

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**GERAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DAS NANOBOLHAS NA
REMOÇÃO DE POLUENTES AQUOSOS E REÚSO DE ÁGUA POR FLOTAÇÃO**

RAMIRO GONÇALVES ETCHEPARE

TESE DE DOUTORADO

Setembro de 2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**GERAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DAS NANOBOLHAS NA
REMOÇÃO DE POLUENTES AQUOSOS E REÚSO DE ÁGUA POR FLOTAÇÃO**

RAMIRO GONÇALVES ETCHEPARE

ENGENHEIRO AMBIENTAL, MESTRE EM ENGENHARIA

ORIENTADOR: PROF. DR. JORGE RUBIO

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada com louvor em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADOR: PROF. DR. JORGE RUBIO

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. IVO ANDRE HOMRICH SCHNEIDER (UFRGS-DEMIN)

PROF. DR. ELVIS CARISSIMI (UFSM)

PROF. DR. ALEXANDRE HAHN ENGLERT (UFRGS-IQ)

**Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M/UFRGS**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Jorge Rubio, pela orientação, amizade e paciência, e pelo enorme crescimento técnico, profissional e pessoal que me proporcionou ao longo destes mais de 7 anos de LTM;

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao LTM, ao PPGE3M, ao DEMIN e ao Instituto de Química pela completa infraestrutura oferecida e qualidade de recursos, e ao CNPq, CAPES, FINEP, TECNOVA, FAPERGS, Vale, pelo apoio financeiro;

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Mineral Ambiental (LTM), pelo excelente ambiente de trabalho proporcionado, em especial ao André Azevedo, pela grande parceria profissional e amizade, ao colega/amigo Alex Rodrigues, pelo suporte técnico fundamental, e aos alunos de iniciação científica que participaram diretamente dos trabalhos realizados, Henrique Oliveira (hoje mestrando, amigo e colega), Luísa Neves, Luciana Kaori, Gabriele Leão, Claudio Backes, Rafaela Cazanova e Marcelo Bauerman. À Selma Calgaroto, pela parceria técnica nos trabalhos realizados.

À empresa Hidrocicle, pela parceria de sucesso realizada, pelo apoio técnico, financeiro e infraestrutura oferecida aos estudos aplicados desta pesquisa; agradecimentos especiais ao Marcelo Fermann e Rafael Zaneti. À empresa Nijhuis (Holanda) por ter me dado a oportunidade de realizar um estágio de aperfeiçoamento profissional.

Ao professor Jan Peter van der Hoek, por ter me orientado durante o doutorado sanduíche na TU Delft (Holanda) e por ter proporcionado um importante crescimento técnico e profissional; e também aos colegas/amigos e professores da TUD;

Aos demais professores, colegas e amigos que colaboraram e conviveram profissionalmente e pessoalmente comigo ao longo deste tempo: Ivo Schneider, Ênio Machado, Cassiano Rossi, Juarez Amaral, Fabrício Lopes, Márcio Nicknig, Viviana Nedel, Rodrigo Matuella, Meise Paiva, Beatriz Firpo, Jaqueline Mohr, Ana Flávia Rosa, Jéssica Weiler, Salvatore Vitale e Eduardo Andrés.

Os agradecimentos especiais são para minha querida família: minha mãe e irmã (Helô e Vitória); ao meu pai, João Thomaz, minha dinda Valesca e “dindo” Gerson e minhas avós Vera e Miriam (*in memoriam*) e avôs Celestino (*in memoriam*) e Luiz Felipe (*in memoriam*).

Agradeço à minha companheira, Mariana Zselinszky, por todo amor, carinho, apoio incondicional e compreensão durante o período do doutorado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema dos três tipos de ocorrência de NBs (Adaptado de SEDDON <i>et al.</i> , 2012).....	19
Figura 2. Ilustração esquemática mostrando a comparação da mudança de pressão teórica e medida através do tubo de cavitação (sem adição de ar e reagentes químicos). Adaptado de ZHOU <i>et al.</i> (1997).....	32
Figura 3. Bomba centrífuga multifásica: a) tipos de rotores de bombas centrífugas; b) desenho esquemático de uma bomba centrífuga multifásica (rotor aberto; fonte: Nikuni, 2016b); c) fotografia do interior do rotor de uma bomba centrífuga multifásica (marca Nikuni, modelo KTM20ND, Japão).....	39
Figura 4. Esquema de um nozzle.....	41
Figura 5. Sistema experimental para geração e separação de MBs das NBs. (1) filtro de ar comprimido; (2) vaso saturador; (3) coluna de vidro.....	50
Figura 6. Ilustração esquemática e fotografia do <i>skid</i> : (1) Reservatório de alimentação; (2) Válvula gaveta; (3) Vacuômetro; (4) Bomba centrífuga multifásica; (5) Tanque de pressão; (6) Manômetro; (7) Rotâmetro; (8) Manômetro; (9) Válvula agulha; (10) Coluna; (11) Sensores de pressão; (12) Amostrador; (13) Sensor de temperatura; (14) pHmetro; (15) LTM B-Sizer; (16) Mangueira de reciclo; (17) Ar atmosférico; (18); Unidade de água gelada; (19) Trocador de calor.....	51
Figura 7. Fotografia do aparato experimental utilizado nos estudos de flotação de precipitados de ferro: a) vaso saturador; b) coluna de vidro I – separação de MBs; c) coluna de vidro II – precipitação/flotação; d) agitador mecânico.	57
Figura 8. Emulsificador Ultraturrax (à esquerda) e detalhe do gotejamento e emulsificação do óleo em água (à direita).	61
Figura 9. Sistema de geração e tratamento de emulsão oleosa por floculação-flotação com MBs e NBs de ar: 1) Vaso saturador; 2) Coluna de vidro I para a separação das MBs e isolamento das NBs; 3) Coluna de vidro II e agitador mecânico para os estágios de floculação e flotação; 4) Emulsificador Ultraturrax para mistura óleo em água.....	62
Figura 10. Processo de lavagem de carros. Etapa de enxágue final com água de reúso.	66
Figura 11. Fotografia do equipamento de floculação-flotação instalado no sistema de reciclagem de água na lavagem de veículos.....	67

Figura 12. Sistema de reciclagem de água na lavagem de veículos: 1. Reservatório de água de rede pública; 2. Reservatório de água de reúso; 3. Pista de lavagem de veículos; 4. Unidade de separação água-óleo (SAO); 5. Reservatório de efluente; 6. Processo de floculação-flotação com bomba multifásica (FF); 7. Processo de ozonização.....	68
Figura 13. Concentração de NBs em função do tempo de saturação. Sistema em escala de bancada. Condições: pH 7; água DI ($T_{sup} = 72,5 \text{ mN.m}^{-1}$); $P_{sat} = 2,5 \text{ bar}$	70
Figura 14. Concentração de NBs em função do tempo de saturação. Sistema em nível de bancada. Condições: pH 7; $[\alpha\text{-Terpineol}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ($T_{sup} = 49,5 \text{ mN.m}^{-1}$); $P_{sat} = 2,5 \text{ bar}$	71
Figura 15. Efeito dos ciclos de geração de NBs no pH da solução aquosa. Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>). Água DI ($T_{sup} = 72,5 \text{ mN.m}^{-1}$); Solução com $\alpha\text{-Terpineol}$ [100 mg.L^{-1}] ($T_{sup} = 50 \text{ mN.m}^{-1} \pm 1$); vazão de líquido = 1000 L.h^{-1}	73
Figura 16. Variação do diâmetro médio de Sauter de NBs em função dos ciclos de geração para diferentes pressões de saturação. Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>). Vazão de líquido = 1000 L.h^{-1} ; razão ar/líquido = 7,5%; água DI; pH $6 \pm 0,3$. Tensão superficial = $72,4 \text{ mN.m}^{-1} \pm 0,2$	74
Figura 17. Variação do diâmetro médio de Sauter de NBs em função dos ciclos de geração para diferentes pressões de saturação. Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>). Vazão de líquido = 1000 L.h^{-1} ; razão ar/líquido = 7,5%; $\alpha\text{-Terpineol}$ [100 mg.L^{-1}]; pH $6 \pm 0,3$. Tensão superficial = $50 \text{ mN.m}^{-1} \pm 1$	74
Figura 18. Efeito dos ciclos de geração na concentração de NBs. Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>). Vazão de líquido = 1000 L.h^{-1} ; razão ar/líquido = 7,5%; água deionizada; pH $6 \pm 0,4$; tensão superficial =.....	76
Figura 19. Efeito dos ciclos de geração na concentração de NBs. Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>). Vazão de líquido = 1000 L.h^{-1} ; razão ar/líquido = 7,5%; $\alpha\text{-Terpineol}$ [100 mg.L^{-1}]; pH $6 \pm 0,4$; tensão superficial = $50 \text{ mN.m}^{-1} \pm 1$	76
Figura 20. Efeito da utilização de diferentes pressões de operação com a bomba centrífuga multifásica na geração de bolhas. Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>). Condições: pH $6 \pm 0,3$; razão ar líquido = 7,5%; vazão = 1000 L.h^{-1} , $T_{sup} = 72,5 \text{ mN.m}^{-1}$ (com exceção à condição “F”): A) Pressão = 1,5 bar; B) Pressão = 2,5 bar; C) Pressão = 3 bar; D) Pressão = 4 bar; E) Pressão = 5 bar; F) Pressão = 2,5 bar ($T_{sup} = 50 \text{ mN.m}^{-1}$); Temperatura = $21^\circ\text{C} \pm 1$	79

Figura 21. Efeito dos ciclos de geração na concentração de NBs. Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>). Vazão de líquido = 1000 L.h ⁻¹ ; sem injeção de ar; água deionizada; pH 6 ± 0,4. Tensão superficial = 72,2 mN.m ⁻¹ ± 0,2.	79
Figura 22. Efeito dos ciclos de geração na concentração de NBs. Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>). Vazão de líquido = 1000 L.h ⁻¹ ; sem injeção de ar; α-Terpineol [100 mg.L ⁻¹]; pH 6 ± 0,4. Tensão superficial de líquido = 50 mN.m ⁻¹ ± 1.	80
Figura 23. Efeito da pressão de saturação no <i>holdup</i> e na concentração de NBs no <i>skid</i> . Vazão de líquido = 1000 L.h ⁻¹ ; razão ar/líquido = 8%; α-Terpineol [100 mg.L ⁻¹]; pH 6 ± 0,4. Tensão superficial de líquido = 50 ± 1 mN.m ⁻¹	81
Figura 24. Estabilidade de dispersões aquosas de NBs: concentração de NBs em função do tempo (tempo de vida). Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>). O ponto 0,0 na abscissa refere-se a medida realizada (tamanho obtido) 10 min após a geração das NBs. Condições: pH 6; P _{sat} = 4 bar; [α-Terpineol] = 100 mg.L ⁻¹ (tensão superficial = 50 mN.m ⁻¹); água DI (tensão superficial = 72.5 mN.m ⁻¹).	82
Figura 25. Estabilidade de dispersões aquosas de NBs: diâmetro médio de Sauter em função do tempo (tempo de vida). Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>). O ponto 0,0 na abscissa refere-se a medida realizada (tamanho obtido) 10 min após a geração das NBs. Condições: pH 6; P _{sat} = 4 bar; ; [α-Terpineol] = 100 mg.L ⁻¹ (tensão superficial = 50 mN.m ⁻¹); água DI (tensão superficial = 72.5 mN.m ⁻¹).	83
Figura 26. Distribuição dos produtos de hidrólise de íons ferro em função do pH do meio. Fonte: CRITTENDEN (2012).	84
Figura 27. Remoção de Fe(OH) ₃ por flotação. Efeito da P _{sat} na eficiência de remoção e na turbidez residual. Condições: [ferro total] _{inicial} = 30 mg.L ⁻¹ ; pH 7; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 23%; tempo de flotação = 5 min.	86
Figura 28. Fotografias de diferentes etapas dos ensaios de precipitação e flotação de Fe(OH) ₃ com MBs e NBs: A) Precipitação; B) Injeção de MBs e NBs; C) 30 s de flotação; D) 1 min de flotação; E) 5 min de flotação; F) Imagem de topo mostrando o sobrenadante. Condições: [ferro total] _{inicial} = 30 mg.L ⁻¹ ; pH 7; tempo de saturação = 30 min; pressão de saturação = 2 bar; taxa de reciclo = 23%; tempo de flotação = 5 min.	86
Figura 29. Microfotografias de Fe(OH) ₃ . A: Imediatamente após a precipitação. B: Após a flotação utilizando P _{sat} = 2 bar. Concentração inicial de ferro total = 30 mg.L ⁻¹ ; precipitação em pH 7; Taxa de reciclo da flotação = 23%.	89

- Figura 30. Cinética de flotação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em duas diferentes P_{sat} . Condições: [ferro total]_{inicial} = 30 mg.L^{-1} ; pH 7; tempo de saturação = 5 min; taxa de reciclo = 23%..... 91
- Figura 31. Eficiência de remoção de óleo por floculação-flotação com MBs e NBs em função da concentração de Dismulgan. Condições: [óleo]_{inicial} = 337-484 mg.L^{-1} ; [NaCl] = 30 g.L^{-1} ; pH 7; pressão de saturação = 5 bar; tempo de saturação = 30 min; tempo de flotação = 5 min..... 92
- Figura 32. Microfotografias de diferentes etapas do tratamento de emulsão oleosa por floculação-flotação: a) emulsão oleosa após a separação de fases; b) flocos oleosos (após etapas de mistura rápida e mistura lenta); c) água tratada após 5 min de flotação. Condições: [óleo]_{inicial} = 390 mg.L^{-1} ; [NaCl] = 30 g.L^{-1} ; pH 7; [Dismulgan] = 5 mg.L^{-1} ; P_{sat} = 5 atm. ; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%; tempo de flotação = 5 min..... 93
- Figura 33. Eficiência média de remoção de óleo por floculação-flotação com MBs e NBs em função da pressão de saturação. Condições: [óleo]_{inicial} = 334–450 mg.L^{-1} ; [NaCl] = 30 g.L^{-1} ; concentração de [Dismulgan] = 5 mg.L^{-1} ; pH 7; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%; tempo de flotação = 5 min. Valores médios (desvio padrão) de ensaios feitos em quadruplicatas. 94
- Figura 34. Concentração residual de óleo após a floculação-flotação com MBs e NBs em função da pressão de saturação. Condições: [óleo]_{inicial} = 334–450 mg.L^{-1} ; [NaCl] = 30 g.L^{-1} ; [Dismulgan] = 5 mg.L^{-1} ; pH 7; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%; tempo de flotação = 5 min; limite de emissão = 29 mg.L^{-1} 95
- Figura 35. Cinética de flotação dos flocos oleosos. Condições: [óleo]_{inicial} = 335-480 mg.L^{-1} ; [NaCl] = 30 g.L^{-1} ; [Dismulgan] = 5 mg.L^{-1} ; pH 7; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%. 96
- Figura 36. Eficiência de remoção de óleo por floculação-flotação. NBs + flotação = condicionamento de flocos oleosos com água com NBs (razão volumétrica = 1:1; 5 min). Condições: [óleo]_{inicial} = 375–410 mg.L^{-1} ; [NaCl] = 30 g.L^{-1} ; pH 7; pressão de saturação = 2,5 bar; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo da flotação = 20%; tempo de flotação = 5 min..... 97
- Figura 37. Cinética de flotação de flocos oleosos com injeção de NBs isoladas, utilizando emulsões oleosas com e sem adição de NaCl (30 g.L^{-1}). Condições: [NaCl] = 30 g.L^{-1} ; [Dismulgan] = 5 mg.L^{-1} ; pH 7; pressão de saturação = 2,5 bar; tempo de saturação = 30

min; taxa de reciclo = 20%. O óleo inicial corresponde à concentração de óleo após a etapa de separação de fase.....	99
Figura 38. Amortização do processo FFO em função do número de lavagens diárias de veículos.....	103
Figura 39. Fluxograma de processo de floculação-flotação para tratamento de efluentes líquidos com múltipla injeção de bolhas. ¹ NBs geradas em vaso saturador com P_{sat} de 2 atm; ² Geração conjunta de MBs e NBs em P_{sat} de 4 atm.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características do petróleo.	60
Tabela 2 Processo de floculação-flotação-ozonização (FFO). Parâmetros construtivos e operacionais.	67
Tabela 3. Parâmetros de dispersão de gás em função da razão ar-líquido. Condições: 1000 L.h ⁻¹ ; temperatura = 22 ± 1 °C; tensão superficial = 72,4 mN.m ⁻¹ ± 0,3.....	72
Tabela 4. Quadro comparativo da concentração de NBs geradas sob diferentes pressões de operação em nível de bancada, por vaso saturador, e em regime semi-contínua, com bomba centrífuga multifásica (BCM). 100 mg.L ⁻¹ α-Terpineol (T _{sup} = 50 mN.m ⁻¹); água DI (T _{sup} = 72,4 mN.m ⁻¹). Vaso saturador: 30 min de saturação. BCM: 29 ciclos de geração. pH 7.....	77
Tabela 5. Concentração de NBs em função de ciclos de geração em duas diferentes velocidades de fluxo. Sistema semi-contínuo (<i>skid</i>); água DI; pH 6 ± 0,4. Tensão superficial = 72,2 mN.m ⁻¹ ± 0,2.....	81
Tabela 6. Caracterização de nanopartículas de Fe(OH) ₃ : tamanho e concentração.	85
Tabela 7. Remoção de nanopartículas de Fe(OH) ₃ por flotação com MBs e NBs. Resultados médios (desvio padrão) de triplicatas. Concentração de ferro total inicial = 30 mg.L ⁻¹ ; pH 7; [NPs de Fe] = concentração de ferro total em amostras filtradas em membranas de 1,2 µm. Tempo de flotação = 5 min.	87
Tabela 8. Remoção de nanopartículas de Fe(OH) ₃ por flotação com NBs isoladas (geradas em P _{sat} = 2 bar). Resultados médios (desvio padrão) de triplicatas. Concentração de ferro total inicial = 30 mg.L ⁻¹ ; pH 7; [NPs de Fe] = concentração de ferro total em amostras filtradas em membranas de 1,2 µm. Tempo de flotação = 10 min.	87
Tabela 9. Eficiência de remoção de ferro total comparativa entre dois níveis de P _{sat} na flotação com MBs e NBs. Efeito da concentração inicial de ferro total. Condições: pH 7; taxa de reciclo = 23%; tempo de flotação = 5 min.	88
Tabela 10. Eficiência de remoção de ferro total na flotação com NBs isoladas. Efeito da concentração inicial de ferro total. Condições: pH 7; P _{sat} de geração de NBs = 2,5 bar; taxa de reciclo = 23%; tempo de flotação = 10 min.	88
Tabela 11. Tempo e velocidade de ascensão de precipitados de Fe(OH) ₃ , com diferentes valores de P _{sat} . Condições: [ferro total] _{inicial} = 30 mg.L ⁻¹ ; pH ; tempo de saturação = 5 min; taxa de reciclo = 23%.	90

Tabela 12. Remoção de óleo por floculação-flotação com MBs e NBs em função da pressão de saturação. Condições: $[\text{óleo}]_{\text{inicial}} = 334\text{--}450 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$; concentração de $[\text{Dismulgan}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 7; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%; tempo de flotação = 5 min. Valores médios (desvio padrão) de ensaios feitos em quadruplicatas.	95
Tabela 13. Cinética de flotação de óleo com MBs e NBs. Dados experimentais de remoção de óleo e coeficientes de correlação calculados utilizando modelo cinético de flotação de primeira ordem. Condições: $k = 1,3 \text{ min}^{-1}$ ($P_{\text{sat}} = 3,5 \text{ bar}$) e $k = 1,8 \text{ min}^{-1}$ ($P_{\text{sat}} = 5 \text{ bar}$); pH 7; Dismulgan = 5 mg.L^{-1} ; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo da flotação = 20%.	96
Tabela 14. Remoção de óleo por floculação-flotação. Flotação = MBs+NBs; NBs + flotação = condicionamento de flocos oleosos com água com NBs (razão volumétrica = 1:1; 5 min). Condições: $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$; pH 7; pressão de saturação = 2,5 bar; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo da flotação = 20%; tempo de flotação = 5 min. Valores médios (desvio padrão) de ensaios feitos em triplicatas.	98
Tabela 15. Processo FFO: caracterização do efluente de lavagem e da água tratada pelos processos FF e FFO (5 amostragens).	100
Tabela 16. Parâmetros operacionais e custos de operação do processo FFO.	126

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- A – Amortização
- At – Área transversal de coluna de flotação
- C₀ – Concentração inicial
- CCC – Concentração crítica de coalescência
- CMC – concentração miscelar crítica
- Ce – Custo do equipamento
- C_f – Concentração final
- c_i – Molalidade
- D₃₂ – Diâmetro médio de Sauter
- DAM – Drenagem ácida de minas
- DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
- DI – Deionizada
- DLS – *Dynamic light scattering*
- dm – Diâmetro médio de bolhas (base numérica)
- DQO – Demanda química de oxigênio
- Dt – Coeficiente de difusão
- Ec – Economia
- F – Fator de diluição
- FF – Flocculação-flotação
- FFO – Flocculação-flotação-ozonização
- G – Gradiente de velocidade
- J_g – Velocidade superficial de gás
- K – Constante de separação
- k_H – Constante da lei de Henry
- MBs – Microbolhas
- MFA – Microscopia de Força Atômica
- NBs – Nanobolhas
- NPs – Nanopartículas
- NTA – *Nanoparticle tracking analyses*
- ρ – Densidade do líquido

P_g – Pressão de gás
 P_i – Pressão parcial
 P_l – Pressão de líquido
PMX – Particle Metrix
 P_o – Pressão atmosférica
 P_{sat} – Pressão de saturação
 P_v – Pressão de vapor do líquido
 Q_{ar} – Vazão de gás (ar)
 Q_l – Vazão de líquido
 r – Raio da bolha
 R – Remoção calculada (experimental)
 R_∞ - Remoção em condições estacionárias (teórica)
 S_b – Fluxo superficial de bolhas
SDT – Sólidos dissolvidos totais
SST – Sólidos suspensos totais
 T – Temperatura
 t – Tempo de flotação
 t_r – Tempo de retenção
 U – Velocidade superficial do fluido
 V_{gas} – Volume de gás
 V_{total} – Volume total (gás + líquido).
 γ – Tensão superficial do líquido
 ε_g – *Holdup* de gás
 η - Viscosidade

RESUMO

O objetivo desta tese de doutorado foi desenvolver um novo método de geração de nanobolhas de ar (NBs) em meio aquoso via cavitação hidrodinâmica. Foram estudados os principais parâmetros envolvidos na formação e propriedades das NBs, e foram estudadas aplicações na remoção de poluentes aquosos e no reúso de água por flotação. A geração de bolhas foi realizada e comparada utilizando duas técnicas: a primeira inclui a pressurização em vaso saturador e depressurização de água saturada com ar em uma válvula agulha (escala de bancada); e a segunda, por uma bomba multifásica (cisalhamento de ar em rotor aberto) e passagem forçada (depressurização) da mistura ar/líquido em uma válvula de agulha (sistema semi-contínuo). Com estas técnicas, tanto microbolhas (MBs, 30-100 μm) como NBs (150-250 nm) foram geradas em concentrações diferentes que dependem da pressão de saturação (P_{sat}) e da tensão superficial do líquido. Para a caracterização das NBs, um procedimento de separação foi conduzido, explorando o fato de que as MBs ascendem e colapsam na superfície do líquido, enquanto que as NBs permanecem em suspensão durante longos períodos. A distribuição de tamanho e a concentração de NBs (número por volume) foram medidas pela técnica NTA (*nanoparticle tracking analysis*). Foi observado que a concentração de NBs formadas após a depressurização do fluxo de água saturada é função da quantidade de ar dissolvido na água e aumenta com o tempo de saturação até atingir o equilíbrio em 30 min de saturação. A concentração de NBs mostrou-se inversamente proporcional à P_{sat} utilizada, e a maior concentração de NBs ($1,5 \times 10^9 \text{ NBs.mL}^{-1}$) foi obtida com P_{sat} de 2,5 bar e uma tensão superficial da solução de 50 mN.m^{-1} , obtida com 100 mg.L^{-1} de α -Terpineol. Nos estudos em sistema semi-contínuo, a geração de MBs ($D_{32} = 70 \mu\text{m}$) e NBs ($D_{32} = 150\text{-}300 \text{ nm}$) de ar foi realizada em um *skid* (sistema protótipo) tendo como principais componentes do sistema de geração de bolhas por cisalhamento do ar e cavitação hidrodinâmica, uma bomba multifásica, uma válvula agulha e uma coluna cilíndrica. Para a caracterização das NBs, o *skid* foi operado com a recirculação de um volume fixo de 40 L de água deionizada (DI) em uma vazão de líquido de 1000 L.h^{-1} , razão gás/líquido de 7,5% (v/v) e temperatura controlada ($21^\circ\text{C} \pm 1$). Contrariamente ao método em nível de bancada de geração de NBs pela depressurização de água saturada (em vaso saturador), na geração contínua com o *skid*, maiores concentrações de NBs foram obtidas com o aumento da P_{sat} pela ocorrência de mecanismos de cavitação hidrodinâmica adicionais (cisalhamento) aos do primeiro método. No *skid*, foi observado que as NBs de ar são resistentes ao cisalhamento ocasionado pelos rotores da bomba e às altas pressões de operação (até 5 bar) ao longo dos ciclos de geração de bolhas. O tamanho médio das NBs permanece constante e a sua concentração aumenta em função destes ciclos, atingindo um valor máximo após 29 ciclos, dependente da P_{sat} e da tensão superficial da solução. As maiores concentrações de NBs ($4 \times 10^9 \text{ NBs.mL}^{-1}$) foram obtidas com o aumento da pressão (5 bar) e com a diminuição da tensão superficial (50 mN.m^{-1}). Esses fenômenos podem ser explicados pela lei de Henry e pela menor energia requerida para formação de bolhas quando a tensão interfacial ar/líquido for menor e maior for a diferença de pressão da fase líquida com relação à pressão atmosférica. O diâmetro médio e concentração destas NBs não variaram significativamente em um período de 2 meses, o que demonstrou a alta estabilidade destas NBs em concentrações elevadas. Ainda, quando a bomba multifásica foi operada sem injeção de ar, foi observado o mesmo efeito de aumento de concentração de NBs em função do n° de ciclos de geração. Nestas condições, um aumento da velocidade de fluxo do líquido (de 67 para 127 m.h^{-1}) e um aumento da turbulência na saída da válvula agulha potencializou a formação de

cavidades e a formação de um maior número de NBs (até 70% maior). Com relação aos parâmetros de dispersão de ar, altos valores de *holdup* (percentagem em volume de ar no líquido) de ar e fluxo de área superficial de bolhas (S_b), importantes para a flotação, foram obtidos (6,8% e 235 s^{-1} , respectivamente) em uma pressão de operação de 4 bar. Foram realizados estudos de remoção de íons Fe^{+3} , na forma de precipitados coloidais e nanopartículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH 7) por flotação com MBs e NBs e com NBs isoladas; em baixas pressões de saturação (concentração mais alta de NBs); e em altas pressões (onde a concentração de NBs é menor). A utilização de uma alta concentração de NBs juntamente com as MBs geradas na flotação em uma P_{sat} de 2 bar, foi responsável por uma remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ superior a 99% (residual = $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$) e uma redução de turbidez de 95% (residual = 0,6 NTU). A flotação com uma P_{sat} de 4 bar é mais rápida em função deste maior arraste de agregados por MBs (velocidade média de ascensão de bolhas/precipitados = $0,07 \text{ cm.s}^{-1}$). Já a flotação com NBs isoladas (ou “flutuação” por aprisionamento de NBs e diminuição da densidade relativa de agregados), foi responsável por uma remoção de até 91% do teor de ferro total, o que resultou em uma concentração final de $2,7 \text{ mg.L}^{-1}$ (a partir de um teor de ferro total inicial de 30 mg.L^{-1}). Os resultados se explicam em termos do aprisionamento ou oclusão das NBs nos precipitados coloidais e do grau de aeração (demonstrado em microfotografias). Como resultado, diminui a densidade relativa destes precipitados, inferior à da água. Estudos de remoção, por flotação com MBs e NBs, de dispersões oleosas de petróleo (com 30 g.L^{-1} de NaCl) foram estudados após a floculação com 5 mg.L^{-1} de uma poliacrilamida catiônica (Dismulgan) em pH 7. A melhor remoção de óleo (>99% de eficiência) foi obtida com uma pressão de saturação de 5 bar, pela redução do teor de óleo (concentração inicial = $334\text{--}484 \text{ mg.L}^{-1}$ mg/L) na água tratada a $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$. Adicionalmente, a flotação utilizando uma pressão de 3,5 bar permitiu a obtenção de uma água tratada com teores de óleo inferiores a 29 mg.L^{-1} , meta técnica deste estudo por ser o limite de emissão em plataformas de petróleo para descarte de água produzida em alto mar. A flotação foi bastante rápida e seguiu um modelo de primeira ordem, com constante cinética de flotação de 1,3 e $1,8 \text{ min}^{-1}$ para as P_{sat} de 3,5 e 5 bar, respectivamente. A injeção de NBs isoladas (condicionamento) após a etapa de floculação com 1 e 3 mg.L^{-1} de Dismulgan aumentou a hidrofobicidade dos agregados, facilitando a adesão entre bolhas e flocos oleosos, e aumentando a eficiência geral do processo de flotação de 73 para 84%, e de 92 para 95%, respectivamente. A flotação com NBs isoladas obteve eficiências de remoção de óleo de 75 e 90%, com e sem NaCl (30 g.L^{-1}), respectivamente. Acredita-se que nestes casos, as NBs se aprisionam e aderem como “*pancakes*” nas gotículas de óleo floculadas, formando flocos oleosos aerados. O estudo aplicado de floculação-flotação com bomba multifásica para geração de bolhas, associado à ozonização (processo FFO), no tratamento de efluentes e reúso de água na lavagem de veículos demonstrou como principais resultados que a água de reúso era clarificada (turbidez = 10 NTU), sem odor (sulfeto $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$), sem risco microbiológico (*E. coli* $< 1,8 \text{ NMP.100.mL}^{-1}$) e sem formação de espuma (surfactantes = $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$). Uma avaliação de custos mostrou que o período de amortização do equipamento FFO em sistemas de reciclagem de água na lavagem de veículos é dependente principalmente da tarifa da água e da demanda diária de lavagens, podendo ser inferior a 1 ano em municípios brasileiros. Os resultados obtidos nesta tese permitiram aprimorar e determinar as condições ótimas de técnicas de geração de elevadas concentrações de NBs, extremamente estáveis e demonstraram o elevado potencial destas bolhas para viabilizar diferentes rotas de tratamento e aplicações no tratamento de efluentes líquidos e reúso de água por flotação.

ABSTRACT

The main objective of this doctoral thesis was to develop a new method of generating air nanobubbles (NBs) in aqueous solutions by hydrodynamic cavitation. The main parameters involved in the formation and properties of NBs were assessed and applications were studied in the removal of aqueous pollutants models for water reuse by flotation. The generation of bubbles was carried out and compared using two techniques; i. Pressurization in a saturator vessel and depressurization of air-saturated water in a needle valve (bench level); and ii. Using a multiphase pump (air shearing in an open imeller) and depressurization of the air/liquid mixture in a needle valve (semi-continuous system). By using these techniques, both microbubbles (MBs 30-100 μM) and NBs (150-200 nm) were generated in different concentrations as a function of the saturation pressure (P_{sat}) and surface tension (liquid/air). For the characterization of NBs, a separation procedure was conducted exploiting the fact that the MBs rise and collapse at the liquid surface, while the NBs remain in suspension for long periods. The size distribution and concentration of NBs (number by volume) were measured by the NTA (nanoparticle tracking analysis) technique. It was found that the concentration of NBs formed after depressurizing the saturated water flow is a function of the amount of air dissolved in the water and increases with the saturation time achieving equilibrium after 30 min saturation. The concentration of NBs was inversely proportional to the P_{sat} values, and more NBs ($1.5 \times 10^9 \text{ NBs.mL}^{-1}$) were obtained at $P_{\text{sat}} - 2.5 \text{ bar}$ and at a surface tension of 50 mN.m^{-1} , obtained with 100 mg.L^{-1} of α -Terpineol. In the semi-continuous system, the generation of MBs ($D_{32} = 70 \mu\text{m}$) and NBs ($D_{32} = 150\text{-}300 \text{ nm}$) of air was performed with in a system called in this thesis as skid; with a multiphase pump, a needle valve and a cylindrical column as main components. For the characterization of NBs, the skid was operated with recirculation of a fixed volume of 40 L of deionized (DI) water at a liquid flow rate of 1000 L.h^{-1} , at a gas / liquid ratio of 7.5% and controlled temperature ($21^\circ\text{C} \pm 1$). Contrary to the method at bench level, the NBs generation by the depressurization of air-saturated water (in saturator vessel), with the skid, higher concentrations of NBs were obtained increasing P_{sat} due to the hydrodynamic cavitation mechanism (air shearing) in comparison with the first method. In the skid, it was observed that air NBs are resistant to shearing caused by pump impellers and to the high operating pressures (up to 5 bar) throughout the bubble generation cycles. The size of the NBs remained constant and its concentration increases as a function of these cycles, reaching a condition of equilibrium after 29 cycles; this was dependent on P_{sat} and the surface tension of the solution. The highest concentrations of NBs ($4 \times 10^9 \text{ NBs.mL}^{-1}$) were obtained with increasing pressure (5 bar) and reducing of surface tension of water (50 mN.m^{-1}). These phenomena can be explained by the Henry's Law and the lower energy required for bubbles formation when the interfacial tension (air / liquid) is smaller and the higher is the difference between the P_{sat} and the atmospheric pressure. The mean diameter and concentration of these NBs did not vary significantly over a period of two months, which demonstrated the high stability of these concentrated NBs. Furthermore, when the multiphase pump was operated without injecting air, it was observed the same effect of increasing concentration of NBs along the generation cycles. Thus, a greater fluid flow rate (from 67 to 127 m.h^{-1}) and the increase of turbulence at the outlet of the valve needle potentiated the formation of cavities and the generation of a greater number of NBs (up to 70% higher). With respect to air dispersion parameters, high holdup (percentage by volume of air in the liquid) and superficial area flow density (S_b) values, important parameters for flotation, were obtained (6.8% and 235 s^{-1} , respectively) at a 4 bar operating pressure. Studies on the

removal of Fe^{+3} ions, as colloidal precipitates and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH 7) nanoparticles were carried out by flotation with MBs and NBs and with isolated NBs; at low saturation pressures (higher concentration of NBs); and at high pressures (where the concentration of NBs is lower). The use of a high concentration of NBs, together with MBs in a P_{sat} of 2 bar generated along with the flotation, was responsible for a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ removal of $> 99\%$ (residual = 0.9 mg.L^{-1}), a turbidity reduction of 95% (residual = 0.6 NTU). The flotation with a P_{sat} of 4 bar is faster due to this increased entrainment of aggregates by MBs (average rising velocity of the bubbles/precipitates = 0.07 cm.s^{-1}). The flotation with isolated NBs (or "floatation" by NBs entrapment and reduction of the relative density of aggregates), was responsible for the removal of up to 91% of the total iron content, which resulted in a final concentration of 2.7 mg.L^{-1} (feed iron content = 30 mg.L^{-1}). The results are explained in terms of the entrapment or occlusion of NBs in the colloidal precipitates and higher aeration degree (shown in the photomicrographs). As a result, it decreases the relative density of these precipitates, lower than the water's. The removal of oil dispersions (30 g.L^{-1} NaCl), by flotation with NBs and MBs, was carried out after flocculation with 5 mg.L^{-1} of a cationic polyacrylamide (Dismulgan) at pH 7. The best oil removal ($> 99\%$ efficiency) was obtained at 5 bar by reducing the oil content (feed concentration = $334\text{-}484 \text{ mg.L}^{-1}$) in the treated water to $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$. Furthermore, it was obtained a treated water with an oil content lower than 29 mg.L^{-1} , which was a technical goal of this study (emission limit) for produced water discharge at offshore oil platforms, by using a P_{sat} of 3.5 bar. The flotation was very fast and followed a first order model with a flotation rate constant of 1.3 and 1.8 min^{-1} for P_{sat} values of 3.5 and 5 bar, respectively. The injection of isolated NBs (conditioning stage) after flocculation with 1 and 3 mg L^{-1} Dismulgan increased the hydrophobicity of the aggregates, thus facilitating the adhesion between bubbles and oily flocs and increasing the overall efficiency of the flotation process from 73 to 84% and from 92 to 95%, respectively. The flotation with isolated NBs resulted in oil removal efficiencies of 75 and 90% with and without NaCl (30 g.L^{-1}), respectively. It is believed that in these cases the NBs entrap and adhere as "pancakes" into the flocculated oil droplets, forming aerated oily flocs. The applied study of flocculation-flotation with multiphase pump, associated with ozonation (FFO process) for wastewater treatment and water reuse in vehicle washing, demonstrated as main results the clarification of the reclaimed water (turbidity = 10 NTU), which was odorless (sulfide $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$) without any microbiological risk (*E. coli* $< 1.8 \text{ NMP.100.mL}^{-1}$) and with no foaming (surfactant = 1.3 mg.L^{-1}). A cost assessment showed that FFO equipment amortization period in vehicle washing water recycling systems is dependent mainly on water prices and on the daily washes demand, and it may be less than 1 year in Brazilian municipalities. The results obtained in this thesis allowed to improve and determine the optimal process conditions for the generation of high concentrations of extremely stable NBs, and demonstrated the high potential of these bubbles to enable different routes of treatment and applications in wastewater treatment and water reuse by flotation.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
2.	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	Nanobolhas (NBs) – fundamentos e conceitos básicos	19
3.2	Propriedades físico-químicas das NBs	20
3.3	Estabilidade das NBs	22
3.3.1	Estabilidade de NBs de superfície	23
3.3.2	Estabilidade de NBs dispersas	25
3.4	Métodos de geração de NBs	27
3.4.1	Troca de solvente.....	27
3.4.2	Cavitação	28
3.4.3	Nanomembranas	33
3.5	Aplicações das NBs	34
3.6	Flotação com MBs e NBs	35
3.6.1	Generalidades	35
3.6.2	Conceitos e mecanismos da formação de MBs e NBs na flotação por ar dissolvido (FAD)*	37
3.7	O processo de flotação na separação de óleos emulsificados	44
3.8	O processo de flotação no tratamento de efluentes de lavagem de veículos para reúso de água	46
4.	METODOLOGIA.....	49
4.1	Geração de bolhas	49
4.1.1	Materiais e reagentes	49

4.1.2	Métodos	49
4.2	Caracterização de bolhas.....	52
4.2.1	Medição do tamanho de MBs.....	52
4.2.2	Determinação de parâmetros de dispersão de gás	53
4.2.3	Medição do tamanho e concentração NBs	53
4.2.4	Avaliação do efeito do tempo de saturação na concentração de NBs – nível de bancada	55
4.2.5	Avaliação do efeito da pressão de saturação e da tensão superficial no tamanho e concentração de NBs – nível de bancada e semi-contínuo	56
4.2.6	Avaliação do efeito dos ciclos de geração no pH, tamanho e na concentração de NBs – nível semi-contínuo	56
4.3	Separação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado por flotação com MBs e NBs.....	56
4.3.1	Materiais e reagentes	56
4.3.2	Métodos	56
4.4	Flotação de óleo emulsificado com MBs e NBs.....	60
4.4.1	Materiais e reagentes	60
4.4.2	Métodos	60
4.5	Estudo em escala contínua (industrial): Floculação-flotação, seguida de ozonização (FFO) para tratamento de efluente e reúso de água na lavagem de veículos	65
4.5.1	Materiais e reagentes	65
4.5.2	Métodos	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	Caracterização de bolhas.....	70
5.1.1	Efeito do tempo de saturação na geração de NBs em nível de bancada... 70	
5.1.2	Avaliação de parâmetros de dispersão de gás obtidos com a bomba centrífuga multifásica	71
5.1.3	Efeito dos ciclos de geração de NBs no pH da água	72

5.1.4	Efeito da pressão de saturação e dos ciclos de geração no tamanho e na concentração de NBS.....	73
5.1.5	Efeito do tempo de vida no tamanho e concentração de NBs	82
5.2	Remoção de precipitados de Fe(OH) ₃ por flotação com MBs e NBs.....	83
5.2.1	Caracterização dos precipitados Fe(OH) ₃	83
5.2.2	Flotação de Fe (OH) ₃ com MBs e NBs	85
5.3	Flotação de óleo com MBs e NBs	91
5.4	Floculação-flotação com bomba multifásica, seguida de ozonização (FFO) para tratamento de efluente e reúso de água na lavagem de veículos	99
5.4.1	Aplicação do processo FFO.....	99
5.4.2	Avaliação de custos	102
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	104
7.	CONCLUSÕES	106
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
	PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À TESE.....	110
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
	APÊNDICE	126

1. INTRODUÇÃO

Os métodos de geração, caracterização e aplicações das nanobolhas (NBs) constituem áreas de pesquisa emergentes e em acelerado crescimento, especialmente nas últimas duas décadas. Este interesse é atribuído principalmente a importantes peculiaridades nas suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas, e ao potencial tecnológico nas mais distintas áreas, entre as quais está incluída a flotação avançada de poluentes aquosos.

As principais propriedades das NBs são a alta estabilidade, longevidade e rápida adesão em superfícies hidrofóbicas. Estas características têm ampliado o número de aplicações na medicina, na limpeza de superfícies, na indústria da mineração, em sistemas de geração de energia, na agricultura, na aceleração do metabolismo em espécies animais e vegetais, na remoção de poluentes e outras áreas diversas (LUKIANOVA-HLEB; MUTONGA; LAPOTKO, 2012; LUKIANOVA-HLEB *et al.*, 2014a, EBINA *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2013; TAKAHASHI; CHIBA, 2007, CRAIG, 2009, LIU; CRAIG, 2008; CAVALLI, R. *et al.*, 2015, EBINA *et al.*, 2013; LIU, S. *et al.*, 2013, AGARWAL *et al.*, 2011; FRAIM; JAKHETE, 2015). Nos processos de flotação mineral (assistida por NBs) de partículas finas e ultrafinas, por exemplo, estudos aplicados têm demonstrado que as NBs são responsáveis por aumentar os ângulos de contato na interface sólido/líquido/ar (utilizando carvão, fosfatos, quartzo e minério de cobre), o que aumenta a probabilidade de flotação devido a uma melhoria no mecanismo de adesão bolha-partícula e na estabilidade desses agregados. Outros benefícios reportados na flotação são o aumento na recuperação de partículas finas de carvão com a utilização de baixas concentrações de reagentes coletores e espumantes e o aumento da cinética do processo (SOBHY, 2013; FAN *et al.*, 2012, 2010a, 2010b, 2010c 2010d; SOBHY; TAO, 2013; SOBHY *et al.*, 2013).

Por outro lado, na flotação para remoção de poluentes em águas e efluentes líquidos, a literatura envolvendo NBs ainda é bastante escassa, especialmente no cenário nacional. Neste contexto, em pesquisas realizadas no LTM/UFRGS, descobriu-se que no processo conhecido como flotação por ar dissolvido (FAD), ocorre a geração conjunta de microbolhas (MBs) e NBs (CALGAROTO, WILBERG, RUBIO, 2014; CALGAROTO, 2014). Avanços na caracterização dessas NBs demonstraram o efeito do pH na carga superficial das NBs na presença de sais inorgânicos e substâncias tensoativas. Adicionalmente, estudos recentes demonstraram o potencial destas bolhas na separação de precipitados de amina e sulfato (AMARAL FILHO *et al.*, 2016; CALGAROTO, AZEVEDO, RUBIO, 2016). No entanto,

ainda são necessárias investigações sobre os procedimentos para a quantificação e uma geração efetiva (maior concentração de NBs por volume de água) destas NBs e uma melhor compreensão de suas propriedades interfaciais e estruturais. Poucos processos empregando NBs têm sido transferidos para o setor industrial e mais pesquisas na geração e aplicações sustentáveis dessas bolhas nanométricas são necessárias para viabilização de produtos tecnológicos na área de tratamento e reúso de águas e efluentes líquidos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese foi estudar e aprimorar métodos de geração e dispersão de NBs de ar em meio aquoso via cavitação hidrodinâmica e avaliar seu papel em aplicações da flotação na remoção de poluentes aquosos e no reúso de água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Desenvolver (projeto e montagem) um sistema (chamado nesta tese de *skid*) com bomba centrífuga multifásica, em regime semi-contínuo, para geração e caracterização de MBs e NBs de ar;
- ii. Caracterizar a geração de NBs de ar por bomba centrífuga multifásica em termos de tamanho, concentração, estabilidade e avaliar parâmetros de dispersão de ar, avaliando o efeito do número de ciclos de geração, tensão superficial, pressão de saturação, injeção de ar e velocidade de fluxo;
- iii. Avaliar, de forma comparativa, a concentração de NBs geradas em escala de bancada (vaso saturador) e em regime semi-contínuo;
- iv. Aplicar o processo de flotação com MBs e NBs conjuntas e com NBs isoladas na remoção de precipitados coloidais e nanopartículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, avaliando o efeito da pressão de saturação e do tempo de flotação na remoção destes precipitados (escala de bancada);
- v. Aplicar o processo de flotação com MBs e NBs conjuntas e com NBs isoladas na separação de emulsões óleo/água, após desestabilização/floculação, avaliando o efeito da concentração de floculante, pressão de saturação, cinética de flotação e condicionamento de flocos com NBs na redução do teor de óleo (escala de bancada);
- vi. Aplicar, em escala industrial (regime contínuo), o processo de floculação-flotação em coluna (com geração conjunta de MBs e NBs) via bomba centrífuga multifásica, e polimento com ozônio no tratamento de efluentes de lavagem de veículos para reúso de água; avaliando a viabilidade técnica e estimativa de custos e amortização dos custos do processo, pela análise de parâmetros de qualidade da água de reúso.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOBOLHAS (NB'S) – FUNDAMENTOS E CONCEITOS BÁSICOS

As NBs são domínios gasosos, com tamanho entre dezenas e centenas de nanômetros de raio de curvatura, não sendo possível visualizá-las com microscópios ópticos convencionais. Nesta tese, as NBs são definidas como bolhas menores do que 1 μm em diâmetro, embora o termo “nano” seja aplicado, na maioria dos casos, para tamanhos de, aproximadamente, 1-100 nm (ISO, 2008).

As NBs encontram-se basicamente sob três formas diferentes (Figura 1):

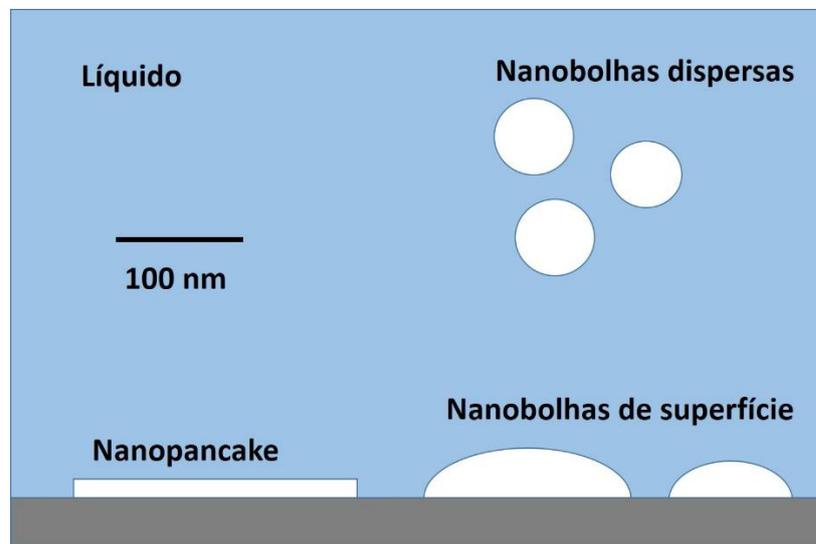


Figura 1. Esquema dos três tipos de ocorrência de NBs (Adaptado de SEDDON *et al.*, 2012)

- i. NBs de superfície, formadas na interface sólido-líquido como “calotas” esféricas, e com raios de curvatura entre 100-1000 nm (AGARWAL, 2005; BORKENT *et al.*, 2010; HAMPTON; NGUYEN, 2010; ISHIDA *et al.*, 2000; LOU *et al.*, 2000; PARKER; CLAESSON; ATTARD, 1994; TYRRELL; ATTARD, 2011; ZHANG *et al.*, 2004);
- ii. *Nanopancakes*, como estruturas quase-bidimensionais em uma interface sólido-líquido, com largura de centenas de nanômetros, mas altura inferior a 2 nm (SEDDON *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2009; ZHANG; MAEDA; HU, 2008);
- iii. NBs dispersas (*bulk*), no seio de soluções aquosas, com forma praticamente esférica e raios de curvatura entre 50-100 nm, e afetadas pelo movimento Browniano (CALGAROTO; WILBERG; RUBIO, J., 2014; JIN *et al.*, 2008; LIU, *et al.*, 2013;

OHGAKI *et al.*, 2010; SETTE; WANDERLINGH, 1962; USHIKUBO *et al.*, 2010; AN; LIU; CRAIG, 2015).

As pesquisas sobre NBs são relativamente recentes, porém em acelerado crescimento, especialmente na última década. Entre os tipos de NBs supracitados, o campo de investigação sobre as NBs de superfície é o mais consistente e amplamente estudado. Os estudos básicos sobre as *nanopancakes* está crescendo, mas a real forma e estrutura destes domínios gasosos ainda é desconhecida. As NBs dispersas constituem um tema de pesquisa mais recente, em desenvolvimento, e com um elevado potencial tecnológico.

O primeiro relato da presença de NBs (de superfície) foi o estudo de Parker *et al.* (1994), que mediu a força de atração e separação entre duas superfícies hidrofóbicas imersas em água. Os autores especularam que a força de interação de longo alcance entre as superfícies era atribuída a pontes de NBs de superfície que conectam as superfícies. A invenção de técnicas de varredura por sonda, particularmente a microscopia de força atômica em modo intermitente (MFA-MI), permitiu a visualização direta das NBs de superfície. A primeira evidência experimental das NBs de superfície foi reportada por Ishida *et al.* (2000) e Lou *et al.* (2000), que obtiveram imagens de NBs em diferentes substratos utilizando MFA-MI. Seis anos mais tarde, Ishida e Higashitani (2006) demonstraram que as forças de interação de longo alcance entre duas superfícies hidrofóbicas eram, de fato, relacionadas à presença de NBs de superfície.

Atualmente, as NBs de superfície podem ser detectadas utilizando diferentes técnicas de microscopia, especialmente MFA-MI (HAMPTON; NGUYEN, 2010; LOU *et al.*, 2000). Chan e Ohl (2012) e Karpitschka *et al.* (2012) utilizaram microscopia de fluorescência de reflexão interna total para obter imagens de NBs aderidas a superfícies de vidro hidrofobizadas. As NBs dispersas têm sido caracterizadas utilizando as técnicas de espalhamento de luz dinâmico (*dynamic light scattering* – DLS), difração a laser, medição de massa ressonante (ZHOU *et al.*, 2016) e por análise de rastreamento de nanopartículas (*nanoparticle tracking analysis* – NTA) (LIU *et al.*, 2013).

3.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS NANOBOLHAS

O tamanho das NBs depende essencialmente das propriedades químicas da solução, da presença de íons (por exemplo, OH⁻), surfactantes, óleos, além da técnica experimental utilizada para a geração dessas bolhas (CALGAROTO; WILBERG; RUBIO, 2014). Fan *et al.* (2010a) estudaram dois diferentes métodos de geração e a influência destes no tamanho das NBs

geradas. Segundo os autores, as bolhas geradas por um tubo de cavitação eram duas vezes menores do que aquelas geradas por um misturador estático.

No LTM/UFRGS, um estudo das propriedades interfaciais (potencial zeta) e tamanho das NBs foi realizado em função do pH do meio, utilizando NaCl como eletrólito suporte, na presença de reagentes tensoativos aniônico e catiônico (CALGAROTO; WILBERG; RUBIO, 2014). Os autores reportaram que tanto o tamanho quanto o potencial zeta das NBs dependem do pH do meio. Os maiores tamanhos de NBs (720 nm) foram encontrados próximos ao ponto isoelétrico ($pI = 4,5$), onde essas bolhas encontram-se praticamente neutras (+ 5 mV). Por outro lado, de acordo com os autores, quanto maior a densidade de carga das NBs (+ 22 mV) menores são os tamanhos resultantes, principalmente em valores de pH baixos (pH = 2; tamanho = 120 nm). Da mesma forma, em meio alcalino (pH 10), foi observado um aumento significativo da carga negativa das bolhas (-59 mV).

Outros estudos sobre a influência do uso de tensoativos (ou espumantes) no tamanho das bolhas geradas são todos focados em macro ou microbolhas (CHO; LASKOWSKI, 2002; LASKOWSKI *et al.*, 2003; GRAU *et al.*, 2005). Cho e Laskowski (2002) evidenciaram que o tamanho e a distribuição de tamanho das bolhas diminuem com o aumento na concentração de reagentes tensoativos e conseqüente diminuição da tensão superficial. Os autores concluíram que o efeito da adição destes reagentes permite controlar o tamanho das bolhas, evitando a coalescência entre as mesmas. Assim, existe uma concentração crítica de coalescência – CCC, acima da qual não ocorre coalescência. A coalescência entre as bolhas (inexistente quando isoladas em solução) ocorre em concentrações de tensoativo menores que a CCC, sendo que cada tensoativo irá apresentar uma CCC diferente e específica.

Ushikubo *et al.* (2010) empregaram um equipamento com a técnica DLS, que detecta o movimento Browniano das bolhas através da técnica de espalhamento de luz dinâmico, para medir o diâmetro de NBs de oxigênio. Os tamanhos obtidos foram da ordem de 135 nm e, após sete dias de observação, os autores reportaram uma baixa variação (aumento) do tamanho médio das NBs para, aproximadamente, 270 nm. Adicionalmente, (KUKIZAKI; GOTO, 2006) estudaram o diâmetro de nanobolhas geradas por uma membrana de emulsificação SPG (*Shirasu porous glass – Shirasu membrane Co., Ltd*) com diâmetro de 43-85 nm. Segundo os autores, as NBs formadas possuem diâmetros médios de cerca de 360-720 nm, que variam de acordo com o tamanho dos poros da membrana utilizada. As medidas de diâmetro foram realizadas por um equipamento analisador de tamanho de partículas por difração a laser

(SALD2100, Shimadzu Co. Ltd., Japão), que permite a detecção de bolhas com intervalo de tamanhos entre 0,03 – 1000 μm .

3.3 ESTABILIDADE DAS NANOBOLHAS

Apesar da utilização crescente de avançadas técnicas de análise e de um elevado número de publicações comprovando claramente a existência das NBs, existem questões ainda não elucidadas referentes à formação e estabilidade das mesmas. O fato mais intrigante é com relação à notável longevidade destas bolhas. Após a formação, as NBs têm se mostrado estáveis por dias e até meses. Este fenômeno desafia a termodinâmica clássica, especificamente com relação à Equação 1, a chamada “equação de Young – Laplace”, a qual permite calcular a pressão interna de uma bolha (ADAMSON; GAST, 1997)

$$P_g = P_l + 2 \frac{\gamma}{r} \quad (1)$$

onde P_g e P_l são a pressão do gás no interior da bolha e do líquido (no exterior da bolha), respectivamente; γ é a tensão superficial do líquido ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) e r é o raio da bolha (m).

Assim, a diferença de pressão entre o gás (interior) e o líquido (exterior) é inversamente proporcional ao raio da bolha. Uma macrobolha com 1 mm de diâmetro, por exemplo, possui uma pressão interna de 0,102 MPa, enquanto que uma MB com 10 μm de diâmetro possui uma pressão interna de 0,130 MPa (utilizando $\gamma = 72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, MILLERO, 2001).

Devido a esta alta pressão de gás no interior da bolha, a dissolução de gás no líquido aumentaria, de acordo com a lei de Henry (Equação 2, ATKINS; de PAULA, 2006),

$$P_i = c_i K_i \quad (2)$$

onde c_i é a molalidade da espécie “i” dissolvida no líquido saturado ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), K_i é a constante da lei de Henry ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}$) e P_i é a pressão parcial da espécie “i” na fase gasosa (Pa), definido por $P_i = x_i P_g$; onde x_i é a fração molar de “i” na fase gasosa.

Com o aumento da dissolução do gás no líquido, as bolhas tendem a diminuir de tamanho e colapsar. Portanto, bolhas menores possuem uma taxa de colapso maior do que bolhas maiores. A equação de Young – Laplace, portanto, é aceita para descrever a pressão interna de macro e MBs. A questão é se existiria um valor limite aproximado de raio da bolha para a validade desta equação. Na escala nanométrica, uma bolha com raio de 100 nm, por exemplo, apresentaria uma pressão interna de 1,5 MPa na água (utilizando uma $\gamma = 72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), e provavelmente não seria estável em uma dispersão aquosa sob pressão atmosférica. Dessa forma, o tempo de vida de uma NB seria curtíssimo. Ljunggren e Eriksson (1997) postularam que as NBs com

raios de 10 e 100 nm teriam tempos de vida da ordem de 1 e 100 μ s, respectivamente, de acordo com esta hipótese. Estes cálculos foram feitos com base na difusão de moléculas de gás dissolvido proveniente de bolhas de gás esféricas para determinar a taxa de diminuição de tamanho. A equação de Young – Laplace e a lei de Henry (Equação 2) foram consideradas neste cálculo.

Por outro lado, Nagayma; Tsuruta e Cheng (2006) reportaram que a Equação 2, da Lei de Henry, não é aplicável às NBs. Utilizando simulação por dinâmica molecular, os autores concluíram que a quantidade de moléculas de vapor d'água no interior de uma NB é muito pequena, e portanto, insuficiente para promover uma pressão elevada para suportar o equilíbrio de forças com o lado externo da bolha. Assim, a interface vapor-líquido desempenharia um papel importante para manter o equilíbrio de forças nas NBs e, portanto, as NBs seriam estáveis mesmo em uma pressão interna baixa.

Ainda, Hemmingsen (2002) reporta que a Equação 2 não seria aplicável a bolhas muito pequenas porque a tensão superficial é enormemente afetada pela curvatura da interface e pela pressão interna de gás nesta dimensão. Tolman (1949) calculou de forma teórica a tensão superficial para uma gota de líquido e concluiu que, para gotas pequenas, a tensão superficial deveria diminuir significativamente. Ou seja, a tensão superficial seria modificada com a curvatura da interface gás-líquido, e, portanto, a pressão interna de uma bolha muito pequena deveria também ter uma maior magnitude.

Assim, os mecanismos que tornam as NBs estáveis ainda não foram totalmente elucidados e, portanto, constituem um tema em aberto e bastante intrigante no meio acadêmico. Diferentes teorias têm sido propostas para explicar a estabilidade das NBs de superfície e NBs dispersas.

3.3.1 Estabilidade de NBs de superfície

Duas explicações possíveis foram apresentadas para a estabilidade de NBs de superfície. Ducker (2009) propõe que estas bolhas são revestidas por uma camada de “contaminante” na interface gás-líquido, a qual reduz a tensão superficial e aumenta o ângulo de contato do gás, evitando a difusão de gás do interior da bolha. Outra teoria, proposta por Brenner e Lohse (2008), é que o gás é difundido de parte desta interface, mas este fluxo de saída é compensado por um fluxo de entrada de gás em outras regiões da interface, de forma que as NBs permanecem estáveis em um estado de equilíbrio dinâmico.

Com relação a teoria da contaminação proposta por Ducker, Borkent *et al.* (2010) explorou o efeito de diferentes tipos de cantilever de MFA no ângulo de contato das NBs. Os contaminantes resultaram na medição de diferentes ângulos de contato, o que estaria de acordo com a teoria da contaminação. A dependência do ângulo de contato e da pressão de Laplace na fração de impurezas na interface gás-líquido foi avaliada por Das; Snoeijer e Lohse (2010). A pesquisa mostrou que o ângulo de contato da fase gasosa e a pressão interna diminuíram significativamente com o aumento da fração de impurezas, o que também estaria em conformidade com a teoria da contaminação. Entretanto, os autores argumentam que esta diminuição não seria suficiente para explicar a enorme estabilidade das NBs. Um possível mecanismo de estabilidade sugere que as NBs estariam circundadas por hidratos de clatrato, formando uma estrutura cristalizada, em que pequenas moléculas não-polarizadas impediriam a difusão do gás do interior das NBs no seio do líquido (DENDY SLOAN, 2003; MASTNY; MILLER; DE PABLO, 2008; ZANGI, 2004). Porém, a técnica de MFA detectou que as NBs são capazes de deformarem-se e coalescerem, contrariando este mecanismo (SUN *et al.*, 2016). Por outro lado, algumas teorias contestam a teoria da possível contaminação. Uma delas sugere que as NBs são encontradas em muitos sistemas diferentes e formadas por distintas técnicas e configurações (SEDDON *et al.*, 2012). Assim, a contaminação “universal” é questionada, embora a água ultrapurificada contenha contaminantes suficientes para alterar a condição hidrodinâmica das bolhas, sendo necessárias técnicas extremamente avançadas para remover estes contaminantes (PARKINSON *et al.*, 2008).

Ainda, Weijjs e Lohse (2013) consideraram que a presença de contaminantes pode reduzir a tensão superficial, embora a magnitude desta variação não tenha efeito sobre a escala de tempo de difusão de gás; assim, o tempo de vida das NBs não estaria relacionado a tensão superficial. De acordo com Craig (2011), a tensão superficial é de fato a força motriz da difusão de NBs, porém, de acordo com a lei de Henry, o teor de gás aumenta correspondentemente com o aumento da pressão, e assim, o gás interior das NBs levaria mais tempo para se difundir totalmente. Por outro lado, uma tensão superficial mais alta aumenta a pressão de Laplace e, portanto, favorece o mecanismo de dissolução. Contudo, a concentração de gás no interior das bolhas também aumentaria e estes dois efeitos se anulariam (SUN *et al.*, 2016).

A influência dos reagentes tensoativos na formação e estabilidade das NBs foi estudada por Zhang *et al.* (2012). No processo de produção de NBs de superfície pela técnica de troca de solventes, os autores reportaram que soluções com dodecil sulfato de sódio (SDS) acima da concentração miscelar crítica (CMC) e a limpeza do substrato com soluções de surfactante teve

um efeito muito reduzido na estabilidade das NBs. Quando a concentração das soluções com SDS foi 5 vezes a CMC, a matéria orgânica absorvida na interface gás-líquido estaria solubilizada, o que eliminaria o efeito dos contaminantes em evitar a difusão de gás; entretanto, o tempo de vida das NBs praticamente não foi alterado. Ainda, a adição de surfactantes insolúveis reduziu significativamente o número de NBs em seu processo de formação. Concluiu-se que existe uma grande diferença entre os resultados da pesquisa de Zhang e a teoria da contaminação.

Complementarmente a teoria de equilíbrio dinâmico, Seddon *et al.*, (2011) publicaram um modelo para a estabilidade das NBs baseado na teoria de que o gás no interior de uma NB é do tipo de *Knudsen*. Neste modelo, a geração de um fluxo de líquido em massa seria responsável por forçar o gás difuso a permanecer local. Em função das superfícies hidrofóbicas possuírem interações hidrofóbicas com as moléculas de gás dissolvidas em solução, o que é ainda mais significativo na linha de contato de três fases, as moléculas de gás estão concentradas nessa região.

A pesquisa teórica e o uso da dinâmica molecular (DAMMER; LOHSE, 2006; DOSHI *et al.*, 2005; MAMATKULOV *et al.*, 2004) indicaram que existia uma camada com densidade de água empobrecida na interface sólido-líquido de superfícies hidrofóbicas em uma faixa de 2,5 – 15 Å, onde a densidade da água diminuía e a estrutura da água era modificada. O gás dissolvido se acumularia nesta camada empobrecida como um “reservatório” (LU; YANG; HWANG, 2012; PENG; HAMPTON; NGUYEN, 2013), e a densidade de gás excederia em até duas ordens de magnitude aquela do seio do líquido. Esta interação entre superfícies hidrofóbicas e moléculas de gás dissolvido é um fator muito importante na acumulação local de gás.

3.3.2 Estabilidade de NBs dispersas

As NBs dispersas se diferem das NBs de superfície de duas maneiras importantes (SEDDON *et al.*, 2012). Primeiramente, a curvatura das NBs de superfície é relativamente baixa para o tamanho das mesmas devido aos altos ângulos de contato que formam com as respectivas superfícies de substratos, enquanto que o tamanho das NBs dispersas é diretamente refletido em suas curvaturas. Ou seja, para um determinado volume, uma NB dispersa possui um raio de curvatura muito inferior (CRAIG, 2011). Dessa forma, as NBs dispersas possuem pressões de Laplace (internas) maiores do que as NBs de superfície com um mesmo volume, o que

favoreceria a dissolução destas bolhas. A segunda diferença é o fato das NBs dispersas serem “móveis”, enquanto que as NBs de superfície são frequentemente imóveis. Assim, as NBs dispersas podem colidir mais facilmente com as paredes do recipiente que as contém, ou umas com as outras, e, portanto, coalescendo ou ascendendo e se rompendo na interface líquido/ar, resultando em uma maior instabilidade. Esta mobilidade das NBs dispersas requer, portanto, uma estabilidade contra a coalescência com outras bolhas ou interfaces (SEDDON *et al.*, 2012). Uma possível explicação para a estabilidade destas NBs dispersas é o fato de que a presença de material adsorvido na interface ar/líquido possa reduzir (JIN *et al.*, 2007) ou se opor (DUCKER, 2009) à tensão superficial e, portanto, diminuir ou remover a força motriz para dissolução. Este material também pode proteger as NBs contra colisões em paredes, contra outras NBs e contra a interface livre. De acordo com Seddon *et al.* (2012), as NBs dispersas são estáveis devido a ação combinada de um número de fatores, os quais são necessários para conferir estabilidade cinética:

1. Em função das NBs serem muito pequenas, a força de flutuabilidade das mesmas também é muito pequeno. Conseqüentemente, as NBs dispersas ascendem em uma velocidade muito baixa até a superfície livre. Uma bolha com raio de 100 nm possui uma velocidade de ascensão, devido a flutuabilidade, de 20-30 nm.s⁻¹ (HENRY *et al.*, 2008). Assim, em função deste fenômeno, predominam os fluxos convectivos.
2. Forças hidrodinâmicas repulsivas e eletrostáticas de dupla camada possuem atuação na estabilização de NBs dispersas. Isto é, a coalescência entre as NBs e as interações entre NBs x paredes do recipiente e NBs x superfície livre são contrapostas pelas forças eletrostáticas e hidrodinâmicas repulsivas. A repulsão eletrostática de dupla camada emerge na medida em que a interface ar/água é carregada negativamente (CREUX *et al.*, 2007), enquanto que a repulsão hidrodinâmica é oriunda do movimento Browniano das NBs dispersas. Os eletrólitos, por sua vez, podem inibir ou reduzir a coalescência de bolhas, mas não impedir por completo. Este fenômeno foi demonstrado ser um efeito puramente dinâmico e, portanto, relevante apenas a NBs onde se possa prevenir a coalescência durante uma rápida colisão. Entretanto, as NBs não estariam estabilizadas contra a coalescência quando o tempo de colisão fosse longo.
3. O grau de “metaestabilidade” pode ser atingido quando as bolhas se formam a partir de uma solução supersaturada (SEDDON *et al.*, 2012). Isto pode ocorrer se um grande número de NBs é produzido. Assim, a dissolução das menores NBs dispersas levaria a

solução a se tornar supersaturada com respeito a pressão atmosférica. As maiores NBs dispersas estariam em equilíbrio até que o gás de difusão de solução reduzisse a pressão abaixo da pressão de equilíbrio para as bolhas maiores.

Um estudo por Weijs; Seddon e Lohse (2012) utilizou simulações dinâmicas moleculares que mostraram que NBs individuais que fazem parte de grandes aglomerados de NBs são estabilizadas pela presença das NBs adjacentes, de forma que estas previnem o fluxo difusivo de moléculas gasosas do interior da NB para o líquido. Quando a concentração de NBs dispersas é reduzida (pelo aumento da distância de separação das mesmas) elas deixam de ser estáveis. Assim, hipoteticamente, as NBs dispersas só poderiam existir por longos períodos em altas concentrações.

Weijs *et al.* (2012) demonstraram que as NBs dispersas são estáveis se a razão entre seu espaço interespacial L e o seu raio (R) for suficientemente pequeno. No trabalho de Ohkaki *et al.* (2010), altas concentrações de NBs dispersas foram reportadas, e a razão L/R foi próximo a 7.

3.4 MÉTODOS DE GERAÇÃO DE NB'S

Diversos autores têm estudado o processo de geração de NBs através dos mais variados métodos e sistemas. Dentro deste contexto, a geração de NBs tem sido feita pelos seguintes métodos principais.

3.4.1 Troca de solvente

A técnica de troca de solvente consiste na indução de uma condição de supersaturação de gás na interface de uma superfície hidrofóbica com a água e em um dos primeiros métodos utilizados no meio científico para geração de NBs de superfície (CRAIG, 2011; HAMPTON; DONOSE; NGUYEN, 2008; LOU *et al.*, 2000; PAXTON *et al.*, 2004; TYRRELL; ATTARD, 2011; ZHANG, *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2005; ZHANG; KHAN; DUCKER, 2007; ZHANG *et al.*, 2012). Gases atmosféricos como nitrogênio e oxigênio estão presentes na água em quantidades milimolares sob pressão atmosférica e temperatura ambiente. Em muitos solventes, quantidades ainda maiores destes gases estão dissolvidas. Para geração de NBs, são utilizados solventes miscíveis em água e com grande solubilidade de gases atmosféricos, sendo o etanol o mais comumente empregado devido a sua grande disponibilidade e alta pureza. Assim, o substrato hidrofóbico é imerso em etanol e então o etanol é “deslocado” e “substituído” por água. O etanol causa uma maior molhabilidade de substratos hidrofóbicos e, portanto, o etanol

que se encontra junto a superfície não é facilmente deslocado, mas como é miscível com a água ele irá se misturar com a fase aquosa. Ao fazer isto, os gases que estavam dissolvidos no etanol “precipitam” na interface, produzindo NBs na medida em que a solubilidade do gás na fase aquosa é excedida.

Entretanto, este método é utilizado somente em nível de laboratório, em estudos básicos sobre as NBs, não tendo sido reportadas aplicações em maior escala ou industrialmente.

3.4.2 Cavitação

A cavitação é o processo de formação, crescimento e subsequente colapso de cavidades de gás e/ou vapor em um fluido líquido (WESTWATER, 1964). O processo envolve a criação de novas interfaces gás/líquido e, portanto, é necessário ultrapassar uma determinada barreira energética, sendo o primeiro estágio definido como “nucleação”. Este “*input*” energético causa uma flutuação local de pressão (por exemplo, cavitação acústica) ou um aumento na velocidade de fluxo, a partir de dispositivos hidráulicos (cavitação hidrodinâmica), o que ocasiona a redução da pressão local abaixo da pressão de vapor do líquido (BALASUNDARAM; HARRISON, 2006; GOGATE; PANDIT, 2001; YOUNG, 1989). Sob estas condições, cavidades de vapor são formadas para contrabalancear o gradiente de pressão local (YOUNG, 1989). Estas cavidades colapsam ao serem submetidas a uma região de pressão relativamente alta no líquido, liberando altas quantidades de energia em um curto período de tempo (mili- ou micro-segundos!). Alguns autores reportam que no momento em que uma cavidade colapsa, as pressões locais podem atingir valores da ordem de 100-5000 atm, e a temperatura, à valores entre 1000 – 5000 °C (BRENNEN, 1995; DIDENKO; SUSLICK, 2002; FLANNIGAN; SUSLICK, 2005; GOGATE; PANDIT, 2001; LOHSE, 2005; MCNAMARA; DIDENKO; SUSLICK, 1999).

De acordo com Fan *et al.* (2010a), de todos os tipos de cavitação, a cavitação acústica e hidrodinâmica são as mais fáceis de escalonar, operar e controlar por condições geométricas e operacionais, especialmente a velocidade de fluido. Os autores sugerem que a cavitação hidrodinâmica é um dos métodos mais baratos e energeticamente eficientes de gerar cavitação com equipamentos simples e de baixo custo de manutenção.

Cavitação acústica

Na cavitação acústica, variações da pressão no líquido são induzidas por ondas sonoras, geralmente ultrassom (16 kHz – 100 MHz) (GOGATE *et al.*, 2006).

No grupo de pesquisa de Masayoshi Takahashi, no Japão (“*Institute for Environmental Management Technology*”, no “*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*”) foi desenvolvido um método de formação de NBs que envolve a estimulação física de MBs geradas previamente com um aerador, utilizando um equipamento de Ultrassom, e levando a um “violento colapso adiabático” destas MBs, reduzindo e estabilizando o tamanho das mesmas abaixo de 200 nm. Este método foi objeto de patentes industriais (CHIBA; TAKAHASHI, 2007a, 2007b).

Cho *et al.* (2005) investigaram o comportamento eletrocinético de NBs geradas por ultrasonicação em termos da estabilidade, distribuição de tamanho e potencial zeta das bolhas. Os autores reportaram que quando as soluções aquosas foram sonicadas com um eletrodo de paládio, NBs foram formadas em alguns minutos e os tamanhos e distribuição de tamanhos permaneceram constantes por até 1 h. Ainda, o tamanho de bolha diminuiu com a adição de sais e aumentos com a adição de reagentes tensoativos. Os autores postularam que as bolhas foram formadas por dois mecanismos: cavitação na água pela intensa energia sônica seguida da evaporação da água e difusão de surfactantes; e cavitação nas micelas formando uma interface ar-hidrofóbica.

Cavitação hidrodinâmica

Estudos de geração de NBs por redução brusca da pressão por cavitação hidrodinâmica já foram publicados por alguns autores (FAN *et al.*, 2010a, 2010b, 2010c; ZHOU *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 1997). O processo de cavitação hidrodinâmica envolve etapas de aparecimento/crescimento das cavidades – evaporação e expansão de gás, e de colapso das mesmas - condensação e compressão de gás. Portanto, termodinamicamente, pode-se concluir que o aparecimento/crescimento das cavidades demanda energia da interface líquida, enquanto o colapso destas libera energia ao meio. A Equação 3, de Bernoulli, expressa esse balanço energético (FAN *et al.*, 2010a):

$$P + \frac{1}{2}pU^2 = C \quad (3)$$

onde U é a velocidade superficial do fluido, C é constante, P é a pressão e p é a densidade do líquido. Rearranjando a Equação 3, tem-se a Equação 4 a seguir,

$$U^2 + \frac{2P}{\rho} = \frac{2C}{\rho} \quad (4)$$

onde observa-se que a pressão será negativa quando a velocidade superficial do fluido exceder

$$\sqrt{\frac{2C}{\rho}}.$$

De acordo com Gogate e Pandit (2001), as propriedades físico-químicas do líquido são os parâmetros mais importantes do processo de cavitação hidrodinâmica, sendo as principais a pressão de vapor do líquido, viscosidade do líquido, temperatura do líquido, tensão superficial, presença de gases dissolvidos, e compostos químicos presentes, tais como surfactantes, óleos e fases imiscíveis. Os autores explicam que a pressão de vapor da fase líquida constitui um papel importante na dinâmica de cavitação. É difícil, por exemplo, induzir a cavitação em solventes puros com baixa pressão de vapor. Com o aumento da pressão de vapor, a pressão de colapso diminui e o tempo de vida das cavidades transientes aumenta. Quando a viscosidade do líquido aumenta, a força requerida para ultrapassar a força de coesão natural que mantém o líquido contínuo aumenta, e o diferencial de pressão e a energia requeridas para gerar a cavitação aumentam. Da mesma forma, com o aumento da temperatura, a pressão de vapor também aumenta, e a viscosidade, a tensão superficial e a solubilidade dos gases diminuem. Uma vez que a solubilidade do gás é um parâmetro-chave para nucleação de uma cavidade e o aumento na temperatura reduz a solubilidade do gás, temperaturas elevadas reduzem a ocorrência de cavitação.

Existem diversos dispositivos hidráulicos (tubos de cavitação) utilizados na cavitação hidrodinâmica, entre eles: discos de orifício, válvulas de agulha, bocais e tubo Venturi. Este último, é o dispositivo mais amplamente utilizado. Saracoglu (2013) reportaram as seguintes vantagens da utilização do Venturi sobre os demais dispositivos:

- Menor suscetibilidade ao entupimento (redução e expansão gradual de diâmetro antes e depois da garganta do Venturi, respectivamente) em escala industrial;
- A perda de carga dos outros dispositivos pode ser de 3 a 4 vezes mais alta do que a do Venturi. Esta baixa perda de carga resulta em um impacto mínimo na capacidade da bomba em uma planta industrial;
- A capacidade de variação do comprimento da garganta do Venturi permite que a pressão crítica possa ser mantida para propiciar a expansão de núcleos de gás no fluido.

O fluxo líquido através de um tubo Venturi oferece uma condição ideal para ocorrência da nucleação (estrutura na faixa do sub-micrômetro), em regiões de baixa pressão formadas na

garganta do dispositivo, e colapso com a recuperação (aumento) da pressão na seção divergente (KNAPP *et al.*, 1975). O fluxo hidrodinâmico formado na garganta do Venturi pode induzir/forçar gradientes de pressão mais acentuados; e se a pressão estática na garganta alcança um determinado valor crítico, este “*hot spot*” se torna um sítio para ruptura do líquido e o consequente crescimento de um núcleo de cavitação na forma de nuvens de bolhas preenchidas com vapor e gás.

A magnitude e intensidade de cavitação em fluxo em tubo Venturi tem sido frequentemente descrita em termos de um parâmetro adimensional clássico chamado de número de cavitação (KNAPP *et al.*, 1975, MISHRA; PELES, 2006; YOUNG, 1989), definido como σ_v , conforme a Equação 5,

$$\sigma_v = \frac{P_2 - P_v}{\frac{1}{2} \rho V_{th}^2} \quad (5)$$

onde P_2 é a pressão de saída, que causa a cavitação; $V_{th} = Q/A_{th}$ é a velocidade superficial média no orifício da garganta; P_v é a pressão de vapor do líquido; A_{th} é a área da garganta do Venturi; e ρ é a densidade do fluxo incompressível (água). O σ_v é utilizado para expressar o potencial de um fluxo para cavitatar.

Zhou *et al.* (1997) demonstraram experimentalmente a formação de bolhas (pelo método de transmissão de luz) por cavitação hidrodinâmica utilizando um tubo Venturi. Os autores reportaram que a partir de uma velocidade superficial de fluxo 16 m/s (induzida pelo dispositivo) inicia-se a formação de bolhas (Figura 2). Com a adição de surfactantes, a velocidade requerida para a formação de bolhas foi reduzida apenas marginalmente segundo os autores; entretanto, a quantidade de bolhas formadas aumentou significativamente. Também foi observado que a adição de pequenas frações de ar (menos de 3% do volume do líquido) resultou na redução da velocidade de fluxo requerida (de 16 m.s⁻¹ para 5-7 m.s⁻¹) e em um maior número de bolhas gerado. Não são revelados detalhes do dispositivo, apenas o diâmetro de garganta do Venturi é mencionado no artigo (1,3 mm).

Similarmente, Peng e Xiong (2013) desenvolveram e otimizaram um processo de flotação em coluna com geração de NBs (distribuição de tamanho com picos da ordem de 80 nm e 700 nm) via tubo de Venturi para separação de partículas grossas e ultrafinas de carvão. Os autores reportaram os seguintes valores de projeto para o tubo Venturi: $D_t / D_o = 0,2-0,5$; ângulo da seção convergente = 18-21°; ângulo da seção divergente = 11°-12°. Foi destacado pelos autores que o dimensionamento deve considerar as dimensões da coluna de flotação, a capacidade de

carregamento de sólidos (*lifting power*), as características da polpa, a taxa de aplicação, entre outros parâmetros.

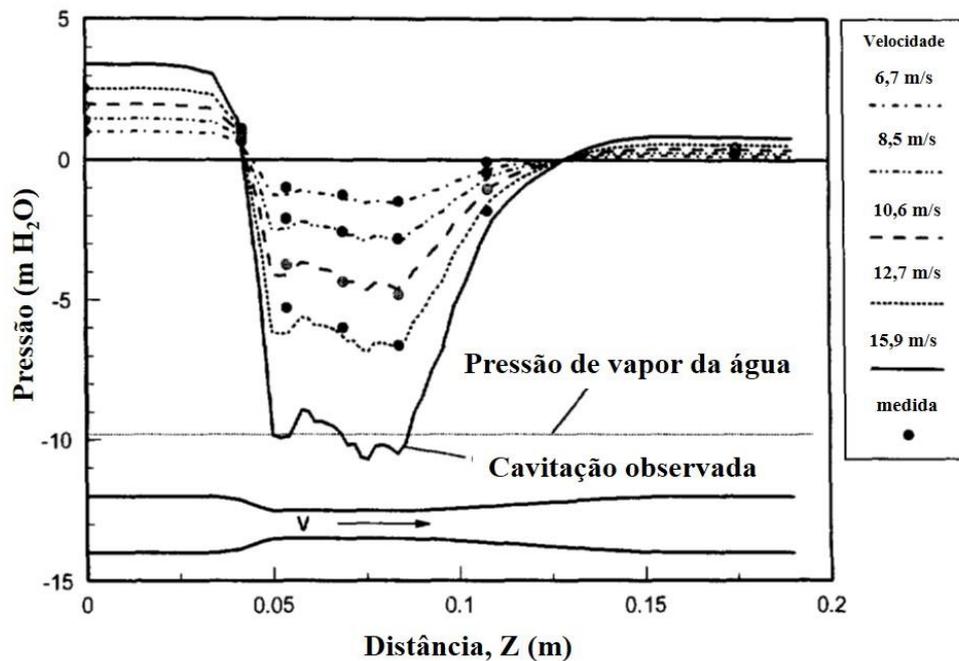


Figura 2. Ilustração esquemática mostrando a comparação da mudança de pressão teórica e medida através do tubo de cavitação (sem adição de ar e reagentes químicos). Adaptado de Zhou *et al.* (1997).

Técnicas emergentes de cavitação hidrodinâmica

Petkovšek *et al.* (2013, 2015) desenvolveram um cavitador hidrodinâmico compacto, que comporta duas unidades em um só dispositivo (bomba e cavitador). Este dispositivo é baseado no design de uma bomba centrífuga com um rotor modificado e um estator adicional. O rotor e o estator possuem geometria especial de projeto, que causa oscilações de pressão repetitivas e periódicas. A pressão alternativamente baixa (abaixo da pressão de vapor) e alta resulta na cavitação. No momento em que o rotor e o estator se aproximam, a geometria entre eles simula a condição de uma seção de um tubo Venturi. O líquido entre eles é forçado a acelerar, o que causa uma queda de pressão local. Assim, quando a pressão é reduzida abaixo da pressão de evaporação, o líquido evapora (cavita). Este tipo de cavitação formada dentro da câmara de tratamento é também chamado de cavitação por cisalhamento, onde as estruturas de cavitação são formadas devido às forças de cisalhamento, causadas pelo movimento relativo do rotor, estator e o líquido entre eles.

Wu *et al.* (2009) desenvolveram uma técnica de cavitação hidrodinâmica utilizando vácuo parcial (sucção) ao invés do método convencional por pressão positiva (extrusão). Nesta

técnica, o tubo de cavitação (orifício de sucção) é posicionado na tubulação de sucção de uma bomba e as pressões de entrada e saída são mantidas mais baixas, respectivamente, em pressão atmosférica e pressão de vácuo. Diferentes gases (por exemplo, ar atmosférico e ozônio), podem ser injetados após o orifício, no ramal de sucção da bomba. Os autores reportaram condições otimizadas de processo utilizando uma pressão de vácuo de 23 kPa e um orifício de 5 mm. Em comparação com a extrusão, a eficiência energética da técnica de sucção foi maior (500 W na sucção e 840 W na extrusão) na remoção de clorofórmio, estimada em 608 mmol.kWh⁻¹.

3.4.3 Nanomembranas

Um método alternativo de geração de NBs é o emprego de membranas nanoporosas, gerando nanobolhas com diâmetros médios de 100 nm. Um grupo de pesquisa britânico (ZIMMERMAN *et al.* 2011; ZIMMERMAN *et al.*, 2008) descreveu esta técnica como sendo um mecanismo energético eficiente para a geração de NBs, que teriam o mesmo tamanho dos poros das membranas utilizadas na dispersão. A técnica envolve a utilização de um oscilador de fluido, responsável por controlar a frequência de oscilação, e de acordo com os autores, as propriedades umectantes da superfície da membrana têm uma influência direta sobre o tamanho das bolhas geradas. Em geral, as superfícies hidrofílicas teriam uma fina camada umectante entre a bolha e o material dos poros, e, portanto, o gás, por sua vez, hidrofóbico, não se adere às superfícies sólidas da membrana. Deste modo, as bolhas seriam geradas e projetadas numa velocidade suficientemente alta para fora dos poros, sob fluxo constante.

Kukizaki e Goto (2006) também estudaram uma técnica para a produção de NBs com membranas nanoporosas uniformes que alcança sub-100 nm bolhas usando poros de 10 nm de fluxo constante. O fluxo oscilatório da técnica *fluidic oscillation* tem a promessa de reduzir a disparidade de tamanho entre a bolha produzida e os poros, quebrando o equilíbrio entre as forças flutuantes e as forças de molhabilidade, que são normalmente atribuídos à bolha resultante sendo lançada em um tamanho de ordem de grandeza maior do que o dos poros. Os mecanismos de liberação devem ser eficazes em condições de microgravidade, como todas as outras forças de interação de fluidos dominam a flutuabilidade em escalas sub-mícron. De acordo com os autores, a taxa de fluxo linear deve ser tão pequena quanto possível e a frequência tão grande quanto possível para miniaturizar MBs para NBs a partir desta abordagem. Com o oscilador usado para criar as MBs atinge-se frequências fundamentais da ordem de 1-100 Hz. Uma miniaturização do oscilador fluídico pode aumentar as oscilações no

regime para a ordem de kHz necessária para produzir NBs. Outros projetos de osciladores fluídicos poderiam alcançar dezenas de kHz.

3.5 APLICAÇÕES DAS NB'S

As propriedades e particularidades das NBs têm levado a um grande aumento do número de aplicações nas mais distintas áreas nos últimos dez anos. Em função da grande diversidade destas áreas, a seguir é feita uma subdivisão, na forma de lista, das principais aplicações que foram exploradas e/ou reportadas até o momento na literatura.

- Aceleração de metabolismo vegetal e de crustáceos (EBINA *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2013; TAKAHASHI; CHIBA, 2007);
- Limpeza e desincrustação de superfícies sólidas (CRAIG, 2009; LIU; CRAIG, 2008; USHIDA; HASEGAWA; TAKAHASHI *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2008; YANG; DUISTERWINKEL, 2011);
- Agentes de contraste em ultrasonografia (MAI *et al.*, 2013; PERERA *et al.*, 2014; RANGHARAJAN *et al.*, 2015; XING *et al.*, 2010);
- Desinfecção utilizando gás ozônio (CHEN, 2009; CHIBA; TAKAHASHI, 2012);
- Carreadores de drogas em células cancerígenas (LUKIANOVA-HLEB *et al.*, 2014b, 2012);
- Melhoria de eficiência em sistemas energéticos (CHAN, *et al.*, 2015; HOU *et al.*, 2015; OH; HAN; KIM, 2015; POLMAN, 2013);
- Carreadores de genes (CAVALLI, R. *et al.*, 2015; CAVALLI; BISAZZA; LEMBO, 2013; CAVALLI *et al.*, 2012);
- Detecção de malária (LUKIANOVA-HLEB *et al.*, 2014a);
- Microfluídica (HAMPTON.; NGUYEN, 2010; USHIDA *et al.*, 2012; ZHANG; CRAIG, 2006; ZIMMERMAN; TESAŘ; BANDULASENA, 2011);
- Processamento mineral por flotação (AHMADI *et al.*, 2014; CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2015; FAN *et al.*, 2010a, 2010b, 2010c; SOBHY, 2013);
- Tratamento periodontal (HAYAKUMO *et al.*, 2014, 2013);
- Prevenção de sufocamento (KHEIR *et al.*, 2012);
- Imagem molecular por ultrassom (YIN *et al.*, 2012);

- Tratamento de águas e efluentes líquidos e biorremediação (AGARWAL; LIU, 2011; FRAIM; JAKHETE, 2015; KERFOOT, 2014; KERFOOT, 2015; LI, *et al.*, 2014; TASAKI *et al.*, 2009; TSAI *et al.*, 2007; YAMASAKI; SAKATA; CHUHJOH, 2010).

Especificamente com a relação ao tratamento de águas e efluentes líquidos, tema da presente tese, são poucos os relatos em literatura a respeito da aplicação de NBs. Nesta área de pesquisa, as NBs têm sido utilizadas geralmente de forma conjunta com as MBs, na degradação de surfactantes (TASAKI *et al.*, 2009), e no tratamento de efluentes líquidos da indústria química/mecânica (TSAI *et al.*, 2007).

Adicionalmente, estudos recentes no LTM/UFRGS demonstraram o potencial destas bolhas na separação de precipitados de amina e sulfato (AMARAL FILHO *et al.*, 2016; CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2016). Na remoção de aminas, as melhores remoções (80% de remoção de aminas; residual = 6 mg.L⁻¹) foram obtidas com o uso de NBs isoladas (sem MBs), que aderiram e se aprisionaram aos precipitados de aminas, causando a agregação dos mesmos antes de serem removidos por flotação. O estudo de remoção de íons sulfato por precipitação e floculação, seguida de flotação com MBs e NBs (AMARAL FILHO *et al.*, 2016) foi validado em uma típica drenagem ácida de minas (DAM) gerada na região carbonífera de Santa Catarina, e a flotação com MBs e NBs reduziu a concentração de íons sulfato para níveis menores que o recomendado pela Organização Mundial da Saúde - OMS (500 mg.L⁻¹).

Algumas patentes de equipamento e processo obtidas nos últimos anos indicam ainda que as NBs também começam a ser utilizadas industrialmente no tratamento de outros efluentes líquidos (FRAIM; JAKHETE, 2015; KAZUYUKI; KAZUMI, 2007; KERFOOT, 2014; KERFOOT, 2015).

Nesta tese, foi investigada a aplicação das NBs no tratamento de emulsões oleosas e de efluentes líquidos de um sistema de reciclagem de água na lavagem de veículos. A seguir, é feita uma revisão do estado da arte sobre a flotação aplicada no tratamento destes tipos de águas residuárias.

3.6 FLOTAÇÃO COM MB'S E NB'S

3.6.1 Generalidades

A flotação, na área ambiental, tem como objetivo remover (separar) particulados, sólidos (partículas) ou líquidas (gotículas), matéria orgânica, algas, micronutrientes, bactérias, presentes em:

- dispersões sólido/líquido (dispersões, suspensões livres ou com poluentes ou contaminantes adsorvidos);
- emulsões líquido1 (gotículas óleo)/líquido2 (água);
- misturas sólido/líquido1 (gotículas óleo)/líquido2 (água).

Portanto, a flotação não é um processo de remoção de íons ou de micro-organismos, per se, e sim na forma desestabilizada (agregados coloidais ou flocos, quebra de emulsão, entre outros), adsorvidos em precipitados coloidais adsorventes ou em sólidos adsorventes, todos esses “agregados” associados a bolhas.

Ainda, processos de coagulação/floculação seguidos de flotação não são eficientes na remoção de micro-organismos patogênicos satisfatoriamente, sendo necessária uma etapa adicional de desinfecção. Fatores que contribuem para esta baixa eficiência podem ser o reduzido tamanho das bactérias (da ordem de micrômetros), além do elevado número (concentração) de organismos presentes. Neste sentido, o potencial do uso de NBs, em alta taxa, deve ser analisado em detalhe.

Em comparação com processos convencionais de clarificação e tratamento de águas para abastecimento e efluentes líquidos, a flotação apresenta uma série de vantagens relacionadas com a versatilidade operacional, melhor clarificação da água e maior adensamento do lodo (maior *split*), aliados à elevada capacidade de tratamento e possibilidade do reúso da água tratada. Além disto, a flotação requer emprego de menores concentrações de coagulantes e/ou floculantes, o que reduz ainda mais custos operacionais com produtos químicos e disposição do lodo.

Apesar de todas essas vantagens, há algumas desvantagens inerentes ao processo de flotação (SCHOFIELD, 2001), como por exemplo:

1. Complexidade do processo (físico-química de superfícies, processo com maior número de variáveis controláveis, sensível a variações de temperatura);
2. Requer maior número de utilidades (energia elétrica e ar comprimido), aumentando os custos operacionais;
3. A célula de flotação deve ser coberta e protegida da ação de intempéries para que não haja desestabilização da camada de lodo flotado.

A partir da década de 90 os engenheiros e projetistas da área de saneamento no Brasil começaram a considerar a flotação em seus projetos. As principais pesquisas realizadas ao

longo destes anos incluíram a modelagem matemática do processo, concepção e projeto de câmaras de saturação de baixo custo, desenvolvimento de constritores de fluxo, cavitadores hidrodinâmicos, flotores lamelares, centrífugos, a jato e de coluna, todos de alta taxa de aplicação $> 15 \text{ m.h}^{-1}$ (REALI *et al.*, 2003; REALI; MARCHETTO, 2001; SANTANDER *et al.*, 2011).

Nas estações de tratamento de águas (ETA's), existe uma tendência de substituição da sedimentação/decantação pela flotação no abastecimento municipal (AZEVEDO, 2013, AZEVEDO *et al.*, 2012). Como exemplo, a Sanepar (no Estado do Paraná) viabilizou a construção de ETAs (com operações unitárias de flotação integrada com filtração em areia (TESSELE *et al.*, 2005a). As vantagens da flotação com relação à decantação são a melhor clarificação, eficiência de eliminação de ácidos húmicos, cor (por exemplo, a ETA do Rio Negro, Manaus – AM), fósforo, algas, micronutrientes (exemplos: córrego Guavirutuba, Parque Ibirabuera, Horto Florestal e Parque Estadual do Jaraguá), maior adensamento do lodo e maiores taxas de aplicação.

Outras aplicações na área ambiental de destaque no Brasil, são no tratamento de águas de lavagem de veículos, efluentes oleosos em plataformas de petróleo, drenagens ácidas de minas, esgotos domésticos, e “piscinões” (TESSELE *et al.*, 2005a, 2005b, ROSA; RUBIO, 2005; RUBIO; CARISSIMI; ROSA, 2007; ZANETI; ETCHEPARE; RUBIO, 2013).

3.6.2 Conceitos e mecanismos da formação de MBs e NBs na flotação por ar dissolvido (FAD)*

** Bolhas geradas por despressurização de água saturada em altas pressões e passagem por constritores de fluxo. O Processo FAD ou flotação com microbolhas (30-80 μm), deve mudar de definição, após a descoberta da geração simultânea de NBs (50-800 nm), na atual década.*

De acordo com a lei de Henry, em uma dada temperatura, a fração molar máxima de um gás dissolvido na água depende da sua pressão parcial na fase gasosa em equilíbrio. Na FAD, uma constrição do fluxo é empregada na saída de um saturador ($P_1 = 4$ a 6 bar) para a célula de flotação ($P = P$ atmosférica). Para compensar o aumento da velocidade, a pressão imediatamente após a saída do nozzle, P_2 , é menor que a pressão atmosférica. Neste estágio, uma perda de carga é induzida pela presença do constritor de fluxo. A queda de pressão hidrostática provoca uma mudança repentina nas condições de equilíbrio do meio. O ar supersaturado no líquido provoca o fenômeno de degaseificação, o que de forma conjunta com

a cavitação hidrodinâmica resulta na produção de MBs e NBs na fase líquida (EDZWALD, 1995; EDZWALD, 2010; RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002; CALGAROTO; WILBERG; RUBIO, 2014)

Saturação de ar em água

Bratby e Marais (1977) sugeriram que a eficiência de dissolução (saturação) de ar em água influencia a eficiência da FAD como processo de separação, assim como influencia a demanda energética do processo. Os autores descreveram 3 diferentes métodos de dissolução de ar na água:

- Borbulhamento de ar em vaso saturador – Difusores de ar (por exemplo, placa porosa) borbulham ar comprimido na água em um vaso de pressão, o qual possui um volume fixo. A eficiência de saturação depende principalmente do tempo de retenção da água no vaso saturador (FÉRIS; RUBIO, 1999; FÉRIS *et al.*, 2000; RODRIGUES; RUBIO, 2003);
- Vaso saturador de leito fixo – Este tipo de vaso saturador é o mais utilizado industrialmente. Neste caso, um leito/coluna de elementos (anéis de *Rashig*, por exemplo) é montado dentro do vaso saturador, sendo a água a ser saturada aspergida na parte superior da coluna. Ar comprimido é injetado no topo do vaso saturador, sendo a lâmina de água limitada a parte inferior do vaso, abaixo da coluna de anéis de *Rashig*. Este tipo de vaso saturador possibilita uma maior área de interface ar/água, minimizando o tempo necessário para a eficiente saturação da água (EDZWALD; HAARHOFF, 2012)
- Sistema de injeção de ar com bombas centrífugas multifásicas (BCM) – Este tipo de saturação de ar em água é o que mais tem avançado nos últimos anos. Nesta técnica, o ar é injetado na linha de sucção da bomba e sofre um efeito cisalhante causado pelos rotores, aumentando a área superficial de contato ar/líquido (SOHN *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2007; PIOLTINE; REALI, 2011). De acordo com Bratby e Marais (1977), a limitação deste tipo de saturação é a quantidade máxima de ar passível de ser succionada no ramal de alimentação da bomba, sem ocasionar problemas mecânicos nas mesmas – segundo os autores bem abaixo do volume teórico (Lei de Henry) e em torno de 3 – 5 % em volume ar/água. Entretanto, nos últimos anos, avanços têm sido observados no projeto, fabricação e fornecimento destas BCMs, também chamadas

“*DAF pumps*”, possibilitando bombeamento de 8 até 30% em volume ar/água (HOLDHOF, 2014; NIKUNI, 2016b). Estas bombas possuem uma geometria especial de rotor, aberto ou semi-aberto (Figura 3), que assegura a homogeneidade da mistura líquido-gás.

Lee *et al.* (2007) reportaram dados da operação em escala real de uma planta de FAD que gera MBs a partir de uma bomba centrífuga multifásica, sem uso de saturador ou vaso de pressão, e com tempos de saturação de 5 – 10 s, a pressões de 400 – 600 kPa. A bomba possibilitou a geração de MBs com diâmetro médio próximo a 40 μm (5,5 bar). Rubio e Zaneti (2009) realizaram medidas de tamanho de bolhas geradas por uma bomba centrífuga multifásica utilizando a técnica LTM-BSizer[®] (RODRIGUES; RUBIO, 2003), demonstrando que o ar injetado no sistema é transformado em bolhas com diâmetro médio de Sauter de 75 μm .

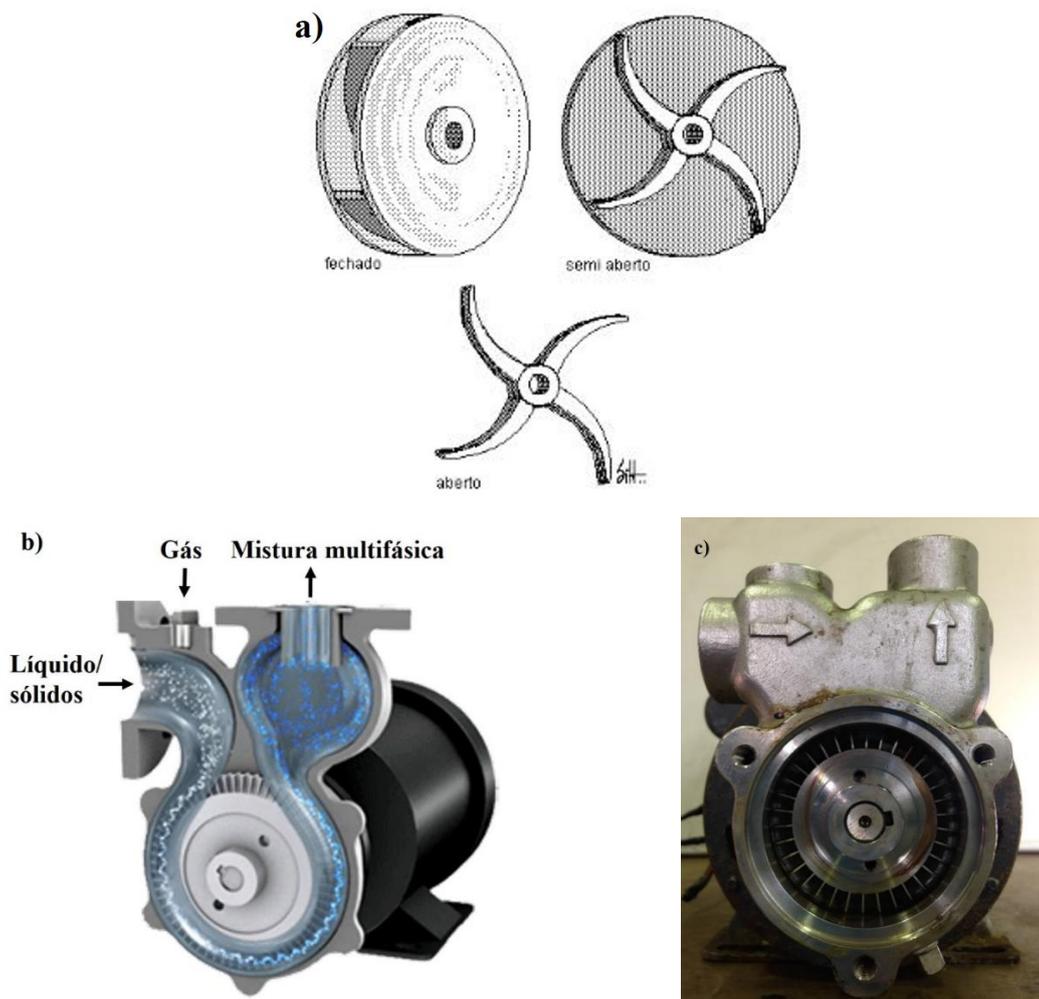


Figura 3. Bomba centrífuga multifásica: a) tipos de rotores de bombas centrífugas; b) desenho esquemático de uma bomba centrífuga multifásica (rotor aberto; fonte: NIKUNI, 2016b); c) fotografia do interior do rotor de uma bomba centrífuga multifásica (marca Nikuni, modelo KTM20ND, Japão).

De acordo com Ross *et al.* (2000), as bombas centrífugas multifásicas apresentam algumas vantagens em relação aos sistemas de geração de MBs constituídos de compressores de ar e câmaras de saturação. Dentre tais vantagens, destacam-se: (1) uma alta eficiência volumétrica (maior massa de ar por volume de fluxo de reciclo), fornecendo uma grande massa de ar por unidade de volume de recirculação; (2) eliminação da necessidade do uso de câmaras de saturação; (3) o suprimento de ar pode ser por meio de compressores de baixa pressão ou a partir do próprio ar atmosférico. Os mesmos autores apontam como desvantagens da utilização das bombas multifásicas: (1) maior requerimento de potência devido às altas pressões de operação; (2) o possível desgaste causado por partículas sólidas pode reduzir a efetividade da bomba com o tempo (desconhecimento da durabilidade); (3) em determinadas condições podem ser geradas bolhas de tamanhos maiores, causadas por um possível excesso de ar fornecido, caso não seja liberado previamente por uma válvula de alívio.

As aplicações desses modelos de bombas centrífugas multifásicas para geração de bolhas nos processos de flotação vêm sendo reportados recentemente como dispositivos de geração de MBs por saturação e cisalhamento do ar injetado na linha de sucção da bomba em tratamento de água (LEE *et al.*, 2007). Outra aplicação dessas bombas no processo de flotação aplicado ao tratamento de água é a injeção de uma mistura gasosa contendo ozônio, ao invés de ar atmosférico, na linha de sucção da bomba, com o objetivo de promover a oxidação de compostos orgânicos, como agrotóxicos e poluentes orgânicos emergentes (SOHN *et al.*, 2007; WILINSKI; NAUMCZYK, 2012). Essa técnica, chamada de flotação por ozônio dissolvido (FOD) ou ozoflotação, proporciona uma melhor remoção de gosto e odor em uma etapa de pré-oxidação, além de diminuir a demanda de cloro no final do tratamento e evitar a formação de subprodutos de desinfecção indesejáveis, como ácidos haloacéticos e trihalometanos.

No âmbito nacional, Pioltine e Reali (2011) reportaram a utilização da técnica de flotação por ar dissolvido com utilização de bomba multifásica no tratamento de efluentes de indústria têxtil. Nesses estudos, os autores obtiveram eficiência de remoção dos parâmetros turbidez (95%), cor (95%), DQO (35%) e SST (80%), utilizando vazão de reciclo de 20 % com pressões de operação da bomba de 6,5 a 7,5 atm e concentrações volumétricas de ar de 6,5% e 13%.

Rodrigues (2004) desenvolveu um método de análise de imagem (LTM-BSizer) para medição de tamanho de MBs e reportou o tamanho de bolhas geradas a partir de vaso saturador de leito fixo e de uma bomba centrífuga multifásica (marca Edur). Para o vaso saturador, não foi observada diferença significativa no diâmetro médio de Sauter (D_{32}) – aproximadamente 35 μm , quando da variação da pressão de saturação entre 400 – 600 kPa. Por outro lado, com a

bomba Edur, o D_{32} variou de 80 para 65 μm , quando da variação da pressão de saturação entre 400 – 600 kPa. Segundo o autor, a justificativa para estes resultados está na solubilidade do ar em água. Nos testes com a bomba Edur, a injeção de ar foi constante, em 133 mL ar/L água. Considerando a Lei de Henry, este volume de ar somente é solubilizado a pressões superiores a 800 kPa e temperaturas inferiores a 30 $^{\circ}\text{C}$.

Despressurização do ar em constritores de fluxo

A formação de bolhas na FAD é o resultado da cavitação da água saturada com ar a altas pressões, decorrente de uma brusca queda de pressão no estreitamento de um dispositivo redutor de pressão (*nozzle*) ou constritor de fluxo, que aumenta a velocidade do fluxo e propicia a cavitação/nucleação de bolhas. Estes constritores influenciam diretamente o tamanho de bolhas geradas e a quantidade de ar liberado, fatores de grande importância na FAD (RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002). A precipitação do ar imediatamente após a constrição de fluxo não é total, e muitas bolhas são nucleadas e formadas em superfícies sólidas. Ainda, o regime de fluxo após a constrição é um fator muito influente no crescimento e tamanho final das bolhas, de modo que tubulações longas promovem mecanismos de coalescência de bolhas após a despressurização na constrição.

Um constritor de fluxo tipo *nozzle* consiste basicamente em um cilindro curto, ligado às paredes do tubo por uma seção de aproximação em curva suave (Figura 4).

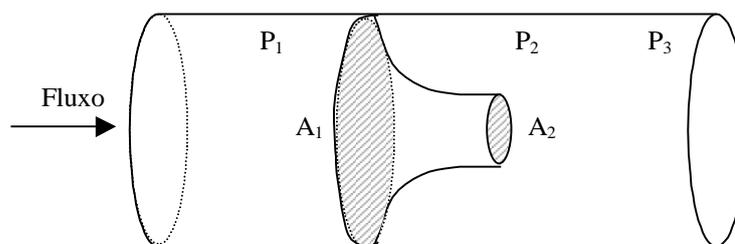


Figura 4. Esquema de um nozzle.

Em função da redução da área no nozzle (A_1 para A_2) a velocidade do fluido aumenta. De acordo com a equação de Bernoulli (Equação 3), para que a energia seja conservada antes e após a constrição de fluxo, ocorre uma redução da pressão P_1 . Desta forma, a energia de pressão é convertida em energia cinética. Este aumento da velocidade, acompanhado de redução de pressão, ocasiona uma zona de elevada turbulência e cisalhamento na saída do nozzle (PERRY; CHILTON, 1973).

Dois tipos de nucleação de bolhas podem ser distinguidos: dependendo se a precipitação de gás ocorre na fase homogênea (líquida) ou sobre uma superfície sólida (fase heterogênea).

Precipitação homogênea: As bolhas são formadas no seio do líquido. A força motriz termodinâmica para a mudança da fase é o excesso de “potencial químico” da fase líquida quando comparado com o vapor (DUPRE *et al.*, 1998). A existência de uma bolha com um raio infinitesimal está relacionada com uma infinita diferença de pressão entre o interior e o exterior da bolha, de acordo com a Equação 1, de Young-Laplace.

Sendo assim, a formação de uma bolha por precipitação homogênea requer uma perda de pressão, que deve ser também infinita. Na prática, quando a água saturada é liberada progressivamente, uma diferença de pressão mínima, mas finita é necessária para promover a nucleação de bolhas (DUPRE *et al.*, 1998; YOUNT *et al.*, 1984).

Precipitação heterogênea e modelo da fratura: A presença de pequenas quantidades de ar não dissolvido aprisionadas em cavidades de partículas de poeira ou de minerais auxiliam e “catalisam” a reação de desgaseificação e cavitação, funcionando como núcleos para o crescimento das bolhas sob condições de pressão mais baixa nestes locais. Além disso, a presença e a forma das partículas ou obstáculos presentes na água, bem como a rugosidade das paredes internas também favorecem a cavitação. Os sólidos podem promover a formação de bolhas a partir do ar aprisionado em espaços capilares na superfície rugosa. Isto foi estendido para incluir espaços capilares e fraturas nas paredes dos recipientes e em partículas de impurezas presentes no líquido e este processo tem sido modelado por vários pesquisadores (ZHOU; XU; FINCH, 1994; KLASSEN; MOKROUSOV, 1963; DUPRE *et al.*, 1998).

Rykaart e Haarhoff (1995) discutiram qual deve ser o limite superior das chamadas MBs. A partir da análise estatística dos seus dados e de dados de literatura, os autores concluíram que na FAD convencional (vaso saturadores) a ocorrência de bolhas com diâmetro entre 100 – 150 μm são insignificantes. Assim, o limite superior das microbolhas, ou de início das “macrobolhas”, foi sugerido como sendo de 150 μm . Os autores propuseram a fração de macrobolhas (%) como um parâmetro de caracterização de suspensão de MBs.

O tamanho das bolhas na flotação é normalmente representado pelo diâmetro médio de Sauter (d_{32}) e definido como um diâmetro médio volume/superfície, conforme Equação 6:

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_{bi}^3}{\sum n_i d_{bi}^2} \quad (6)$$

Onde: d_{bi} = diâmetro de bolha; n_i = número de bolhas. É a representação mais consistente do diâmetro médio para bolhas a partir de várias técnicas (RODRIGUES, 2004).

As propriedades das dispersões gás/líquido na flotação incluem o tamanho de bolha (normalmente o d_{32}), a velocidade superficial de gás (J_g), o *holdup* de gás (ε_g) e a estimativa do fluxo superficial de bolhas (S_b) (FINCH *et al.*, 2000). O J_g é a medida da capacidade de aeração do equipamento de flotação e é um importante parâmetro devido a sua influência no desempenho do processo, sendo um indicativo de como o ar que entra na célula de flotação é dispersado. O J_g é normalmente expresso em $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ e definido de acordo com a Equação 7,

$$J_g = \frac{Q_{ar}}{A} \quad (7)$$

onde Q_{ar} = vazão de gás (ar) e A = área da seção transversal do equipamento de flotação.

Quando o gás (ar) é introduzido no equipamento de flotação ocorre o deslocamento (aumento) do nível do tanque. A fração volumétrica deslocada, ou seja, a fração de gás na mistura gás-líquido ou gás-polpa, é chamada de *holdup* de gás (ε_g) e é definida conforme Equação 8,

$$\varepsilon_g = \frac{V_{gás}}{V_{total}} \quad (8)$$

onde: $V_{gás}$ = volume de gás e V_{total} = volume total (gás + líquido).

Ainda, combinando a velocidade superficial de gás (J_g), com o d_{32} , pode-se calcular o fluxo superficial de bolhas (S_b). O S_b é um parâmetro para descrever o desempenho das células de flotação (GORAIN *et al.*, 1997). O fluxo superficial de bolhas (Equação 9) indica a capacidade do equipamento de flotação de transportar sólidos para a zona de espuma ou de lodo,

$$S_b = \frac{6 \times J_g}{d_{32}} \quad (9)$$

onde: S_b = ((cm^2 bolha/s)/ cm^2 de equipamento).

Rykaart e Haarhoff (1995) disponibilizaram um modelo conceitual para a formação e crescimento das bolhas. Os autores assumiram que a geração de bolhas ocorre em dois passos:

- O primeiro passo começa imediatamente após a redução de pressão, que começa na entrada do constritor de fluxo. Durante este primeiro passo, aparece um número fixo de núcleos (cavidades) de ar, os quais são alimentados com o ar continuamente precipitado a partir da água supersaturada. A considerar a Lei de Henry, assim que todo o excesso de ar da água supersaturada é precipitado, este primeiro passo está encerrado;
- Durante todo segundo passo, o volume total de ar mantém-se constante, mas as bolhas crescem continuamente;
- A difusão do ar na interface ar/água é função da concentração de ar a ser transferido, podendo levar um longo tempo para ser completada. Entretanto, assume-se que o final do passo 1 ocorre em um tempo t finito.

A partir deste modelo, os autores discutiram o fenômeno de crescimento das MBs na FAD:

- Uma vez que a quantidade de ar em excesso na água pré-saturada é fixa, quanto maior for o número de núcleos, menor será o diâmetro destas ao final do primeiro passo;
- A depender da mistura disponibilizada à suspensão de microbolhas após o final do passo 1, bolhas com diâmetro superior a 150 μm podem ser formadas. A laminarização do fluxo e a formação de vortex grandes¹ facilitam a formação destas bolhas com 150 μm de diâmetro, ou superior.

Já a formação de NBs, durante a despressurização de água pré-saturada com ar (FAD convencional), tem sido negligenciada no âmbito acadêmico e industrial. No entanto, em estudos recentes realizados no LTM/UFRGS, as NBs formadas na FAD foram medidas experimentalmente (quantitativamente) pela técnica DLS, tendo uma distribuição de tamanho de 40-900 nm, aproximadamente. A inquestionável ocorrência e o potencial de aplicação destas estruturas estão atraindo a atenção dos pesquisadores da área de flotação nas últimas duas décadas (CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2016, 2015; CALGAROTO; WILBERG; RUBIO, 2014; CALGAROTO, 2014) e é objeto direto desta tese.

3.7 O PROCESSO DE FLOTAÇÃO NA SEPARAÇÃO DE ÓLEOS EMULSIFICADOS

A energia dissipada pelos processos diversos de geração de efluentes líquidos, a presença de substâncias surfactantes e partículas sólidas faz com que o óleo se apresente de várias formas em meio aquoso, sendo as mais comuns: livre, disperso, emulsificado ou suspenso, dissolvido e sorvido em partículas sólidas. Uma emulsão de óleo em água é definida como uma mistura destes dois líquidos imiscíveis onde a fase oleosa encontra-se dispersa na fase líquida sob a forma de tamanho microscópico ou coloidal. O diâmetro médio das gotas da fase oleosa situa-se geralmente entre 0,1 μm e 10 μm , e dependendo das condições físico-químicas do meio, as dimensões podem alcançar valores de até 0,01 μm (SHAW, 1975).

A flotação é um processo imprescindível na remoção de óleos emulsificados de efluentes oriundos de refinaria de petróleo, indústria petroquímica, entre outros, conforme revisado por Bennett e Peters (1988). A distribuição de tamanho de bolhas e gotas de óleo desempenham um papel fundamental na eficiência de flotação. As bolhas pequenas são preferidas devido as suas grandes áreas superficiais, que são bastante úteis na agregação das gotas (RODRIGUES, 1999;

¹ A escala de vortex (redemoinho) mais conhecida é a Escala de turbulência de Kolmogoroff.

SANTANDER; RODRIGUES; RUBIO, 2011; SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016). Por outro lado, bolhas maiores possuem a tendência de ascender rapidamente, o que resulta em uma eficiência de colisão menor. Também foi reportado que o tamanho de bolha diminui com a salinidade (ESKIN *et al.*, 2015) . Assim, melhores eficiências de separação podem ser esperadas em águas salinas.

Capps *et al.* (1993) observaram uma acentuada queda na eficiência de remoção para gotas menores de 10 μm e Van Ham *et al.* (1983) mostraram que a flotação não apresenta qualquer eficiência na separação de gotas com diâmetro médio de 2 μm . Strickland (1980) concluiu que as etapas de colisão e adesão são mais eficientes quanto menor for o tamanho das bolhas de ar, maior o tamanho das gotas de óleo e maior a concentração de gás (*holdup*). Além disso, a capacidade da flotação para remoção de compostos orgânicos de águas oleosas está limitada pelos compostos solúveis que, segundo Leech (1987), podem atingir valores da ordem de 60 mg.L^{-1} . Segundo Scamehorn (1998), a flotação também remove óleo dissolvido pela adesão das moléculas dispersas na interface ar/água.

A adesão bolha-gotícula de óleo é outro fator chave no sistema de flotação. A agregação da bolha-gotícula é precedida pela colisão entre ambas, bem como pelo adelgaçamento e ruptura do filme intersticial entre gotícula e bolha de gás. A formação de agregados estáveis depende de vários fatores, tais como a razão entre o tamanho de bolha/gotícula, a concentração e o tamanho médio de bolhas, salinidade, viscosidade de óleo, velocidade de fluido e turbulência. Entre estes fatores, os parâmetros de dispersão de gás são considerados os mais importantes na separação óleo-água (RAWLINS; HANK, 2009).

Águas produzidas de plataformas de petróleo

Reservatórios de petróleo (hidrocarbonetos líquidos e gasosos) geralmente contêm água do mar ou doce represada em configurações geológicas constituídas de formações de rochas porosas sedimentares entre camadas de rochas impermeáveis, denominada “água de formação” (NEFF *et al.*, 2011). De acordo com Gabardo (2007), esta pode ser caracterizada também como “água conata”, isto é, presente em campos de acumulação fósseis e de sistemas hidráulicos fechados, que desde o soterramento não entrou novamente em contato com a superfície. Na indústria do petróleo, a partir da exploração de reservatórios de petróleo, é extraída conjuntamente a mistura da água de formação do poço produtor, água de condensação e de injeção dos processos de

recuperação secundária e água utilizada para dessalinização do petróleo produzido (NSC, 2002; GABARDO, 2007; FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009), sendo denominada “água produzida”.

A água produzida constitui uma mistura complexa de compostos químicos orgânicos e inorgânicos naturalmente ocorrentes, dissolvidos ou dispersos na forma de particulados das formações geológicas e rotas de migração onde esse efluente esteve represado por milhares de anos (NEFF *et al.*, 2011). As propriedades físicas e químicas variam de acordo com a idade geológica, profundidade, características geoquímicas e localização da formação rochosa, assim como da composição química das fases de óleo e gás no reservatório e processos adicionados durante a produção (OGP, 2005).

A salinidade da água de produção pode variar de poucas partes por mil para concentrações saturadas de até 300 g.L⁻¹, muito acima da salinidade normal da água do mar de 30 a 40 g.L⁻¹ (GOMES, 2014). Este fato ocorre devido à dissolução do sal das formações rochosas durante o período de represamento, contribuindo para o alto potencial de toxicidade deste efluente e tornando-o mais denso que a água do ambiente marinho (FARAG; HARPER, 2014).

3.8 O PROCESSO DE FLOTAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LAVAGEM DE VEÍCULOS PARA REÚSO DE ÁGUA

A lavagem de veículos é uma atividade realizada, principalmente, nos setores urbano e industrial, em empresas de transporte de passageiros e cargas (especialmente empresas de ônibus), lava rápidos comerciais (lavagens de carros e postos de combustível) e plataformas logísticas (normalmente terminais intermodais).

Os principais poluentes reportados na literatura para efluentes de lavagem de veículos incluem óleos e graxas, areias, sólidos suspensos, surfactantes (como residual de detergentes, base ácida e base alcalina), carga orgânica e microbiológica (PÁXEUS, 1996; HAMADA; MIYAZAKI, 2004; RUBIO; ZANETI, 2009; ZANETI; ETCHEPARE; RUBIO, 2011). As características destes efluentes estão associadas aos seguintes fatores: poluentes impregnados na superfície dos veículos; produtos químicos utilizados na lavagem; quantidade de água utilizada na lavagem; tipo (carro, ônibus, caminhão, locomotiva) e parte do veículo (lataria, motor, chassi, rodas) enxaguada; e efeitos sazonais climáticos.

Segundo Jönsson e Jönsson (1995), os óleos presentes em efluentes de lavagem de veículos são provenientes do motor e do sistema de freios, e por isso sua composição é bastante complexa, constituindo uma fonte significativa de DQO nos efluentes emitidos para redes municipais de

tratamento de esgoto. Quando o processo de lavagem não inclui um enxágue na parte inferior e no motor dos veículos, as concentrações de óleos são menores e as de agentes desengraxantes, solventes e metais pesados são muito baixas.

O efluente de lavagem de veículos, uma vez descartado sem tratamento em redes públicas, em cursos de águas superficiais e/ou no solo, pode acarretar problemas de toxicidade, aumentar a cor e turbidez das águas receptoras, gerar espumas e maus odores, entre outros inconvenientes. No Brasil, no entanto, os postos de lavagem de veículos (empresas de transporte ou comerciais) são isentos de Licença Ambiental e o único tratamento imposto aos efluentes ocorre via dispositivos de separação água/óleo (SAO), comumente chamados de caixas separadoras. Segundo Paxéus (1996), a SAO não apresenta eficiência na remoção de poluentes orgânicos, provavelmente, pela formação de emulsões estáveis no efluente. Além disso, estes dispositivos não são eficientes na clarificação da água.

Novas regulamentações ambientais e diretrizes envolvendo a prática de reúso de água nestas aplicações têm sido lançadas principalmente nos Estados Unidos, Europa e Austrália. Em relação ao consumo de água, por exemplo, em Queensland, na Austrália, é permitida a utilização de, no máximo, 70L de água potável por veículo de passeio (carro). Na Europa, alguns países restringem o consumo de água nova (abastecimento público ou de poço) a 60-70L por carro e/ou impõem um percentual mínimo de reciclagem (70 – 80%) (QWC, 2008a, 2008b; BOUSSU *et al.*, 2007).

A maioria dos processos/tecnologias que têm sido propostos e testados são bastante onerosos (investimento, operação e manutenção); frequentemente requerem uma grande área, e/ou demonstram baixa eficiência. Dentro deste contexto, a floculação-flotação tem mostrado vantagens e parece apresentar maior potencial de aplicação entre estas tecnologias. Rubio e Zaneti (2009) desenvolveram a técnica de floculação-flotação em coluna (FFC) para o tratamento e reciclo de efluentes de lavagem de veículos, e reportaram uma alta taxa de aplicação e eficiência na remoção de turbidez e cor, utilizando uma unidade de tratamento bastante compacta. Nesta técnica, a unidade de floculação consistia de um flocculador helicoidal, denominado Reator Gerador de Flocos (RGF[®]), para formação de flocos aerados (CARISSIMI, 2007; CARISSIMI; MILLER; RUBIO, 2007; CARISSIMI; RUBIO, 2005). Este dispositivo utiliza a energia cinética do fluxo hidráulico ao longo de uma tubulação para a dispersão de agentes coagulantes e/ou flocculantes e geração de agregados em um regime de fluxo pistão (*plug flow*). O processo de floculação-flotação em coluna, e o RGF[®] possuem registros de patentes.

A aplicação de processos integrados para o tratamento e reciclagem de água de um lava rápido comercial foi amplamente estudada por Etchepare (2012); Zaneti; Etchepare e Rubio (2011, 2012, 2013). Os processos envolvidos foram a floculação-flotação em coluna, seguida de filtração em areia e polimento com hipoclorito de sódio. As principais vantagens do sistema incluíram a redução de emissão de efluentes na rede de drenagem pluvial (não houve purga durante as campanhas) e do consumo de água potável, utilizada apenas no enxágue final dos veículos como água de *makeup*. O risco microbiológico do efluente e da água de reúso do LRC foi estimado com a utilização de um modelo do tipo beta-*Poisson* e o micro-organismo *E. coli* como agente etiológico. Os resultados mostraram que, em um cenário de exposição dos usuários (clientes) do lava-rápido, o risco foi sempre baixo. Entretanto, esse risco foi relativamente alto ($1,0E-01$, no caso do efluente e $3,7E-03$, para a água de reúso) para os operadores. Um limite de 200 N.M.P.100 mL⁻¹ de *E. coli* na água de reúso foi proposto para que o risco aos operadores seja aceitável (10^{-3}) e uma dosagem hipoclorito de sódio em concentrações entre 15 e 20 mgCl₂.L⁻¹ (obtida em estudos de bancada) foi sugerida para atingir este nível de desinfecção. Os autores concluíram ainda que, a concentração de sólidos dissolvidos e íons cloreto (adicionados no processo de floculação-flotação), após o uso repetido da água de reúso, devem ser constantemente monitorados em função de seu potencial corrosivo. Desta forma, é importante o estudo de processos de polimento/oxidativos alternativos, como a ozonização.

4. METODOLOGIA

4.1 GERAÇÃO DE BOLHAS

4.1.1 Materiais e reagentes

Água ultrapura (DI) em temperatura ambiente ($23^{\circ}\text{C} \pm 1$), com condutividade de $4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, tensão superficial de $72,5 \pm 0,2 \text{ mN m}^{-1}$ e pH 5,5 foi utilizada para produzir as dispersões aquosas com NBs. A água DI foi preparada com água de rede pública de Porto Alegre/Viamão (potável) utilizando um sistema de ultrapurificação, que consistiu de um módulo de osmose reversa, resinas de troca iônica e filtração em carvão ativado. Uma solução sulfocrômica foi utilizada para remover possíveis contaminantes orgânicos de toda a vidraria e materiais com possível contato com as dispersões aquosas com NBs, seguida de um enxágue abundante com água DI. Soluções de NaOH e HCl (reagentes de pureza analítica, Vetec) foram utilizadas para ajuste de pH do meio.

α -Terpineol (fornecido por Química Maragno, Turvo/SC, Brasil) foi utilizado como agente tensoativo para redução da tensão superficial e geração de NBs. Este reagente é um álcool terpeno com massa molecular de $154 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, CMC em $\sim 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e possui a seguinte fórmula molecular - $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_9 - (\text{OH}) - \text{C}_3\text{H}_5$.

4.1.2 Métodos

4.1.2.1 Escala de bancada: despressurização de água saturada com ar e cavitação hidrodinâmica em válvula agulha

Em uma primeira etapa, as bolhas foram formadas por redução de pressão de água deionizada (DI) pré-saturada com ar em diversas pressões de saturação (P_{sat}). A saturação de ar em água foi feita em um vaso saturador de aço inox com 14 cm de altura, diâmetro interno de 10 cm, espessura de parede de 0,5 cm, e um volume útil de 0,7 L (Figura 5). Subseqüentemente, a água proveniente do saturador foi forçada através de uma válvula agulha de ajuste fino (marca Parker[®], modelo N400) e uma “nuvem” de MBs (e NBs) foram geradas em uma coluna de vidro.

A separação das MBs das NBs foi realizada após a ascensão das MBs à superfície do líquido, abandonando a coluna de vidro durante 3 min (CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2015; CALGAROTO; WILBERG; RUBIO, 2014). Este procedimento, ilustrado na Figura 5, utiliza

como vantagens a alta estabilidade das NBs em dispersões aquosas e a inexistência de velocidade de ascensão terminal (ATTARD, 2003; GRAY-WEALE; BEATTIE, 2009; HAMPTON; NGUYEN, 2010; OHGAKI *et al.*, 2010; SEDDON; ZANDVLIET; LOHSE, 2011; WEIJS; LOHSE, 2013).

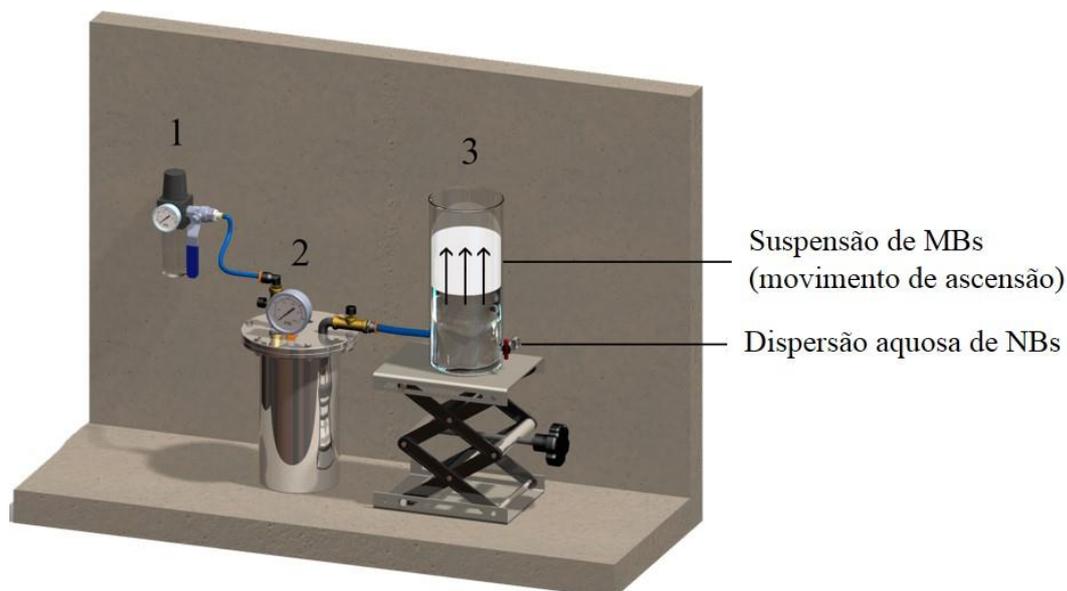


Figura 5. Sistema experimental para geração e separação de MBs das NBs. (1) filtro de ar comprimido; (2) vaso saturador; (3) coluna de vidro.

4.1.2.2 Sistema semi-contínuo de geração de bolhas– *Skid*

Em uma segunda etapa, a geração de MBs e NBs de ar foi realizada em um sistema em regime semi-contínuo, utilizando uma coluna de reciclo associada a uma bomba centrífuga multifásica, mostrado na Figura 6. Este sistema constitui um protótipo, chamado nesta tese de *skid*.

A coluna foi feita em resina de acrílico e possuía um diâmetro interno de 10 cm e altura de 240 cm (6 módulos). As principais unidades do sistema de geração de bolhas foram uma bomba centrífuga multifásica, marca Nikuni (modelo KTM20ND), conectada a uma câmara de pressão em aço inox e uma válvula agulha de ajuste fino (marca Parker®, modelo N800, 1/2”). O ar atmosférico foi introduzido na bomba por pressão de vácuo em uma vazão controlada por fluxômetro e cisalhado pelos rotores da bomba, resultando em uma mistura ar/líquido. Esta mistura multifásica foi submetida a diferentes pressões de recalque para dissolução de ar na água. A água saturada com ar foi forçada através da válvula agulha e injetada na base da coluna. O *skid* era operado com a recirculação de um volume fixo de 40 L de água DI (ou solução com tensoativo) em uma vazão de líquido de 1000 L.h⁻¹ (salvo em condições de exceção, mencionadas no texto). Um reservatório de alimentação em PVC (capacidade de 50 L),

equipado com um trocador de calor (serpentina em aço inox 316) e a temperatura no sistema foi então controlada pela recirculação de fluido refrigerado via Unidade de Água Gelada Industrial (marca Maqtermo[®], modelo LS 03 AR CF/220/GE).

Entre os diferentes experimentos, era feita a limpeza do *skid*, recirculando por 5 min uma solução sulfocrômica para remoção de eventuais contaminantes orgânicos e impurezas, seguida de 3 ciclos de lavagem com água DI, por 10 min cada, sendo feita a troca de água DI ao final de cada ciclo. No último ciclo de lavagem, foram medidas a condutividade, a tensão superficial da água e a concentração de NBs. A condutividade máxima foi de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ (ausência de íons), uma tensão superficial de $72,5 (\pm 0,2) \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, e uma concentração de nanopartículas abaixo do limite de detecção do método de medição de NBs por NTA (descrito detalhadamente no item 4.2.3), de 10^5 bolhas por mL.

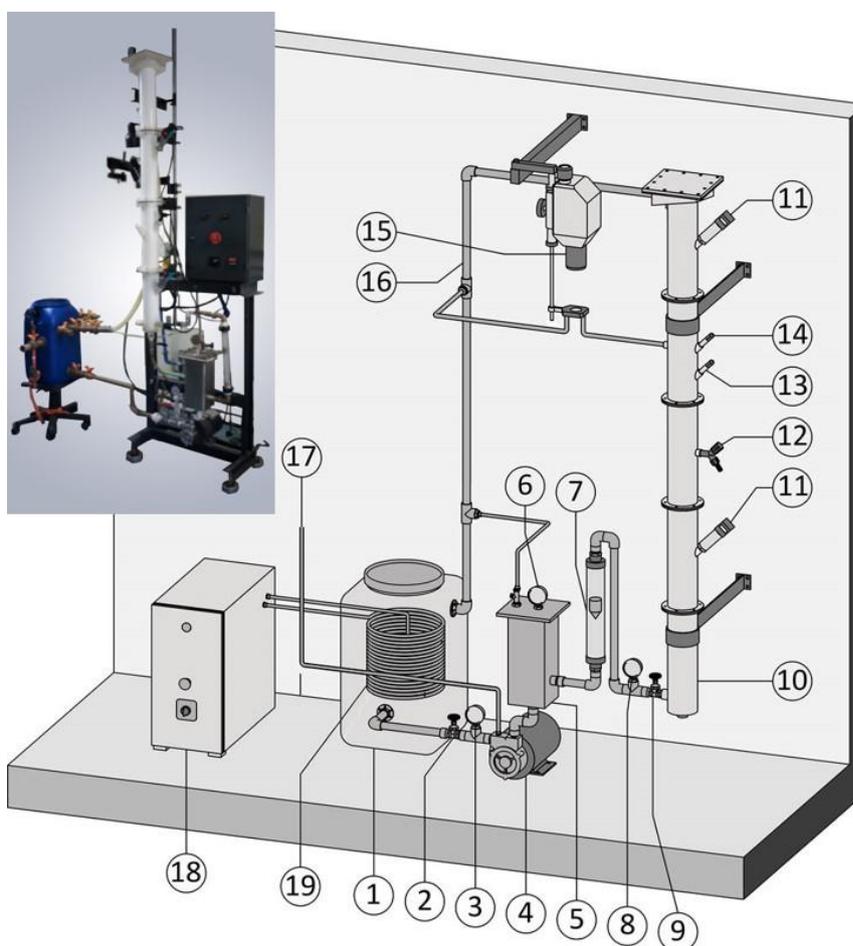


Figura 6. Ilustração esquemática e fotografia do *skid*: (1) Reservatório de alimentação; (2) Válvula gaveta; (3) Vacuômetro; (4) Bomba centrífuga multifásica; (5) Tanque de pressão; (6) Manômetro; (7) Rotâmetro; (8) Manômetro; (9) Válvula agulha; (10) Coluna; (11) Sensores de pressão; (12) Amostrador; (13) Sensor de temperatura; (14) pHmetro; (15) LTM B-Sizer; (16) Mangueira de reciclo; (17) Ar atmosférico; (18); Unidade de água gelada; (19) Trocador de calor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DE BOLHAS

4.2.1 Medição do tamanho de MBs

As microbolhas de ar geradas no *skid* foram medidas com a técnica LTM-BSizer (RODRIGUES, 2004). Esta técnica consiste basicamente na amostragem de bolhas junto a coluna de flotação (parte central da coluna) por um amostrador constituído de tubo de aço. Em seguida, estas amostras são visualizadas em um visor horizontal do tipo “célula cuvete” e imagens digitais foram obtidas com o auxílio de uma câmara digital acoplada a um microscópio. As imagens capturadas foram processadas em um *software* de processamento e análise de imagens (Image J[®]) e no MATLAB.

Para a análise das imagens geradas a partir da técnica LTM-BSizer e cálculo de D_{32} foi utilizado um script MATLAB[®] versão 5.3.0.10183 (R11), elaborado por ENGLERT (2008). O script (programa para computação de um algoritmo sem necessidade de argumentos de entrada ou saída) foi configurado para analisar 10 fotografias simultaneamente, avaliando séries de 30 imagens para cada condição estudada.

O procedimento de análise de imagens consistiu basicamente das seguintes etapas:

Calibração. A calibração consiste no procedimento para determinar o tamanho real (em micrômetros) de cada pixel da imagem. Uma escala apropriada (1 mm com subdivisões de 10 e 100 μm) foi fixada na mesma posição do plano focal de obtenção das imagens das bolhas.

Carregamento e redimensionamento das imagens. Três grupos de dez imagens digitais de bolhas (arquivos com extensão.jpg) a serem processadas e analisadas foram carregadas no *workspace* do MATLAB[®].

Processamento e análise das imagens de bolhas – Foi criada uma função (bolha.m) para efetuar o processamento e análise de cada imagem de bolhas, possuindo as seguintes subetapas: conversão para imagem em 8-bit e tons de cinza, limiarização (“*thresholding*”), preenchimento dos “buracos” das bolhas e análise (estas sub-etapas foram descritas por ENGLERT, 2008). As respostas obtidas das análises das imagens pelo script foram disponibilizadas em planilhas do Microsoft[®] Excel[®]. Os resultados foram processados na forma de intervalo de diâmetro das bolhas (d_i), diâmetro médio (d_m – base numérica) e diâmetro Sauter (D_{32} – base volumétrica).

4.2.2 Determinação de parâmetros de dispersão de gás

Para realização dos ensaios foram injetadas diferentes vazões de ar na bomba multifásica. A vazão de líquido foi mantida constante em 1000 L.h⁻¹ e a vazão de ar variada (uso de rotâmetro de ar) visando obter as seguintes razões ar/líquido: 5; 7,5 e 10% para avaliar os efeitos nos seguintes parâmetros de dispersão de gás: D_{32} , *holdup* de ar (fração volumétrica de ar), velocidade superficial de ar (J_g), e fluxo de área superficial de bolhas (S_b).

O *holdup* de ar foi calculado pela medição da diferença de pressão (ΔP) entre dois pontos da coluna, com utilização de dois sensores de pressão hidrostática (Pressure Transmitter SP98, Sitron[®]), calibrados para uma faixa de pressão de 0 – 0,15 bar, posicionados na coluna com distância de 80 cm entre eles. Foi medido primeiramente um valor de ΔP_b “branco”, utilizando somente água DI sem geração de bolhas, e utilizada a seguinte equação para o cálculo de *holdup*.

$$Holdup = \frac{\Delta P_{br} - \Delta P}{\Delta P_{br}} \quad (10)$$

onde,

ΔP_{br} = diferença de pressão da amostra “branco”;

ΔP = diferença de pressão.

O J_g foi calculado pela equação a seguir,

$$J_g = \frac{Q_l \times holdup}{A_t} \times \frac{1000}{360} \quad (11)$$

onde,

Q_l = vazão de líquido (1000 L.h⁻¹);

A_t = área transversal da coluna (0,00785 m²).

O S_b foi calculado pela seguinte equação:

$$S_b = \frac{6 \times J_g}{d_{32}} \times 10^{-4} \quad (12)$$

4.2.3 Medição do tamanho e concentração NBs

A concentração, tamanho médio e distribuição de tamanho das NBs foram medidos utilizando um instrumento com a técnica *nanoparticle tracking analysis* (NTA) (Zeta View[®], PMX, Particle Metrix, Alemanha) em temperatura ambiente. O PMX é equipado com uma célula embutida, e um microscópio de difração a laser com uma câmera de vídeo para capturar o movimento de partículas/bolhas.

A técnica NTA (CARR; WRIGHT, 2013; FILIPE; HAWE; JISKOOT, 2010) utiliza as propriedades de espalhamento de luz e do movimento Browniano para obter a distribuição de tamanho de nanopartículas em suspensões líquidas. Um feixe de laser passa pela dispersão de NBs (ou nanopartículas) e é espalhado, resultando em um feixe de luz comprimido com um perfil de alta densidade de energia. As partículas (ou bolhas) em suspensão no caminho deste feixe de luz disperso podem ser visualizadas pela lente de magnificação do microscópio (20x), no qual está acoplado uma câmera CCD. Subsequentemente, a câmera captura o vídeo das partículas movendo-se devido ao movimento Browniano, dentro do campo de visão da célula. O software ZetaView (Versão 8.02.30.02) grava um arquivo de vídeo das partículas visualizadas individualmente e simultaneamente identifica e rastreia o centro de cada partícula em uma análise de quadro-a-quadro do vídeo. O fato das partículas serem escaneadas individualmente permite à técnica NTA caracterizar sistemas particulados polidispersos com alta acuracidade. A partir dos vídeos capturados, são obtidos dados de distribuição de velocidade das partículas (devido ao movimento Browniano) pela distância média percorrida por cada partícula nas direções x e y, possibilitando que o coeficiente de difusão (Dt) seja determinado. A partir deste valor, se a temperatura (T), a constante de Boltzmann e a viscosidade (η) do solvente são conhecidos, então o diâmetro hidrodinâmico equivalente a esfera das partículas pode ser identificado utilizando a Equação 13, de Stokes-Einstein:

$$Dt = \frac{TK_b}{3\pi\eta d} \quad (13)$$

Obviamente, o movimento Browniano ocorre em três dimensões, mas a técnica NTA observa o movimento somente em duas dimensões. É possível, entretanto, determinar o Dt pelo cálculo do deslocamento quadrático médio em uma, duas ou três dimensões (Equações 14, 15 e 16):

$$\overline{(x^2)} = \frac{2TK_B t}{3\pi\eta d} \quad (14)$$

$$\overline{(x, y)^2} = \frac{4TK_B t}{3\pi\eta d} \quad (15)$$

$$\overline{(x, y, z)^2} = \frac{2TK_B t}{\pi\eta d} \quad (16)$$

Assim, quando são feitas as medidas do movimento Browniano em duas dimensões:

$$\frac{\overline{(x, y)^2}}{4} = Dt = \frac{TK_B}{3\pi\eta d} \quad (17)$$

Considerando que o campo óptico é fixo e a profundidade do feixe de luz é aproximadamente 10 μm , o volume de espalhamento por classe de tamanho pode ser determinado. Assim, pela contagem de partículas dentro do campo de visão é possível extrapolar este valor para um valor equivalente de concentração em termos de partículas de uma determinada classe de tamanho

por mL. A concentração mínima que pode ser detectada é de 10^5 bolhas.mL⁻¹, e o máximo é de 10^{10} bolhas.mL⁻¹.

O monitoramento direto das partículas é possível em um intervalo de tamanho iniciando em 10 nm para ouro e correspondentemente maior para partículas com menor poder de espalhamento. O limite superior de tamanho é de 3 µm. A precisão do equipamento, na medição de tamanho e concentração, considerando um tamanho de bolhas de 100 nm, é de respectivamente 4 nm e $0,8 \times 10^6$ bolhas.mL⁻¹ (considerando uma concentração de 10^7 bolhas.mL⁻¹).

Para a realização das análises com a técnica NTA neste estudo, as amostras de dispersões de NBs (aproximadamente 1 mL) foram injetadas cuidadosamente na célula com uso de seringa de vidro (capacidade de 5 mL). Este procedimento foi realizado sempre por um mesmo operador para minimizar possíveis erros experimentais relativos à injeção da amostra (Malvern, 2016). O software do PMX foi utilizado para o processamento das imagens e vídeos capturados e para cálculo de parâmetros. Os valores obtidos de tamanho médio, distribuição de tamanho e concentração (total) para cada amostra representam a média aritmética de 3 leituras (triplicatas) feitas no equipamento.

4.2.4 Avaliação do efeito do tempo de saturação na concentração de NBs – nível de bancada

A concentração de NBs foi investigada utilizando a técnica NTA (equipamento PMX) com o emprego de diferentes tempos de saturação (5 a 50 min) no procedimento de geração de bolhas descrito previamente (item 4.1.2) em diferentes valores de tensão superficial. A tensão superficial da água foi modificada mediante adição de α -Terpineol (100 mg.L⁻¹) e as dispersões de NBs foram produzidas utilizando estas soluções. A vazão de ar de entrada no saturador foi mantida fixa em 10 L.min⁻¹ e foram feitos 2 ensaios para cada tempo de saturação e de tensão superficial da água.

A determinação da tensão superficial nos estudos foi realizada à temperatura ambiente, em um tensiômetro Kruss® (modelo 8451), utilizando o método estático *DuNouy* com um anel de platina.

4.2.5 Avaliação do efeito da pressão de saturação e da tensão superficial no tamanho e concentração de NBs – nível de bancada e semi-contínuo

A concentração e a distribuição de tamanho de NBs foram avaliadas em triplicatas no PMX com o emprego de diferentes valores de pressão (2,5 – 6 bar) e em diferentes valores de tensão superficial. A tensão superficial da água foi modificada mediante adição de α -Terpineol (100 mg.L⁻¹) e as dispersões de NBs foram produzidas utilizando estas soluções.

4.2.6 Avaliação do efeito dos ciclos de geração no pH, tamanho e na concentração de NBs – nível semi-contínuo

Foram feitos ensaios recirculando água no *skid* por até 3 h para avaliar o efeito dos ciclos de geração na concentração de NBs. Cada ciclo de geração era equivalente a 1 tempo de residência, e contabilizado quando o volume total de água utilizado na geração de bolhas ultrapassava a capacidade de armazenagem total do sistema (40 L). Desta forma, amostras de 200 mL eram coletadas em diferentes intervalos de tempo para a determinação de tamanho e concentração de NBs utilizando a técnica NTA. Foram feitos 2 ensaios para cada valor de pressão de operação na bomba centrífuga multifásica, operada com ou sem injeção de ar, e de tensão superficial da água.

4.3 SEPARAÇÃO DE Fe(OH)₃ PRECIPITADO POR FLOTAÇÃO COM MBs E NBs

4.3.1 Materiais e reagentes

As soluções contendo íons de ferro foram preparadas em água DI (descrita no item 4.1) utilizando cloreto de ferro III hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) de pureza analítica (Merck). Soluções de 0,1M de NaOH (Merck) foram empregadas na correção de pH.

4.3.2 Métodos

Os experimentos foram realizados utilizando um sistema composto de um vaso saturador fabricado com PVC (2,5 L, h = 400 mm, diâmetro = 110 mm; equipado com manômetro, 1 válvula de alívio e 2 válvulas agulha) uma coluna de vidro I (2 L, h = 250 mm, diâmetro = 100 mm), empregada para a separação das MBs e isolamento das NBs, uma coluna de vidro II (2 L, h = 250 mm, diâmetro = 100 mm), para precipitação/flotação, e um agitador mecânico marca

Fisatom[®], modelo 713D – Figura 7. A coluna de vidro I possuía duas entradas pela base: uma entrada recebendo o fluxo despressurizado (MBs e NBs) do vaso saturador e outra conectada a coluna II de precipitação/flotação para injetar as NBs isoladas. No caso dos estudos com MBs e NBs conjuntas, a coluna I não foi utilizada.

Foram preparadas soluções de 1 L contendo diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{+3} (5 – 30 mg.L^{-1}) e na formação de espécies $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por precipitação, foram utilizadas soluções de 500 mL. O pH foi ajustado em 7, com volumes pré-estabelecidos de soluções de NaOH (1%), sob agitação de 120 rpm por aproximadamente 5 min. A remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por flotação foi realizada pela despressurização de 150 mL (23% de “reciclo”) de água saturada com ar (em valores de P_{sat} variando entre 2 e 4 bar) em pH 7 ou pela injeção de dispersões aquosas de NBs isoladas (150 mL), produzidas conforme descrito no item 4.1, utilizando $P_{\text{sat}} = 2,5 \text{ atm}$ e pH 7.

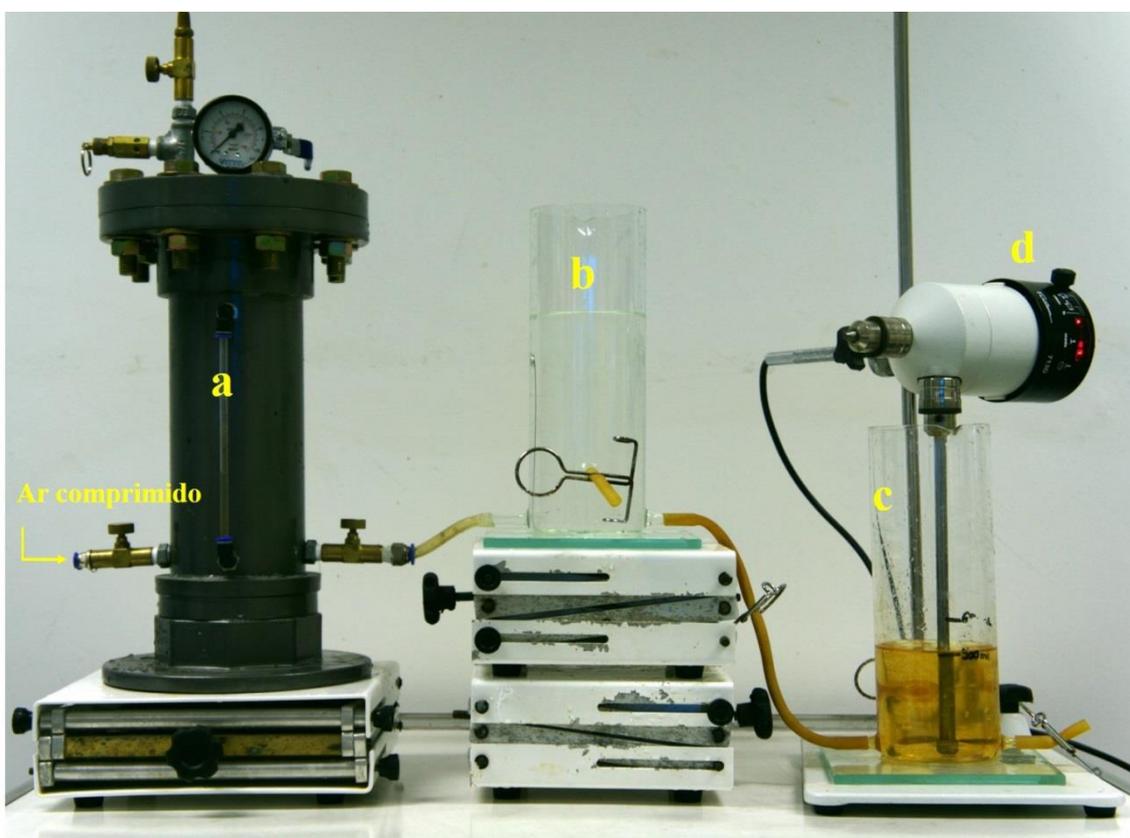


Figura 7. Fotografia do aparato experimental utilizado nos estudos de flotação de precipitados de ferro: a) vaso saturador; b) coluna de vidro I – separação de MBs; c) coluna de vidro II – precipitação/flotação; d) agitador mecânico.

Após a flotação, em intervalos de tempo pré-definidos, alíquotas foram coletadas da base da coluna de vidro II em frascos de polietileno e conservadas, para análise de turbidez e ferro total residual. A turbidez (expressa em NTU) foi medida em um turbidímetro marca Hach[®] (modelo

2100N) utilizando o método nefelométrico; e o teor de ferro total foi medido por espectrofotometria de absorção atômica por chama de ar-acetileno, utilizando o equipamento marca PG *Instruments*[®] (modelo AA990F).

Para medição da concentração inicial de ferro total, foram coletadas alíquotas da solução inicial. A eficiência de remoção de ferro total foi calculada pela Equação 18 e todos os ensaios foram feitos em duplicatas.

$$Eficiência (\%) = 100 - \frac{[(C_f \times F) \times 100]}{C_0} \quad (18)$$

onde C_f = concentração final de ferro total; F = fator de diluição (1,23); C_0 = concentração inicial de ferro total.

Caracterização de precipitados de Fe(OH)₃

Foi realizada uma caracterização dos precipitados Fe(OH)₃, mediante análise de distribuição de tamanho e concentração de nanopartículas, e fotografias utilizando microscopia óptica. Para tanto, após a precipitação de uma solução inicial de íons ferro em concentrações entre 5 e 30 mg.L⁻¹ e pH 7, foram coletadas amostras de 100 mL em béqueres de vidro.

Para caracterização do tamanho e concentração de nanopartículas pela técnica NTA no PMX, estas amostras foram previamente filtradas utilizando seringas de vidro de 5 mL e filtros-seringa com membranas hidrofílicas de acetato de celulose (porosidade = 1,2 µm).

Para a caracterização por microscopia, foi utilizado um microscópio óptico da marca Olympus[®] (modelo BX41, Hicksville, EUA) com uma magnificação objetiva de até 1000x, acoplada a uma câmera digital microscópica de alta performance da marca Olympus (modelo DP73, resolução de 17 megapixels). Amostras de 100 mL foram coletadas da coluna de vidro II em duas diferentes etapas do processo: i. Após a precipitação (pela base da coluna); e ii. Após 5 min de flotação utilizando $P_{sat} = 2$ bar. Estas últimas amostras foram coletadas cuidadosamente do sobrenadante da coluna II com auxílio de seringa de vidro de 5 mL.

Flotação com MBs e NBs: efeito da P_{sat} na remoção de Fe(OH)₃ e na turbidez residual

A P_{sat} foi ajustada entre os níveis de 2 e 4 bar, mediante abertura e fechamento da válvula de alívio no vaso saturador para a realização dos ensaios de flotação com MBs e NBs. O tempo de saturação foi mantido constante em 30 min, antes da despressurização e geração de bolhas via válvula agulha.

Flotação com NBs isoladas

Para realização dos ensaios de remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por flotação com NBs isoladas², a separação das MBs ocorria pelo mesmo procedimento descrito em 4.1. Após esta separação, um volume de 150 mL de água com NBs era injetado (taxa de reciclo de 23%) na coluna II após a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e alíquotas eram coletadas da base da coluna após 10 min de flotação para análise de ferro total. Este tempo foi escolhido, como ótimo, em ensaios preliminares na remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por NBs isoladas.

Cinética de flotação

A cinética de flotação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ foi avaliada pelo uso de dois níveis de P_{sat} (2 e 4 bar). Estes experimentos foram realizados mediante a coleta de alíquotas de água tratada em intervalos de tempo entre 30 s e 5 min de flotação, para análise de ferro total.

Foi também determinado a taxa de flotação nestas diferentes condições pelo monitoramento do tempo necessário para a flotação de todo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ visível em solução.

Flotação de nanopartículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Para avaliação da remoção de nanopartículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, foram realizados ensaios com soluções de íons Fe^{+3} com concentrações iniciais de 30 mg.L^{-1} . Após a precipitação em pH 7, foram coletadas amostras de 100 mL em béqueres de vidro, e filtradas utilizando seringas de vidro de 5 mL e filtros-seringa com membranas hidrofílicas de acetato de celulose (porosidade = $1,2 \mu\text{m}$), conforme descrito anteriormente. Estas amostras foram analisadas e os valores medidos corresponderam ao teor de ferro total na forma de nanopartículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O mesmo procedimento de filtração foi realizado com amostras de água tratada, após a flotação para análise de ferro total e determinação da eficiência de flotação, conforme Equação 18.

² Nesta aplicação, o mecanismo da flotação com NBs isoladas ou somente com NBs, é o de “flutuação”, na medida em que não ocorre a adesão de NBs aos agregados/precipitados, e sim oclusão-aprisionamento, diminuindo a densidade de precipitados e agregados. O mecanismo de arraste (*lifting power*) destes agregados por NBs é inexistente e por isso não é possível a flotação de partículas minerais pelas NBs.

4.4 FLOTAÇÃO DE ÓLEO EMULSIFICADO COM MBs E NBs

4.4.1 Materiais e reagentes

As emulsões oleosas foram preparadas utilizando amostras de petróleo (óleo cru), fornecido pela Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP, Petrobras, Canoas-RS). As características físico-químicas deste óleo são apresentadas na Tabela 1.

Para desestabilização das emulsões e floculação das gotículas de óleo foi utilizada uma poliacrilamida catiônica comercial - Dismulgan (V 3377, Clariant®, Brasil). Soluções de 0,1 M de NaOH (Merck) foram empregadas na correção do pH das soluções e a mesma água DI (item 4.1) foi utilizada no preparo destas soluções.

Tabela 1. Principais características do petróleo.

Parâmetros	Valor
Densidade, 25° C (g.mL ⁻¹)	0,88
Grau API (°API)	23
Viscosidade, 25° C (cP)	42
Tensão superficial, 25° C (mN.m ⁻¹)	28

4.4.2 Métodos

Preparo de emulsões de óleo em água

Foram preparadas emulsões oleosas visando reproduzir características de salinidade semelhantes às de águas produzidas de plataformas de petróleo. Estas emulsões foram preparadas pela dissolução de 30 g.L⁻¹ de NaCl (99.5%, Vetec®, Brasil) em 1 L de água DI (béquer de vidro de 2 L, Figura 8). Nesta solução, 1,6 g de petróleo cru eram gotejadas ao longo de 3 min utilizando uma bureta de vidro, e um agitador Ultra Turrax (24.000 rpm) era acionado por 10 min para emulsificação. A emulsão (1L) foi transferida para uma coluna de acrílico e deixada em repouso por um período de 1 h para separação do óleo livre.



Figura 8. Emulsificador Ultraturrax (à esquerda) e detalhe do gotejamento e emulsificação do óleo em água (à direita).

O teor de óleo nestas emulsões e no efluente tratado foi determinado por um analisador de óleo marca Horiba (OCMA-350, Japão). A determinação dessa concentração de óleo é baseada na medição da absorção de energia no espectro do infra-vermelho, na faixa de comprimento de onda de 3,5-3,6 μm . Segundo o princípio desta técnica, a quantidade de energia absorvida nesta faixa é diretamente proporcional à concentração de óleo contida na amostra. Para a extração do óleo contido na amostra, foi utilizado o solvente poli (triclorofluoretileno) (S-316, Horiba). A turbidez (expressa em NTU) foi medida em um turbidímetro marca Hach[®] (modelo 2100N) utilizando o método nefelométrico.

Estudos de floculação-flotação para a separação de óleo da água

Os experimentos foram realizados utilizando um sistema similar ao descrito no item 4.3.2, composto de um vaso saturador fabricado em acrílico (2,5 L, h = 400 mm, diâmetro = 110 mm; equipado com manômetro, 1 válvula de alívio e 2 válvulas de agulha); uma coluna de vidro I (2 L, h = 250 mm, diâmetro = 100 mm), empregada para a separação das MBs e isolamento das NBs; uma coluna de vidro II (2,5 L, h = 330 mm, diâmetro = 100 mm), para os estágios de floculação e flotação, e um agitador mecânico marca Fisatom[®] (modelo 713D). A coluna de vidro I possuía duas entradas pela base: uma entrada recebendo o fluxo despressurizado (MBs

e NBs) do vaso saturador e outra conectada a coluna II, para injetar as NBs isoladas. Quando a flotação foi realizada somente com MBs e NBs conjuntas, a coluna I não foi utilizada.

A Figura 9 mostra uma representação esquemática do sistema de bancada de geração e tratamento de emulsões oleosas por floculação-flotação com MBs e NBs.

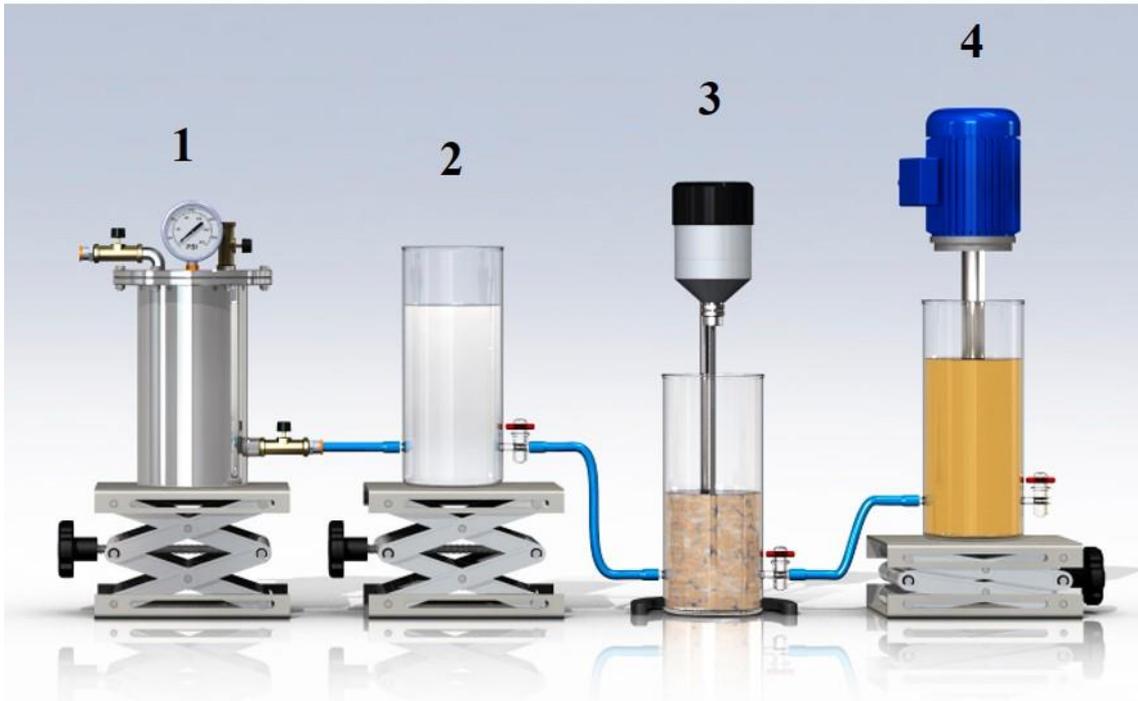


Figura 9. Sistema de geração e tratamento de emulsão oleosa por floculação-flotação com MBs e NBs de ar: 1) Vaso saturador; 2) Coluna de vidro I para a separação das MBs e isolamento das NBs; 3) Coluna de vidro II e agitador mecânico para os estágios de floculação e flotação; 4) Emulsificador Ultraturrax para mistura óleo em água.

Para realização dos ensaios, um volume de 800 mL da emulsão oleosa era transferido para a coluna de vidro II e a desestabilização e floculação da emulsão foi realizada com a utilização de Dismulgan, uma poliacrilamida amplamente empregada em plataformas de petróleo da Petrobras no Brasil. A floculação foi realizada, em estágios de agitação rápida (1 min, $G = 2400 \text{ s}^{-1}$), seguida de mistura lenta (5 min, $G = 30 \text{ s}^{-1}$) com o uso do agitador mecânico. Foram investigadas concentrações de 1 a 10 mg.L^{-1} de Dismulgan e soluções de 0,1 M de NaOH (Vetec[®], Brasil) foram utilizadas para o ajuste de pH de floculação.

A P_{sat} foi ajustada entre os níveis de 2,5 e 6 bar, mediante abertura e fechamento da válvula de alívio no vaso saturador para a realização dos ensaios de flotação. O tempo de saturação de ar

em água foi mantido constante em 30 min, antes da despressurização via válvula agulha para flotação.

Alíquotas de 100 mL foram coletadas da emulsão oleosa (após a separação da fase livre) e do líquido clarificado, pela base da célula de flotação, após 5 min de flotação, para análise de óleo em duplicatas. Os resultados foram analisados em termos da eficiência de remoção (%) de óleo, conforme a Equação 19.

$$Eficiência (\%) = 100 - \frac{[(C_f \times F) \times 100]}{C_0} \quad (19)$$

onde C_f = concentração final de óleo; F = fator de diluição (1,23); C_0 = concentração inicial de óleo.

Foi calculado a taxa ar/óleo (Equação 20) utilizando o cálculo teórico da saturação de ar em água (Lei de Henry) e o volume de ar precipitado por litro de água para diferentes valores de P_{sat} calculado por Rodrigues (2004) e considerando uma eficiência de saturação de 95%.

$$Taxa \frac{ar}{\acute{o}leo} = \frac{(C_{\acute{o}leo} \times F1)}{(v_{ar} \times F2) \times 0,95} \quad (20)$$

onde:

$C_{\acute{o}leo}$ = concentração inicial de óleo ($mg.L^{-1}$);

$F1$ = fator de correção correspondente ao volume de líquido (emulsão oleosa) utilizado (800 mL);

v = volume de ar precipitado ($mL.L^{-1}$).

$F2$ = fator de correção correspondente ao volume de água saturada utilizada (200 mL);

Ainda, foi utilizada a técnica de microscopia óptica visando fotografar amostras das diferentes etapas do tratamento. Para tanto, foram coletadas (100 mL cada): i. Emulsão oleosa, após a separação de fase; ii. Flocos oleosos, após 5 min de floculação com Dismulgan; iii. Água tratada, após 5 min de flotação. Foi utilizada uma gota de cada amostra para a visualização no microscópio. Foi empregado o mesmo microscópio descrito no item 4.3.2

Avaliação da cinética de flotação

O efeito da P_{sat} na cinética de flotação foi avaliado utilizando as P_{sat} de 3,5 e 5 bar. Amostras de água tratada foram coletadas em diferentes tempos de flotação para medição do teor de óleo residual. Os resultados foram expressos em termos do percentual de remoção de óleo (Equação 19) e a cinética de flotação foi calculada pelo ajuste de dados ao modelo de flotação de primeira-

ordem para flotação em batelada (ZUÑIGA, 1935). A constante cinética de flotação k foi obtida utilizando a Equação 20.

$$\ln\left(\frac{R_{\infty}}{R_{\infty}-R}\right) = kt \quad (20)$$

O modelo cinético de flotação García-Zuñiga é dado pela Equação 21,

$$R = R_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (21)$$

onde,

R = remoção calculada de óleo (experimental) (%);

R_{∞} = remoção de óleo em condições estacionárias (teórica) (%);

k = constante de separação (s^{-1});

t = tempo de flotação (s).

Efeito do condicionamento de flocos oleosos com NBs na flotação

Foi avaliado o condicionamento dos flocos (formados com Dismulgan) com NBs em uma etapa anterior a flotação. O objetivo desta etapa foi o de aumentar a eficiência de flotação em concentrações de Dismulgan inferiores à otimizada. Assim, foram utilizados dois níveis de concentração de Dismulgan (1 e 3 $mg.L^{-1}$), e após a etapa de floculação, foi injetado um volume de 800 mL de água com NBs (em uma razão 1:1) para o condicionamento dos flocos por um tempo de 5 min ($G = 30 s^{-1}$). Finalmente, a flotação foi conduzida pela despressurização de 400 mL (20% de “reciclo”) de água saturada com ar em $P_{sat} = 5$ bar.

O efeito do condicionamento de flocos oleosos com NBs na eficiência de flotação com MBs e NBs conjuntas foi avaliado pelo teor residual de óleo, utilizando a Equação 19.

Flotação de óleo com NBs isoladas

Para avaliação da flotação dos flocos oleosos com NBs isoladas, foi empregado o mesmo procedimento de separação de MBs (item 4.1) e um volume de 200 mL de água com NBs (20% de “reciclo”) era injetado, por diferença de nível, na coluna de flotação (Figura 9). Alíquotas foram coletadas da base da coluna em diferentes tempos de flotação (5 – 25 min) para análise de teor de óleo residual.

A flotação com NBs isoladas foi avaliada com e sem a adição de NaCl (30 $g.L^{-1}$) na emulsão oleosa.

4.5 ESTUDO EM ESCALA CONTÍNUA (INDUSTRIAL): FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO, SEGUIDA DE OZONIZAÇÃO (FFO) PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE E REÚSO DE ÁGUA NA LAVAGEM DE VEÍCULOS

Foi investigada uma aplicação industrial da flotação usando uma bomba centrífuga multifásica na geração conjunta de MBs e NBs em um sistema de reciclagem de água na lavagem de carros no município de Porto Alegre/RS, instalado em uma concessionária de veículos. Esta unidade possuía uma capacidade para lavagem de 50 veículos (carros novos) por dia, e funcionamento em dois turnos diários (8 h.dia⁻¹), 5 dias por semana.

O sistema de tratamento integrado consistiu de um tratamento preliminar com uma unidade de separação água/óleo (SAO), seguida de floculação-flotação em coluna utilizando uma bomba centrífuga multifásica, e polimento da água tratada com ozônio. A ozonização foi utilizada como a técnica de desinfecção, alternativamente ao uso da cloração, em função do risco químico apresentado pelo cloro nestes sistemas (ETCHEPARE, 2012; ZANETI, ETCHEPARE; RUBIO, 2011, 2012, 2013).

4.5.1 Materiais e reagentes

Na etapa de floculação, foi utilizado um derivado de tanino (Tanfloc SL, Tanac[®]) como coagulante-floculante (1200 mg.L⁻¹) e NaOH (em escama) para ajuste de pH. No processo de lavagem, foi utilizado um desengraxante, contendo dodecil sulfonato de benzeno (CH₃(CH₂)₁₁C₆H₄SO₃Na).

4.5.2 Métodos

Tratamento de efluente de lavagem de veículos pelo processo FFO e reúso de água

O processo de lavagem (ilustrado na Figura 10) foi a “lavagem à jato manual”, com a máquina lavadora sendo manuseada por operadores. O processo de lavagem incluiu as seguintes etapas: um pré-enxágue (remoção de sujidades mais grosseiras da superfície e rodas do veículo), aplicação de desengraxante, primeiro enxágue (para remoção do desengraxante e das sujidades), e um enxágue final.

O processo FFO foi aplicado no tratamento dos efluentes líquidos da lavagem dos veículos e a água tratada por este processo (água de reúso) foi utilizada no primeiro pré-enxágue e no primeiro enxágue dos veículos. Água potável de rede pública do município de Porto Alegre foi

utilizada no enxágue final (água de *make-up*). Estes volumes de água utilizados seguiram uma metodologia descrita por (ETCHEPARE, 2012; ZANETI; ETCHEPARE; RUBIO, 2011) e corresponderam a um total médio aproximado de 120 L de água por veículo, sendo ~70% deste total com água de reúso e ~30% com água de rede pública (monitorados diariamente por hidrômetros).

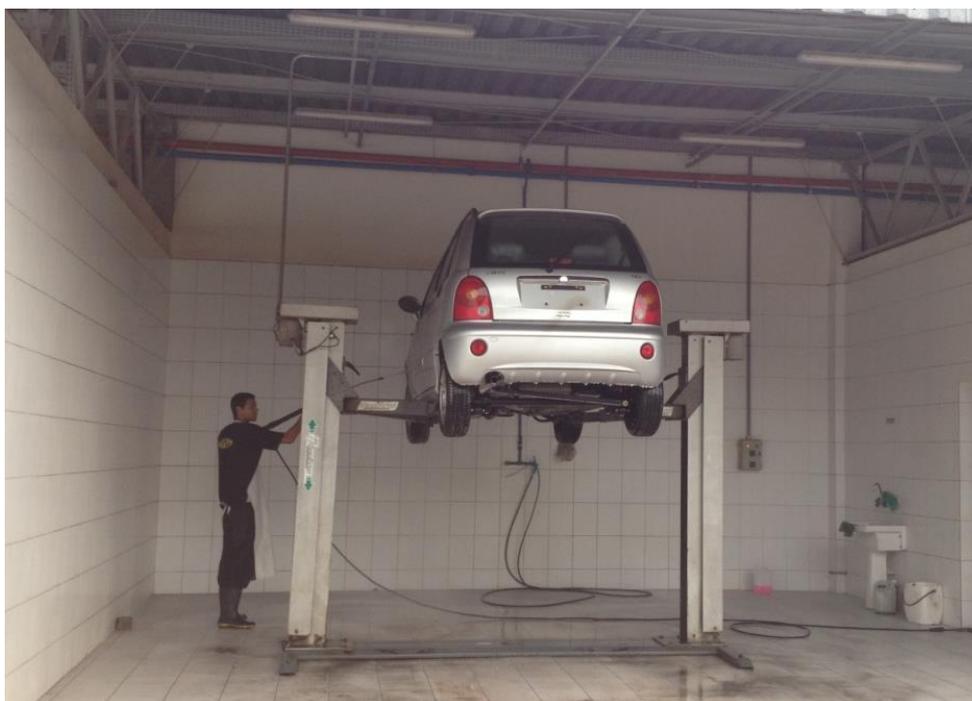


Figura 10. Processo de lavagem de carros. Etapa de enxágue final com água de reúso.

As principais características do processo FFO e os equipamentos utilizados são descritos na Tabela 2; na Figura 11 é mostrada uma fotografia dos equipamentos principais. Na etapa de floculação, foram utilizadas concentrações de Tanfloc SL de 800 - 1200 mg.L⁻¹ e o pH ajustado próximo a 7-8. Após as etapas de flotação e filtração em areia, o efluente era bombeado para um tanque de ozonização (10 m³). Gás com ozônio (produzido com gerador de O₃ com capacidade para 4gO₃/h) foi injetado em linha no efluente por um tubo Venturi posicionado no ramal de descarga de uma bomba centrífuga de reciclo. A água de reúso foi ozonizada continuamente 22 horas por dia ao longo de 5 semanas e utilizada na pista de lavagem de veículos. O nível de água neste tanque foi monitorado por um sensor elétrico (chave-bóia), e assim, o processo FFO era acionado automaticamente na medida em que o nível de água no tanque diminuía.

Tabela 2 Processo de floculação-flotação-ozonização (FFO). Parâmetros construtivos e operacionais.

Bomba centrífuga multifásica	
Pressão de saturação, bar	4
Vazão de líquido (L.h ⁻¹)	1000
Marca/modelo	Schneider (ME1315)
Válvula de agulha, polegadas	0,5
Unidade de floculação	
Diâmetro de tubo, m	0,0352
Comprimento total, m	22
Tempo de retenção (tr), s	76
Gradiente de velocidade (G), s ⁻¹	573
Tanfloc SL, mg.L ⁻¹	800 - 1200
Bomba dosadora	Diafragma (marca Exatta)
Coluna de flotação (seção quadrada)	
Diâmetro, m	0,4
Altura, m	1,32
Tempo de retenção (t), s	882
Taxa de aplicação, m.h ⁻¹	5,4
Unidade de ozonização	
Gerador de ozônio (marca/modelo)	Aqua OZ – Brasil
Vazão de ar	10 L.min ⁻¹
Gás de alimentação	Ar atmosférico desumidificado
Produção de ozônio	4 g.h ⁻¹
Bomba de reciclo	Schneider (BCR 2010), 1 m ³ .h ⁻¹



Figura 11. Fotografia do equipamento de floculação-flotação instalado no sistema de reciclagem de água na lavagem de veículos.

As características do efluente de lavagem e da água de reúso foram monitoradas pela análise de amostras coletadas ao longo de 5 semanas. As amostras foram coletadas nos pontos de amostragem indicados na Figura 12 e os seguintes parâmetros foram analisados: pH, sólidos totais (ST), suspensos (SST) e dissolvidos (SDT), turbidez, condutividade, surfactantes, DBO, DQO, sulfeto e *E. coli*. Todos estes parâmetros foram analisados conforme descrito nos procedimentos em AWWA (2015).

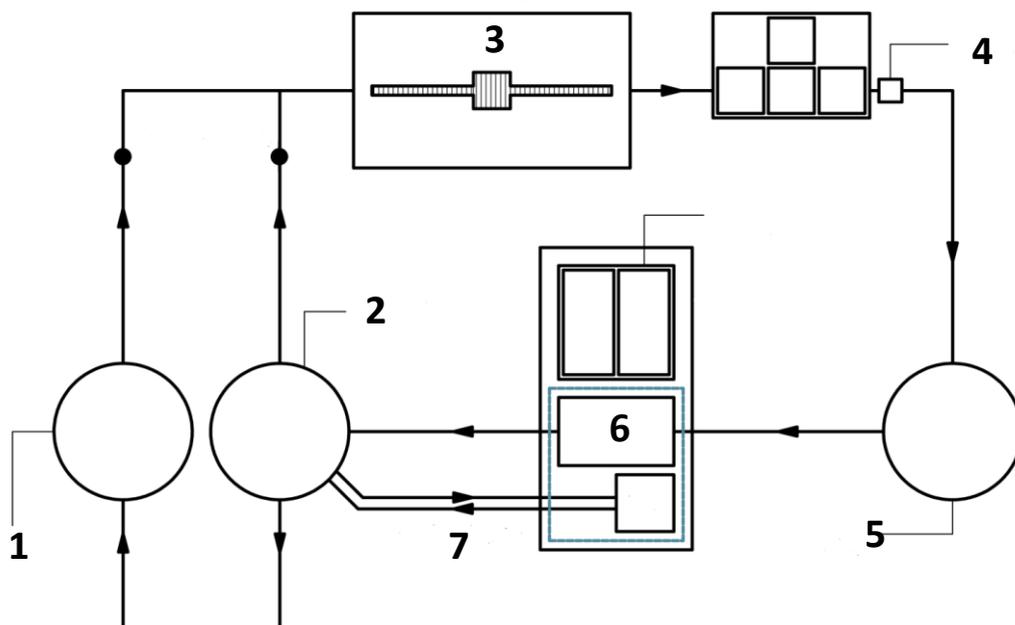


Figura 12. Sistema de reciclagem de água na lavagem de veículos: 1. Reservatório de água de rede pública; 2. Reservatório de água de reúso; 3. Pista de lavagem de veículos; 4. Unidade de separação água-óleo (SAO); 5. Reservatório de efluente; 6. Processo de floculação-flotação com bomba multifásica (FF); 7. Processo de ozonização.

Avaliação de custos do processo FFO

Foi realizada uma avaliação de custos do processo FFO baseado nos custos de capital com aquisição de equipamento e custos de operação (produtos químicos, energia, água de *make-up* e disposição de lodo) para calcular o tempo de amortização do equipamento/processo.

Esta avaliação (com dados detalhados no Apêndice) não levou em consideração custos com mão de obra devido a simplicidade de operação do processo, operado de forma semi-automática com a supervisão dos operadores da lavagem. A amortização do equipamento foi calculada

como razão do custo do equipamento e da economia mensal ocasionada pela implementação do sistema (Equações 22 e 23),

$$A = \frac{C_e}{E_c} \quad (22)$$

$$E_c = x - (y + z) \quad (23)$$

onde:

A= amortização (meses);

C_e= custo do equipamento (R\$);

E_c = economia (R\$.mês⁻¹);

x = custo mensal com tarifa da água sem o sistema de reciclagem de água (R\$.mês⁻¹);

y = custo mensal do processo com utilização de água de reúso (70% do total do volume de água utilizado no processo de lavagem - R\$.mês⁻¹) – dados detalhados no Apêndice;

z = custo mensal da água de *make-up* (30% do total do volume de água utilizado no processo de lavagem - R\$.mês⁻¹).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DE BOLHAS

A água de rede pública utilizada no processo de purificação de água DI apresentou uma concentração média de 3×10^6 partículas.mL⁻¹, o que demonstra que sua utilização, sem a aplicação de um processo de purificação, é imprópria para um estudo de caracterização de NBs. Nos experimentos para caracterização das NBs foi utilizada água DI ou soluções preparadas a partir de água DI. Para assegurar a ausência de partículas e contaminantes, antes de cada experimento era feita a medição da concentração de NBs (no PMX) da água ou solução utilizada. Os resultados mostrados nesta seção foram obtidos após a confirmação de que não foram detectadas bolhas e/ou partículas na solução utilizada (medidas abaixo do limite de detecção de 1×10^5 bolhas.mL⁻¹).

5.1.1 Efeito do tempo de saturação na geração de NBs em nível de bancada

As Figuras 13 e 14 mostram que o número de NBs é maior com maiores tempos de saturação. A quantidade teórica de gás que pode ser dissolvida na água é determinada pela Lei de Henry (Equação 2), e a eficiência de saturação é dependente da vazão de ar injetado e do tempo de retenção da água no saturador. Estes resultados mostram que o volume de ar que precipita na forma de NBs é maior quando a eficiência de saturação é mais próxima à prevista pela Lei de Henry e estabiliza em tempos de saturação em torno de 30 min.

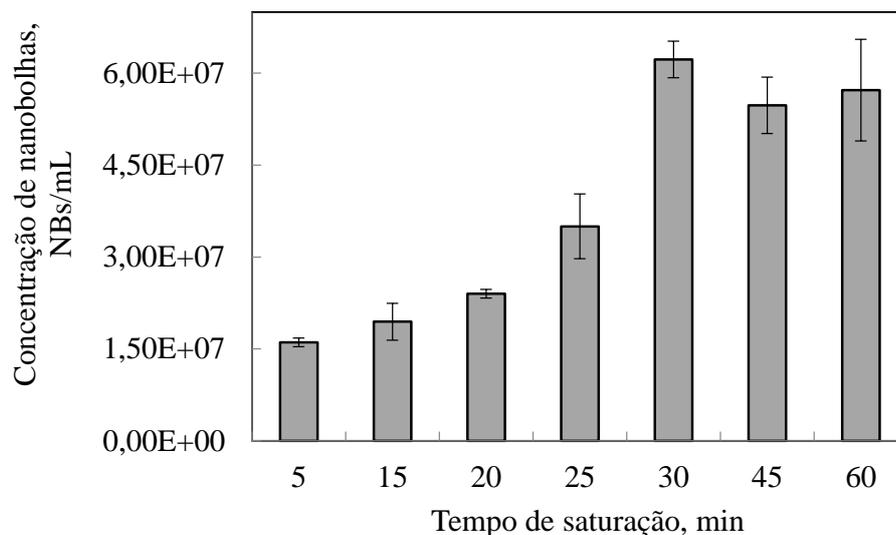


Figura 13. Concentração de NBs em função do tempo de saturação. Sistema em escala de bancada.

Condições: pH 7; água DI ($T_{\text{sup}} = 72,5 \text{ mN.m}^{-1}$); $P_{\text{sat}} = 2,5 \text{ bar}$.

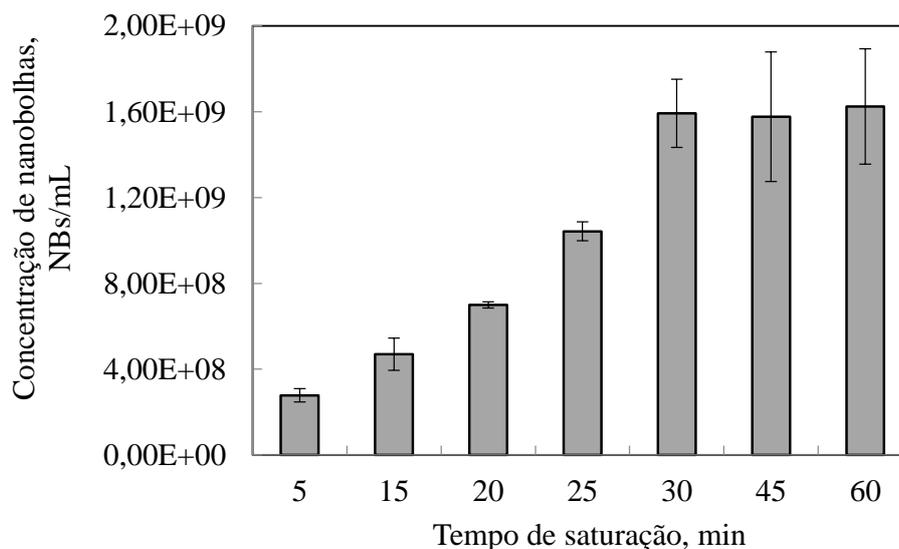


Figura 14. Concentração de NBs em função do tempo de saturação. Sistema em nível de bancada.

Condições: pH 7; $[\alpha\text{-Terpineol}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ($T_{\text{sup}} = 49,5 \text{ mN.m}^{-1}$); $P_{\text{sat}} = 2,5 \text{ bar}$.

5.1.2 Avaliação de parâmetros de dispersão de gás obtidos com a bomba centrífuga multifásica

A Tabela 3 mostra os parâmetros de dispersão de ar determinados com a bomba centrífuga multifásica em função da razão ar/líquido, utilizando uma pressão de operação de 4 bar. Os resultados confirmaram a geração de MBs de ar, e os valores de D_{32} foram constantes na faixa entre 62 – 70 μm , similares aos obtidos por Rodrigues (2004), que utilizou o mesmo tipo de bomba multifásica (marca Edur) para geração de bolhas. Foi observado um alto *holdup* de ar, da ordem 1,2%, o que resultou em um S_b de 35 s^{-1} . Este valor de *holdup* é superior ao obtido por Li (2006), com uma bomba multifásica similar, associada a diferentes dispositivos de dispersão de bolhas, que reportou valores de *holdup* inferiores a 0,6% para diferentes valores de razão ar/líquido. Ainda, no presente estudo, com a diminuição da tensão superficial da água, mediante a utilização de soluções de 100 mg.L^{-1} α -Terpineol, foi obtido um valor de *holdup* até 4 vezes superior (6,8%). Este efeito no *holdup* é explicado pela geração de um número muito maior de MBs, também observado por Rodrigues e Rubio (2003), e pelo fenômeno descrito nos estudos de Takahashi *et al.* (1979) sobre a energia mínima ΔF requerida para a formação de bolhas, que é reduzida com a diminuição da tensão superficial (Equação 24):

$$\Delta F = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_{\text{sat}} - P_o)^2} \quad (24)$$

onde γ é a tensão superficial do líquido, e P_o é a pressão atmosférica.

Estes resultados são muito relevantes, especialmente o aumento dos valores de S_b , pois ocasiona no aumento da probabilidade de colisão, adesão e captura de sólidos, flocos e/ou partículas finas em aplicações da flotação nas áreas mineral e ambiental.

Tabela 3. Parâmetros de dispersão de gás em função da razão ar-líquido. Condições: 1000 L.h^{-1} ; temperatura = $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; tensão superficial = $72,4 \text{ mN.m}^{-1} \pm 0,3$.

Razão ar/líquido (%)	Tensão superficial (mN.m^{-1})	D_{32} (μm)	<i>Holdup</i> (%)	S_b (s^{-1})
5		64	0,7	24
7,5	72,5	70	1,2	34
10		70	1,2	35
7,5	50	62	6,8	235

5.1.3 Efeito dos ciclos de geração de NBs no pH da água

Com relação as medidas de pH, não foram observadas variações acentuadas durante os ciclos de geração de bolhas, com uma leve oscilação de pH 5,7 para 6,3 ao longo de um tempo de 1h. A água DI proveniente do sistema de purificação utilizado é de um alto teor de pureza, possui um pH ~ 7 e, portanto, uma capacidade de tamponamento bastante reduzida. Assim, após a água DI ser retirada do sistema de purificação e alimentada ao sistema de geração de bolhas, o pH pode variar muito rapidamente, o que justifica o pH inicial dos experimentos ter sido próximo a 5,7.

Os gases presentes no ar, por exemplo dióxido de carbono, dissolvem facilmente na água, produzindo bicarbonato e reduzindo o valor do pH, conforme observado neste estudo. Com o borbulhamento e a geração contínua de bolhas no *skid*, estes gases são expelidos da água e o pH aumenta, conforme observado na Figura 15. Um comportamento semelhante do pH da água foi reportado por Ushikubo (2010) e Ushikubo *et al.* (2010), em um estudo de caracterização de NBs geradas por um método semelhante e geração contínua de bolhas, utilizando água ultrapura.

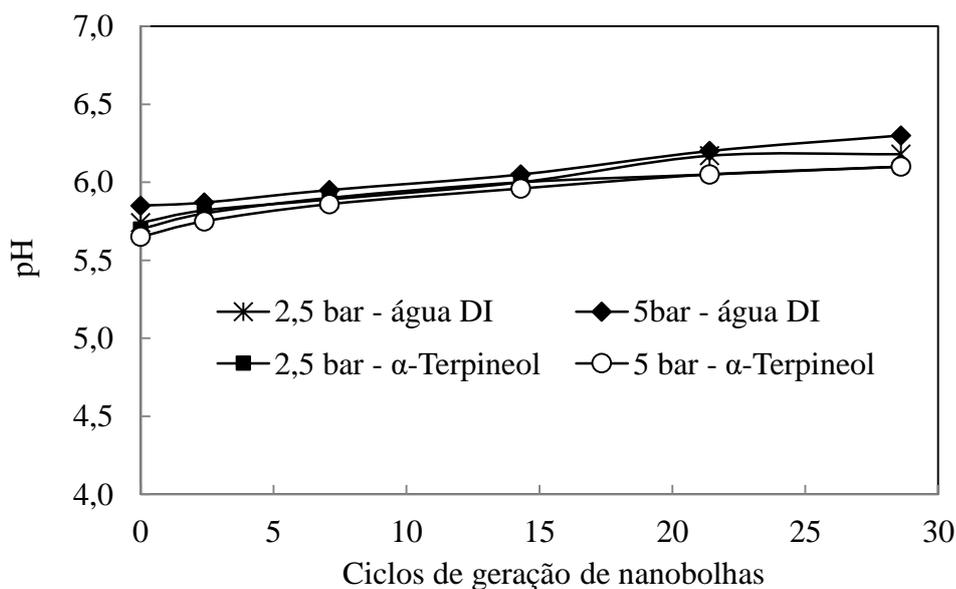


Figura 15. Efeito dos ciclos de geração de NBs no pH da solução aquosa. Sistema semi-contínuo (*skid*). Água DI ($T_{\text{sup}} = 72,5 \text{ mN.m}^{-1}$); Solução com α -Terpineol [100 mg.L^{-1}] ($T_{\text{sup}} = 50 \text{ mN.m}^{-1} \pm 1$); vazão de líquido = 1000 L.h^{-1} .

5.1.4 Efeito da pressão de saturação e dos ciclos de geração no tamanho e na concentração de NBS

As Figuras 16 e 17 apresentam o efeito dos ciclos de geração no diâmetro médio de Sauter de NBs. Nestes ensaios, a vazão de líquido foi de 1000 L.h^{-1} e a razão ar/líquido foi de 8%. Nesta condição, a velocidade superficial de líquido foi de $0,035 \text{ m.s}^{-1}$ e o tempo de retenção do líquido no *skid* foi de aproximadamente 2,1 min.

O diâmetro médio de Sauter permaneceu constante ao longo dos ciclos, entre 200-250 nm (e uma distribuição de tamanho entre 50 – 400 nm), o que indica uma baixa ocorrência de coalescência destas NBs formadas pela bomba centrífuga multifásica. Esta faixa de tamanho é ligeiramente superior em comparação com os resultados de outros autores que mediram NBs dispersas em soluções aquosas pela técnica NTA (equipamento NanoSight® LM10). Oh, Han e Kim (2015) reportaram a geração de NBs de hidrogênio com diâmetros médio de 159 nm e Liu *et al.* (2013) reportaram valores médios de 189 nm de NBs de misturas gasosas de nitrogênio e ar atmosférico por um “gerador de MBs” comercial.

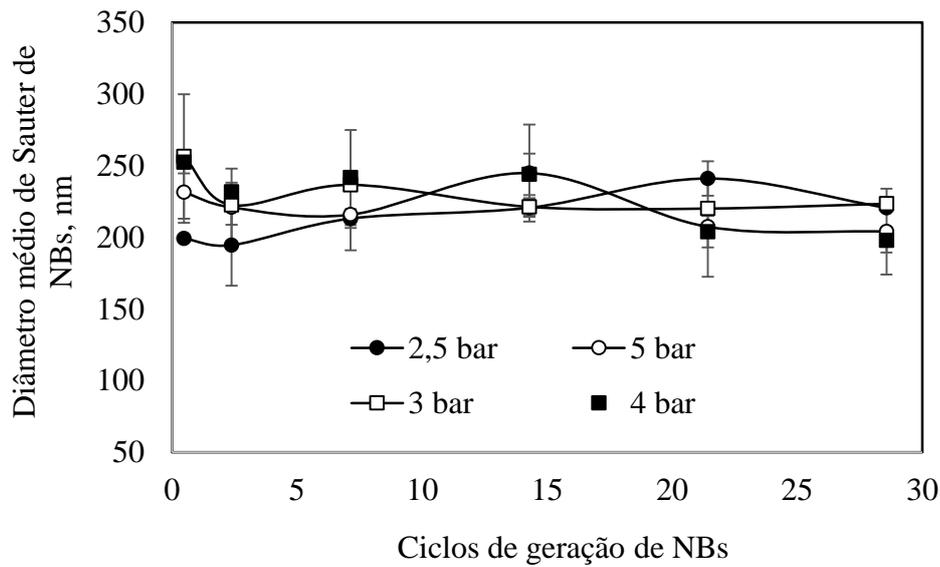


Figura 16. Variação do diâmetro médio de Sauter de NBs em função dos ciclos de geração para diferentes pressões de saturação. Sistema semi-contínuo (*skid*). Vazão de líquido = 1000 L.h^{-1} ; razão ar/líquido = 7,5%; água DI; $\text{pH } 6 \pm 0,3$. Tensão superficial = $72,4 \text{ mN.m}^{-1} \pm 0,2$.

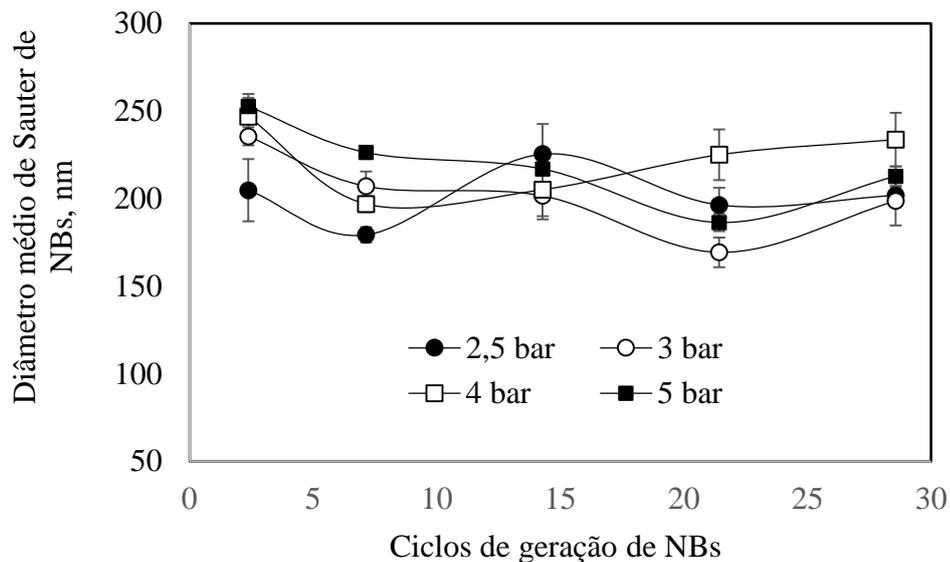


Figura 17. Variação do diâmetro médio de Sauter de NBs em função dos ciclos de geração para diferentes pressões de saturação. Sistema semi-contínuo (*skid*). Vazão de líquido = 1000 L.h^{-1} ; razão ar/líquido = 7,5%; α -Terpineol [100 mg.L^{-1}]; $\text{pH } 6 \pm 0,3$. Tensão superficial = $50 \text{ mN.m}^{-1} \pm 1$.

O efeito da pressão de operação e dos ciclos de geração na concentração de NBs geradas pela bomba centrífuga multifásica são mostrados nas Figuras 18 e 19. Os resultados mostraram que:

- i. As NBs são resistentes ao efeito cisalhante dos rotores da bomba multifásica e também às elevadas pressões a que são submetidas a cada ciclo de geração (e saturação de ar em água);
- ii.

Para todos os níveis de P_{sat} avaliados, foi observado um aumento do número de NBs em função dos ciclos de geração; iii. Similarmente ao que ocorre na geração de MBs, conforme previsto pela Lei de Henry, com o aumento da pressão de saturação, uma quantidade maior de ar é dissolvido, e conseqüentemente, um número maior de cavidades é gerada e uma quantidade maior de NBs é formada quando ocorre a despressurização de fluxo e cavitação hidrodinâmica (injeção na base da coluna por uma válvula agulha). De acordo com Gogate e Pandit (2000), o aumento da pressão de entrada em um dispositivo de estreitamento de fluxo (válvula de agulha, neste caso), resulta em uma maior “pressão de colapso” de cavidades de vapor e em uma taxa maior de dissipação de energia através deste dispositivo. Esta magnitude de queda de pressão é responsável por uma alta turbulência do líquido na saída da constricção de fluxo, produzindo uma maior intensidade de cavitação e geração de bolhas, conforme observado por Moholkar e Pandit (1997).

Com a utilização de água DI e uma tensão superficial de $72,5 \text{ mN.m}^{-1}$, as maiores concentrações de NBs foram observadas após 29 ciclos de geração de bolhas (1h de operação), com valores da ordem de $1,5 \times 10^8 \text{ NBs.mL}^{-1}$, em uma P_{sat} de 4 - 5 bar. Após este período, a concentração de NBs passa a ser constante, tendo sido observado até 86 ciclos de geração (3h de operação). Isto é atribuído a uma condição de equilíbrio, com a geração contínua de bolhas, entre o ar dissolvido na água (em uma condição supersaturada) e as NBs formadas e estabilizadas na solução. Nesta condição, o ar disponível para a geração de NBs já foi completamente difundido para as cavidades e núcleos de gás disponíveis, e, portanto, após este período de tempo crítico, a geração de NBs é cessada.

As Figuras 18 e 19 mostram ainda que a concentração das NBs geradas em soluções de α -Terpineol, onde a T_{sup} foi de 50 mN.m^{-1} , foi até 25 vezes maior do que a concentração de NBs obtida utilizando água DI ($T_{\text{sup}} = 72,5 \text{ mN.m}^{-1}$), atingindo um valor máximo da ordem de $4 \times 10^9 \text{ NBs.mL}^{-1}$, após 29 ciclos de geração, com uma P_{sat} de 5 bar. Este fenômeno é o mesmo discutido no item 5.1.2 e mostrado na Equação 24, sobre a energia mínima requerida para a formação de bolhas. Neste caso, o aumento do número de NBs também pode ser atribuído à estabilização de cavidades pela adsorção do surfactante na interface ar-líquido, reduzindo a tensão interfacial entre essas fases e melhorando a estabilidade das NBs, com uma resistência “mecânica” mais elevada para resistir a elevadas flutuações de pressão (ZHOU, 1996, WU, 1969, KLASSEN; MOKROUSOV, 1963). A presença de surfactantes na interface cavidade/líquido protege as cavidades ou núcleos de gás formados do colapso imediato, permitindo a difusão subsequente de gases dissolvidos para formação de NBs (ZHOU *et al.*,

2009), e também reduz a intensidade de implosão/rompimento de bolhas formadas subsequentemente (GOGATE; PANDIT, 2001).

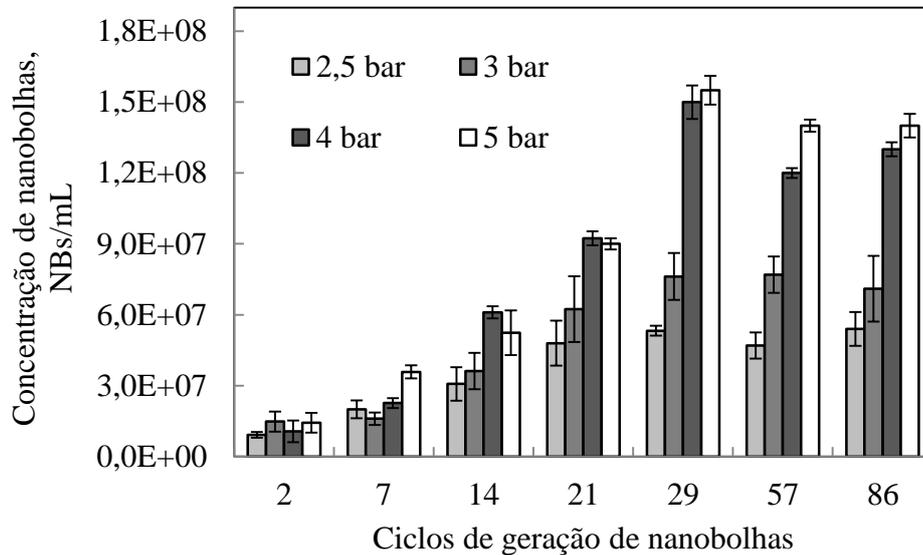


Figura 18. Efeito dos ciclos de geração na concentração de NBs. Sistema semi-contínuo (*skid*). Vazão de líquido = 1000 L.h⁻¹; razão ar/líquido = 7,5%; água deionizada; pH 6 ± 0,4; tensão superficial = 72,2 mN.m⁻¹ ± 0,2.

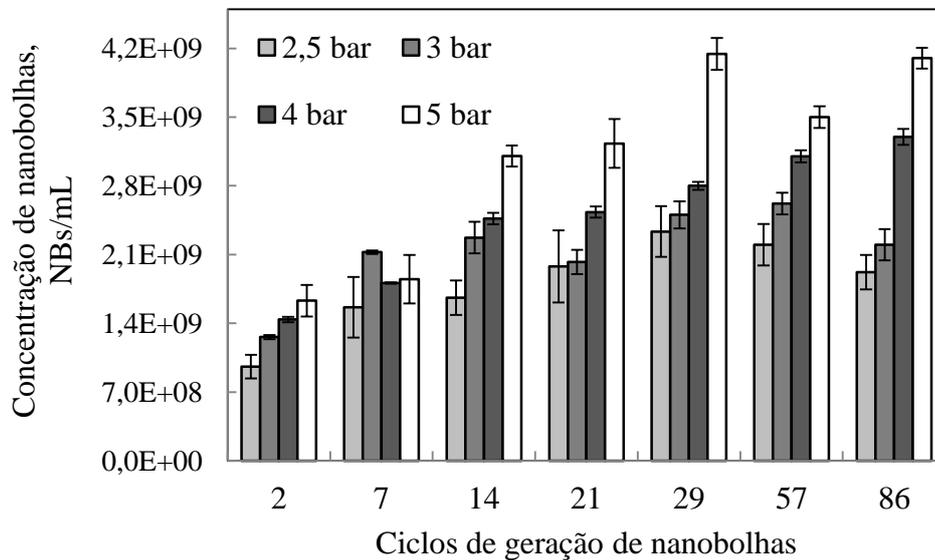


Figura 19. Efeito dos ciclos de geração na concentração de NBs. Sistema semi-contínuo (*skid*). Vazão de líquido = 1000 L.h⁻¹; razão ar/líquido = 7,5%; α -Terpineol [100 mg.L⁻¹]; pH 6 ± 0,4; tensão superficial = 50 mN.m⁻¹ ± 1.

Este efeito da P_{sat} na formação de NBs, observado com a bomba multifásica em sistema semi-contínuo, difere daquele observado na geração por despressurização de água saturada com ar

em vaso saturador (nível de bancada). Nesse último, a concentração de NBs é inversamente proporcional a P_{sat} aplicada, sendo obtidas as maiores concentrações de NBs em menores valores de P_{sat} (< 3 bar); quando a quantidade de ar dissolvida em água é mais baixa, conforme mostrado comparativamente na Tabela 4. Sob estas condições, existe uma diminuição substancial do número de MBs (RODRIGUES, 2004), e a interação entre essas e as NBs dispersas em solução é significativamente reduzida. Assim, a concentração final de NBs neste sistema é resultado de diversos eventos simultâneos que ocorrem após a sua formação no constritor de fluxo, onde as NBs e MBs interagem da seguinte forma: i. As NBs e MBs colidem e se aderem umas às outras; ii. As NBs “deslizam” em torno da interface sólido/líquido das MBs; iii. As MBs arrastam ou “engolfam” (aprisionam) as NBs, que conseqüentemente desaparecem da solução aquosa.

Tabela 4. Quadro comparativo da concentração de NBs geradas sob diferentes pressões de operação em nível de bancada, por vaso saturador, e em regime semi-contínua, com bomba centrífuga multifásica (BCM). 100 mg.L^{-1} α -Terpineol ($T_{\text{sup}} = 50 \text{ mN.m}^{-1}$); água DI ($T_{\text{sup}} = 72,4 \text{ mN.m}^{-1}$). Vaso saturador: 30 min de saturação. BCM: 29 ciclos de geração. pH 7.

Pressão (bar)	Concentração de NBs obtidas com água DI (NBs.mL^{-1})		Concentração de NBs obtidas com solução de 100 mg.L^{-1} α -Terpineol (NBs.mL^{-1})	
	Vaso saturador	BCM	Vaso saturador	BCM
2,5	$3,3 \times 10^8$	$5,3 \times 10^7$	$1,5 \times 10^9$	$2,39 \times 10^9$
3	$2,06 \times 10^8$	$7,6 \times 10^7$	$0,91 \times 10^9$	$2,51 \times 10^9$
4	$1,89 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$	$0,61 \times 10^9$	$2,8 \times 10^9$
5	$1,22 \times 10^8$	$1,55 \times 10^8$	$0,32 \times 10^9$	$4,1 \times 10^9$

Entretanto, estes mecanismos de interação de bolhas parecem não exercer a mesma influência sobre uma geração contínua de NBs por bomba centrífuga multifásica no *skid*. Neste sistema, a utilização de pressões de operação acima de 3 bar resultou em uma população mais elevada de NBs e MBs, sendo estas últimas evidenciadas pelos valores de *holdup* na Tabela 3 e nas fotografias da geração de bolhas da Figura 20. Nesta técnica de geração, a ocorrência de mecanismos adicionais aos de depressurização de água saturada em um constritor de fluxo, parece fazer com que a proporção de NBs/MBs geradas seja maior, e diminua os efeitos de interação entre estas bolhas sobre a concentração final de NBs. Assim, a formação de NBs é definida pelas seguintes formas de cavitação:

- i. Cavitação hidrodinâmica por agitação mecânica. Com o movimento de rotação dos rotores da bomba, a distribuição de pressão na região das aletas cria zonas de alta e baixa pressão, na periferia e no interior dos rotores, respectivamente, resultando em um gradiente de pressões e na formação de cavidades nas zonas de baixa pressão (GRAINGER-ALLE, 1970; BRENNEN, 1995; ZHOU *et al.*, 2009b);
- ii. Cavitação hidrodinâmica por cisalhamento de fluxos axiais. O fluxo com o líquido (ou com a mistura gás-líquido) é dividido em vários espirais vórticos rotativos, que se deslocam ao longo de uma câmara especial e pela tubulação de recalque da bomba. Este movimento rotativo é mantido até que se esgote a energia cinética, produzindo um intenso cisalhamento pelas respectivas forças centrífugas, desencadeando a nucleação de gás e formação de bolhas pela flutuação de pressão (BRENNEN, 1994, 1995)
- iii. Cavitação hidrodinâmica por despressurização em constrição de fluxo. Quando o líquido supersaturado é forçado através da válvula agulha, a pressão é reduzida abaixo da pressão de vapor do líquido, e como consequência ocorre a formação de cavidades, que colapsam (parcialmente) subsequentemente quando os valores de pressão são restabelecidos na saída do dispositivo e entrada da coluna (CALGAROTO *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 1997, 2009; ZHOU, 1996).

Estes mecanismos adicionais são evidenciados nas Figuras 21 e 22, que também demonstram o aumento de concentração de NBs, quando a bomba é operada sem a injeção de ar. Entretanto, nestas condições, as concentrações máximas de NBs foram inferiores aos valores observados quando a bomba é operada com injeção de ar. O principal motivo deste comportamento é a diferença de quantidade de gás dissolvido nestas diferentes condições (supersaturação x pressão ambiente). O número de NBs é maior quando as cavidades criadas são estabilizadas pela difusão de uma maior quantidade de ar dissolvido para o interior destas cavidades (ZHOU *et al.*, 2009).

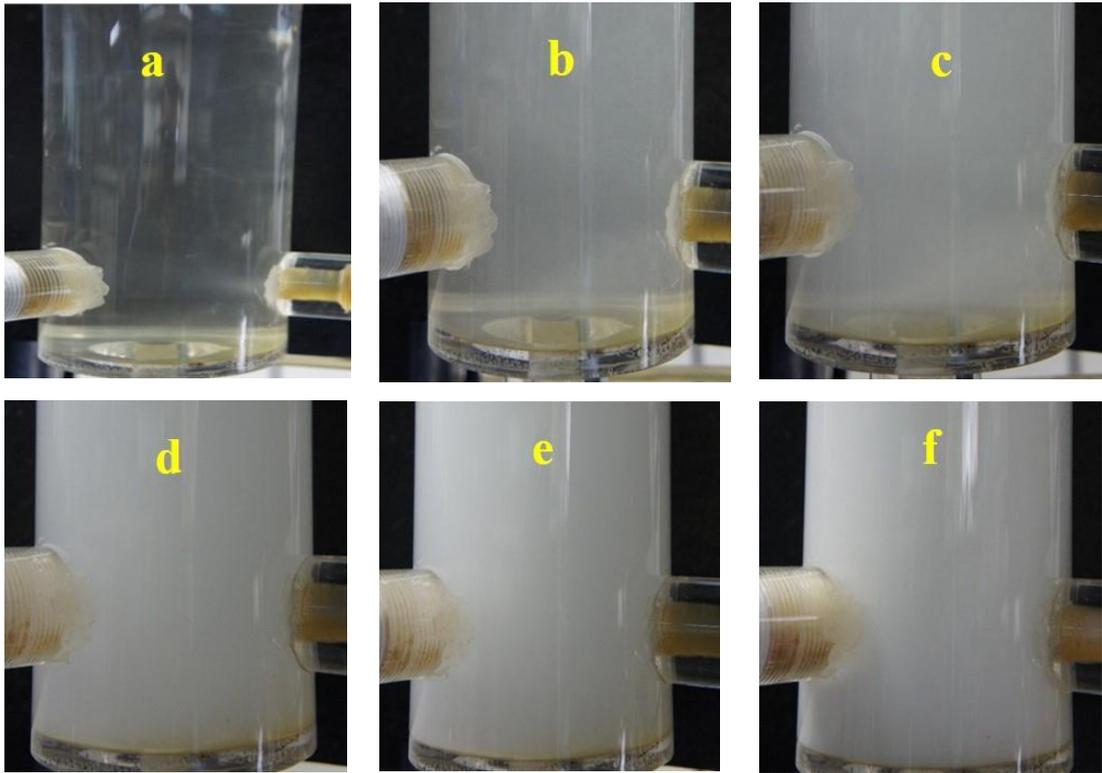


Figura 20. Efeito da utilização de diferentes pressões de operação com a bomba centrífuga multifásica na geração de bolhas. Sistema semi-contínuo (*skid*). Condições: pH $6 \pm 0,3$; razão ar líquido = 7,5%; vazão = 1000 L.h^{-1} , $T_{\text{sup}} = 72,5 \text{ mN.m}^{-1}$ (com exceção à condição “F”): A) Pressão = 1,5 bar; B) Pressão = 2,5 bar; C) Pressão = 3 bar; D) Pressão = 4 bar; E) Pressão = 5 bar; F) Pressão = 2,5 bar ($T_{\text{sup}} = 50 \text{ mN.m}^{-1}$); Temperatura = $21^\circ\text{C} \pm 1$.

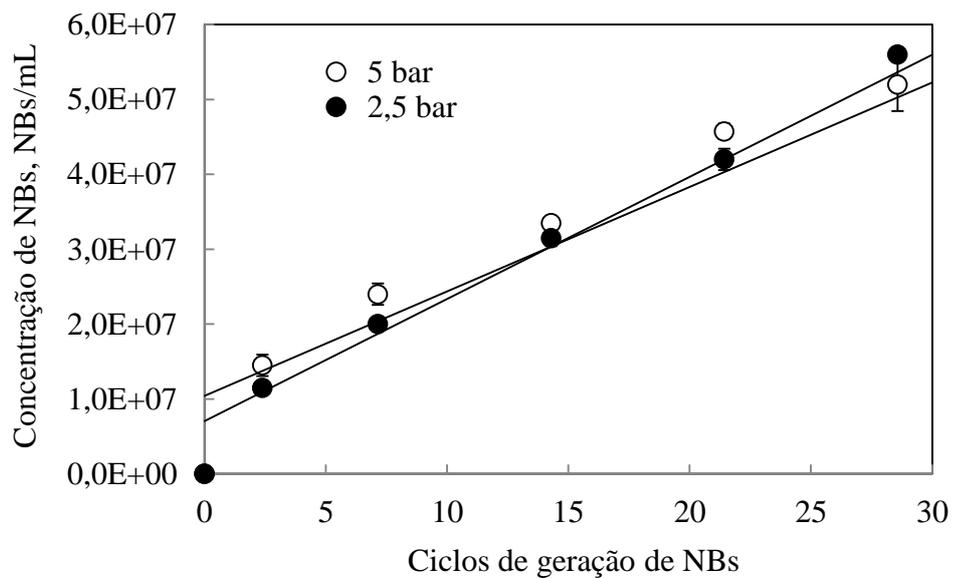


Figura 21. Efeito dos ciclos de geração na concentração de NBs. Sistema semi-contínuo (*skid*). Vazão de líquido = 1000 L.h^{-1} ; sem injeção de ar; água deionizada; pH $6 \pm 0,4$. Tensão superficial = $72,2 \text{ mN.m}^{-1} \pm 0,2$.

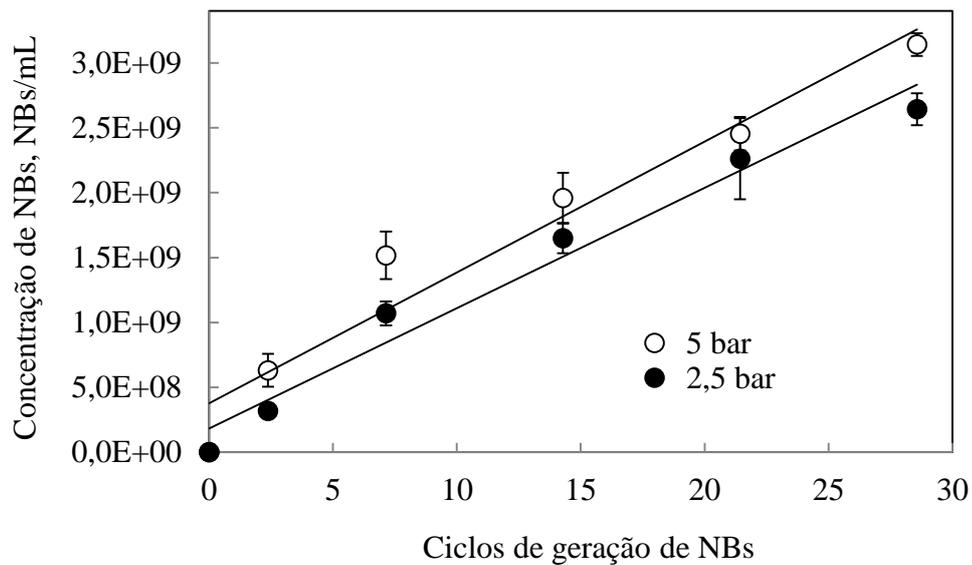


Figura 22. Efeito dos ciclos de geração na concentração de NBs. Sistema semi-contínuo (*skid*). Vazão de líquido = 1000 L.h⁻¹; sem injeção de ar; α -Terpineol [100 mg.L⁻¹]; pH 6 \pm 0,4. Tensão superficial de líquido = 50 mN.m⁻¹ \pm 1.

Alguns dos fenômenos de geração de bolhas supracitadas ocorrem de forma simultânea, ocasionando na geração de uma alta concentração de NBs. Estas informações são importantes, pois são raros os dados sobre a concentração de NBs, geradas por diferentes técnicas, disponíveis em literatura. Existem estudos reportando os seguintes valores: i. 1,97 x 10⁸ NBs.mL⁻¹ (LIU *et al.*, 2013); ii. 2,8 x 10⁸ NBs.mL⁻¹ (OH; HAN; KIM, 2015); e iii. 1,9 x 10¹³ NBs.mL⁻¹ (OHGAKI *et al.*, 2010). Entretanto, no trabalho de Liu *et al.* (2013), o método de geração de NBs não foi descrito, enquanto que Oh, Han e Kim (2015) utilizaram gás hidrogênio para formação de NBs em gasolina, em um sistema de dispersão gás-líquido com módulo de membrana. Ohgaki *et al.* (2010) utilizaram uma bomba centrífuga multifásica, com pressão de operação de 6 bar, similarmente a técnica utilizada no presente trabalho. Entretanto, neste estudo citado, a concentração de NBs foi estimada utilizando microscopia eletrônica de varredura e propriedades físicas dos gases, mas a distribuição de tamanho das NBs não foi considerada. Este é um procedimento indireto e impreciso, podendo levar a obtenção de dados com pouca consistência – os valores reportados são até cem mil vezes superiores aos obtidos na presente tese.

A Figura 23 mostra a concentração de NBs e os valores de *holdup* em função da pressão de operação para um mesmo número de ciclos (14) de geração. Os resultados demonstraram que os valores de *holdup* apresentam a mesma tendência de aumento observado para a concentração

de NBs. O maior valor de *holdup* observado (6,8%) foi com pressões de operação de 4-5 bar, onde a concentração de NBs foi próxima a 4×10^9 NBs.mL⁻¹.

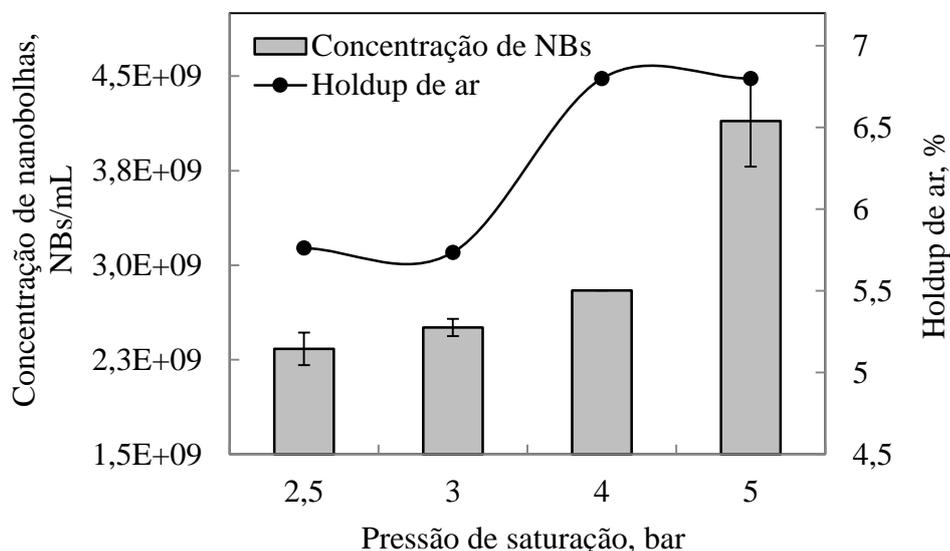


Figura 23. Efeito da pressão de saturação no *holdup* e na concentração de NBs no *skid*. Vazão de líquido = 1000 L.h⁻¹; razão ar/líquido = 8%; α -Terpineol [100 mg.L⁻¹]; pH $6 \pm 0,4$. Tensão superficial de líquido = 50 ± 1 mN.m⁻¹.

Adicionalmente, foram realizados ensaios sem injeção de ar e com a bomba multifásica operando em dois níveis de taxas de aplicação: 67 m.h⁻¹ e 127 m.h⁻¹. Foi observado que a maior taxa de aplicação e, portanto, maior velocidade de fluxo ocasiona a geração de uma maior concentração de NBs. Estes resultados estão em conformidade com os estudos de Zhou *et al.* (2009) e Trevena (1987), que reportam que o fluxo de líquido em grande velocidade, após a passagem por uma restrição de fluxo, ocasiona a formação de vórtices no interior dos quais a baixa pressão (que pode ser até negativa) e produz bolhas de cavitação no ponto de maior aceleração e velocidade, aumentando o valor de *holdup* para uma mesma pressão de operação.

Tabela 5. Concentração de NBs em função de ciclos de geração em duas diferentes velocidades de fluxo. Sistema semi-contínuo (*skid*); água DI; pH $6 \pm 0,4$. Tensão superficial = $72,2$ mN.m⁻¹ $\pm 0,2$.

Taxa de aplicação	67 m.h ⁻¹	127 m.h ⁻¹
Ciclos	Média \pm ½ desvio padrão	Média \pm ½ desvio padrão
2	1,45E+07 (1,41E+06)	2,09E+07 (3,04E+06)
7	2,40E+07 (1,41E+06)	3,14E+07 (5,08E+06)
14	3,35E+07 (7,07E+05)	5,63E+07 (7,84E+06)

5.1.5 Efeito do tempo de vida no tamanho e concentração de NBs

As Figuras 24 e 25 mostram dados da evolução do D_{32} e da concentração de NBs ao longo de 60 dias. Os resultados provaram a alta estabilidade e longevidade destas bolhas, quando dispersas em água. Os dados mostraram pequenas variações no tamanho e no número de NBs durante o período de armazenamento. Estes resultados são consistentes com resultados obtidos por outros autores, mostrando que as NBs são estáveis por dias ou até mesmo meses (OH; HAN; KIM, 2015; OHGAKI *et al.*, 2010; USHIKUBO *et al.*, 2010), entretanto, no presente trabalho as NBs apresentam uma longevidade ainda maior. Os valores de D_{32} das NBs geradas em solução de α -Terpineol foram levemente inferiores aos das NBs geradas em água DI, provavelmente pela ocorrência de coalescência nestas últimas ao longo dos dias de armazenamento.

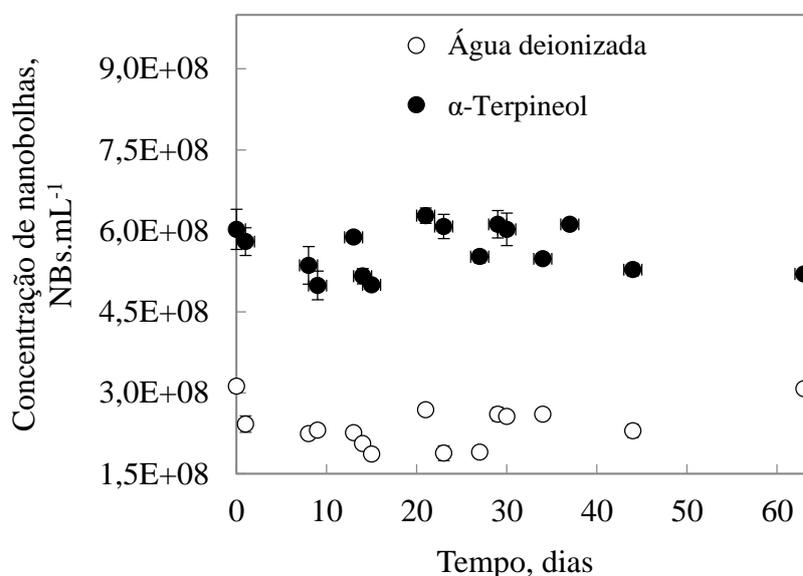


Figura 24. Estabilidade de dispersões aquosas de NBs: concentração de NBs em função do tempo (tempo de vida). Sistema semi-contínuo (*skid*). O ponto 0,0 na abscissa refere-se a medida realizada (tamanho obtido) 10 min após a geração das NBs. Condições: pH 6; $P_{\text{sat}} = 4$ bar; $[\alpha\text{-Terpineol}] = 100$ mg.L^{-1} (tensão superficial = 50 mN.m^{-1}); água DI (tensão superficial = 72.5 mN.m^{-1}).

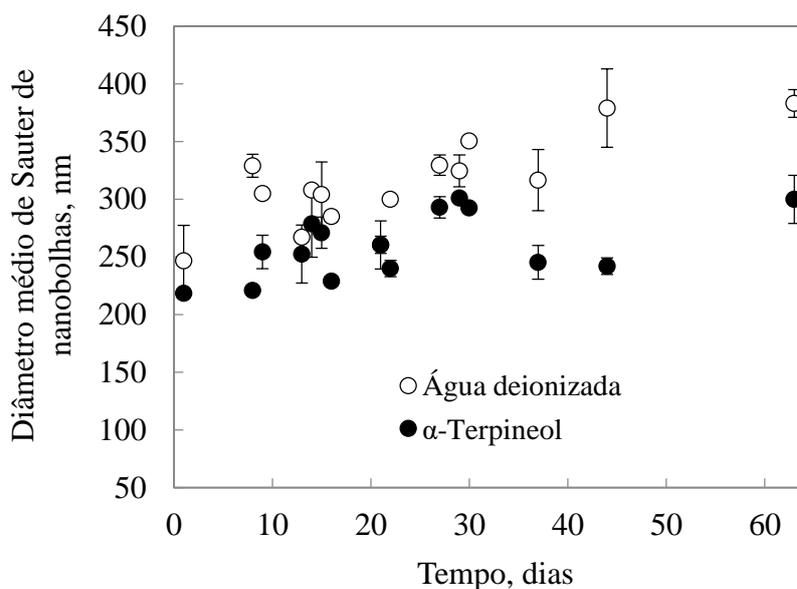


Figura 25. Estabilidade de dispersões aquosas de NBs: diâmetro médio de Sauter em função do tempo (tempo de vida). Sistema semi-contínuo (*skid*). O ponto 0,0 na abscissa refere-se a medida realizada (tamanho obtido) 10 min após a geração das NBs. Condições: pH 6; $P_{\text{sat}} = 4$ bar; $[\alpha\text{-Terpineol}] = 100$ mg.L^{-1} (tensão superficial = 50 mN.m^{-1}); água DI (tensão superficial = 72.5 mN.m^{-1}).

Em líquidos saturados com ar e livres de micro-sólidos, como no presente trabalho, estas NBs são notavelmente estáveis devido aos seguintes fenômenos (entre outros): ausência ou mínima velocidade de ascensão das NBs; balanço de forças hidrodinâmicas repulsivas e eletrostáticas de dupla camada; grau de metaestabilidade atingido em função da alta concentração de NBs, que previnem o fluxo difusivo de moléculas gasosas do interior da NB para o líquido (WEIJS; SEDDON; LOHSE, 2012; SEDDON *et al.*, 2012; HENRY *et al.*, 2008; CREUX *et al.*, 2007).

5.2 REMOÇÃO DE PRECIPITADOS DE $\text{Fe}(\text{OH})_3$ POR FLOTAÇÃO COM MBs E NBs

5.2.1 Caracterização dos precipitados $\text{Fe}(\text{OH})_3$

As espécies de ferro formam produtos de hidrólise (precipitados coloidais), conforme mostrado nas reações 25 – 28. Nesses sistemas, as espécies encontram-se em equilíbrio dependendo do valor do pH e da concentração inicial. Baseado nas constantes das reações de hidrólise dos íons de ferro e da constante de solubilidade do hidróxido precipitado, o diagrama de espécies da Figura 26 mostra a fração molar dos vários produtos de hidrólise solúveis em equilíbrio com o precipitado amorfo e hidrofílico (CRITTENDEN, 2012; YARIV; CROSS, 1979). De acordo

com esse diagrama, no pH utilizado neste estudo (pH 7), é predominante a presença de íons ferro na forma de hidróxido.

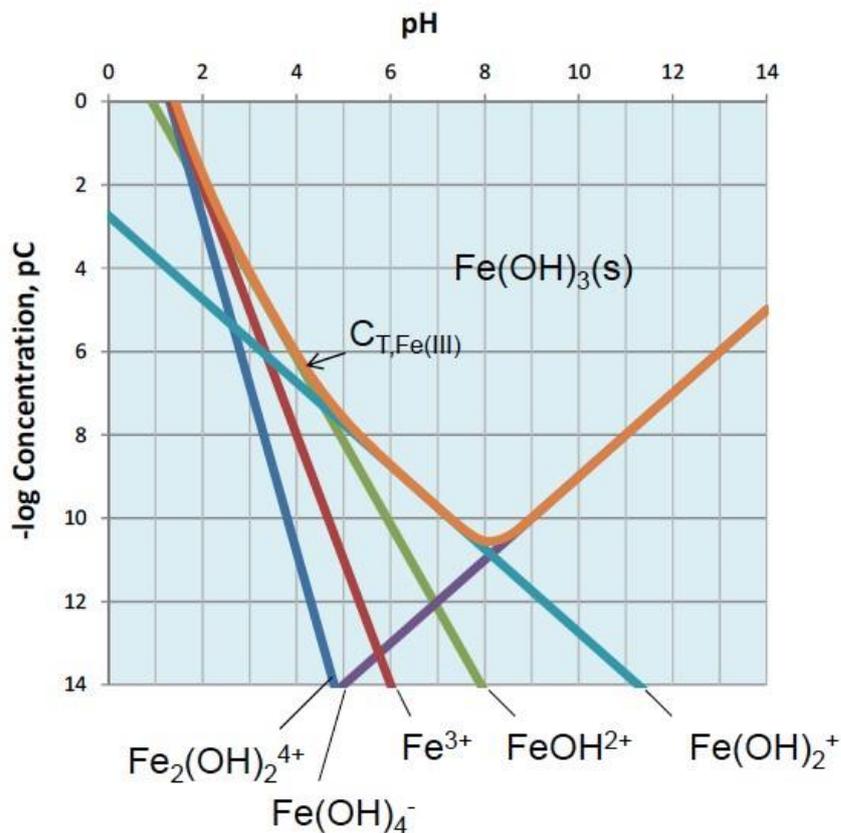


Figura 26. Distribuição dos produtos de hidrólise de íons ferro em função do pH do meio. Fonte:

CRITTENDEN (2012).

Os precipitados formados possuíam aspecto avermelhado e esponjoso, conforme visualizado nas fotografias da Figura 28. A caracterização das nanopartículas de Fe(OH)₃ realizada pela técnica NTA indicou um diâmetro médio de constante entre 194 e 215 nm para as diferentes concentrações iniciais de ferro total (Tabela 6). Ainda, a concentração de nanopartículas de Fe(OH)₃ apresentou uma tendência de aumento com o teor de ferro total inicial. Não existem relatos anteriores em literatura reportando a concentração destas nanopartículas medidas por NTA, tendo sido somente visualizadas por microscopia de transmissão eletrônica por Zelmanov

e Semiat (2011). Estes autores reportaram que as nanopartículas de uma mistura de óxidos e hidróxidos de ferro possuem formato de “agulhas” e tamanho próximo a 50 nm.

Tabela 6. Caracterização de nanopartículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$: tamanho e concentração.

Concentração inicial de ferro total (desvio padrão), mg.L^{-1}	Concentração de nanopartículas média (desvio padrão), nanopartículas. mL^{-1}	Tamanho (diâmetro) médio de nanopartículas (desvio padrão), nm
5,4 (0,2)	5,47E+07 (2,89E+05)	215 (22)
9,8 (0,3)	7,80E+07 (2,12E+06)	210 (14)
15,2 (0,6)	8,60E+07 (2,50E+06)	209 (15)
29,8 (0,4)	1,95E+08 (6,45E+06)	194 (21)

5.2.2 Flotação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com MBs e NBs

A Figura 27 mostra os resultados do efeito da P_{sat} na eficiência de remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e na turbidez residual para uma concentração inicial de ferro total de 30 mg.L^{-1} . Para todas as P_{sat} avaliadas, a eficiência de remoção foi superior a 94%. Surpreendentemente, os melhores resultados foram obtidos com o uso de pressões mais baixas (2 – 2,5 bar), com eficiências de remoção de até 99%. Nesta faixa de P_{sat} , a população de MBs é menor (RODRIGUES, 2004) e a concentração de NBs é mais elevada ($3 \times 10^8 \text{ NBs.mL}^{-1}$), de acordo com os resultados apresentados no item 5.1.4 desta tese. Nestas condições, em uma P_{sat} de 2 bar, a turbidez residual da solução foi inferior a 1 NTU. A Figura 28 mostra fotografias de diferentes estágios da precipitação e flotação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

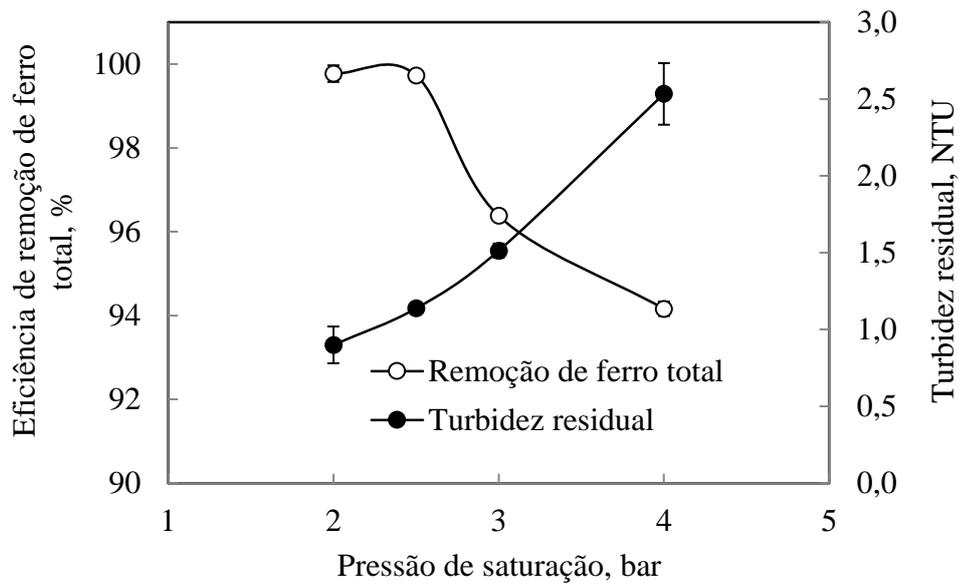


Figura 27. Remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por flotação. Efeito da P_{sat} na eficiência de remoção e na turbidez residual. Condições: $[\text{ferro total}]_{\text{inicial}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 7; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 23%; tempo de flotação = 5 min.

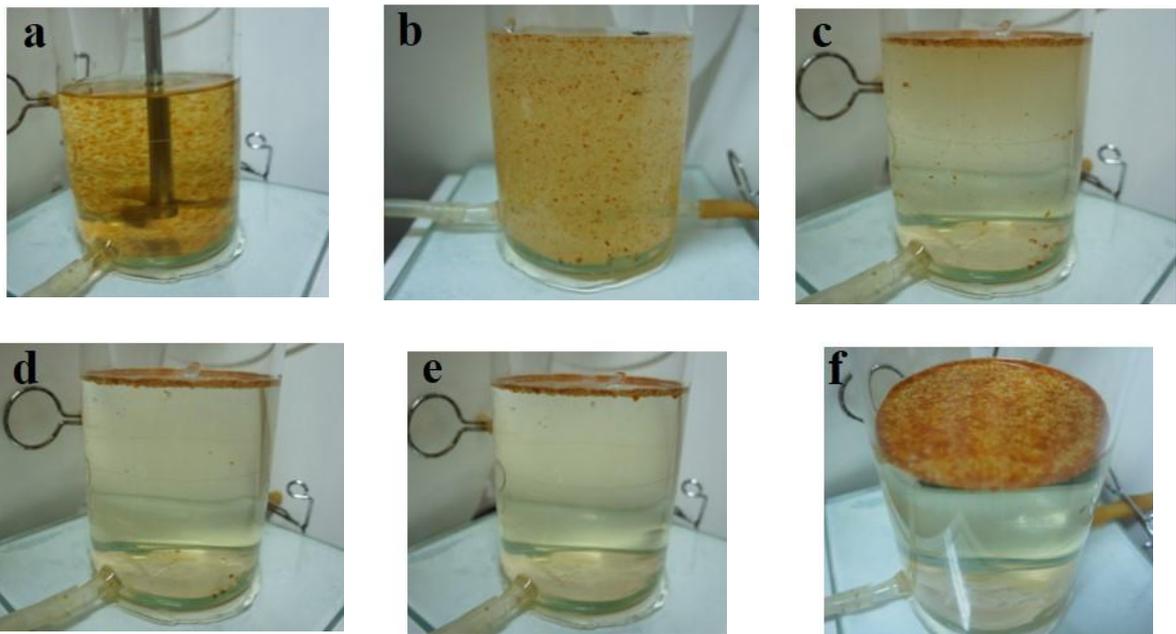


Figura 28. Fotografias de diferentes etapas dos ensaios de precipitação e flotação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com MBs e NBs: A) Precipitação; B) Injeção de MBs e NBs; C) 30 s de flotação; D) 1 min de flotação; E) 5 min de flotação; F) Imagem de topo mostrando o sobrenadante. Condições: $[\text{ferro total}]_{\text{inicial}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 7; tempo de saturação = 30 min; pressão de saturação = 2 bar; taxa de reciclo = 23%; tempo de flotação = 5 min.

Os resultados da Tabela 9 mostraram ainda que nas soluções com concentrações iniciais de íons Fe^{+3} mais baixas ($\leq 15 \text{ mg.L}^{-1}$), a diferença entre a eficiência de remoção de Fe(OH)_3 nas diferentes P_{sat} é ainda mais acentuada, sendo sempre observada uma remoção mais elevada na P_{sat} mais baixa (e com maior número de NBs). Estes resultados indicam que as NBs interagem com os precipitados hidrofílicos coloidais e nanopartículas de Fe(OH)_3 , aumentando a eficiência de flotação. A alta concentração de MBs em altas P_{sat} mais elevadas e o rápido movimento de ascensão das mesmas provoca uma microturbulência e ruptura parcial dos precipitados formados e o baixo tempo de residência destas MBs na célula de flotação reduz a eficiência de separação. Resultados semelhantes foram obtidos na remoção de precipitados coloidais orgânicos, com decil-eter-aminas em pH 10,5 (CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2016). A remoção destas nanopartículas de Fe(OH)_3 é evidenciada nos resultados das Tabelas 7 e 8.

Tabela 7. Remoção de nanopartículas de Fe(OH)_3 por flotação com MBs e NBs. Resultados médios (desvio padrão) de triplicatas. Concentração de ferro total inicial = 30 mg.L^{-1} ; pH 7; [NPs de Fe] = concentração de ferro total em amostras filtradas em membranas de $1,2 \mu\text{m}$. Tempo de flotação = 5 min.

$P_{\text{sat}} = 2 \text{ bar}$			$P_{\text{sat}} = 4 \text{ bar}$		
[NPs de Fe] inicial, mg.L^{-1}	[NPs de Fe] final, mg.L^{-1}	Eficiência de remoção (%)	[NPs de Fe] inicial mg.L^{-1}	[NPs de Fe] final, mg.L^{-1}	Eficiência de remoção (%)
0,479 (0,13)	0,127 (0,05)	77 (5)	0,694 (0,15)	0,222 (0,06)	69 (2)

Tabela 8. Remoção de nanopartículas de Fe(OH)_3 por flotação com NBs isoladas (geradas em $P_{\text{sat}} = 2 \text{ bar}$). Resultados médios (desvio padrão) de triplicatas. Concentração de ferro total inicial = 30 mg.L^{-1} ; pH 7; [NPs de Fe] = concentração de ferro total em amostras filtradas em membranas de $1,2 \mu\text{m}$. Tempo de flotação = 10 min.

[NPs de Fe] inicial, mg.L^{-1}	[NPs de Fe] final, mg.L^{-1}	Eficiência de remoção (%)
0,475 (0,07)	0,144 (0,02)	68 (4)

Em função do equilíbrio químico das reações de precipitação (Equações 25-27), em menores concentrações iniciais de ferro total, os precipitados de Fe(OH)_3 em pH 7 foram menores, e conseqüentemente, a concentração final (residual) de ferro total foi maior (menores eficiências de remoção), onde provavelmente os mecanismos de aprisionamento de NBs (flotação com NBs isoladas) e de arraste por MBs (flotação em P_{sat} de 2 e 4 bar) foram menos pronunciados.

Assim, a flotação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ocorre pelos seguintes fenômenos: i. Aprisionamento de NBs no interior dos precipitados, aumentando o grau de aeração (Figura 29), diminuindo a densidade e o peso específico relativos dos mesmos; ii. Agregação parcial destes precipitados aerados; iii. Aprisionamento de MBs no interior dos precipitados e arraste de agregados e precipitados por MBs.

O mecanismo “i” foi validado nos experimentos de flotação de precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com NBs isoladas, conforme mostrado nos resultados da Tabela 10. Nestes ensaios, foi observada a flotação dos precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em uma cinética mais lenta (10 min de flotação) do que quando foram utilizadas MBs conjuntamente (5 min de flotação). Este é o primeiro relato da flotação de precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com NBs isoladas.

Tabela 9. Eficiência de remoção de ferro total comparativa entre dois níveis de P_{sat} na flotação com MBs e NBs. Efeito da concentração inicial de ferro total. Condições: pH 7; taxa de reciclo = 23%; tempo de flotação = 5 min.

Concentração inicial de ferro total (mg.L^{-1})	Eficiência média de remoção, % (desvio padrão)		Concentração residual média de ferro total, mg.L^{-1} (desvio padrão)	
	$P_{\text{sat}} = 2$ bar	$P_{\text{sat}} = 4$ bar	$P_{\text{sat}} = 2$ bar	$P_{\text{sat}} = 4$ bar
5,5 (0,1)	64 (1,7)	42 (5,6)	1,9 (0,08)	3,3 (0,3)
9,6 (0,3)	77 (2,7)	65 (1,9)	2,1 (0,2)	2,5 (0,9)
15,7 (0,7)	99 (0,1)	84 (0,3)	1,6 (0,1)	2,6 (0,1)
29 (0,5)	99 (0,01)	94 (0,3)	1 (0,05)	1,7 (0,08)

Tabela 10. Eficiência de remoção de ferro total na flotação com NBs isoladas. Efeito da concentração inicial de ferro total. Condições: pH 7; P_{sat} de geração de NBs = 2,5 bar; taxa de reciclo = 23%; tempo de flotação = 10 min.

Concentração inicial de ferro total (mg.L^{-1})	Eficiência média de remoção de ferro, % (desvio padrão)	Concentração residual média de ferro total, mg.L^{-1} (desvio padrão)
5,6 (0,06)	5 (2,9)	5,4 (0,1)
9,5 (0,02)	66 (1,7)	3,6 (0,4)
14,9 (0,14)	76 (1,1)	3,5 (0,2)
30,1 (0,17)	91 (3)	2,7 (0,9)

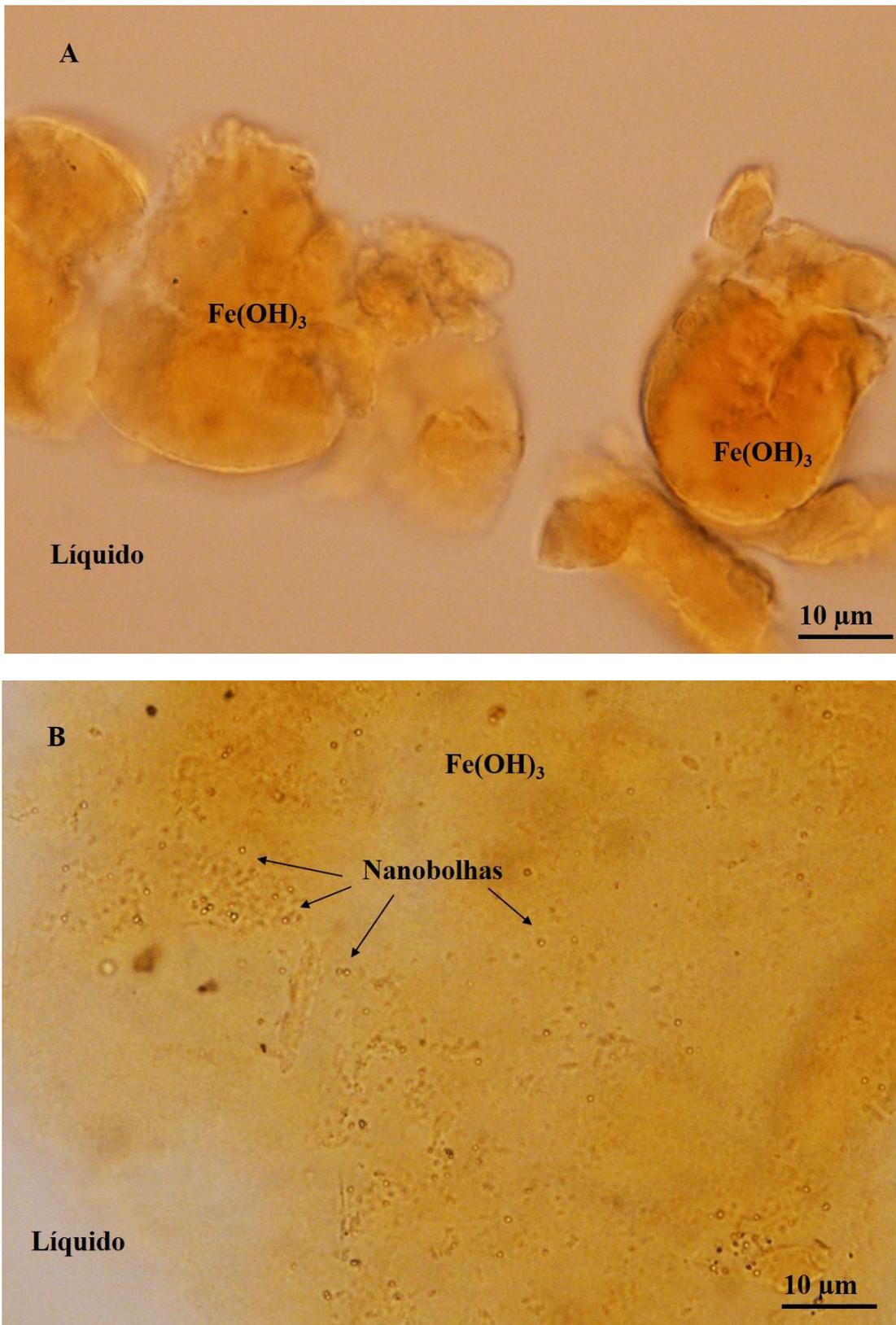


Figura 29. Microfotografias de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A: Imediatamente após a precipitação. B: Após a flotação utilizando $P_{\text{sat}} = 2$ bar. Concentração inicial de ferro total = 30 mg.L^{-1} ; precipitação em pH 7; Taxa de reciclo da flotação = 23%.

Os resultados indicam que em uma P_{sat} mais elevada, a concentração mais alta de MBs pode causar a quebra de precipitados coloidais, pela alta turbulência e ascensão muito rápida até a superfície do líquido. Esta rápida ascensão é evidenciada nos resultados da Tabela 11, que mostram que a velocidade média de ascensão dos precipitados de ferro foi de 0,07 e 0,13 cm.s^{-1} , respectivamente, para as P_{sat} de 2 e 4 bar. Ou seja, o tempo disponível para a interação entre bolha/precipitado é inferior no caso da utilização de uma P_{sat} mais alta.

Tabela 11. Tempo e velocidade de ascensão de precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, com diferentes valores de P_{sat} . Condições: $[\text{ferro total}]_{\text{inicial}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; pH ; tempo de saturação = 5 min; taxa de reciclo = 23%.

	$P_{\text{sat}} = 2 \text{ bar}$	$P_{\text{sat}} = 4 \text{ bar}$
Tempo médio de ascensão (desvio padrão), s	142 (1,8)	80 (2,9)
Velocidade média de ascensão (desvio padrão), cm.s^{-1}	0,07 (0,0009)	0,13 (0,004)

A Figura 30 demonstra que a cinética de flotação é bastante rápida para as P_{sat} de 2 e 4 bar, e após 30 s de flotação, a eficiência de remoção já é superior a 90% para ambas as pressões. Para tempos de flotação de até 60 s, a eficiência de remoção é maior para a pressão mais elevada, ou seja, a remoção é atribuída principalmente às MBs, que possuem uma taxa de ascensão mais elevada. Após este período, observa-se que a remoção de ferro é sempre superior com a utilização de uma P_{sat} de 2 bar, devido a um tempo maior disponível para o aprisionamento de NBs, sendo que um equilíbrio é atingido após 120 s de flotação. Resultados similares, para uma flotação com pressão de 4 bar, foram obtidos por (FÉRIS *et al.*, 2000), utilizando o mesmo pH de precipitação.

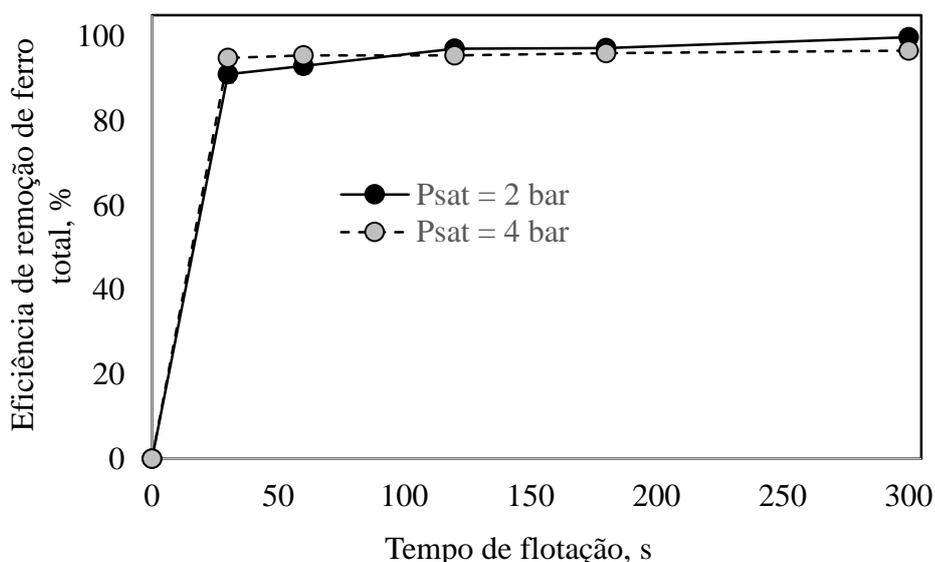


Figura 30. Cinética de flotação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em duas diferentes P_{sat} . Condições: $[\text{ferro total}]_{\text{inicial}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 7; tempo de saturação = 5 min; taxa de reciclo = 23%.

5.3 FLOTAÇÃO DE ÓLEO COM MBS E NBS

A Figura 31 mostra o efeito da concentração de Dismulgan na concentração residual e na eficiência de remoção de óleo emulsificado por flotação com MBs e NBs. Os resultados demonstraram que a remoção de óleo aumenta em função da concentração de Dismulgan, sendo que os melhores resultados foram obtidos com 5 mg.L^{-1} , em pH 7 (otimizado em ensaios preliminares).

Esta condição permitiu uma eficiência de remoção superior a 99%, que corresponde a uma concentração residual de óleo de 1 mg.L^{-1} . O papel de agentes coagulantes-floculantes na desestabilização de emulsões água-óleo para promover a coalescência de gotículas de óleo, validado no presente estudo, é bastante discutido em literatura e os mecanismos envolvem forças de van der Waals e hidrofóbicas (BENSADOK *et al.*, 2007; EL-GOHARY *et al.*, 2010; KARHU *et al.*, 2012; TANSEL; PASCUAL, 2011; ZOUBOULIS; AVRANAS, 2000). A Figura 32 mostra microfotografias obtidas da emulsão oleosa (após separação do óleo livre), dos flocos formados com Dismulgan e da água tratada após a flotação.

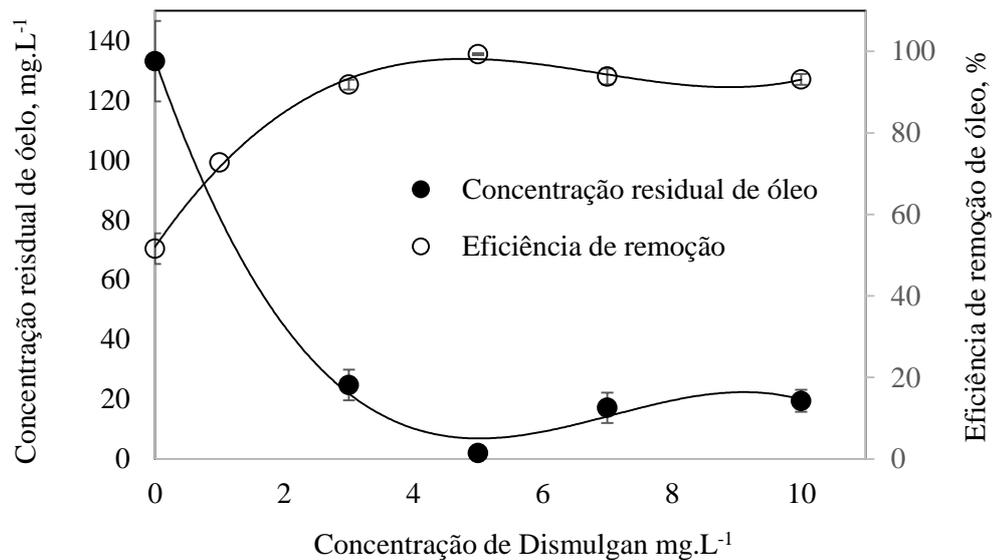


Figura 31. Eficiência de remoção de óleo por floculação-flotação com MBs e NBs em função da concentração de Dismulgan. Condições: $[\text{óleo}]_{\text{inicial}} = 337\text{-}484 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$; pH 7; pressão de saturação = 5 bar; tempo de saturação = 30 min; tempo de flotação = 5 min.

Gotas de óleo com diâmetro superior a $20 \mu\text{m}$ são consideradas adequadas para flotação (Moosai and Dawe, 2003), entretanto, aquelas de tamanhos inferiores ($< 10 \mu\text{m}$) podem não ser carregadas pelos flocos devido ao movimento aleatório Browniano (Atarah, 2011), sendo esta separação ainda menos eficiente se o tempo de residência for baixo. No presente trabalho foi utilizada a mesma técnica de geração de emulsões utilizada por Rubio *et al.* (1998), que reportaram tamanho de gotas de óleo com um $D_{32} = 15 \mu\text{m}$; neste estudo, tamanhos inferiores a $10 \mu\text{m}$ foram observados (Figura 32).

Assim, a desestabilização das gotas de óleo emulsificadas, com 5 mg.L^{-1} de Dismulgan, e a aplicação conjunta de MBs e NBs neste estudo, possibilitou a colisão e adesão destas bolhas aos flocos resultantes, reduzindo os teores de óleo a uma concentração final de 1 mg.L^{-1} (em uma $P_{\text{sat}} = 5 \text{ atm}$) na água tratada.

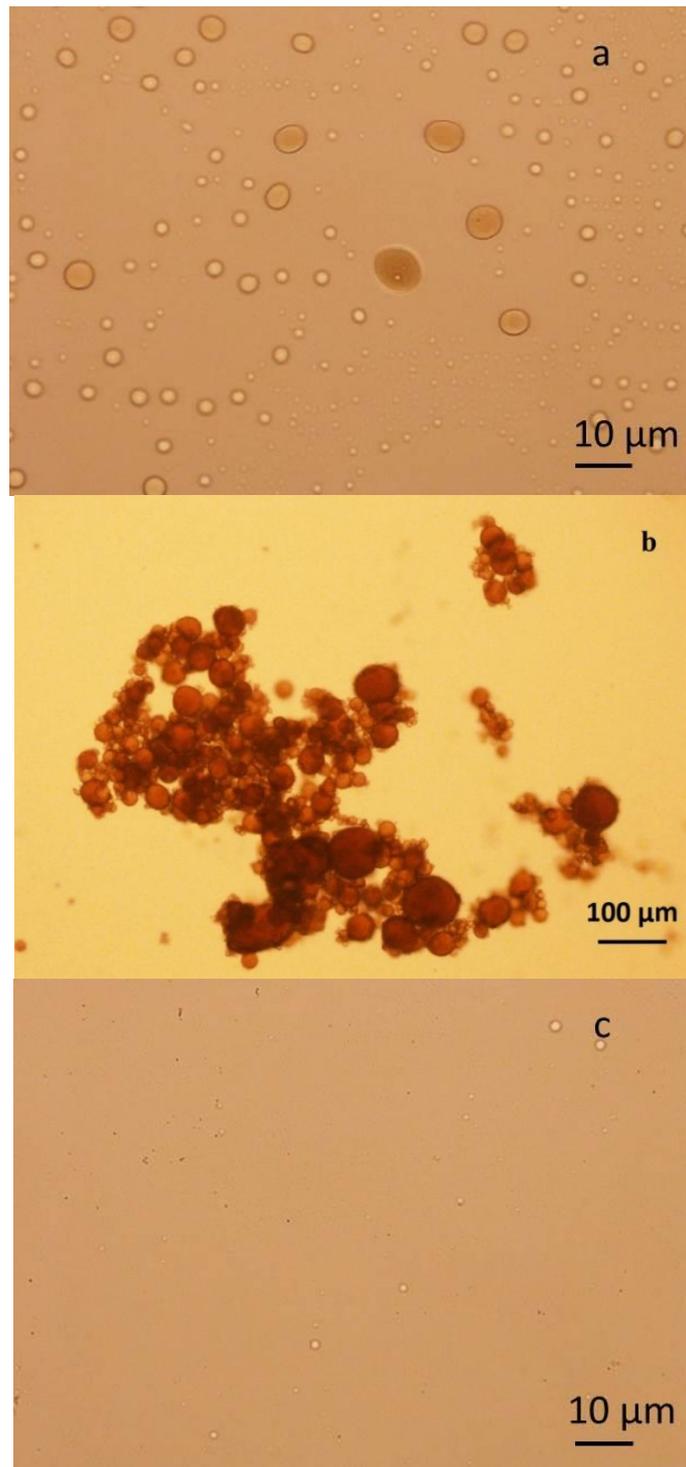


Figura 32. Microfotografias de diferentes etapas do tratamento de emulsão oleosa por floculação-flotação: a) emulsão oleosa após a separação de fases; b) flocos oleosos (após etapas de mistura rápida e mistura lenta); c) água tratada após 5 min de flotação. Condições: $[\text{óleo}]_{\text{inicial}} = 390 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$; pH 7; $[\text{Dismulgan}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; $P_{\text{sat}} = 5 \text{ atm.}$; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%; tempo de flotação = 5 min.

O efeito da P_{sat} na eficiência de remoção de óleo é mostrado na Figura 33. Os melhores resultados foram obtidos com pressões mais altas (5 – 6 bar) (> 99% de remoção) e um teor residual médio de óleo e turbidez de 1 mg.L^{-1} e 7 NTU, respectivamente. Foi também observado que o óleo não flocculado não flutuou adequadamente, levando a uma remoção de óleo insatisfatória (eficiência de remoção < 70% e teor residual > 100 mg.L^{-1}). Assim, a desestabilização com 5 mg.L^{-1} de Dismulgan é necessária para promover as etapas preliminares de desestabilização e floculação da emulsão oleosa e possibilitar uma adequada separação por flotação.

Ainda, em termos de concentração residual de óleo e aspectos de ordem prática/industrial, os resultados mostraram que em uma P_{sat} de 3,5 bar, a eficiência de remoção foi de 93%. Nesta condição, conforme mostrado na Tabela 12 e Figura 34, o teor de óleo foi inferior ao limite de emissão de 29 mg.L^{-1} (CONAMA 393/2007) para águas produzidas em alto mar, mostrando o potencial do processo de flotação com MBs e NBs com um consumo energético reduzido.

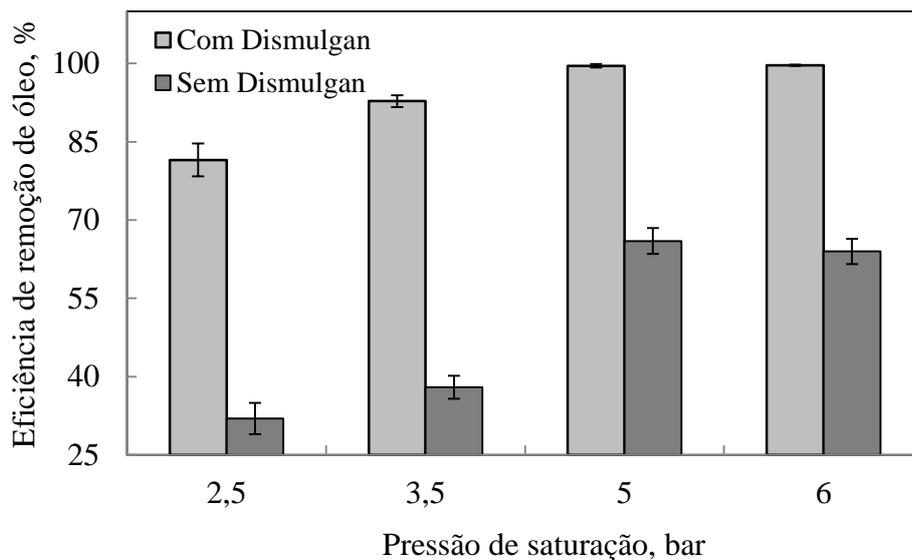


Figura 33. Eficiência média de remoção de óleo por floculação-flotação com MBs e NBs em função da pressão de saturação. Condições: $[\text{óleo}]_{\text{inicial}} = 334\text{--}450 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$; concentração de $[\text{Dismulgan}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 7; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%; tempo de flotação = 5 min. Valores médios (desvio padrão) de ensaios feitos em quadruplicatas.

Tabela 12. Remoção de óleo por floculação-flotação com MBs e NBs em função da pressão de saturação. Condições: $[\text{óleo}]_{\text{inicial}} = 334\text{--}450 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$; concentração de $[\text{Dismulgan}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 7; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%; tempo de flotação = 5 min. Valores médios (desvio padrão) de ensaios feitos em quadruplicatas.

Psat, bar	Concentração inicial de óleo, mg.L^{-1}	Concentração final de óleo, mg.L^{-1}	Turbidez residual, NTU	Eficiência de remoção de óleo, %
2,5	378 (25)	70 (10)	23 (3)	82 (3)
3,5	391 (25)	28 (4)	13 (2)	93 (1)
5	395 (29)	2 (1,2)	7 (2)	99,6 (0,3)
6	402 (39)	1,4 (0,5)	10 (4)	99,7 (0,1)

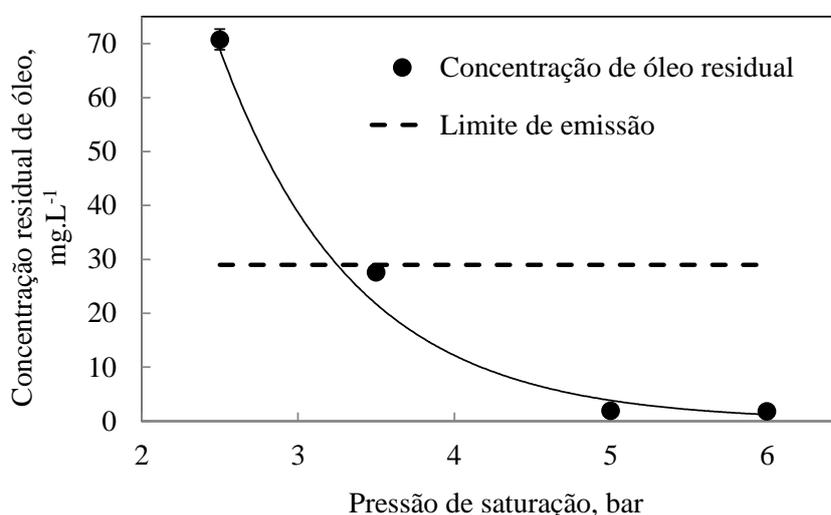


Figura 34. Concentração residual de óleo após a floculação-flotação com MBs e NBs em função da pressão de saturação. Condições: $[\text{óleo}]_{\text{inicial}} = 334\text{--}450 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{Dismulgan}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 7; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%; tempo de flotação = 5 min; limite de emissão = 29 mg.L^{-1} .

A Figura 35 mostra a cinética de flotação nas pressões de 3,5 e 5 bar. Os melhores resultados foram obtidos em pressões de saturação mais elevadas em função da maior taxa ar/óleo obtida com 5 bar ($0,06 \text{ mL.mg}^{-1}$) do que com 3,5 bar ($0,04 \text{ mL.mg}^{-1}$). A flotação com ambas as pressões foi relativamente rápida, com estabilização da eficiência de remoção de óleo após o tempo de 3 min. Esta flotação seguiu um modelo de primeira ordem, com constante cinética de flotação de 1,3 e $1,8 \text{ min}^{-1}$ para as P_{sat} de 3,5 e 5 bar, respectivamente. A Tabela 13 resume os dados de remoção de óleo experimentais e calculados e os coeficientes de correlação correspondentes.

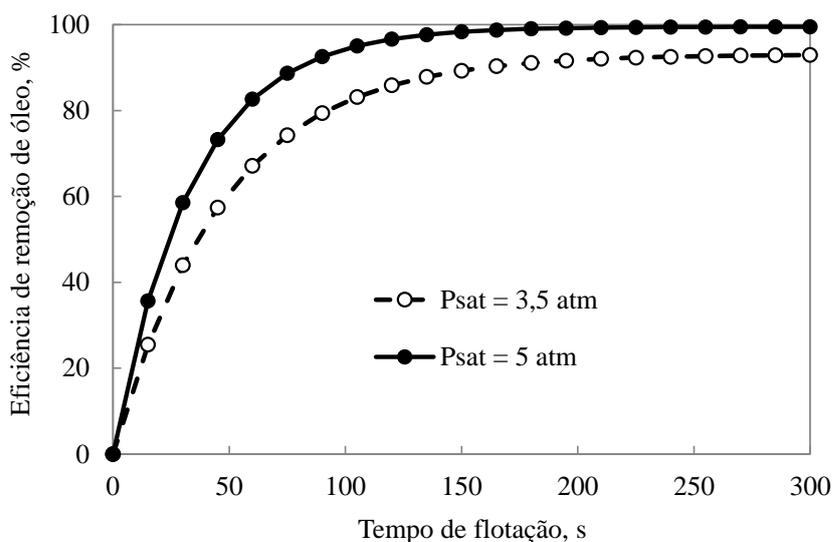


Figura 35. Cinética de flotação dos flocos oleosos. Condições: $[\text{óleo}]_{\text{inicial}} = 335\text{-}480 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{Dismulgan}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 7; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%.

Tabela 13. Cinética de flotação de óleo com MBs e NBs. Dados experimentais de remoção de óleo e coeficientes de correlação calculados utilizando modelo cinético de flotação de primeira ordem. Condições: $k = 1,3 \text{ min}^{-1}$ ($P_{\text{sat}} = 3,5 \text{ bar}$) e $k = 1,8 \text{ min}^{-1}$ ($P_{\text{sat}} = 5 \text{ bar}$); pH 7; Dismulgan = 5 mg.L^{-1} ; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo da flotação = 20%.

Tempo de flotação, s	$P_{\text{sat}} = 3,5 \text{ bar}$			$P_{\text{sat}} = 5 \text{ bar}$		
	R experimental, %	R_{∞} , %	Coeficiente de correlação	R experimental, %	R_{∞} , %	Coeficiente de correlação
0	0	0,0	1	0	0,0	1
10	53	18	2,97	53	25	2,08
20	69	32	2,14	70	44	1,57
40	71	53	1,33	76	69	1,10
80	91	76	1,19	93	90	1,03
300	96	93	1,00	99	99	1,00

A Figura 36 e a Tabela 14 apresentam os resultados onde as NBs foram utilizadas em uma etapa de condicionamento dos flocos anterior ao processo de flotação com MBs e NBs. Foi observado que em comparação com o processo de flotação, a inclusão da etapa de condicionamento de flocos com NBs (nas duas concentrações de Dismulgan avaliadas) promoveu uma melhora na remoção de óleo. As NBs parecem interagir com os precipitados hidrofóbicos, fato este já reportado por diferentes autores (HAMPTON; NGUYEN, 2009; ATTARD, 2003; SCHUBERT, 2005).

Mishchuk (2005) realizou uma análise teórica sobre a atração entre macropartículas na presença de NBs e concluiu que a presença de NBs aderidas nestas partículas diminui a densidade local do líquido, modificando o valor absoluto das forças de van der Waals e intensificando a coagulação e o grau de atração entre estas partículas. Ainda, o estudo realizado por Stockelhuber *et al.* (2004) demonstrou que as NBs causam a ruptura do filme líquido entre uma bolha e uma superfície hidrofóbica, sem a introdução de um mecanismo de força hidrofóbica. Estes autores descobriram que as forças DLVO repulsivas neste filme líquido são sobrepostas por ondas de força capilares que deformam a superfície deste filme. Estas pesquisas corroboram com os resultados observados neste estudo, nos quais as NBs facilitam a adesão entre bolhas e flocos oleosos, aumentando a eficiência geral do processo de flotação.

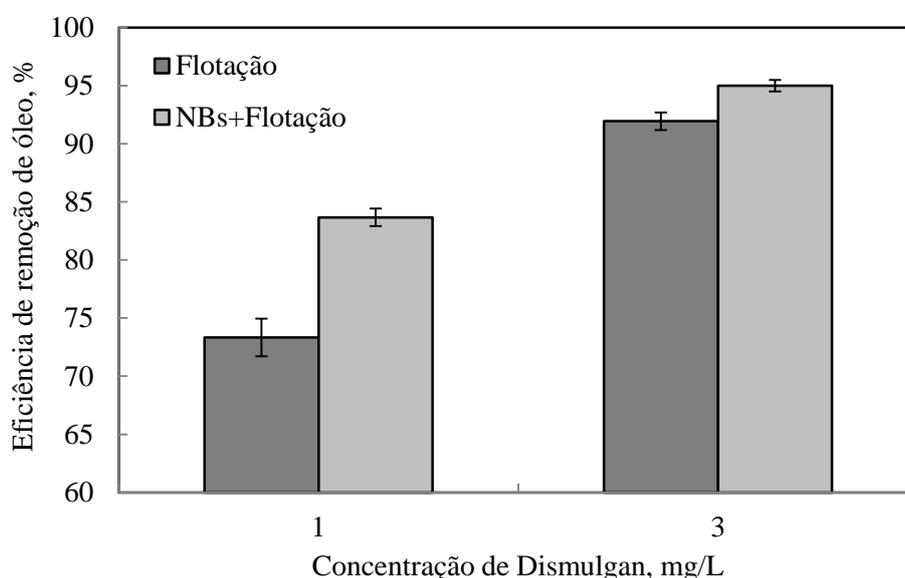


Figura 36. Eficiência de remoção de óleo por floculação-flotação. NBs + flotação = condicionamento de flocos oleosos com água com NBs (razão volumétrica = 1:1; 5 min). Condições: $[\text{óleo}]_{\text{inicial}} = 375\text{--}410 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$; pH 7; pressão de saturação = 2,5 bar; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo da flotação = 20%; tempo de flotação = 5 min.

Tabela 14. Remoção de óleo por floculação-flotação. Flotação = MBs+NBs; NBs + flotação = condicionamento de flocos oleosos com água com NBs (razão volumétrica = 1:1; 5 min). Condições: [NaCl] = 30 g.L⁻¹; pH 7; pressão de saturação = 2,5 bar; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo da flotação = 20%; tempo de flotação = 5 min. Valores médios (desvio padrão) de ensaios feitos em triplicatas.

Parâmetros	Dismulgan = 1 mg.L ⁻¹		Dismulgan = 3 mg.L ⁻¹	
	NBs+Flotação	Flotação	NBs+Flotação	Flotação
[Óleo] inicial, mg.L ⁻¹	398 (8)	380 (9)	413 (4)	389 (32)
[Óleo] final, mg.L ⁻¹	64 (5)	104 (7)	22 (2)	32 (7)
Turbidez Inicial, NTU	198 (9)	188 (12)	206 (8)	194 (7)
Turbidez Final, NTU	21 (2)	28 (2)	14 (1)	16 (2)

A Figura 37 mostra os resultados da flotação de flocos oleosos com NBs isoladas, a partir de concentrações iniciais de óleo de 300 – 350 mg.L⁻¹. As concentrações finais de óleo na água tratada foram de 34 mg.L⁻¹ (sem adição de NaCl) e 80 mg.L⁻¹ (com NaCl 30 g.L⁻¹), e a eficiência de remoção de óleo atingiu um equilíbrio (próximo a 90% e 75%, respectivamente), após 10-15 min de flotação, ou seja, os resultados indicaram que as NBs contribuem com a flotação destes agregados. As NBs, uma vez aderidas, oclusas e/ou aprisionadas na interface sólido (flocos oleosos)/líquido, diminuem o peso específico e a densidade relativa desses agregados e também aumentam ainda mais a sua hidrofobicidade. Estes mecanismos induzem a agregação parcial destes agregados, seguido do arraste e flotação dos mesmos.

Ainda, os resultados da Figura 37 indicam uma eficiência de remoção de óleo levemente inferior de flotação com NBs isoladas com adição de NaCl (30 g.L⁻¹). Este resultado é provavelmente função de uma concentração menor de NBs obtida nestas condições ($7,1 \times 10^7$ NBs.mL⁻¹, em água DI e $P_{\text{sat}} = 2,5$ atm) quando comparada com as NBs formadas em água DI sem adição de sal ($3,3 \times 10^8$ NBs.mL⁻¹; $P_{\text{sat}} = 2,5$ atm), o que valida e reforça o papel das NBs na flotação destes agregados oleosos.

Este fenômeno de flotação com NBs isoladas já foi observado em estudos anteriores deste grupo de pesquisa, na flotação de precipitados de amina (CALGAROTO *et al.*, 2016). Entretanto, este parece ser o primeiro relato em literatura da floculação/flotação de óleo por NBs isoladas.

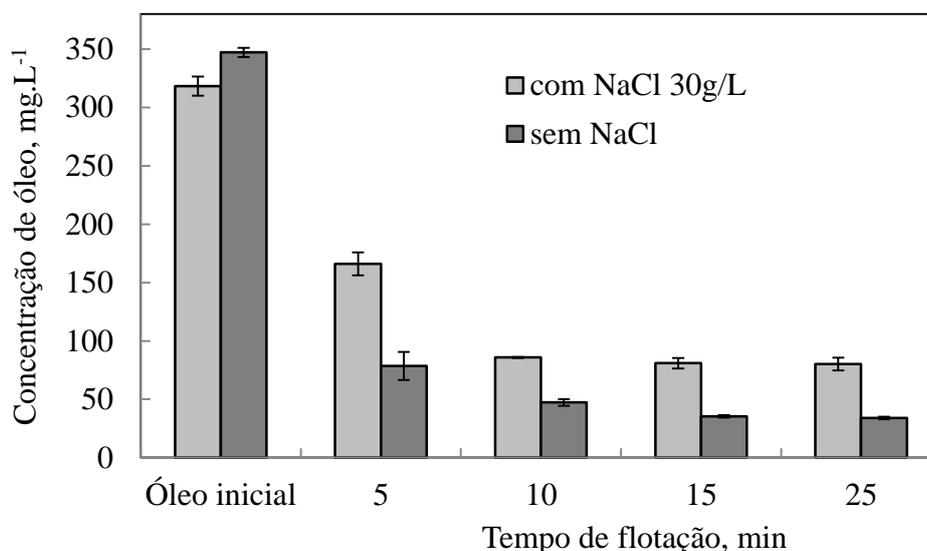


Figura 37. Cinética de flotação de flocos oleosos com injeção de NBs isoladas, utilizando emulsões oleosas com e sem adição de NaCl (30 g.L⁻¹). Condições: [NaCl] = 30 g.L⁻¹; [Dismulgan] = 5 mg.L⁻¹; pH 7; pressão de saturação = 2,5 bar; tempo de saturação = 30 min; taxa de reciclo = 20%. O óleo inicial corresponde à concentração de óleo após a etapa de separação de fase.

5.4 FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO COM BOMBA MULTIFÁSICA, SEGUIDA DE OZONIZAÇÃO (FFO) PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE E REÚSO DE ÁGUA NA LAVAGEM DE VEÍCULOS

5.4.1 Aplicação do processo FFO

A Tabela 15 mostra as características do efluente de lavagem de veículos e da água tratada pelo processo FF e da água de reúso (tratada pelo processo FFO), em comparação com os limites de emissão local (CONSEMA 128/2006) para cada parâmetro.

Com relação ao efluente de lavagem, os resultados mostraram uma turbidez e concentração de SST de 224 NTU e 182 mg.L⁻¹, respectivamente, confirmando a necessidade de utilização de um processo de separação sólido-líquido, como a floculação-flotação para obter uma água de reúso clarificada, conforme proposto por Etchepare (2012) e Zaneti, Etchepare e Rubio (2011, 2012, 2013). Ainda, os resultados mostraram a presença de micro-organismos (*E. coli*) e, portanto, é imperativo que o reúso de água neste sistema seja precedido por um estágio de desinfecção para o controle e/ou redução do risco microbiológico da água de reúso.

Tabela 15. Processo FFO: caracterização do efluente de lavagem e da água tratada pelos processos FF e FFO (5 amostragens).

Parâmetros	Efluente de lavagem	Efluente tratado pelo processo FF	Efluente tratado pelo processo FFO (água de reúso)	Limite de emissão local (CONSEMA 128/2006)
pH	6–6,6 (6,4)	6,7–7 (6,7)	6,9–8,2 (7,3)	6–9
Turbidez, NTU	194–254 (229)	13–28 (21)	4–18 (10)	–
SST, mg .L ⁻¹	85–279 (182)	2–50 (27)	0–49 (22)	180
SDT, mg.L ⁻¹	546–797 (700)	667–937 (828)	653–848 (686)	–
Condutividade, µS.cm ⁻¹	730–1530 (933)	879–1332 (1149)	1045–1125 (1068)	–
<i>E.coli</i> , CFU.100mL ⁻¹	4,5+1E-2,43E+3 (1,2E+3)	1,8E+00–4,5E+01 (1,7E+01)	1,8E+00 (1,8E+00)	10 ⁵
DBO, mg O ₂ .L ⁻¹	203–496 (397)	106,3–415,5 (290)	2,0–122,2 (60,5)	180
DQO, mg O ₂ .L ⁻¹	249–873 (683)	129–536 (415)	12–167 (96)	400
Sulfeto, mg/L S ²⁻	3,9–5,1 (4,8)	1,0–2,2 (1,5)	0,1–1,0 (0,6)	0,2
Surfactantes, mg MBAS.L ⁻¹	11,3–22,3 (14,6)	2,46–4,93 (4,1)	0,03–4,3 (1,3)	2

O teor de SST foi substancialmente removido na etapa de floculação-flotação, com uma concentração residual média de 27 mg.L^{-1} e uma redução da turbidez de 229 NTU para 21 NTU na água tratada. A eficiência da floculação-flotação na remoção de SST e redução de turbidez é bastante discutida e reportada na literatura (EDZWALD, 1995; RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002; BRATBY; MARAES, 1977). Em função do pH de coagulação do Tanfloc SL, no presente trabalho (etapas de coagulação e formação de flocos aerados no RGF[®]), ter sido quase sempre próximo a pH 7, possivelmente os mecanismos de floculação foram os de precipitação, adsorção em colóides e pontes poliméricas. De acordo com Fang (2008), estes são os mecanismos preponderantes de coagulação de taninos nesta faixa de pH.

Ainda, com a etapa de ozonização, uma melhoria na clarificação da água foi observada na água de reúso, com uma turbidez residual de 10 NTU. Neste sistema, a presença de nanocompostos coloidais e compostos macromoleculares é resultado da utilização de um floculante a base de tanino e de surfactantes. De acordo com Gottschalk, Libra e Saupe (2010), uma “microfloculação”, causada pela desestabilização induzida de partículas pelo gás ozônio pode ocorrer como parte da desintegração de biosólidos. Entretanto, estes mecanismos são específicos ao sistema e parecem não ser totalmente elucidados, sendo necessária uma pesquisa mais fundamental para entendimento de mecanismos.

A concentração média de surfactantes (15 mg.L^{-1}) esteve na mesma faixa de resultados reportados em literatura para estes efluentes (ETCHEPARE, 2012, PÁXEUS, 1996, ZANETI; ETCHEPARE; RUBIO, 2011, 2012, 2013), acima do limite de emissão local, o que indica que a unidade SAO não é suficiente para reduzir a carga destes poluentes. Os surfactantes não foram reduzidos satisfatoriamente pela etapa de floculação-flotação (residual = $4,1 \text{ mgMBAS.L}^{-1}$), entretanto, a oxidação com ozônio diminuiu a sua concentração para valores da ordem de $1,3 \text{ mgMBAS.L}^{-1}$ na água de reúso. Desta forma, a formação de espumas não foi observada visualmente na pista de lavagem de veículos. A remoção de surfactantes pela técnica de ozonização já foi reportada e discutida por outros pesquisadores (KARTHIKEYAN; RANJITH, 2007; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2006).

Com relação à qualidade microbiológica da água, a contagem de *E. coli* na água de reúso se manteve abaixo do limite de detecção ($1,8 \text{ NMP.100 mL}^{-1}$), e, portanto, está abaixo do limite de risco microbiológico de $200 \text{ NMP.100 mL}^{-1}$, proposto por Zaneti, Etchepare e Rubio (2012) para o reúso de água na lavagem de veículos. Considerando que a eficiência da desinfecção com ozônio é dependente da presença de partículas suspensas, a integração da floculação-flotação com MBs e NBs com a etapa de ozonização é promissora, na medida em que a remoção

de partículas ocorre de forma eficiente, não permitindo o encapsulamento (*shielding*) de microorganismos para inativação (WINWARD, 2007). Em adição, a concentração média de íons sulfeto na água de reúso foi de $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$. Em função deste resultado, a geração de odor, que é relacionada, entre outros fatores ao processo microbiano e a liberação de sulfeto de hidrogênio para atmosfera (HVITVED-JACOBSEN *et al.*, 2000), não foi perceptível na pista de lavagem de veículos.

Com relação à matéria orgânica, foi observado que as concentrações médias de DQO e DBO diminuíram após a floculação-flotação, alcançando valores da ordem de $290 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ (DBO) e $415 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ (DQO). De acordo com Ødegaard (2004), a fração de matéria orgânica removida pelo processo de flotação está relacionada a fração suspensa de DQO e DBO. O estágio de ozonização, por sua vez, reduziu estas concentrações de DQO e DBO para 96 e $60 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$, respectivamente. A oxidação de compostos orgânicos pela técnica de ozonização, bastante estudada na literatura, ocorre pelo ozônio molecular (reação direta, em pH ácido) ou pelo radical hidroxila (reação indireta, em pH alcalino). Nesta tese, o processo foi aplicado em pH 7 – 8, o que favorece a ocorrência de ambos os mecanismos (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).

Com relação aos parâmetros condutividade e SDT, os valores médios subiram de, respectivamente, $700 \mu\text{S.cm}^{-1}$ e 930 mg.L^{-1} , no efluente de lavagem, para $830 \mu\text{S.cm}^{-1}$ e 1150 mg.L^{-1} , no efluente tratado pelo processo FF. Este resultado é consolidado na literatura com Metcalf e Eddy (2003), que demonstraram a tendência de aumento na concentração de SDT e condutividade no tratamento físico-químico de efluentes devido ao uso de reagentes químicos, especialmente em sistemas de reciclagem de água. A etapa de ozonização não resultou em incremento nestes valores e a água de reúso apresentou valores médios de condutividade de $1068 \mu\text{S.cm}^{-1}$ e de $686 \text{ SDT de mg.L}^{-1}$, sendo que foi proposto em artigos anteriores um limite de $1000 \mu\text{S.cm}^{-1}$ (ZANETI; ETCHEPARE; RUBIO, 2013) nesta modalidade de reúso.

5.4.2 Avaliação de custos

A Figura 38 mostra que o tempo de amortização do processo FFO é fortemente dependente da tarifa e da demanda de água (número de lavagens por dia). Portanto, o período de amortização diminui com o aumento do preço e da demanda de água. No Brasil, a tarifa (preço básico) da água oscila bastante, atingindo altos valores no município de São Paulo (até $\text{R\$ } 17,00.\text{m}^{-3}$ para

atividades comerciais/industriais) e, portanto, a implementação do sistema proposto em unidades de reciclagem de água na lavagem de veículos é promissora.

Com relação ao processo avaliado, os resultados na Figura 38 mostram que o tempo de amortização do processo FFO é mais longo no município de Porto Alegre em comparação a São Paulo. Este custo maior é função da menor tarifa no primeiro. Por outro lado, quando considerado um sistema de reciclagem de água no município de São Paulo, devido a maiores valores de tarifa, a amortização do equipamento é alcançada em um período de tempo mais curto (por exemplo, inferior a um ano no caso de um sistema com demanda de lavagem superior a 100 carros por dia). Assim, a tarifa de água parece ter um papel mais importante na amortização de equipamento.

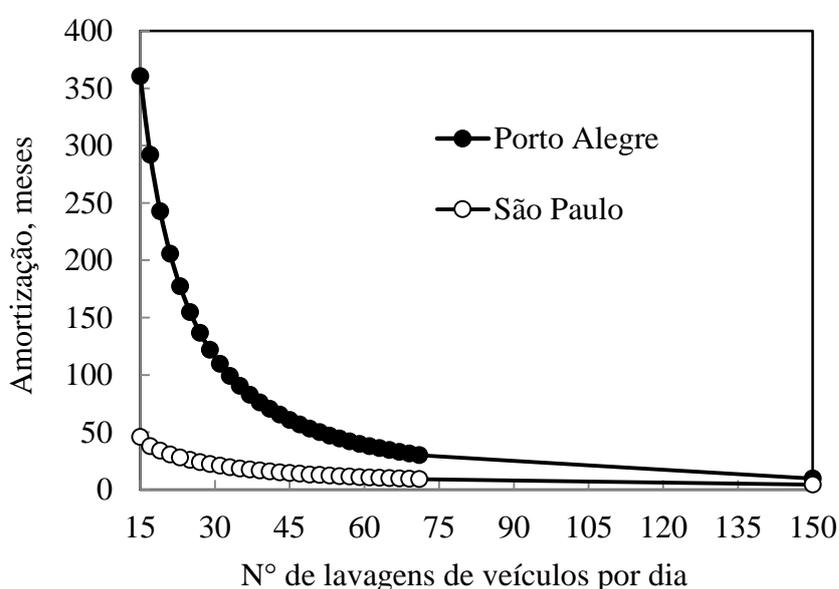


Figura 38. Amortização do processo FFO em função do número de lavagens diárias de veículos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de flotação vem sendo empregado há mais de 100 anos no tratamento de minérios (recuperação de espécies minerais de valor) e de efluentes líquidos (remoção de poluentes e reuso de água). A diferença nestas aplicações está no tamanho e distribuição de tamanho de bolhas gerada; macrobolhas (0,6-2 mm) na flotação de minérios e microbolhas (40-100 μm) na flotação (separação) de poluentes (partículas, coloides, gotículas). Entretanto, a contribuição das NBs ainda é desconhecida da maioria dos engenheiros, pesquisadores e profissionais da área de flotação. Este fato se deve principalmente pela ausência e/ou desconhecimento de técnicas analíticas capazes de caracterizar e identificar as NBs, até então.

Nas últimas décadas, houve um avanço significativo da nanotecnologia e o desenvolvimento de técnicas de análise de partículas/bolhas mais avançadas, permitiu uma melhor compreensão das propriedades destas bolhas. Nos últimos anos, os estudos envolvendo a aplicação das NBs no processo de flotação avançaram de forma crescente, especialmente no setor mineral e poucos na área ambiental provavelmente pela falta de uma técnica de geração de soluções aquosas concentradas de NBs. Desse modo, a presente tese permitiu contribuir, com uma investigação aprofundada para aprimorar métodos de flotação com MBs e NBs, validada com aplicações em nível de bancada e contínuo. As fortalezas do estudo foram determinar as condições ótimas de processo de geração de uma alta concentração de NBs estáveis e com um elevado potencial para viabilizar diferentes aplicações.

Os estudos de aplicação da técnica de flotação com NBs (em conjunto com as MBs ou não) foram bem sucedidos na remoção de precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de óleo emulsificado e na reciclagem de água de lavagem de veículos. Os resultados obtidos estimulam a utilização destas bolhas no desenvolvimento de técnicas e tecnologias na remoção de outros tipos de poluentes; entre eles:

- i. Na mineração na remoção de reagentes “coletores” de flotação de minérios (xantatos e derivados, aminas, ácidos graxos e íons diversos);
- ii. Na petroquímica e na extração de petróleo no controle da emissão e reinjeção de águas produzidas;
- iii. No setor de industrial e de mitigação da poluição aquosa urbana, no tratamento de águas de lavagem de carros, caminhões, ônibus, aviões, maquinaria industrial pesada;

- iv. Tratamento e remoção de águas contendo micro-poluentes orgânicos (emergentes) como fármacos residuais, desreguladores endócrinos, vírus, bactérias, entre outros.

Estudos futuros podem avaliar a injeção de bolhas na flotação usando bombas multifásicas geradoras de bolhas, de forma que sejam testadas e validadas em tempos longos e com diferentes tipos de águas de processo. A Figura 39 apresenta um exemplo deste futuro fluxograma proposto.



Figura 39. Fluxograma de processo de floculação-flotação para tratamento de efluentes líquidos com múltipla injeção de bolhas. ¹NBs geradas em vaso saturador com P_{sat} de 2 atm; ²Geração conjunta de MBs e NBs em P_{sat} de 4 atm.

Assim, a pesquisa e inovação no processo de flotação continuam nos setores acadêmicos e produtivos, buscando processos de tratamento de águas e efluentes mais eficientes, tanto técnica como economicamente.

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta tese permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

1. Foi desenvolvido e otimizado um sistema (*skid*) composto de uma bomba centrífuga multifásica, para geração de NBs de forma semi-contínua, sob temperatura constante (21 °C). Foram geradas NBs estáveis, em alta concentração, resistentes ao cisalhamento nos rotores da bomba, com diâmetro médio de Sauter constante entre 200-250 nm, e sem ocorrência de coalescência.
2. Em termos comparativos, a P_{sat} exerceu um efeito diferente na geração de NBs pelos dois métodos avaliados. Com vaso saturador, a concentração de NBs mostrou-se inversamente proporcional aos valores de P_{sat} utilizados, em função de um maior grau de interação entre MBs e NBs em pressões mais elevadas; enquanto que na geração contínua com bomba centrífuga multifásica, maiores concentrações de NBs são obtidas com o aumento da P_{sat} , devido a ocorrência de mecanismos adicionais de cavitação hidrodinâmica que atenuam o efeito da interação entre as bolhas na concentração final de NBs. Os valores máximos obtidos, utilizando 100 mg.L⁻¹ de α -Terpineol, foram 4 x 10⁹ NBs.mL⁻¹ (P_{sat} = 5 bar) e 1,5 x 10⁹ NBs.mL⁻¹ (P_{sat} = 2,5 bar), com bomba centrífuga multifásica e vaso saturador, respectivamente.
3. A concentração de NBs aumenta em função dos ciclos de geração, o que demonstra a alta estabilidade destas bolhas e resistência ao efeito cisalhante da bomba centrífuga multifásica e as altas pressões de operações (até 5 bar). Os valores mais altos foram obtidos após 29 ciclos de geração (1 h de operação, em uma vazão de líquido de 1000 L.h⁻¹ e volume total de água de 40 L), em uma pressão de operação de 5 bar e tensão superficial de 50 mN.m⁻¹. Esta concentração é superior a valores reportados por outras técnicas reportadas em literatura.
4. Com o aumento da pressão de operação da bomba centrífuga multifásica, um número maior de NBs é formado quando ocorre a despressurização de fluxo por uma válvula agulha (5,3 x 10⁷ NBs.mL⁻¹, com P_{sat} = 2,5 bar; e 1,5 x 10⁸ NBs.mL⁻¹, com P_{sat} = 5 bar; água DI; 29 ciclos de geração). A concentração de NBs é ainda maior quando a tensão superficial da água é reduzida para valores da ordem de 50 mN.m⁻¹, mediante a utilização de uma solução com 100 mg.L⁻¹ de α -Terpineol (4 x 10⁹ NBs.mL⁻¹). Quando

a bomba centrífuga multifásica é operada sem a injeção de ar, a concentração de NBs obtida é inferior.

5. A estabilidade e longevidade das NBs formadas por bomba centrífuga multifásica foram confirmadas, por um período de até 60 dias, quando o diâmetro médio de Sauter e a concentração de NBs permaneceram constantes ao longo do período de armazenamento das dispersões aquosas de NBs.
6. Uma maior velocidade de fluxo (127 m.h^{-1}) ocasiona a geração de uma maior concentração de NBs (em comparação com 67 m.h^{-1}) quando a bomba centrífuga multifásica é operada sem injeção de ar. Nestas condições, o número de NBs também aumenta em função dos ciclos de geração.
7. A remoção de precipitados coloidais e nanopartículas (entre 194 e 215 nm de diâmetro) de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por flotação com MBs e NBs foi superior a 99% (ferro total residual $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$ e turbidez residual $< 1 \text{ NTU}$) utilizando uma $P_{\text{sat}} = 2 \text{ bar}$, a partir de uma concentração inicial de 30 mg.L^{-1} de ferro total. Foi descoberto ainda que a flotação com NBs isoladas também é efetiva na remoção dos precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (66 – 91%), especialmente em concentrações iniciais $\geq 10 \text{ mg.L}^{-1}$.
8. A floculação-flotação na remoção de emulsões oleosas mostrou uma eficiência de remoção superior a 99% e teor de óleo residual de 1 mg.L^{-1} , com 5 mg.L^{-1} de Dismulgan em pH 7, e uma P_{sat} de 5 bar. O uso de uma pressão de 3,5 bar permitiu a obtenção de uma água tratada com teor de óleo residual inferior ao limite de emissão de águas produzidas oleosas em plataformas de petróleo em alto mar (29 mg.L^{-1}). A flotação seguiu um modelo de primeira ordem, com constante cinética de flotação de 1,3 e $1,8 \text{ min}^{-1}$ para as P_{sat} de 3,5 e 5 bar, respectivamente. A injeção de NBs isoladas (condicionamento) após a etapa de floculação com 1 mg.L^{-1} de Dismulgan resultou em um aumento da eficiência da flotação de 73 para 84%. A flotação dos flocos oleosos (obtidos com 5 mg.L^{-1} de Dismulgan) com NBs isoladas resultou em eficiências de remoção de óleo de até 90%.
9. A floculação-flotação com bomba multifásica associada à ozonização (processo FFO), no tratamento de efluentes na lavagem de veículos, obteve uma água de reúso com uma turbidez de 10 NTU, sem odor (sulfeto $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$), com risco microbiológico

controlado (*E. coli* < 1,8 NMP.100mL⁻¹) e sem formação de espuma (surfactantes = 1,3 mg.L⁻¹). O período de amortização do equipamento FFO é função da tarifa da água e da demanda diária de lavagens, podendo ser inferior a um ano no município de São Paulo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos, são sugeridos os seguintes estudos:

1. Geração e caracterização (medição de tamanho e concentração) de NBs de ozônio por bombas multifásicas e vasos saturadores. A obtenção destas NBs deve permitir um maior tempo de vida a este gás, extremamente instável em solução aquosa.
2. Geração e caracterização de NBs de ar geradas pela associação de bomba multifásica com constritores de fluxo do tipo Venturi (com diferentes geometrias) e aplicações no tratamento de efluentes líquidos.
3. Avaliação do potencial oxidativo de NBs de ar e ozônio em alta concentração. Estudos podem ser realizados em diferentes tipos de efluentes líquidos alvo, tais como águas de lavagem de veículos e emulsões oleosas.
4. Flotação com bomba centrífuga multifásica assistida por NBs. Dispersões aquosas de NBs (adicionais) podem ser injetadas na corrente de líquido de entrada em uma coluna de flotação, no tratamento de águas e/ou efluentes líquidos modelos.
5. Injeção de NBs no tratamento de águas brutas, após estágio de coagulação com sais à base de ferro, para o condicionamento de agregados anterior à etapa de flotação.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À TESE

Artigos completos publicados em periódicos internacionais:

Aqueous dispersions of nanobubbles: Generation, properties and features. Azevedo, A.; Etchepare, R.; Calgaroto, S.; Rubio, J. *Minerals Engineering*, v. 94, p. 29-37, 2016.

Removal of sulfate ions by dissolved air flotation (DAF) following precipitation and flocculation. Filho, J. Amaral; Azevedo, A.; Etchepare, R.; Rubio, J. *International Journal of Mineral Processing (Print)*, v. 149, p. 1-8, 2016.

Health risk assessment of organic micropollutants in greywater for potable reuse. Etchepare, R.; Van der Hoek, J.P. *Water Research (Oxford)*, v. 72, p. 186-198, 2015 (publicação realizada durante o doutorado sanduíche – TU Delft – Holanda).

Application of flocculation-flotation followed by ozonation in vehicle wash wastewater treatment/disinfection and water reclamation. Etchepare, R.; Zaneti, R.; Azevedo, A.; Rubio, J. *Desalination and Water Treatment (Print)*, v. 1, p. 1-9, 2014.

Patentes:

“Sistema e Método de Geração de Nanobolhas”. Rubio, J., Etchepare, R. Azevedo, A. Patente, depositada no INPI pela SEDETEC-UFRGS, em março de 2016, Processo Número BR 1020160060818.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

Nanoburbujas: generación, propiedades y futuras aplicaciones ambientales. Azevedo, A.; Etchepare, R.; Calgaroto, S.; Rubio, J. Anais em CD ROM do II Congreso internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental -, Buenos Aires, Argentina, 2015.

Aplicação de agentes oxidantes na Reciclagem de Água no Tratamento de Efluentes de Lavagem de Carros. Etchepare, R.; Zaneti, R.; Azevedo, A.; Rubio, J. Anais em CD ROM do VII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados I Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados, 2013, Recife.

Resumos publicados em anais de congressos:

La remoción de los iones xantato por precipitación-flotación por aire disuelto (FAD). Etchepare, R.; Azevedo, A.; Oliveira, K.; Rubio, J. Anais em CD ROM do II Congreso internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental - Buenos Aires, Argentina, 2015.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adamson, A.W., Gast, A.P., 1997. *Physical chemistry of surfaces*, 6th edição. Wiley.
- Agarwal, A., Ng, W.J., Liu, Y., 2011. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere* 84, 1175–1180. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.05.054
- Agrawal, A., 2005. An experimental study of nanobubbles on hydrophobic surfaces. Massachusetts Institute of Technology.
- Ahmadi, R., Khodadadi, D.A., Abdollahy, M., Fan, M., 2014. Nano-microbubble flotation of fine and ultrafine chalcopyrite particles. *Int. J. Min. Sci. Technol.* 24, 559–566. doi:10.1016/j.ijmst.2014.05.021
- Amaral Filho, J., Azevedo, A., Etchepare, R., Rubio, J., 2016. Removal of sulfate ions by dissolved air flotation (DAF) following precipitation and flocculation. *Int. J. Miner. Process.* 149, 1–8. doi:10.1016/j.minpro.2016.01.012
- An, H., Liu, G., Craig, V.S.J., 2015. Wetting of nanophases: Nanobubbles, nanodroplets and micropancakes on hydrophobic surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 222, 9–17. doi:10.1016/j.cis.2014.07.008
- APHA (Ed.), 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington.
- Atarah, J.J.A., 2011. *The use of Flotation Technology in Produced Water Treatment in the Oil & Gas Industry*. Dissertação de mestrado. University of Stavanger, Noruega.
- Atkins, P.W., de Paula, J. *Physical chemistry*. 9th Edição. Oxford University Press.
- Attard, P., 2003. Nanobubbles and the hydrophobic attraction. *Adv. Colloid Interface Sci.* 104, 75–91. doi:10.1016/S0001-8686(03)00037-X
- Azevedo, A., 2013. *Estudos de flotação por ar dissolvido com bomba multifásica (FAD-B) e sedimentação lamelar (SL) no tratamento de água bruta para abastecimento público (Canoas-RS)*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Azevedo, A. C.; Etchepare, R., Zaneti, R. N.; Rubio, J., 2012. Clarificação de água bruta para abastecimento: flotação com microbolhas e sedimentação lamelar. *Saneamento Ambiental*, 165, 24-29.
- Balasundaram, B., Harrison, S.T.L., 2006. Study of Physical and Biological Factors Involved in the Disruption of *E. coli* by Hydrodynamic Cavitation. *Biotechnol. Prog.*, 22, 907–913. doi:10.1021/bp0502173
- Bennett, G.F., Peters, R.W., 1988. The removal of oil from wastewater by air flotation: A review. *Crit. Rev. Environ. Control* 18, 189–253. doi:10.1080/10643388809388348
- Bensadok, K., Belkacem, M., Nezzal, G., 2007. Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation. *Desalination* 206, 440–448. doi:10.1016/j.desal.2006.02.070
- Borkent, B.M., De Beer, S., Mugele, F., Lohse, D., 2010. On the shape of surface nanobubbles.

- Langmuir 26, 260–268. doi:10.1021/la902121x
- Boussu, K., Kindts, K., Vandecasteelem, C., Van der Bruggen, B., 2007. Applicability of nanofiltration in the carwash industry. *Separation and Purification Technology*, 54:139-46.
- Bratby, J., Marais, G.V.R., 1977. Flotation. Em: Purchas DB, editor. *Solid/liquid separation equipment scale-up*. Upland Press, pp. 155–68.
- Brennen, C.E., 1995. *Cavitation and bubble dynamics*. Oxford University Press. doi:10.1017/CBO9781107338760
- Brennen, C.E., 1994. *Hydrodynamics of Pumps*. Concepts ETI, Inc and Oxford University Press.
- Brenner, M.P., Lohse, D., 2008. Dynamic equilibrium mechanism for surface nanobubble stabilization. *Phys. Rev. Lett.* 101. doi:10.1103/PhysRevLett.101.214505
- Calgaroto, S., 2014. *Propriedades interfaciais de nanobolhas e estudos na flotação de quartzo e precipitados coloidais de amina*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Calgaroto, S., Azevedo, a., Rubio, J., 2016. Separation of amine-insoluble species by flotation with nano and microbubbles. *Miner. Eng.* 89, 24–29. doi:10.1016/j.mineng.2016.01.006
- Calgaroto, S., Azevedo, A., Rubio, J., 2015. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles. *Int. J. Miner. Process.* 137, 64–70. doi:10.1016/j.minpro.2015.02.010
- Calgaroto, S., Wilberg, K.Q., Rubio, J., 2014. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation. *Miner. Eng.* 60, 33–40. doi:10.1016/j.mineng.2014.02.002
- Capps, R.W., Metelli, G.N. Brandford, M.L. Reduce oil and grease content in wastewater, *Hydrocarbon Processing*, pp. 102-11-, Junho 1993.
- Carissimi, E., Rubio, J., 2005. The flocs generator reactor—FGR: a new basis for flocculation and solid–liquid separation. *International Journal Mineral Processing*, 75(3–4):237–47.
- Carissimi, E.; Miller, J.D.; Rubio, J., 2007. Characterization of the high kinetic energy dissipation of the Flocs Generator Reactor (FGR). *International Journal of Mineral Processing* 85(1-3):41-49.
- Carr, B., Wright, M., 2013. *Nanoparticle Tracking Analysis*. Nanosight Ltd.
- Cavalli, R., Argenziano, M., Vigna, E., Giustetto, P., Torres, E., Aime, S., Terreno, E., 2015. Preparation and in vitro characterization of chitosan nanobubbles as theranostic agents. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 129, 39–46. doi:10.1016/j.colsurfb.2015.03.023
- Cavalli, R., Bisazza, A., Lembo, D., 2013. Micro- and nanobubbles: A versatile non-viral platform for gene delivery. *Int. J. Pharm.* 456, 437–445. doi:10.1016/j.ijpharm.2013.08.041
- Cavalli, R., Bisazza, A., Trotta, M., Argenziano, M., Civra, A., 2012. New chitosan nanobubbles for ultrasound-mediated gene delivery: preparation and in vitro characterization. doi:10.2147/IJN.S30912
- Chan, C.U., Ohl, C.D., 2012. Total-internal-reflection-fluorescence microscopy for the study of nanobubble dynamics. *Phys. Rev. Lett.* 109, 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.174501

- Chan, C.W., Siqueiros, E., Ling-Chin, J., Royapoor, M., Roskilly, A. P., 2015. Heat utilisation technologies: A critical review of heat pipes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50, 615–627. doi:10.1016/j.rser.2015.05.028
- Chen, K., 2009. Bathing Pool Assembly With Water Full of Nano-Scale Ozone Bubbles for Rehabilitation. US 7,488,416 B2.
- Chiba, K., Takahashi, M., 2012. Ozone water and production method. Patente. US 8,137,703.
- Chiba, K., Takahashi, M., 2007a. Method of forming nanobubbles. Patente. US20070189972 A1.
- Chiba, K., Takahashi, M., 2007b. Oxygen Nanobubble Water and Method of Producing the Same. Patente. US20070286795 A1.
- Cho, S.H., Kim, J.Y., Chun, J.H., Kim, J.D., 2005. Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 269, 28–34. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.063
- CONSEMA (Conselho Estadual do Meio Ambiente). Resolução n.º 128/2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Secretaria Estadual do Meio Ambiente – RS, p. 9, em vigor desde 24 de novembro de 2006.
- Craig, V.S.J., 2011. Very small bubbles at surfaces—the nanobubble puzzle. *Soft Matter* 7, 40. doi:10.1039/C0SM00558D
- Creux, P., Lachaise, J., Graciaa, A., Beattie, J., 2007. Specific Cation Effects at the Hydroxide-Charged Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. C*, 111 (9), 3753–3755
- Crittenden, J.C., 2012. MWH’s water treatment principles and design. John Wiley and Sons. Montgomery Watson Harza (Firm), Wiley InterScience (Online service), 2012
- Da Rosa, J.J., Rubio, J., 2005. The FF (flocculation-flotation) process. *Miner. Eng.* 18, 701–707. doi:10.1016/j.mineng.2004.10.010
- Dammer, S.M., Lohse, D., 2006. Gas Enrichment at Liquid-Wall Interfaces. *Phys. Rev. Lett.* 96, 206101. doi:10.1103/PhysRevLett.96.206101
- Das, S., Snoeijer, J.H., Lohse, D., 2010. Effect of impurities in description of surface nanobubbles. *Phys. Rev. E* 82, 056310. doi:10.1103/PhysRevE.82.056310
- Dendy Sloan, E., 2003. Clathrate hydrate measurements: Microscopic, mesoscopic, and macroscopic. *J. Chem. Thermodyn.* 35, 41–53. doi:10.1016/S0021-9614(02)00302-6
- Didenko, Y.T., Suslick, K.S., 2002. The energy efficiency of formation of photons, radicals and ions during single-bubble cavitation. *Nature* 418, 394–397. doi:10.1038/nature00895
- Doshi, D.A., Watkins, E.B., Israelachvili, J.N., Majewski, J., 2005. Reduced water density at hydrophobic surfaces: effect of dissolved gases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 9458–62. doi:10.1073/pnas.0504034102
- Ducker, W.A., 2009. Contact Angle and Stability of Interfacial Nanobubbles. *Langmuir*, 25 (16), 8907–8910
- Dupre, V., Ponasse, M., Aurelle, Y., Secq, A., 1998. Bubble formation by water release in nozzle-II. Influence of various parameters on bubble size. *Water Res.* 32, 2498–2506.

doi:10.1016/S0043-1354(97)00436-3

- Ebina, K., Shi, K., Hirao, M., Hashimoto, J., Kawato, Y., Kaneshiro, S., Morimoto, T., Koizumi, K., Yoshikawa, H., 2013. Oxygen and air nanobubble water solution promote the growth of plants, fishes, and mice. *PLoS One*, 8 (6), e65339. doi:10.1371/journal.pone.0065339
- Edzwald, J., 1995. Principles and applications of dissolved air flotation. *Water Sci. Technol.* 31, 1–23. doi:10.1016/0273-1223(95)00200-7
- Edzwald, J.K., 2010. Dissolved air flotation and me. *Water Res.* 44, 2077–2106. doi:10.1016/j.watres.2009.12.040
- Edzwald, J.K., Haarhoff, J., American Water Works Association., 2012. Dissolved air flotation for water clarification. American Water Works Association.
- El-Gohary, F., Tawfik, A., Mahmoud, U., 2010. 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. doi:10.1016/j.desal.2009.10.016
- Englert, A. H., 2008. Flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de força de interação bolha-partícula. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Eskin, A.A., Zakharov, G.A., Tkach, N.S., Tsygankova, K.V., 2015. Intensification dissolved air flotation treatment of oil-containing wastewater. *Mod. Appl. Sci.* 9, 114–124. doi:10.5539/mas.v9n5p114
- Etchepare, R., 2012. Integração de processos no tratamento de efluentes de lavagem de veículos para reciclagem de água. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Fakhru'l-razi, A.; Alireza, P.; Luqman, C.A.; Dayang, R.A.B; Sayed, S.M.; Zurina, Z.A. 2009. Review of Technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170: pp. 530-551.
- Fan, M., Tao, D., Honaker, R., Luo, Z., 2010a. Nanobubble generation and its application in froth flotation (part I): nanobubble generation and its effects on properties of microbubble and millimeter scale bubble solutions. *Min. Sci. Technol.* 20, 1–19. doi:10.1016/S1674-5264(09)60154-X
- Fan, M., Tao, D., Honaker, R., Luo, Z., 2010b. Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part II): fundamental study and theoretical analysis. *Min. Sci. Technol.* 20, 159–177. doi:10.1016/S1674-5264(09)60179-4
- Fan, M., Tao, D., Honaker, R., Luo, Z., 2010c. Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part III): Specially designed laboratory scale column flotation of phosphate. *Min. Sci. Technol.* 20, 317–338. doi:10.1016/S1674-5264(09)60205-2
- Fan, M., Tao, D., Honaker, R., Luo, Z., 2010d. Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part IV): Mechanical cells and specially designed column flotation of coal. *Min. Sci. Technol.* 20, 641–671. doi:10.1016/S1674-5264(09)60259-3
- Fan, M., Zhao, Y., Tao, D., 2012. Fundamental studies of nanobubble generation and applications in flotation. *Sep. Technol. Miner. Coal Earth Resour.*

- Fang, G., 2008. Evaluation and performance of a tannin-based polymer as a coagulant in water treatment. Tese de doutorado, Imperial Collegue University of London, Londres.
- Féris, L.A., Gallina, S.C.W., Rodrigues, R.T., Rubio, J., 2000. Optimizing dissolved air flotation design system. *Brazilian J. Chem. Eng.* 17, 549–555. doi:10.1590/S0104-66322000000400019
- Féris, L.A., Rubio, J., 1999. Dissolved air flotation (DAF) performance at low saturation pressures. *Filtr. Sep.* 36, 61–65.
- Filipe, V., Hawe, A., Jiskoot, W., 2010. Critical evaluation of nanoparticle tracking analysis (NTA) by NanoSight for the measurement of nanoparticles and protein aggregates. *Pharm. Res.* 27, 796–810. doi:10.1007/s11095-010-0073-2
- Finch, J.A., Xiao, J., Hardie, C., Gomez, C.O., 2000. Gas dispersion properties: bubble surface area flux and gas holdup. *Miner. Eng.* 13, 365–372. doi:10.1016/S0892-6875(00)00019-4
- Flannigan, D.J., Suslick, K.S., 2005. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation. *Nature* 434, 52–55. doi:10.1038/nature03361
- Fraim, M., Jakhete, S., 2015. Electrolytic cell with advanced oxidation process and electro catalytic paddle electrod. Patente. US20150136591A1
- Gabardo, I.T. 2007. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. Tese de Doutorado em Química. Natal: Programa de Pós- Graduação em Química – CCET/UFRN.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2001. Hydrodynamic Cavitation Reactors: a State of the Art Review. *Rev. Chem. Eng.* 17, 1–85. doi:10.1515/REVCE.2001.17.1.1
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2000. Engineering Design Methods for Cavitation Reactors II: Hydrodynamic Cavitation. *AIChE J.* 46, 1641–1649. doi:10.1002/aic.690460815
- Gogate, P.R., Tayal, R.K., Pandit, A.B., 2006. Cavitation: A technology on the horizon. *Curr. Sci.* 91, 35–46.
- Gomes, A., 2014. Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Gorain, B.K., Franzidis, J.P., Manlapig, E.V., 1997. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 4: Effect of bubble surface area flux on flotation performance. *Miner. Eng.* 10, 367–379. doi:10.1016/S0892-6875(97)00014-9
- Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A., 2010. Ozonation of water and waste water : a practical guide to understanding ozone and its applications. Wiley-VCH.
- Grainer-Allen. T., 1970. Bubble generation in froth flotation machines. *Tralls. IMM.* London. C15-C22.
- Gray-Weale, A., Beattie, J.K., 2009. An explanation for the charge on water's surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 10994–1005. doi:10.1039/b901806a
- Hamada, T., Miyazaki, Y., 2004. Reuse of carwash water with a cellulose acetate ultrafiltration membrane aided by flocculation and activated carbon treatments. *Desalination*, 169:257–

67.

- Hampton, M. a., Nguyen, a. V., 2010. Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force. *Adv. Colloid Interface Sci.* 154, 30–55. doi:10.1016/j.cis.2010.01.006
- Hampton, M.A., Donose, B.C., Nguyen, A. V., 2008. Effect of alcohol–water exchange and surface scanning on nanobubbles and the attraction between hydrophobic surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 325, 267–274. doi:10.1016/j.jcis.2008.05.044
- Hayakumo, S., Arakawa, S., Mano, Y., Izumi, Y., 2013. Clinical and microbiological effects of ozone nano-bubble water irrigation as an adjunct to mechanical subgingival debridement in periodontitis patients in a randomized controlled trial. *Clin. Oral Investig.* 17, 379–388. doi:10.1007/s00784-012-0711-7
- Hayakumo, S., Arakawa, S., Takahashi, M., Kondo, K., Mano, Y., Izumi, Y., 2014. Effects of ozone nano-bubble water on periodontopathic bacteria and oral cells - in vitro studies. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15, 055003. doi:10.1088/1468-6996/15/5/055003
- Hemmingsen, E. A. (2002). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, volume 4, capítulo: Spontaneous gas bubble formation in water, 4775-4784. Marcel Dekker, Nova Iorque.
- Henry, C.L., Parkinson, L., Ralston, J.R., Craig, V.S.J., 2008. A Mobile Gas–Water Interface in Electrolyte Solutions.
- Holdhof, J., 2014. Multiphase pumps for energy-efficient water and wastewater treatment. Disponível em <<http://www.edur.com/pdf/presse/Pumps-AndACompressors2014.pdf>>. Acesso em agosto de 2016.
- Holmberg, M., Kühle, A., Garnæs, J., Mørch, K.A., Boisen, A., 2003. Nanobubble Trouble on Gold Surfaces. *Langmuir*, 19 (25), 10510–10513
- Hou, L., Yorulmaz, M., Verhart, N.R., Orrit, M., 2015. Explosive formation and dynamics of vapor nanobubbles around a continuously heated gold nanosphere. *New J. Phys.* 17, 013050. doi:10.1088/1367-2630/17/1/013050
- Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., Tanaka, N., 2000. An integrated aerobic/anaerobic approach for prediction of sulfide formation in sewers. *Water Science and Technology*, 41(6), 107-115.
- Ishida, N., Higashitani, K., 2006. Interaction forces between chemically modified hydrophobic surfaces evaluated by AFM—The role of nanoscopic bubbles in the interactions. *Miner. Eng.* 19, 719–725. doi:10.1016/j.mineng.2005.09.023
- Ishida, N., Inoue, T., Miyahara, M., Higashitani, K., 2000. Nano Bubbles on a Hydrophobic Surface in Water Observed by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy. *Langmuir* 16, 6377–6380. doi:10.1021/la000219r
- ISO/TS 27687:2008. Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. Disponível em: <<http://www.iso.org/iso/home.html>>. Acesso em: julho de 2016.
- Jin, F., Gong, X., Ye, J., Ngai, T., 2008. Direct measurement of the nanobubble-induced weak depletion attraction between a spherical particle and a flat surface in an aqueous solution. *Soft Matter* 4, 968. doi:10.1039/b802326c
- Jin, F., Ye, J., Hong, L., Lam, H. Wu, C., 2007. Slow Relaxation Mode in Mixtures of Water

- and Organic Molecules: Supramolecular Structures or Nanobubbles? *J. Phys. Chem. B*, 111 (9), 2255–2261
- Jönsson, C., Jönsson, A., 1995. The influence of degreasing agents used at car washes on the performance of ultrafiltration membranes. *Desalination*, 100:115–23.
- Karhu, M., Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J., 2012. Bench scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions. *Sep. Purif. Technol.* 96, 296–305. doi:10.1016/j.seppur.2012.06.003
- Karpitschka, S., Dietrich, E., Seddon, J.R.T., Zandvliet, H.J.W., Lohse, D., Riegler, H., 2012. Nonintrusive optical visualization of surface nanobubbles. *Phys. Rev. Lett.* 109, 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.066102
- Karthikeyan, S., Ranjith, P., 2007. Degradation studies on anionic and non-ionic surfactants by ozonation. *J. Ind. Pollut. Control* 23, 37–42.
- Kazuyuki, Y., Kazuyuki, S., Kazumi, C., 2007. Waste water treatment method and waste water treatment apparatus.
- Kerfoot, W., 2015. Enhanced Reactive Zone. Patente. US 2015 0151993 A1.
- Kerfoot, W., 2014. Nano-bubble generator and treatments. Patente. US 2014/0339143.
- Kheir, J.N., Scharp, L., Borden, M., Swanson, E.J., Loxley, Reese, J.H., Black, K.J., Velazquez, L., Thomson, L.M., Walsh, B.K., Mullen, K.E., Graham, D., Lawlor, M.W., Brugnara, C., Bell, D.C., McGowan, F.X., 2012. Oxygen Gas-Filled Microparticles Provide Intravenous Oxygen Delivery. *Sci. Transl. Med.* 4, 140ra88–140ra88. doi:10.1126/scitranslmed.3003679
- Klassen. V. I. and Mokrousov. V. A.. 1963. An Introduction to the Theory of Flotation. Bunerwonhs. London.
- Knapp, R.T., J. W. Daily, and F. G. HAMMit. Cavitation. McGraw-Hill, New York, 1970.
- Kukizaki, M., Goto, M., 2006. Size control of nanobubbles generated from Shirasu-porous-glass (SPG) membranes. *J. Memb. Sci.* 281, 386–396. doi:10.1016/j.memsci.2006.04.007
- Lee, C. H.; An, D. M.; Kim, S. S.; Ahn, K. H.; Cho, S. H. Full scale operation of dissolved air flotation process using microbubble generating pump. In.: 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems. International Water Association (IWA), Seul, Coréia do Sul, 2007.
- Leech, C.A., 1987. Oil flotation processes for cleaning oil field produced water. Em: Petroleum in the Ocean Environment Conference. Oily Water Clean-up 1 Session. American Institute of Chemical Engineers Meeting. Houston, EUA.
- Li, H., Hu, L., Song, D., Lin, F., 2014. Characteristics of micro-nano bubbles and potential application in groundwater bioremediation. *Water Environ. Res.* 86, 844–51.
- Li, P., 2006. Development of Advanced Water Treatment Technology Using Microbubbles. Master thesis. Keio University.
- Liu, G., Craig, V.S.J., 2009. Improved cleaning of hydrophilic protein-coated surfaces using the combination of nanobubbles and SDS. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1, 481–487. doi:10.1021/am800150p

- Liu, G., Wu, Z., Craig, V.S.J., 2008. Cleaning of protein-coated surfaces using nanobubbles: An investigation using a Quartz Crystal Microbalance. *J. Phys. Chem. C* 112, 16748–16753. doi:10.1021/jp805143c
- Liu, S., Kawagoe, Y., Makino, Y., Oshita, S., 2013. Effects of nanobubbles on the physicochemical properties of water: The basis for peculiar properties of water containing nanobubbles. *Chem. Eng. Sci.* 93, 250–256. doi:10.1016/j.ces.2013.02.004
- Ljunggren, S., Eriksson, J.C., 1997. The lifetime of a colloid-sized gas bubble in water and the cause of the hydrophobic attraction. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 129–130, 151–155. doi:10.1016/S0927-7757(97)00033-2
- Lohse, D., 2005. Sonoluminescence: Cavitation hots up. *Nature* 434, 33–34. doi:10.1038/434033a
- Lou, S.-T., Ouyang, Z.-Q., Zhang, Y., Li, X.-J., Hu, J., Li, M.-Q., Yang, F.-J., 2000. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 18, 2573. doi:10.1116/1.1289925
- Lu, Y.-H., Yang, C.-W., Hwang, I.-S., 2012. Molecular Layer of Gaslike Domains at a Hydrophobic–Water Interface Observed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy.
- Lukianova-Hleb, E.Y., Campbell, K.M., Constantinou, P.E., Braam, J., Olson, J.S., Ware, R.E., Sullivan, D.J., Lapotko, D.O., 2014a. Hemozoin-generated vapor nanobubbles for transdermal reagent- and needle-free detection of malaria. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 111, 900–5. doi:10.1073/pnas.1316253111
- Lukianova-Hleb, E.Y., Mutonga, M.B.G., Lapotko, D.O., 2012. Cell-specific multifunctional processing of heterogeneous cell systems in a single laser pulse treatment. *ACS Nano* 6, 10973–10981. doi:10.1021/nn3045243
- Lukianova-Hleb, E.Y., Ren, X., Sawant, R.R., Wu, X., Torchilin, V.P., Lapotko, D.O., 2014b. On-demand intracellular amplification of chemoradiation with cancer-specific plasmonic nanobubbles. *Nat. Med.* 20, 778–84. doi:10.1038/nm.3484
- Mai, L., Yao, A., Li, J., Wei, Q., Yuchi, M., He, X., Ding, M., Zhou, Q., 2013. Cyanine 5.5 Conjugated Nanobubbles as a Tumor Selective Contrast Agent for Dual Ultrasound-Fluorescence Imaging in a Mouse Model. *PLoS One* 8, 1–10. doi:10.1371/journal.pone.0061224
- Malvern, 2016. Enhancing NTA accuracy and repeatability with flow mode measurements. Disponível em: <<http://www.malvern.com/br/support/resource-center/technical-notes/TN160808FlowModeNTAEnhancements.aspx>>. Acesso em: setembro de 2016.
- Mamatkulov, S.I., Khabibullaev, P.K., Netz, R.R., 2004. Water at hydrophobic substrates: curvature, pressure, and temperature effects. *Langmuir* 20, 4756–63.
- Mastny, E.A., Miller, C.A., De Pablo, J.J., 2008. The effect of the water/methane interface on methane hydrate cages: The potential of mean force and cage lifetimes. *J. Chem. Phys.* 129. doi:10.1063/1.2925680
- McNamara, W.B., Didenko, Y.T., Suslick, K.S., 1999. Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation. *Nature* 401, 772–775. doi:10.1038/44536
- Metcalf; Eddy, 2003. Em: Tchobanoglous, George., Burton, Franklin L., Stensel, H. David

- (Eds.), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th edição. McGraw-Hill. pp. 1819.
- Millero, F.J., 2001. *The physical chemistry of natural waters*. Wiley-Interscience.
- Mishchuk, N., 2005. The role of hydrophobicity and dissolved gases in non-equilibrium surface phenomena. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 267, 139–152. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.052
- Mishra, C., Peles, Y., 2006. An experimental investigation of hydrodynamic cavitation in micro-Venturis. *Phys. Fluids* 18, 103603. doi:10.1063/1.2360996
- Moholkar, V.S., Pandit, A.B., 1997. Bubble Behavior in Hydrodynamic Cavitation : Effect of Turbulence. *AIChE J.* 43, 1641–1648. doi:10.1002/aic.690430628
- Moosai, R., Dawe, R.A., 2003. Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup. *Sep. Purif. Technol.* 33, 303–314. doi:10.1016/S1383-5866(03)00091-1
- Nagayama, G., Tsuruta, T., Cheng, P., 2006. Molecular dynamics simulation on bubble formation in a nanochannel. *Int. J. Heat Mass Transf.* 49, 4437–4443. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.04.030
- Neff, J.; Lee, K.; DeBlois, E.M. 2011-a. Produced water: Overview of composition, fates and effects. Cap. 1 In: *Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies*. Lee, K. & Neff, J. (eds.). Springer Science, 608p.
- Nikuni, 2016a. Daf-pump.com. Disponível em <<http://www.daf-pump.com>>. Acesso em: agosto de 2016.
- Nikuni, 2016b. Nikuni KTM Series Pumps (Micro Bubble Generator for DAF System). Disponível em : <<http://www.ktmbubblegenerator.com>>. Acesso em: agosto de 2016.
- NSC, 2002. The prevention of pollution from offshore installations. Capítulo 8: Progress report to the 5th North Sea Conference, Bergen. pp: 160-171.
- Ødegaard, H., 2004. The use of dissolved air flotation in municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 50(2):157–64.
- OGP, 2005. Fates and effects of naturally occurring substances in produced water on the marine environment. International Association of Oil and Gas Producers, Report n. 364, 42p.
- Oh, S.H., Han, J.G., Kim, J.-M., 2015. Long-term stability of hydrogen nanobubble fuel. *Fuel* 158, 399–404. doi:10.1016/j.fuel.2015.05.072
- Ohgaki, K., Khanh, N.Q., Joden, Y., Tsuji, A., Nakagawa, T., 2010. Physicochemical approach to nanobubble solutions. *Chem. Eng. Sci.* 65, 1296–1300. doi:10.1016/j.ces.2009.10.003
- Parker, J.L., Claesson, P.M., Attard, P., 1994. Bubbles, Cavities, and the Long-Ranged Attraction between Hydrophobic Surfaces. *J. Phys. Chem* 98, 8468–8480. doi:10.1021/j100085a029
- Parkinson, L., Sedev, R., Fornasiero, D., Ralston, J., 2008. The terminal rise velocity of 10-100 μm diameter bubbles in water. *J. Colloid Interface Sci.* 322, 168–172. doi:10.1016/j.jcis.2008.02.072
- Páxeus, N., 1996. Vehicles washing as a source of organic pollutants in municipal wastewater.

- Water Science and Technology, 33(6):1–8.
- Paxton, W.F., Kistler, K.C., Olmeda, C.C., Sen, A., St. Angelo, S.K., Cao, Y., Mallouk, T.E., Lammert, P.E., Crespi, V.H., 2004. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 13424–13431. doi:10.1021/ja047697z
- Peng, H., Hampton, M.A., Nguyen, A. V., 2013. Nanobubbles Do Not Sit Alone at the Solid–Liquid Interface.
- Perera, R.H., Solorio, L., Wu, H., Gangolli, M., Silverman, E., Hernandez, C., Peiris, P.M., Broome, A.M., Exner, A. a., 2014. Nanobubble ultrasound contrast agents for enhanced delivery of thermal sensitizer to tumors undergoing radiofrequency ablation. *Pharm. Res.* 31, 1407–1417. doi:10.1007/s11095-013-1100-x
- Petkovšek, M., Mlakar, M., Levstek, M., Stražar, M., Širok, B., Dular, M., 2015. A novel rotation generator of hydrodynamic cavitation for waste-activated sludge disintegration. *Ultrason. Sonochem.* 26, 408–414. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.01.006
- Petkovšek, M., Zupanc, M., Dular, M., Kosjek, T., Heath, E., Kompare, B., Širok, B., 2013. Rotation generator of hydrodynamic cavitation for water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 118, 415–423. doi:10.1016/j.seppur.2013.07.029
- Pioltine, A.; Reali, M. A. P. Emprego de bomba multifásica como unidade geradora de microbolhas de ar em sistema de flotação aplicado ao pré-tratamento de efluente têxtil. *Eng Sanitária e Ambiental*, v.16, n.2, p. 167-174, 2011.
- Polman, A., 2013. Solar steam nanobubbles. *ACS Nano* 7, 15–8. doi:10.1021/nn305869y
- Queensland Water Commission, 2008a. Standard vehicle washing: fixed commercial premises. Brisbane: Queensland Water Commission.
- Queensland Water Commission, 2008b. Large vehicle washing guideline. Brisbane: Queensland Water Commission.
- Rangharajan, K.K., Kwak, K.J., Conlisk, a. T., Wu, Y., Prakash, S., 2015. Effect of surface modification on interfacial nanobubble morphology and contact line tension. *Soft Matter*. doi:10.1039/C5SM00583C
- Rawlins, C. Hank, 2009. Flotation of fine oil droplets in petroleum production circuits. *Recent Advances in Mineral Processing Plant Design. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration*, pp.232–246.
- Reali, M. A. P.; Moruzzi, R. B.; Patrizzi, L. J. Flotação por ar dissolvido aplicada na clarificação de águas que apresentam picos de turbidez. In.: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. 2003.
- Reali, M.A.P.; Marchetto, M., 2001. High-rate dissolved air flotation for water treatment. *Water Sci. Technol.*, 43 (8), 43–49.
- Rivera-Utrilla, J., Méndez-Díaz, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.A., Bautista-Toledo, I., 2006. Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O₃ and O₃/H₂O₂. *Water Res.* 40, 1717–1725. doi:10.1016/j.watres.2006.02.015
- Rodrigues, R.T., 2004. Desenvolvimento da técnica LTM-BSizer para a caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação. Tese de doutorado.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Rodrigues, R.T., 1999. Tratamento de águas oleosas de plataformas marítimas por flotação por gás dissolvido. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Rodrigues, R.T., Rubio, J., 2003. New basis for measuring the size distribution of bubbles. *Miner. Eng.* 16, 757–765. doi:10.1016/S0892-6875(03)00181-X
- Ross, C.C.; Smith, B.M.; Valentine, G.E., 2000. Rethinking dissolved air flotation (DAF) design for industrial pretreatment. In: Water Environment Federation and Purdue University Industrial Wastes Technical Conference, St. Louis, Missouri.
- Rubio, J., Carissimi, E., Rosa, J.J., 2007. Flotation in water and wastewater treatment and reuse : recent trends in Brazil 30, 193–207. doi:10.1504/IJEP.2007.014700
- Rubio, J.; Rosa, J.J.; Santander, M.; Rodrigues, R.; Amaral, S., 1998. Preparo, caracterização e separação de águas oleosas por flotação não-convencional. Projeto LTM-UFRGS-CENPES-PETROBRAS (Relatório Técnico Final).
- Rubio, J., Souza, M., Smith, R., 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner. Eng.* 15, 139–155. doi:10.1016/S0892-6875(01)00216-3
- Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W., 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner. Eng.* 15, 139–155. doi:10.1016/S0892-6875(01)00216-3
- Rubio, J., Zaneti, R.N., 2009. Treatment of washrack wastewater with water recycling by advanced flocculation–column flotation. *Desalin. Water Treat.* 8, 146–153. doi:10.5004/dwt.2009.679
- Rykaart, E., Haarhoff, J., 1995. Behaviour of air injection nozzles in dissolved air flotation. *Water Sci. Technol.* 31, 25–35. doi:10.1016/0273-1223(95)00201-W
- Santander, M., Rodrigues, R.T., Rubio, J., 2011. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 375, 237–244. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.12.027
- Saracoglu, M., 2013. Froth flotation performance enhancement by feed cavitation and magnetic plastic particle. Tese de doutorado. University of Kentucky.
- Saththasivam, J., Loganathan, K., Sarp, S., 2016. An overview of oil-water separation using gas flotation systems. *Chemosphere* 144, 671–680. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.087
- Scamehorn, J.F., Pondstabodee, S., Chavedej, S., Harwell, J.H., 1998. Cleanup of oily wastewater by froth flotation: effect of microemulsion formation. *Sep. Sci. Technol.*, 33 (4), 591-609.
- Schofield, T., 2001. Dissolved air flotation in drinking water production. *Water Sci. Technol.*, 43 (8), 9–18.
- Seddon, J.R.T., Kooij, E.S., Poelsema, B., Zandvliet, H.J.W., Lohse, D., 2011. Surface Bubble Nucleation Stability. *Phys. Rev. Lett.* 106, 056101. doi:10.1103/PhysRevLett.106.056101
- Seddon, J.R.T., Lohse, D., Ducker, W.A., Craig, V.S.J., 2012. A deliberation on nanobubbles at surfaces and in bulk. *ChemPhysChem* 13, 2179–2187. doi:10.1002/cphc.201100900
- Seddon, J.R.T., Zandvliet, H.J.W., Lohse, D., 2011. Knudsen gas provides nanobubble stability.

- Phys. Rev. Lett. 107, 2–5. doi:10.1103/PhysRevLett.107.116101
- Shaw, D.J., 1975 Introduction to colloid and surface chemistry, Butterworths, London.
- Sette, D., Wanderlingh, F., 1962. Nucleation by Cosmic Rays in Ultrasonic Cavitation. Phys. Rev. 125, 409–417. doi:10.1103/PhysRev.125.409
- Sobhy, A., 2013. Cavitation nanobubble enhanced flotation process for more efficient coal recovery. Tese de doutorado. University of Kentucky.
- Sobhy, A., Honaker, R., Tao, D., 2013. Nanobubble Column Flotation for More Efficient Coal Recovery 507, 1–7. International Journal of Mineral Processing 124 (2013) 109–116
- Sobhy, A., Tao, D., 2013. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals. Int. J. Miner. Process. 124, 109–116. doi:10.1016/j.minpro.2013.04.016
- Sohn, B. Y.; Oh, B. S.; Kang, T. H.; Jung, Y. J.; Kwon, S. B.; Hyuk, K. Application of Ozone combined with DAF Process for Water Treatment Process. In.: 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems. International Water Association (IWA), Seul, Coréia do Sul, 2007.
- Stockelhuber KW, Radoev B, Wenger A, Schulze HJ. Langmuir 2004;20:1.
- Strickland, W.T. Laboratory results of cleaning produced water by gas flotation, Society of Petroleum Engineers Journal, pp. 175-190, Junho 1980.
- Sun, Y., Xie, G., Peng, Y., Xia, W., Sha, J., 2016. Stability theories of nanobubbles at solid-liquid interface: A review. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 495, 176–186. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.01.050
- Takahashi, M., Chiba, K.M., 2007. Oxygen Nanobubble Water and Method of Producing the Same. US20070286795.
- Takahashi, T., Miyahara, T., Mochizuki, H., 1979. Fundamental Study of Bubble Formation in Dissolved Air Pressure Flotation. J. Chem. Eng. Japan 12, 275–280. doi:10.1252/jcej.12.275
- Tansel, B., Pascual, B., 2011. Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use: Pilot-scale investigation for estuarine and near shore applications, Chemosphere. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.07.006
- Tasaki, T., Wada, T., Baba, Y., Kukizaki, M., 2009. Degradation of surfactants by an integrated nanobubbles/vuv irradiation technique. Ind. Eng. Chem. Res. 48, 4237–4244. doi:10.1021/ie801279b
- Tessele F. ; Rosa, J. J. ; Rubio, J. ; Souza, M.L., 2005a . Avanços da flotação no tratamento de águas, esgotos e efluentes industriais Parte II: Aplicações. Saneamento Ambiental , Rio de Janeiro, n.115, p. 38-45.
- Tessele, F.; Rosa, J. J.; Souza, M. L.; Rubio, J., 2005b. Avanços da flotação no tratamento de águas e efluentes. Saneamento Ambiental, 115.
- Tolman, R.C., 1949. The Effect of Droplet Size on Surface Tension. J. Chem. Phys. 17, 333. doi:10.1063/1.1747247
- Trevena, D.H., 1987. Cavitation and tension in liquids. A. Hilger.

- Tsai, J.C., Kumar, M., Chen, S.Y., Lin, J.G., 2007. Nano-bubble flotation technology with coagulation process for the cost-effective treatment of chemical mechanical polishing wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 58, 61–67. doi:10.1016/j.seppur.2007.07.022
- Tyrrell, J.W.G., Attard, P., 2011. Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions. *SOCAR Proc.* 2011, 75–79. doi:10.5510/OGP20110200070
- Ushida, A., Hasegawa, T., Nakajima, T., Uchiyama, H., Narumi, T., 2012a. Drag reduction effect of nanobubble mixture flows through micro-orifices and capillaries. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 39, 54–59. doi:10.1016/j.expthermflusci.2012.01.008
- Ushida, A., Hasegawa, T., Takahashi, N., Nakajima, T., Murao, S., Narumi, T., Uchiyama, H., 2012b. Effect of mixed nanobubble and microbubble liquids on the washing rate of cloth in an alternating flow. *J. Surfactants Deterg.* 15, 695–702. doi:10.1007/s11743-012-1348-x
- Ushikubo, F.Y., 2010. Fundamental Studies on the State of Water with the Generation of Micro and Nano-bubbles. Tese de doutorado. University of Tokyo.
- Ushikubo, F.Y., Furukawa, T., Nakagawa, R., Enari, M., Makino, Y., Kawagoe, Y., Shiina, T., Oshita, S., 2010. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 361, 31–37. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.03.005
- Van Ham, N.J.M., Behie, L.A., Svrcek, W.Y., 1983. The effect of air distribution on the induced air flotation of fine oil in water emulsions. *Can. J. Chem. Eng.* 61, 541–547. doi:10.1002/cjce.5450610408
- Weijjs, J.H., Lohse, D., 2013. Why surface nanobubbles live for hours. *Phys. Rev. Lett.* 110, 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.110.054501
- Weijjs, J.H., Seddon, J.R.T., Lohse, D., 2012. Diffusive shielding stabilizes bulk nanobubble clusters. *ChemPhysChem* 13, 2197–2204. doi:10.1002/cphc.201100807
- Westwater, J.W., 1964. Measurement of bubble growth during mass transfer. In: Davis, R. (Ed.), *Cavitation in Real Liquids*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, pp. 34–54.
- Wilinski, P. R.; Naumczyk, J. Dissolved Ozone Flotation as a innovative and prospect method for treatment of micropollutants and wastewater treatment costs reduction. In.: 12th edition of the World Wide Workshop for Young Environmental Scientists (WWW-YES-2012) - Urban waters: resource or risks?. Arcueil, France, 2012.
- Winward, G.P., 2007. Disinfection of grey water. PhD Thesis. Cranfield University.
- Wu, T.Y., 1969. Cavity flow analysis: a review of the state of knowledge. In: *Cavitation State of Knowledge* (eds: J.M. Robertson, G.F. Wislicenus)
- Wu, Z., Chen, H., Dong, Y., Mao, H., Sun, J., Chen, S., Craig, V.S.J., Hu, J., 2008. Cleaning using nanobubbles: defouling by electrochemical generation of bubbles. *J. Colloid Interface Sci.* 328, 10–4. doi:10.1016/j.jcis.2008.08.064
- Wu, Z., Ondruschka, B., Zhang, Y., Bremner, D.H., Shen, H., Franke, M., 2009. Chemistry driven by suction. *Green Chem.* 11, 1026. doi:10.1039/b902224d
- Xing, Z., Wang, J., Ke, H., Zhao, B., Yue, X., Dai, Z., Liu, J., 2010. The fabrication of novel nanobubble ultrasound contrast agent for potential tumor imaging. *Nanotechnology* 21,

145607. doi:10.1088/0957-4484/21/14/145607
- Yamasaki, K., Sakata, K., Chuhjoh, K., 2010. Wastewater treatment method and wastewater treatment equipment. Patente. US007641802B2.
- Yang, S., Duisterwinkel, A., 2011. Removal of nanoparticles from plain and patterned surfaces using nanobubbles. *Langmuir* 27, 11430–5. doi:10.1021/la2010776
- Yariv, S., Cross, H., 1979. Formation of Aqueous Solutions and Suspensions of Hydrophobic Colloids, in: *Geochemistry of Colloid Systems*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 157–206. doi:10.1007/978-3-642-67041-1_4
- Yin, T., Wang, P., Zheng, R., Zheng, B., Cheng, D., Zhang, X., Shuai, X., 2012. Nanobubbles for enhanced ultrasound imaging of tumors. *Int. J. Nanomedicine* 7, 895–904. doi:10.2147/IJN.S28830
- Young, F.R., 1989. *Cavitation*. McGraw-Hill.
- Yount, D.E., Gillary, E.W., Hoffman, D.C., 1984. A microscopic investigation of bubble formation nuclei. *J. Acoust. Soc. Am.* 76, 1511–1521.
- Zaneti, R., Etchepare, R., Rubio, J., 2012. More environmentally friendly vehicle washes: Water reclamation. *J. Clean. Prod.* 37, 115–124.
- Zaneti, R., Etchepare, R., Rubio, J., 2011. Car wash wastewater reclamation. Full-scale application and upcoming features. *Resour. Conserv. Recycl.* 55, 953–959.
- Zaneti, R.N., Etchepare, R., Rubio, J., 2013. Car wash wastewater treatment and water reuse - a case study. *Water Sci. Technol.* 67, 82–8. doi:10.2166/wst.2012.492
- Zangi, R., 2004. Water confined to a slab geometry: a review of recent computer simulation studies. *J. Phys. Condens. Matter* 16, S5371–S5388. doi:10.1088/0953-8984/16/45/005
- Zelmanov, G., Semiat, R., 2011. Iron (Fe +3) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates suspension as adsorbent for chromium (Cr +6) removal from water and recovery. *Sep. Purif. Technol.* 80, 330–337. doi:10.1016/j.seppur.2011.05.016
- Zhang, L., Zhang, X., Fan, C., Zhang, Y., Hu, J., 2009. Nanoscale Multiple Gaseous Layers on a Hydrophobic Surface.
- Zhang, X., Uddin, M.H., Yang, H., Toikka, G., Ducker, W., Maeda, N., 2012. Effects of surfactants on the formation and the stability of interfacial nanobubbles. *Langmuir* 28, 10471–10477. doi:10.1021/la301851g
- Zhang, X.H., Khan, A., Ducker, W.A., 2007. A Nanoscale Gas State. *Phys. Rev. Lett.* 98, 136101. doi:10.1103/PhysRevLett.98.136101
- Zhang, X.H., Maeda, N., Craig, V.S.J., 2006. Physical properties of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water and aqueous solutions. *Langmuir* 22, 5025–35. doi:10.1021/la0601814
- Zhang, X.H., Maeda, N., Hu, J., 2008. Thermodynamic Stability of Interfacial Gaseous States. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112 (44), pp 13671–13675
- Zhang, X.H., Wu, Z.H., Zhang, X.D., Li, G., Hu, J., 2005. Nanobubbles at the interface of HOPG and ethanol solution. *Int. J. Nanosci.* 04, 399–407. doi:10.1142/S0219581X05003152

- Zhang, X.H., Zhang, X.D., Lou, S.T., Zhi X. Zhang, Jie L. S, Hu, J., 2004. Degassing and Temperature Effects on the Formation of Nanobubbles at the Mica/Water Interface. *Langmuir*, 2004, 20 (9), pp 3813–3815
- Zhou, C., Cleland, D., Snell, J., Qi, W., Randolph, T.W., Carpenter, J.F., 2016. Formation of Stable Nanobubbles on Reconstituting Lyophilized Formulations Containing Trehalose, *Journal of Pharmaceutical Sciences*. doi:10.1016/j.xphs.2016.04.035
- Zhou, Z., 1996. Gas nucleation and cavitation in flotation. Tese de doutorado. McGill University.
- Zhou, Z. a., Xu, Z., Finch, J. a., Hu, H., Rao, S.R., 1997. Role of hydrodynamic cavitation in fine particle flotation. *Int. J. Miner. Process.* 51, 139–149. doi:10.1016/S0301-7516(97)00026-4
- Zhou, Z.A., Xu, Z., Finch, J.A., 1994. On the role of cavitation in particle collection in flotation - A critical review. *Miner. Eng.* 7, 1073–1084. doi:10.1016/j.mineng.2008.12.010
- Zhou, Z.A., Xu, Z., Finch, J.A., Masliyah, J.H., Chow, R.S., 2009. On the role of cavitation in particle collection in flotation - A critical review. II. *Miner. Eng.* 22, 419–433. doi:10.1016/j.mineng.2008.12.010.
- Zhou, Z.A., Xu, Z., Fich, J.A., 1997. Role of hydrodinamic cavitation in fine particle flotation. *Int. J. Miner. Process.* 51, 139-149
- Zimmerman, W.B., Tesař, V., Bandulasena, H.C.H., 2011. Towards energy efficient nanobubble generation with fluidic oscillation. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 16, 350–356. doi:10.1016/j.cocis.2011.01.010
- Zimmerman, W.B., Tesar, V., Butler, S., Bandulasena, H.C.H., 2008. Microbubble Generation. *Recent Patents Eng.* 2, 1–8. doi:10.2174/187221208783478598
- Zouboulis, A., Avranas, A., 2000. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 172, 153–161. doi:10.1016/S0927-7757(00)00561-6
- Zuñiga, G., 1935. The efficiency obtained by flotation is an exponential function of time. *Bol. Min.* 47, 83–86.

APÊNDICE

Avaliação de custos do processo de floculação-flotação, seguido de ozonização (FFO) para o tratamento de efluentes de lavagem de veículos e reúso de água.

Para avaliar os custos de capital, foi realizada uma pesquisa de mercado junto a uma Empresa especializada da área de saneamento, para levantamento do valor praticado de um equipamento FFO, com capacidade de tratamento para 1000 L.h⁻¹, no ano de 2016.

Além disso, para avaliação dos custos operacionais mensais com o processo FFO, foi feita uma pesquisa de valores de mercado junto às seguintes Empresas: i) Fornecedoras dos produtos químicos utilizados no processo; ii) Geradoras de energia elétrica, iii) Central de disposição final de resíduos sólidos. Os valores obtidos nestas pesquisas (todos atualizados em Agosto/2016), juntamente com dados gerais monitorados durante o estudo aplicado desta Tese (item 5.4), estão reportados na Tabela 16.

Tabela 16. Parâmetros operacionais e custos de operação do processo FFO.

A) Valor de mercado equipamento FFO	R\$ 35.000,00
B) Volume de água tratado por hora	1 m ³
C) Horas de processo por dia (aproximado)	4 h
D) Dias de trabalho no mês	22
E) Dosagem de Tanfloc SL	1,2 kg/m ³
F) Custo do Tanfloc SL	1,90 R\$/kg ³
G) Dosagem de NaOH	0,05 kg/m ³
H) Custo de NaOH	2,50 R\$/kg ³
I) Densidade do lodo após secar no leito de secagem	1,5 kg/L ¹
J) Tarifa de energia elétrica ¹ em Porto Alegre/RS	0,48 R\$/kwh
K) Tarifa de energia elétrica ¹ em São Paulo/SP	0,40 R\$/kwh
L) Tarifa (preço básico) ² de água/esgoto em Porto Alegre/RS	R\$ 17,46/m ³
M) Tarifa de água/esgoto em São Paulo/SP	R\$ 3,45/m ³
N) Custo da disposição do lodo	250,00 R\$/m ³
O) Consumo de energia por dia – Processo FF	4,8 kwh
P) Consumo de energia por dia – Processo de ozonização	20 kwh
Q) Consumo diário de água de reúso	4 m ³ /dia
R) Consumo mensal de água	88 m ³
S) Geração de lodo aproximada	35 L/mês

¹Tarifa para atividades comerciais/industriais

²A tarifa de água/esgoto em Porto Alegre/RS é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Tarifa} = \mathbf{PB} \times \mathbf{0,2711} \mathbf{C}^{1,43577}$$

onde: PB = preço básico (R\$/m³); C = consumo (m³ por mês).

Os custos mensais do processo, com reagentes, energia e disposição de lodo, foram calculados de acordo com as seguintes Equações (as letras correspondem aos itens da Tabela 16).

$$\text{Reagentes} \left(\frac{\text{R\$}}{\text{m}^3} \right) = (E \times F) + (G \times H) \quad (28)$$

$$\text{Energia} \left(\frac{\text{R\$}}{\text{m}^3} \right) = \left(\frac{O+P}{Q} \right) \times J \quad (29)$$

$$\text{Disposição de lodo} \left(\frac{\text{R\$}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\left(\frac{S}{1000} \times N \right)}{R} \quad (30)$$

A partir, destes valores, foi calculado o custo mensal de operação do processo FFO – Equação 31.

$$\text{Custo mensal do processo} \left(\frac{\text{R\$}}{\text{m}^3} \right) = \text{Reag.} + \text{Energia} + \text{Disp. de lodo} \quad (31)$$