Paraíba, Brazil.

ABSTRACT

In this work, an induced pre-saturation tower (IPST) was built on a semi-industrial scale, based on experimental results obtained on a laboratory scale. The main strategy for generating these criteria was to increase the efficiency of the bench prototype, limited by conditions of low levels of automation and control, with the use of a biosurfactant as an auxiliary collector. The validation of the developed criteria allowed the construction of a IPST with 3 stages, all fed by previously saturated effluents. The IPST was built in stainless steel, with multistage centrifugal pumps and adapted to generate microbubbles without the use of saturation tanks or compressors. The application of fractional factorial planning allowed the selection of factors selected from the most relevant operational parameters. A central composite rotatable design (CCRD) outline, followed by the application of the desirability function allowed the definition of optimal conditions for partial and global variables, the latter in the order of 0.95. With a nominal flow of approximately 1000 L·h⁻¹, conditions such as a recycle flow of 450 L·h⁻¹, scraper rotation speed of 80 rpm, average pressure of the microbubble pumps of 11 bar and effluent temperature in the IPST feed, from order of 38°C guarantee an optimized operation for the presented technological development.

Keywords: IPST; Oily Water, Scale-up; Series floaters; CCRD; Optimization.

1. INTRODUCTION

Oils and fats are common industrial pollutants, whose removal is normally carried out by gravitational separation such as decanting, centrifuging, flotation, among others. Complex processes that require high investments have been adopted, but the idea of minimizing the costs of classical processes seems to challenge the minds of many researchers. Thus, technologies to improve the efficiency of processes such as flotation have received important and frequent contributions (PICCIOLI et al., 2020).

Due to its simplicity of operation, dissolved air flotation (FAD) has received special attention from researchers in oily water treatment processes. Thus, a recent process of "coalescence-preferential adsorption" was developed using a cyclonic and flotation column, within a single structure, for oil-water separation (HUANG et al., 2017). Said flotation column is fed from the top, where a flow of air microbubbles and coal particles adsorb the oil droplets in this region. However, with the relative increase obtained by the combined efficiencies of the two processes, an additional component such as coal particles can give rise to an effluent generation requiring new separation techniques.

Despite the increased contact time, due to the increased length of the oil and grease removal section, the performance of column type flotation has not been translated into improved efficiency (MESA; BRITO-PARADA, 2019). Researcher's efforts to implement floaters with geometric shapes that require less physical space continue to present the need for better operational conditions, such as: simpler and low-cost mechanisms for generating microbubbles, more efficient control for effluent saturation by microbubbles, a higher degree of mixing for gas-liquid contact and a narrower range of diameters for microbubbles.

The use of biosurfactants has also been a common practice in search of better performance for floaters that use air microbubbles. However, this strategy requires an association with an exhausted physical structure in relation to the required mixing conditions and contact time. In other words, the direction of a given kinetic law must allow for analogies that transform a simple flotation column into a tower made up of vessels, of the perfect type and mixture, arranged vertically and in series. Based on this premise and on the physical arrangement used in distillation towers, such conditions were reproduced in this work to adapt, on a semi-industrial scale, the conditions of water-oil separation in

a flotation equipment in the form of a tower with stages bench scale (SANTOS et al., 2021).

2. MATERIAL AND METHODS

2.1 Material

To comply with the scale-up principles and benefit from the observations of experiments carried out on a bench scale, the guidelines applied to the semi-industrial IPST project are listed below:

i. Kinetic constants of oil and grease removal:

Table 1. Kinetic variables estimated by Santos et al. (2021)

Condition of achievement of flotation	Oil and grease removal speed constant (k_1 and k_2)	Exponent of the kinetic equation (n)	Variance explained (%)
With biosurfactant addition	0,022 min ⁻¹	1	95,6
Without biosurfactant addition	0,000131 L/(mg·min)	2	95,0

Adapted from: Santos et al. (2021)

ii. Flotation chamber analogy with 3 perfect mix tanks (CRYNES; FOGLER, 1981).

With biosurfactant addition:

$$C_{O_3} = \frac{C_{O_0}}{(1+k_1 \cdot \tau)^3} \quad (1)$$

and

Without biosurfactant addition:

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

Being:

C_{0_0} : Oil inlet concentration, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

C_{0_3} : Oil outlet (3rd Stage) concentration, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

c : Space time, min

iii. Hydraulic retention time

In flotation chambers with interactions between microbubbles and solid particles or oil droplets, this ideal characteristic time for air-water mixing is determined from the release of the water-air mixture from the pressurized saturator to the flotation zone. At this point, the flotation phenomenon mechanism is expected to be initiated when the air microbubbles adhere or become trapped in the flake. This action encourages increased buoyancy of the flake and allows them to rise to the top of the chamber. So, enough time is needed. This time required for formation and flotation of the flakes has been observed in an interval of 10 to 15 minutes and, in general practice, the time is 10 to 40 minutes (FANAIE et al., 2019).

iv. Flotation chamber dimensions

The dimensions of the flotation chamber, or the L/D ratio, where L is the length of the chamber and D its internal diameter, followed an optimized ratio for perfect-mix tanks, that is, the length being twice the diameter (SILVA et al., 2018). Despite the tower shape, the IPST was designed for a similar behavior to a series mixing tank battery, from which one can make predictions of removal efficiency using the expression involving the dimensionless Damköhler number (SANTOS et al., 2021).

v. Siphon level

The levels of the highest points of the pipes that act as siphons of the bench prototype flotation chambers proved to be important for maintaining the height of the liquid column inside the flotation chamber. Add to this the foam layer that forms from this level, which can imply water retention in the recovered oil, when the layer is too thick, or oil retention in the liquid column itself and next stage, when the layer is too thin (PARK; PARK, 2020).

vi. Diameter of siphon

In addition to the level of the highest point of this pipe, the internal diameter of the pipe is responsible for maintaining the level of the liquid column. As the flow is carried out by gravity, the discharge velocity will depend on the area of this piping and the stage feed load (BELCHIOR JUNIOR et al., 2019).

vii. Scraper velocity

To perform an efficient separation, the design of a continuous flotation chamber is basically related to the speed of the scrapers, responsible for collecting the oily foam in a timely manner (JERA; BHONDAYI, 2021). When choosing a suitable speed value for the scrapers, the possibility of connecting the IPST control system with the conditions of mass transfer from the oily liquid to the oily foam must be kept in mind.

viii. Individual pumps for stages

During the operation of the bench prototype, it was observed the need to use centrifugal pumps in series to obtain better conditions for generating microbubbles, including with greater flow intensity (SANTOS et al., 2021). For IPST on a semi-industrial scale, multistage centrifugal pumps were adopted to obtain effective head heights of the order of 90 meters of water column (WCM).

ix. Biosurfactant use

The scale-up of a process must not only be observed as a possible increase in production but must also be accompanied by an analysis of the economic feasibility of the evolving system (CHAKRABORTTY, 2015). The bench scale results for IPST demonstrated that under certain deficient operating conditions, such as low level of automation, absence of electromechanical oily foam scrapers, use of a single pump for the three stages, among others, dosing of biosurfactant as an auxiliary collector increased the oil and grease removal efficiency by about 5 percentage points. Based on these assumptions, the deficit points of the prototype were studied on a reduced scale, in addition to the maintenance of adequate environmental conditions for flotation (Temperature, Pressure), to support the maintenance of process efficiency levels after the application of the correlations of scale-up.

2.2 Methods

2.2.1 Semi-industrial IPST

Basically, the semi-industrial IPST built during the performance of this work has three stages represented by three flotation chambers arranged in series. The shape of the stages is cylindrical, with the base in a trunk conical shape. Figure 1 presents a schematic diagram with the main components of that tower. Basically, the oily effluent to be treated is received by the feed tank (TA) of the first stage. A level control sensor of the tank is used to drive the feed pump (BMB1) of the first stage, which also serves as a microbubble air generator (HENAUTH, 2016). The pump is of the centrifugal type, multistage and was duly adapted to promote the saturation of the oily effluent, simultaneously sucking in atmospheric air, monitored by a rotameter (R1) and pumping the liquid-gas mixture through a flow control valve (VC1) with electrical positioner and also a stage inlet effluent flow meter (FE1) to feed the first stage or inlet stage, located on top of the TPSI. Upon reaching this flotation chamber from the stage at the top of the tower (E1), the oily foam formed in the flotation chamber ascends and is homogeneously distributed on the free surface of the liquid column. Propellers driven by an electric motor installed at the top of this stage (MR1) promote the scraping of this oily foam, to discard it to the oily foam collection tank (TEO). The liquid with the residual oil flows through the base of the flotation chamber of this first stage, through a kind of siphon with adjustable height (S1) to adjust the level of the liquid column inside the stage (E1). The liquid that flows through the siphon of the first stage goes to a tank for collecting the residual oily effluent from the first stage (TC1). The oily foam is removed with the aid of scrapers in the form of propellers driven by an electric motor (MR1). The effluent treated in the first stage can be withdrawn for laboratory analysis through the sampling valve (VA1). Upon reaching the operating level established for the TC1, the booster pump and microbubble generation for the second stage (BMB2), supplies the same amount of energy to the residual effluent generated by the first stage, sucking it with the presence of a valve. (VR2) together with atmospheric air (R2), pressing it down and then this mixture passes through a control valve (VC2) and a flow meter to the second stage flotation chamber (E2). Again, upon reaching the second stage, the treatment process repeats itself. The oily foam is removed with the aid of scrapers in the form of propellers driven by an electric motor (MR2), the residual effluent from the second stage passes through a siphon (S2) to maintain the level of the liquid column in the second stage, and the effluent is collected

by the second stage collection tank (TC2), or third stage feed tank. The effluent treated in the second stage can be withdrawn for laboratory analysis through the sampling valve (VA2). The process is repeated for the third stage (E3). The water treated by (E3) goes down by to the collection tank of (E3) to a treated water tank. The effluent treated in the third stage can be withdrawn for laboratory analysis through the sampling valve (VA3).

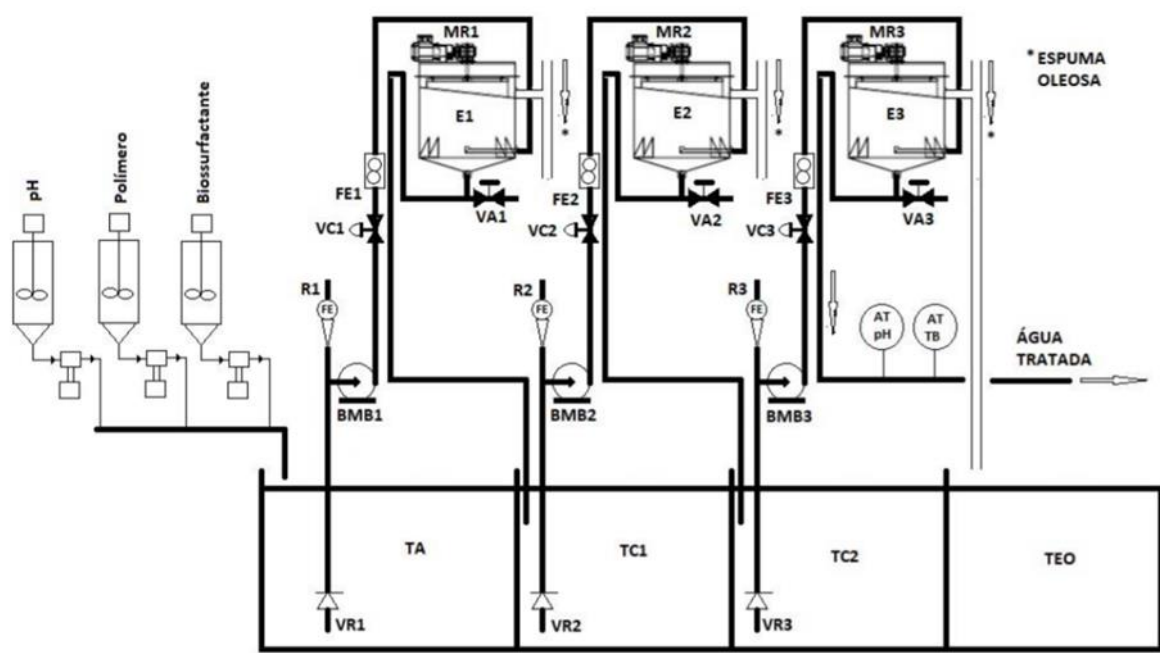


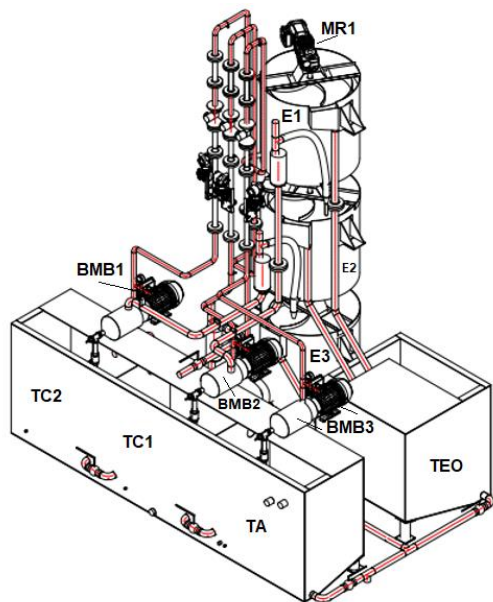
Figure 1 - Schematic diagram of the main components of the IPST-CS

Connected to the feed tank (TA) are installed 3 dosing systems equipped with dosing pumps, for possible use of auxiliary collectors such as ionic polymers, chemical surfactants or biosurfactants and pH. At the exit of the treated effluent, there is a control strategy for the quality of the tower effluent and, in a passage box, pH and turbidity sensors were installed. The mechanism used in the generation of microbubbles for the IPST was a basic point for obtaining a compact system that characterized the installation on a semi-industrial scale. Conventional centrifugal pumps were replaced by multistage centrifugal pumps, to obtain pressures above 7 bar. Thus, the technique used to generate the microbubbles allowed alternating the working range and the quality of the microbubbles generated at each stage according to the need for removal efficiency without the use of auxiliary chemical or biological collectors.

2.2.2 Automation and Control Strategies

The semi-industrial IPST was dimensioned for a nominal flow of $1200 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, with each flotation chamber, per stage, with an effective capacity of 0.30 m^3 (Figure 2). The three-stage collection and feed tanks have a volume of 0.38 m^3 and the oily sludge tank has a capacity of 0.35 m^3 . Four-stage centrifugal pumps, brand Schneider and model ME-BR 1850 N, are used to feed the three flotation stages and are also adapted to generate air microbubbles. These same pumps are triggered by 5 hp engines and have a maximum head of 90 bar. The gearmotors responsible for driving the oily foam scraper propellers are 0.5 hp, SEW brand, model SEWSF37R17DZ71K4. An Ártica brand heat exchanger, model ART-1-1-700/702-SA-A/ALG-S-1V was installed at the entrance of the IPST CS to guarantee and control the temperature of the effluent to be treated up to 40°C , from which the literature refers to a considerable loss of flotation efficiency in removing oils and greases (FANAIE; KHIADANI; SUN, 2019).

Based on an established logic, the automation system works to guarantee the continuous operation of the IPST. In addition to ensuring the maintenance of the level of the tanks and the generation of microbubbles, the automation and control system monitors and analyzes the turbidity and alkalinity of the treated oily water. This system comprises four tanks (TA, TC1, TC2 and TEO) and three stages (E1, E2 and E3), in addition to pumps (BMB1, BMB2 and BMB3), flow meters (FE1, FE2, and FE3), control valves (VC1, VC2 and VC3), water turbidity and alkalinity sensors. Other systems such as oily foam scrapers, dosing tank agitators and microbubble flow control valves (VMB1, VMB2 and VMB3) had their controls in closed loops and individualized.



(a)



(b)

Figure 2 – (a) IPST isometric drawing; (b) IPST installed in an industrial environment, author's photograph; patent number: **(INPI: BR 10 2019 016532 4)**

The entire system was designed to be monitored via a dedicated Programmed Logic Controller (PLC), supervised, and controlled via the Human Machine Interface (HMI) touch screen terminal supervision software. By means of a selector switch in front of the general panel, it was decided to control the system components locally (in the field). A small PLC manufactured by Allen Bradley Micrologix 1200 series was chosen. Communication with Graphical Interface is in RS485 through NET-AIC modules that allow optical isolation and allow interconnections of up to 1200 meters between PLC and Graphical Interface.

2.2.3 Statistical Data Treatment

The tests were performed with three independent repetitions and were related as mean and both the uncertainty of the mean of a given parameter and its propagation were correlated, taken into account. The data were submitted to analysis of variance (ANOVA)

and the Tukey test was performed to identify significant differences between the mean values found (ALI; BHASKAR, 2016). Principal Component Analysis (PCA) was also applied for preliminary identification to assess associations between factors and between these and the response variable

2.2.4 Oil and Grease Content Analysis (TOG)

Quantitative analyzes were carried out on the EPASA industrial effluent to be treated and after treatment by IPST CS to determine the levels of oils and greases (TOG) present at the entrance and exit of the process to verify the system's treatment efficiency.

Samples were initially collected at the equipment startup, treated effluent passage box, to release the outgoing effluent for disposal in the river. If the results of the analyzes had TOG values $> 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (CONAMA, 2005), the effluent was reprocessed for the beginning of treatment. Every hour, the treated effluent was collected and analyzed in EPASA's chemical laboratory to measure the TOG at the output of the process.

The following laboratory equipment was used to perform TOG analysis in the EPASA chemical laboratory: analytical balance, heating plate, oven, hood, semi-analytical balance, desiccator, 50 mL and 250 mL Beckers, 10 mL pipettes, funnels 1000 mL separation. Use chemical reagents such as sulfuric acid PA and hexane PA.

The analysis procedure adopted was an adaptation of the TOG analysis from the book *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, which is used as a reference in thermoelectric plants in the country.

Procedure

1. The collected sample was homogenized; (previously check the temperature of the sample, temperature equal to or greater than 50°C);
2. 200 ml of the material to be analyzed was transferred to a 250 ml Becker;
3. 4 mL of H₂SO₄ P.A. was added, It was placed on a hot plate at 100°C until boiling point;
4. It was transferred to a 1000 mL separatory funnel. The beaker was washed with some portions of PA hexane (30 to 35 mL) and transferred to the separatory funnel (15 to 20 mL of hexane was used to wash the separatory funnel and ensure that all material was removed, the maximum volume hexane is 50 ml);
5. Material cooled to room temperature;
6. A few drops of methyl orange solution was added;
8. The remainder of the hexane was added to the Becker, where the sample was weighed, and then transferred to the funnel. The funnel was shaken, then allowed to stand until the phases separated.
 - a) The lower (aqueous) layer was discarded;
 - b) The upper layer (greases + hexane) was transferred to a 50 mL beaker (previously weighed, its initial weight noted); wash the funnel with the previously reserved hexane and place it in the Becker.
8. The beaker was placed again on the heating plate to start the reduction of the collected liquid;
9. Temperature was set to 150°C on the Heating Plate;
10. Heating stopped when most of the hexane evaporated;
11. A Becker was taken to an oven at 110°C for approximately 20 min;
12. The Becker was then transferred to the desiccator for 10 minutes. After this time, the Becker was weighed and its mass was recorded.
13. The following calculation was performed:

$$TOG = \frac{(P_2 - P_1) \times 10^6}{m_A} \quad (3)$$

Being:

TOG - Oil and grease content, mg·L⁻¹

P₁ - Weight of the empty beaker, g

P₂ - Weight of the beaker with the sample, g

m_A = Mass of the sample, g

2.2.5 Experimental Planning

Some experimental plans are consistent with the investigation phases of a research. A fractional factorial design Shanmugam et al. (2021) was applied, preliminarily, in search of identification of statistically relevant variables, among those selected for an initial test. After a probable reduction of the factors, a complete factorial design was applied Oliveira et al. (2018) indicating probable regions with probability of occurrence of optimized operating conditions. Only after this sounding did a core project composed of Khidhir and Hamadi (2018) indicate likely optimized operating conditions. This was the sequence of experiments designed to identify the recommended operating conditions for the semi-industrial IPST.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Principal Component Analysis

Principal component analysis (PCA) consists of calculating the eigenvalues and corresponding eigenvectors of a correlation matrix. In this symmetric matrix, the elements of the main diagonal are actually the variances of the standardized absolute frequencies of each class (standardized variables) and the other elements are the covariance values between pairs of standardized variables (MELO JÚNIOR et al., 2006). PCA was applied with the aid of Statistica software from StatSoft®, Version 10. The variables involved in the PCA process for IPST were: X1 – Feed volumetric flow (L·h⁻¹); X2 – Recycle flow (L·h⁻¹); X3 – Scraper speed (rpm); X4 - Average pressure of the microbubble pumps (bar); X5 – Volumetric air flow for microbubble generation (NL·h⁻¹); X6 - Oil and grease content in the effluent to be treated (mg·L⁻¹); X7 - Temperature of the effluent to be treated (°C); X8 – pH of the effluent to be treated; X9 – Oil and grease removal efficiency (%). The standardization of variables is obtained by dividing the deviations from the mean of each variable ($X_{ij} - \bar{X}_j$) by its standard deviation $S(X_j)$ as shown in the following Equation:

$$Y_{ij} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_j}{S(\bar{X}_j)} \quad (4)$$

Being, Y_{ij} , $S(X_j)$ and X_j are, respectively, the standardized variable, the standard deviation, and the mean of the j^{th} original variable.

PCA was applied with the aid of Statistica software from StatSoft®, Version 10. As a result of this application, 3 main components (CP) were obtained with three eigenvalues above 1 (Figure 3). In other words, following Kaiser's criteria (1958), the first 3 main components together explain about 75% of the variability of the phenomenon of removal of oils and greases by IPST.

In the assembly of equations corresponding to the principal components, Table 1 provides the weights for the variables within each CP. Thus, from the data in that table, linear combinations that represent the main components from 1 to 3 could be written, where each variable would be accompanied by its respective weight (Equations 2 to 4).

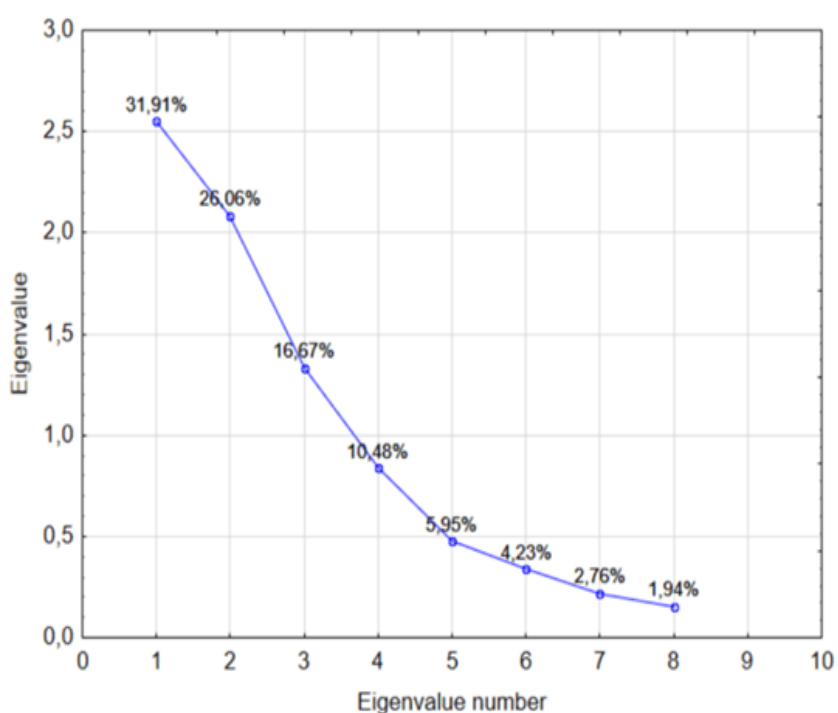


Figure 3 - Scree plot for main components

With the selection of three main components, the reduction of the dimension from 8 original variables to 3 main components was quite reasonable, from the point of view that a reduction of variables can happen without losing a great amount of information about the observed phenomenon. The hyperspheres shown in Figure 4 help to identify important correlations existing between pairs CP1 and CP2 and CP1 and CP3, respectively. According to this figure, the variables X4 and X6 are the most prominent variables in the main component 1 (CP1), that is, the pressure controls of the microbubble generating pumps and the oil and grease content in the feeding of the IPST are the most important recommendations for obtaining the first principal component (CP1), in the

interpretation of IPST responses to the control variables listed in this study. Also from that figure, variables X4 and X7, as well as variables X2 and X3, two by two, present very similar contributions to CP1, since the angle formed by the vectors representing these variables, two by two, forms very sharp angles. Still in relation to the pairs of variables mentioned above, X4-X7 and X2-X3, the opposite signs of these pairs indicate that each one of these combinations of variables interferes in a way contrary to the variations of CP1. The pairs of variables X3-X5 and X5-X6, that is, the rotation speed of the scrapers and the volumetric flow of the microbubble generation air, respectively, showed very low correlation with each other as they present an angle close to 90° to each other.

Variables X5 and X8 are the ones with the greatest significance in relation to the contribution of both to CP2 (Figure 4). Both variables are closer to the ends of the circles that make up these hyperspheres.

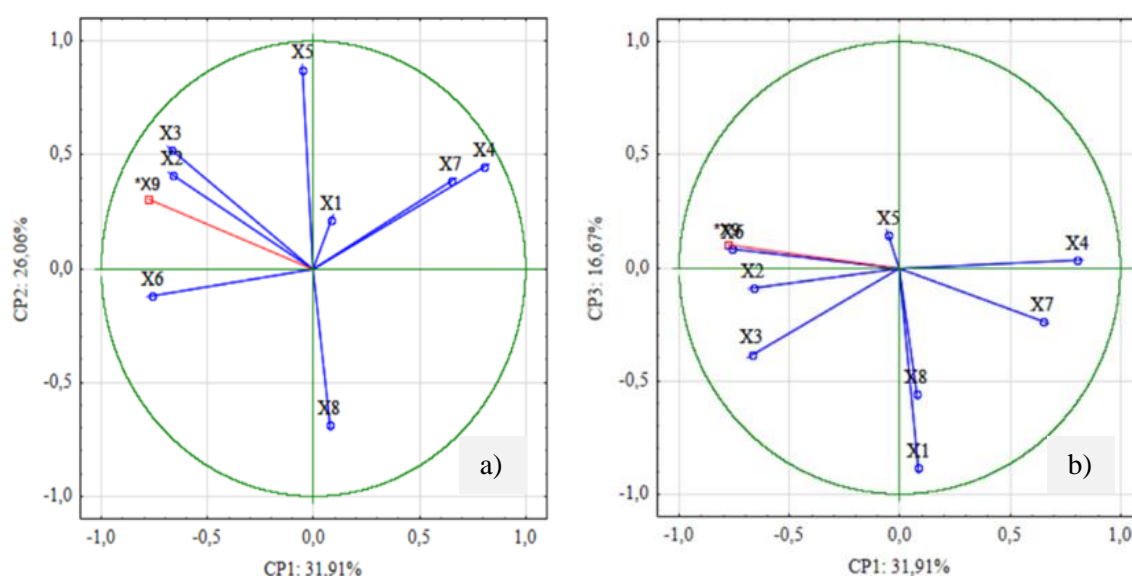


Figure 4 – Biplot: (a) CP1 x CP2; (b) CP1 x CP3

3.2 Fractional Factorial Planning

This study aimed at the experimental development of a flotation equipment with innovative characteristics. Such features involved a column-type floater, in a tower-shaped stage. As every technological innovation in engineering, a bench prototype was preliminarily built (SANTOS et al., 2021). Thus, due to the limitations of automation and control at small scales, a biosurfactant was used as an auxiliary collector, aiming to define

operational parameters for a change of scale in operating conditions close to those of equipment optimization.

A type 2^{8-4} fractional planning was applied to the operating conditions of the IPST CS to select the statistically relevant variables. The independent variables tested were: X1 – Volumetric feed flow ($L \cdot h^{-1}$); X2 – Recycle flow ($L \cdot h^{-1}$); X3 – Scraper speed (rpm); X4 - Average pressure of the microbubble pumps (bar); X5 – Volumetric air flow for microbubble generation ($NL \cdot h^{-1}$); X6 - Oil and grease content in the effluent to be treated ($mg \cdot L^{-1}$); X7 - Influent temperature ($^{\circ}C$); X8 – pH of the effluent to be treated. The response variable (Y) was the Oil and grease removal efficiency (%). The variables recommended as statistically important for the efficiency of oil and grease removal, as shown in Table 2, were: X2, X3, X4 and X7.

Table 2 - ANOVA table of semi-industrial IPST fractional factorial planning

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)X1	12,250	1	12,2500	0,60924	0,460650
(2)X2	306,250	1	306,2500	15,23091	0,005879
(3)X3	240,250	1	240,2500	11,94849	0,010595
(4)X4	121,000	1	121,0000	6,01776	0,043906
(5)X5	49,000	1	49,0000	2,43694	0,162475
(6)X6	0,000	1	0,0000	0,00000	1,000000
(7)X7	156,250	1	156,2500	7,77087	0,027000
(8)X8	16,000	1	16,0000	0,79574	0,401993
Erro	140,750	7	20,1071		
Total SS	1041,750	15			

3.3 Application of a CCRD to the IPST

Once the statistically relevant variables were defined in the previous step, a central composite rotational design (CCRD) was applied to the four selected factors. This type of procedure was used as a strategy to identify optimal operating conditions for a IPST, based on the variations of selected factors on the tower's efficiency in the percentage removal of oils and greases. A probing strategy on the location of regions with likely optimized conditions, using a full factorial design (DURAKOVIC, 2017) was discarded due

to the carrying out of experimental tests with the IPST and prior identification of likely regions with this characteristic.

Data on coded and real factors for the CCRD are presented in Table 3 below.

Table 3 - Coded and actual values of factors for CCRD application to the semi-industrial IPST

Fatores	-2	-1	0	+1	+2
Recycle flow, L.h ⁻¹	350	400	450	500	550
Scraper speed, rpm	60	70	80	90	100
Microbubble pump pressure, bar	10	11	12	13	14
Effluent temperature, °C	36	38	40	42	44

The planning matrix with CCRD results is shown in Table 3. From these experimental results, the highest values of oil and grease removal efficiency were obtained at the central point, denoting that the discard of the execution of preliminary experiments to locate the best region tower performance, prior to the application of the CCRD, was a successful strategy. A finding in that table, according to Fanaie, Khiadani and Sun (2018) was that the influence of the temperature increases above 40°C contributes to a reduction in the efficiency of the flotation process. For the interaction between the recycle flow and the rotation of the scrapers, it was observed that a simultaneous increase of these two parameters decreases IPST's oil and grease collection efficiency (FANAIE; KHIADANI; SUN, 2019). This is because an increase in the recycling flow occurs with the reduction of oil and grease contents and, probably, the oily foam collected by the increase in the rotation of the scrapers has its water content increased in relation to the oil and grease contents. Unlike most publications on the flotation of oils and greases in water. IPST uses pressures well above 6 bar, a value that limits the operating conditions of the conventional flotation column to promote the saturation of the effluent used to reduce the concentration of residual oil (LI et al., 2007; ETCHEPAR et al., 2017).

From the results, the significance of a model for the application of forecasting in the IPST operation was verified. The significant coefficients at a 95% confidence level are given in Table 5. Among the main effects of the factors on the oil removal efficiency, only the linear character of the recycle flow was not significant ($p > 0.05$). Among the second-

order interactions, those of recycle flow with microbubble pump pressure and temperature were also not significant.

In the analysis of the prediction model, it was observed that the response showed evidence of lack of adjustment, with the ratio between the calculated and tabulated Fisher constant values higher than the 95% confidence value for the degrees of freedom of the mean square of the lack. of adjustment. This suggests a certain lack of precision for the model in describing the investigated operating conditions. However, a verified experimental error of less than 1%, an explained variance with a percentage of the order of 87% and an adjustment coefficient of 0.72 positively reinforces the prediction model shown by Equation 5 for a submitted semi-industrial scale equipment to carrying out experiments.

Table 4 - Design matrix (DCCR) with values of the response variable

Experiment	Recycle flow (L.h ⁻¹)	Scraper speed (rpm)	Microbubble pump pressure (bar)	Effluent temperature (°C)	Efficiency (%)
1	(-1) 400,0000	(-1) 70,0000	(-1) 11,00000	(-1) 38,00000	85
2	(-1) 400,0000	(-1) 70,0000	(-1) 11,00000	(+1) 42,00000	80
3	(-) 400,0000	(-1) 70,0000	(+1) 13,00000	(-1) 38,00000	86
4	(-1) 400,0000	(-1) 70,0000	(+1) 13,00000	(+1) 42,00000	76
5	(-1) 400,0000	(+1) 90,0000	(-1) 11,00000	(-1) 38,00000	89
6	(-1) 400,0000	(+1) 90,0000	(-1) 11,00000	(+1) 42,00000	67
7	(-1) 400,0000	(+1) 90,0000	(+1) 13,00000	(-1) 38,00000	67
8	(-1) 400,0000	(+1) 90,0000	(+1) 13,00000	(+1) 42,00000	63
9	(+1) 500,0000	(-1) 70,0000	(-1) 11,00000	(-1) 38,00000	82
10	(+1) 500,0000	(-1) 70,0000	(-1) 11,00000	(+1) 42,00000	72
11	(+1) 500,0000	(-1) 70,0000	(+1) 13,00000	(-1) 38,00000	70/80
12	(+1) 500,0000	(-1) 70,0000	(+1) 13,00000	(+1) 42,00000	73
13	(+1) 500,0000	(+1) 90,0000	(-1) 11,00000	(-1) 38,00000	67/87
14	(+1) 500,0000	(+1) 90,0000	(-1) 11,00000	(+1) 42,00000	77
15	(+1) 500,0000	(+1) 90,0000	(+1) 13,00000	(-1) 38,00000	76
16	500,0000	90,0000	13,00000	42,00000	75
17	350,0000	80,0000	12,00000	40,00000	72
18	550,0000	80,0000	12,00000	40,00000	73
19	450,0000	60,0000	12,00000	40,00000	79
20	450,0000	100,0000	12,00000	40,00000	80
21	450,0000	80,0000	10,00000	40,00000	83
22	450,0000	80,0000	14,00000	40,00000	81
23	450,0000	80,0000	12,00000	36,00000	85
24	450,0000	80,0000	12,00000	44,00000	83
25 ©	450,0000	80,0000	12,00000	40,00000	94
26 ©	450,0000	80,0000	12,00000	40,00000	92
27 ©	450,0000	80,0000	12,00000	40,00000	93
28 ©	450,0000	80,0000	12,00000	40,00000	95

Table 5 — Significant coefficients at a 95% confidence level

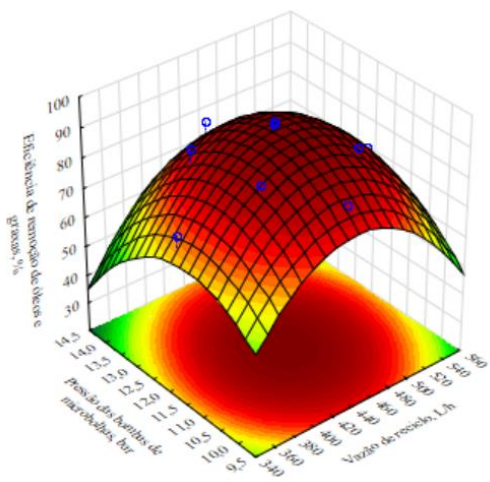
Fator	SS	df	MS	F	p
(1)Vrec (L)	0,042	1	0,0417	0,0250	0,884411
Vrec (Q)	790,628	1	790,6276	474,3766	0,000212
(2)Vrasp (L)	18,375	1	18,3750	11,0250	0,045041
Vrasp (Q)	382,003	1	382,0026	229,2016	0,000626
(3)Pbm (L)	135,375	1	135,3750	81,2250	0,002884
Pbm (Q)	271,690	1	271,6901	163,0141	0,001037
(4)T (L)	165,375	1	165,3750	99,2250	0,002153
T (Q)	196,940	1	196,9401	118,1641	0,001666
1L by 2L	217,562	1	217,5625	130,5375	0,001439
1L by 3L	1,563	1	1,5625	0,9375	0,404342
1L by 4L	33,062	1	33,0625	19,8375	0,021064
2L by 3L	39,062	1	39,0625	23,4375	0,016812
2L by 4L	14,062	1	14,0625	8,4375	0,062262
3L by 4L	76,563	1	76,5625	45,9375	0,006564
Lack of Fit	261,917	10	26,1917	15,7150	0,022115
Pure Error	5,000	3	1,6667		
Total SS	1992,107	27			

Considering the results obtained, the regression coefficients established Equation (5) for the model allowed to predict the removal efficiency of IPST-CS:

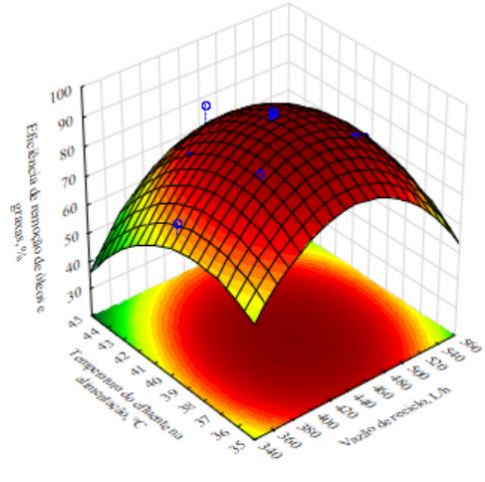
$$\eta_{\text{REMOÇÃO}} = 1511,76 - 1,00Q_{\text{REC}} + 6,58V_{\text{RASP}} - 0,04(V_{\text{RASP}}^2) + 54,10P_{\text{MB}} - 3,26(P_{\text{MB}}^2) + 41,91T_{\text{A}} - 0,69(T_{\text{A}}^2) + 0,01Q_{\text{REC}}V_{\text{RASP}} - 0,22V_{\text{RASP}}P_{\text{MB}} + 0,78P_{\text{MB}} \quad (5)$$

This equation 5 relates the analytical responses to the independent variables manipulated during the IPST-CS operation. In summary, it is possible to understand the scalability potential of the proposed system to be applied at the Head of Serial level.

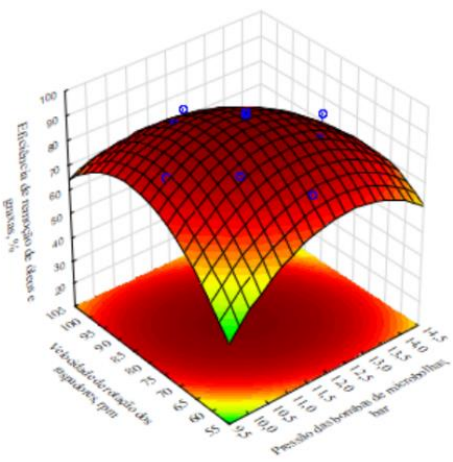
The interactions between the parameters chosen for the analysis of the response surfaces were determined by evaluating the significant terms ($p < 0.05$). Figure 5 presents the most representative ternary models for the description of the IPST-CS. The ranges of values used for the chosen independent variables gave rise to efficiency peaks for removing oils and greases, in evidence that the adopted prediction model can lead to optimized analytical values for all pairs of factors. Therefore, there is an increase in efficiency and, subsequently, a reduction in this variable response within the operating intervals to which the IPST-CS was submitted.



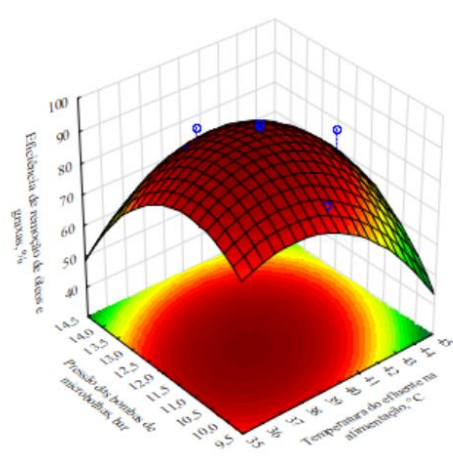
(a)



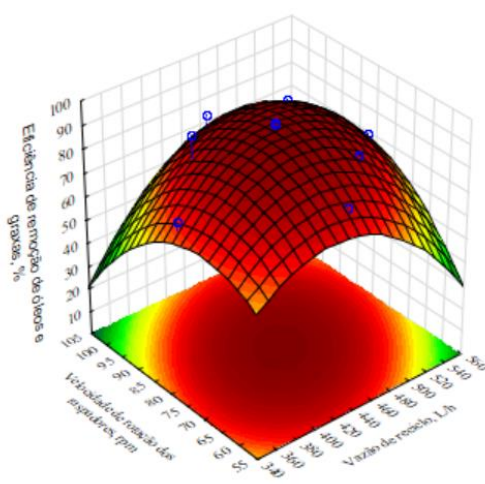
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 5 – Response surfaces for: (a) PMB-QREC; (b) TA-QREC; (c) VRASP-PMB; (d) PMB-TA; (e) VRASO-QREC

Based on the optimization conditions shown in Figure 5, the next step in the study of IPST-CS at EPASA was the use of the desirability function (PANDEY et al., 2021). This tool was used to identify an adequate global operating condition with the IPST, since specific conditions in isolated operating conditions were known. Figure 6 shows the individual and global desirability profiles under the conditions established for the experiments performed in this analysis.

The overall desirability achieved was 95% or 0.95. This value can range from 0 to 1. The closer to unity this value is, the better for simultaneous optimization. This value also indicates that the individual optimal corresponding to each response are close to each other and that there may be an experimental condition that simultaneously satisfies.

Based on the optimization condition shown by the graphs for the response surface behaviors, the next step of this research was to use the desirability function (PANDEY et al., 2021) to identify an adequate global operating condition with the IPST semi -industrial. Figure 6 shows the individual and global desirability profiles under the conditions established for the experiments performed in the IPST analysis.

Thus, the best operating conditions for oil and grease removal were: Recycle flow of $450 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; 80 rpm scraper rotation speed; 11 bar average pressure of microbubble pumps and effluent feed temperature of 38°C . Using these parameters, good water and oil recoveries can be obtained using semi-industrial IPST.

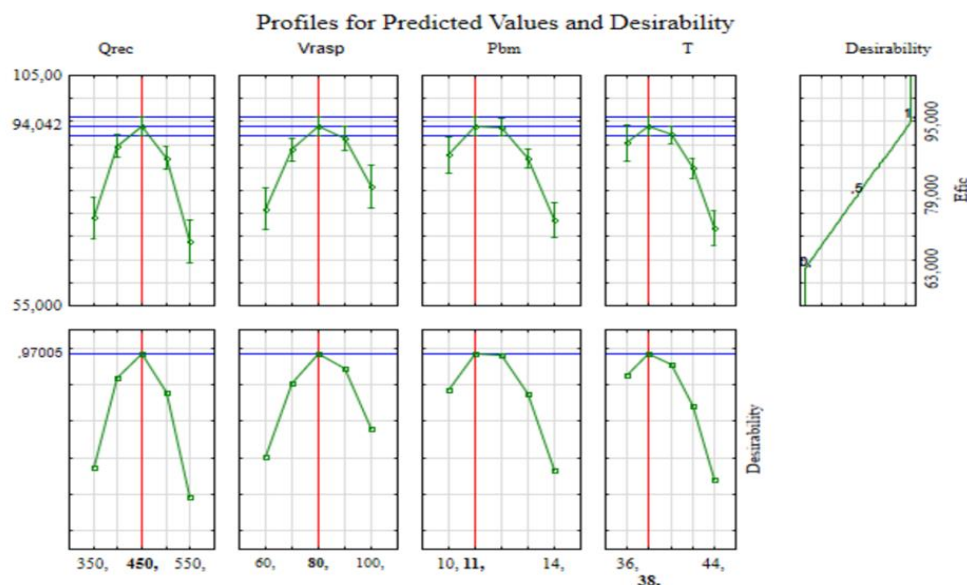


Figure 6 - Individual and global desirability profiles of the conditions established for the experiments performed in the semi-industrial IPST analysis

3.4 Validation of the Kinetic Correlation Used for the IPST Scale-up

The acquisition and installation of a free oil recovery centrifuge, installed upstream from IPST, was a strategy for the supply of stable effluent to benefit the operating conditions of the aforementioned flotation tower. Another important point was the concentration level of the oily effluent to be treated by the tower. In this case, the centrifuge has as one of its effluents an oily water with oil and grease contents below 200 mg·L⁻¹. The Figure 7 below presents a flowchart of the positioning of the IPST, in relation to that centrifuge in an industrial environment.

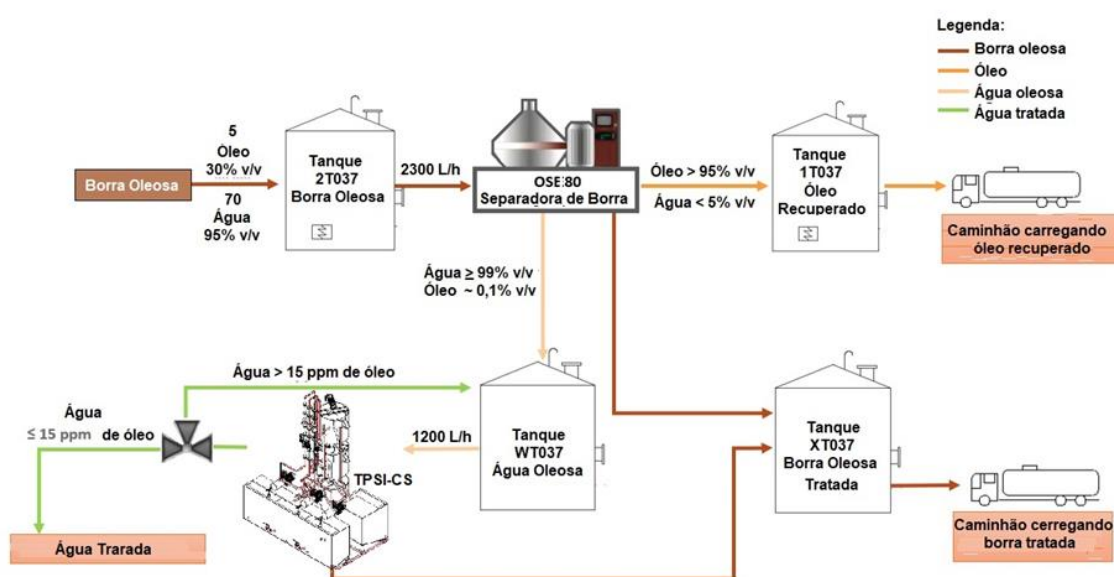


Figure 7 - Flowchart of IPST downstream of a free oil recovery centrifuge in an industrial sector for the treatment of oily effluents

Validating the kinetic correlation proposed by Equation (5), aiming to scale up the IPST, an electronic spreadsheet was used to calculate the oil and grease removal efficiency of the oily effluent generated by the free oil recovery centrifuge. TOG values were adopted in the IPST supply between 100 and 200 mg·L⁻¹, with a hydraulic retention time of the order of 15 minutes, estimated for the volume adopted for each stage (300 L) and a nominal operating flow of 1200 L·h⁻¹ for the IPST. The average efficiency simulated by the spreadsheet was 94.2%, with a greater precision in the order of 99%.

4. CONCLUSIONS

The scale-up criteria proposed in this work were successful with the construction of experimental tests of an Induced Pre-Saturation Tower (IPST) with stages and in a semi-industrial scale. These scale-up criteria were based on IPST's operational needs, aiming at an oil and grease removal efficiency equal to or greater than 95%.

The high level of automation and control implemented at the semi-industrial IPST allowed an oil and grease removal efficiency of 95% to be achieved. Associated with this, a combination of experimental designs, such as fractional factorial planning and central composite rotational design (CCRD), allowed the definition of partially optimized conditions. In the final step, the adoption of the statistical desirability function allowed the selection of an optimized global condition for the IPST.

In the planning of future strategies for complementary adjustments to increase the efficiency of oil and grease removal, by IPST, it is suggested: (i) Measures to maintain the temperature of the effluent in the feed, equal to or less than 40°C; (ii) implementation of an online analyzer for the content of oils and greases in the treated effluent outlet pipe to minimize possible errors in the disposal of treated effluent with TOG levels above those permitted by the current environmental agency; (iii) Study of the angle of oily foam scraper propellers.

OUR THANKS

This study was funded by the Research and Development Program of the National Electric Energy Agency (ANEEL) and Power Stations of Paraíba - EPASA, Foundation for Science and Technology of the State of Pernambuco (FACEPE), National Council for Science and Technology Development (CNPq) and Coordination for the Promotion of Higher Education Personnel (CAPES). The authors would like to thank the Center for Science and Technology at the Catholic University of Pernambuco and the Advanced Institute of Technology and Innovation (IATI), Brazil, the Rede Nordeste de Biotecnologia – RENORBIO, as well as the Faculty of this network for their teachings.

REFERENCES

AGRIZZI, A.D. Análise dos Impactos Ambientais Decorrentes da Exploração e Produção de Petróleo no Brasil. **Universo do Petróleo e Gás**, v.02, n.4, p.5-20, 2011.

ALI Z, BHASKAR SB. Basic statistical tools in research and data analysis. **Indian J Anaesth**; 60:662 -9, 2016.

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**, 115, 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.**, 25, 849–854, 2015.

BEHIN, J.; BAHRAMI, S., **Chemical Engineering Processing**, 59 1-8. Doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.013, 2012.

BELCHIOR JUNIOR, ANTONIO et al. Validation of the RELAP5 code for the simulation of the Siphon Break effect in pool type research reactors, 2019.

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

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

BURDEN, R.L.; FAIRES, J.D.; **Numerical Analysis**. 9^a 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.** 292, 210–216, 2016.

CÂMARA, J.M.; SOUSA, M.A.; NETO, E.B.; OLIVEIRA, M.C. Application of rhamnolipid biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* in microbial-enhanced oil recovery

(MEOR). **J. Petrol. Explor. Prod. Technol.** 1, 1-9, <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0633-x>, 2019.

CAMBURN, V.; VISWANATHAM, V.; LINSEV, J.; ANDERSON, D.; JANSEN, D.; CRAWFORD, R.; WOOD, K. Design prototyping methods: state of the art in strategies, techniques, and guidelines. **Des. Sci.**, vol. 3, 1-33. DOI: 10.1017/dsj.2017.10, 2017.

CHAKRABORTTY, S. A.; MADHUBONTI, P.A.; MOUSUMI, R.B.; PARIMAL, P.A. Water treatment in a new flux-enhancing, continuous forward osmosis design: Transport modelling and economic evaluation towards scale up. **Desalination**, Volume 365, June, Pages 329-342. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.020>, 2015.

CHI, Y.; MA, J.; YANG, J., Improved Dissolved Air Flotation Performances Using Chitosan under Different Dosing Schemes. **Pol. J. Environ. Stud.** Vol. 26, No. 6 2731-2737. DOI: 10.15244/pjoes/73806, 2017.

CIRNE, I.; BOAVENTURA, J.; GUEDES, Y.; LUCAS, E. Methods for determination of oil and grease contents in wastewater from the petroleum industry. **Chemistry & Chemical Technology**, Vol. 10, Nº. 4, 2016.

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.

CRYNES, B.L.; FOGLER, H.S., AIChEMI moduat instruction: series E, kinetics - Rate of reaction, sensitivity, and chemical equilibrium, New York: AIChE, 94 p, 1981.

DHANARAJANA, G.; PERVEENA, P.; ROYB, A.; DEB, S.; SENA, R. Performance evaluation of biosurfactant stabilized microbubbles in enhanced oil recovery. Disponível em: <https://www.biorxiv.org/content/10.1101/504431v1.full.pdf>, acesso em 21/10/2021, 2018.

DURAKOVIC, B. Design of Experiments Application, Concepts, Examples: State of the Art. **Periodicals of Engineering and Natural Sciences**, 2303-4521 Vol 5, No 3, December, pp. 421–439. DOI: 10.21533/pen.v5i3.145, 2017.

SILVA, FERNANDA CRISTINA P. ROCHA et al. Oil removal efficiency forecast of a Dissolved Air Flotation (DAF) reduced scale prototype using the dimensionless number of Damköhler. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 45-49, 2018.

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

EDZWALD, J.K., Dissolved air flotation and me. **Water Res.** 44, 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**. 252 106–112, <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**, 186, 326–332. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.007>, 2017.

FAKHURU'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.** 170, 530–551. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.044, 2009.

FANAIE, V.R.; KHIADANI, M.; SUN, G. Effect of salinity and temperature on air dissolution in an unpacked air saturator of a dissolved air flotation system. **Desalination and Water Treatment**. 170, 91–100, December. doi: 10.5004/dwt.2019.24718, 2019.

FANAIE, VAHID REZA et al. Effect of salinity and temperature on air dissolution in an unpacked air saturator of a dissolved air flotation system. **Desalination and Water Treatment**, v. 170, p. 91-100, 2019.

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

GAO, Q.; CHANG, Y.; XIAO, Z.; YU, X. Monitoring of Distillation Column Based on Indiscernibility Dynamic Kernel PCA. **Mathematical Problems in Engineering** Volume 2016, Article ID 9567967, 11 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9567967>, 2016.

GE, Z.; ZHIHUAN, S.; STEVEN, X.D.; BIAO, H. Data Mining and Analytics in the Process Industry: The Role of Machine Learning. **IEEE Access**, VOLUME 5, 20590-20616, 2017.

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**, 127-150, 2004.

HENAUTH, R.C.S.; VASCONCELOS, R.S.; MOURA, A.E.; SARUBBO, L.A.; SANTOS, V.A. Geração de microbolhas com o auxílio de uma bomba centrífuga. **Chemical Engineering Technology**. 40, 138-144. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500301>, 2017.

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 oil/water separation flotation column, **Journal of Water Reuse and Desalination** | in press |, pp. 1-12. doi: 10.2166/wrd.2017.090, 2017.

JERA, TAWONA M.; BHONDAYI, CLAYTON. A Review of Flotation Physical Froth Flow Modifiers. **Minerals**, v. 11, n. 8, p. 864, 2021.

KAISER, H. F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. **Psychometrika**, v. 23, n. 3.p. 187-200, <http://hdl.handle.net/10.1007/BF02289233>, 1958.

KHIDHIR, A.G.; HAMADI, A.S. Central Composite Design Method for the Preparation, Stability and Properties of Water-in-Diesel Nano Emulsions. **Advances in Chemical Engineering and Science**, 8, 176-189 <http://www.scirp.org/journal/aces>, 2018.

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. ...Proceedings In: Flotation Conference 2007, Seoul. Proceedings Flotation Conference 2007, 2007.

LI, X.; LIU, J.; WANG, Y.; WANG, C.; ZHOU, X. Separation of Oil from Wastewater by Column Flotation. **Journal of China University of Mining & Technology** Vol.17 No. 0546 – 0551, [https://doi.org/10.1016/S1006-1266\(07\)60143-6](https://doi.org/10.1016/S1006-1266(07)60143-6), 2007.

MELO, M. V.; SANT'ANNA JR, G.L.; MASSARANI, G. Flotation techniques for oily water treatment. **Environmental Technology**, 24:7, 867-876, DOI: 10.1080/09593330309385623, 2003.

MESA, DIEGO; BRITO-PARADA, PABLO R. Scale-up in froth flotation: A state-of-the-art review. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 950-962, 2019.

OLIVEIRA, M.; LIMA, V.M.M.; YAMASHITA, S.M.A.; ALVES, P.S.; PORTELLA, A.C.F. Experimental Planning Factorial: A brief Review. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science (IJAERS)**, Vol-5, Issue-6, Jun, <https://dx.doi.org/10.22161/ijaers.5.6.28>, 2018.

PANDEY, N.; THAKUR, C.; GHOSH, P.; HIWARKAR, A.D., Desirability Analysis of Multiple Responses for Electrocoagulation Remediation of Paper Mill Wastewater by Using a Central Composite Design, **Journal of The Institution of Engineers: Series E**, 10.1007/s40034-021-00205-5, 2021.

PARK, JONG-PIL; PARK, IK KYU. Parametric Study for Interfacial Drag on Siphon break Phenomena in a Research Reactor, 2020.

PICCIOLI, MARTINA et al. Gas Flotation of Petroleum Produced Water: A Review on Status, Fundamental Aspects and Perspectives. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 12, p. 15579-15592, 2020.

SANTOS, L.B.; SILVA, R.C.F.S.; BRASILEIRO, P.P.F.; BALDO, R.D.; SARUBBO, L.A.; SANTOS, V.A. Oily water treatment in a multistage tower operated under a novel induced pre-saturation process in the presence of a biosurfactant as collector. **Biotechnology Reports**, 30, <https://doi.org/10.1016/j.btre.2021.e00638>, 2021.

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., Transit time and RTD measurements by radioactive tracer to assess the riser flow pattern. *Powder Technology*, n.140, 116-121, 2004.

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, Recife, PE, Brazil, November 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***. 144 671–680, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.087>, 2016.

SCHITTKOWSKI, KLAUS. Numerical Data Fitting in Dynamical Systems: A Practical Introduction with Applications and Software. **Springer Science & Business Media**, ISBN 9781441957627, 2013.

SHANMUGAM, B.K.; VARDHAN, H.; GOVINDA RAJ, M.; KAZA, M.; SAH, R.; HANUMANTHAPPA, H. Application of fractional factorial design for evaluating the separation performance of the screening machine. **International Journal of Coal Preparation and Utilization** Vol. 41, Issue 11, <https://doi.org/10.1080/19392699.2021.1962312>, 2021.

SHE, H.; KONG, D.; LI, Y.; HU, Z.; GUO, H. Recent Advance of Microbial Enhanced Oil Recovery (MEOR) in China. ***Geofluids* 2019**, 1871392, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2019/1871392>, 2019.

SILVA E.J., SILVA N.M.P.R., RUFINO R.D., LUNA J.M., SILVA R.O., SARUBBO L.A., Characterization of a biosurfactant produced by *Pseudomonas cepacia* CCT6659 in the presence of industrial wastes and its application in the biodegradation of hydrophobic compounds in soil, ***Colloids Surf. B Biointerfaces***, 117, 36–41, 2014.

SILVA, F.C.P.R.; ROCHA E SILVA, N.M.P.; SILVA, I.A.; BRASILEIRO, P.F.; LUNAB, 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. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.019>, 2018.

SILVA, L.S.F.; BIBIANO, D.S.; FIGUEIREDO, M.K.K.; COSTA-FELIX, R.P. B. Development of an ultrasonic technique to assess oil and grease contents in biofuel wastewater. **Quím. Nova [online]**. vol.38, n.10 [cited 2020-04-27], pp.1339-1344. Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015001001339&lng=en&nr=iso>. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150153>. 2015.

WANG, C.; WANG, Z.; WEI, X.; LI, X. A numerical study and flotation experiments of bicyclone column flotation for treating of produced water from ASP flooding. **Journal of Water Process Engineering** 32 <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100972>, 2019.

CAPÍTULO IV

Considerações Finais

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como considerações finais deste trabalho destacam-se:

- Selecionou-se e foi produzido um biossurfactante pela bactéria *Pseudomonas cepacia* CCT 6659, o qual, ainda em escala de laboratório, apresentou as características desejadas de favorecer um aumento da eficiência de separação água-óleo;
- A construção de protótipos de uma TPSI em escala de bancada, associada ao uso de um biossurfactante com características de um eficiente coletor auxiliar de flotação, apresentou-se como uma das bases de obtenção de um banco de dados experimentais;
- A construção de um protótipo semi-industrial de uma TPSI teve como base critérios de *scale-up*, tanto cinéticos como operacionais, elaborados com auxílio de dados experimentais fornecidos pelo protótipo de bancada. Este protótipo semi-industrial foi instalado e está funcionando na Usina das Centrais Elétricas da Paraíba S.A - EPASA;
- Para identificação de intercorrelações entre as variáveis do processo de separação água óleo pela TPSI utilizou-se aplicações de: Análise de Componentes Principais (ACP) – intercorrelações entre variáveis independentes e entre estas a eficiência de remoção de óleo (variável resposta); Planejamento Fatorial Fracionário – seleção do número de variáveis estatisticamente mais importantes; Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) – Identificação de condições individuais de otimização para o processo; Ferramenta de deseabilidade – identificação de condições operacionais otimizadas globais.
- O desenvolvimento de trabalhos futuros, no intuito de melhorar ainda mais as condições operacionais de TPSI, passam pelas seguintes sugestões:
 - Instalação de um trocador de calor para regulagem da temperatura do efluente de alimentação e;
 - Desenvolvimento de um *software* para transmitir informações via IHM, com adoção simultânea de condições de otimização global via aplicativo de celular (Internet das Coisas).

Apêndice

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2019 016532 4

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 2

Nome ou Razão Social: CENTRAIS ELÉTRICAS DA PARAÍBA S.A. EPASA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 10366780000141

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Pessoa Jurídica

Endereço: R PROJETADA, S/N ENGENHO TRIUNFO ESTRADA DO ATERRO
KM 1

Cidade: João Pessoa

Estado: PB

CEP: 58010-000

País: Brasil

Telefone:

Fax:

Email: DILERMAR@HOTMAIL.COM